

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Demétrio Abreu Sena Costa

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS LÍTIO
E CARBONATOS FOSFATOS OBTIDOS POR MÉTODOS
SOLVOTÉRMICOS ASSISTIDOS POR MICRO-ONDAS PARA
APLICAÇÃO EM BATERIAS RECARREGÁVEIS**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ICEx/DQ. 1.351°

T. 617°

Demétrio Abreu Sena Costa

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS LÍTIO
E CARBONATOS FOSFATOS OBTIDOS POR MÉTODOS
SOLVOTÉRMICOS ASSISTIDOS POR MICRO-ONDAS PARA
APLICAÇÃO EM BATERIAS RECARREGÁVEIS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

C837d Costa, Demétrio Abreu Sena
2019 Desenvolvimento e estudo de óxidos de manganês
T lítio e carbonatos fosfatos obtidos por métodos
solvotérmicos assistidos por micro-ondas para
aplicação em baterias recarregáveis [manuscrito] /
Demétrio Abreu Sena Costa. 2019.
175 f. : il.

Orientador: Luciano Andrey Montoro.
Coorientador: Geraldo Magela de Lima.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

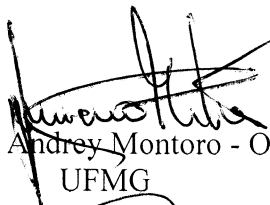
1. Química inorgânica - Teses 2. Microondas - Teses
3. Óxidos de manganês - Teses 4. Carbonatos - Teses 5.
Fosfatos - Teses 6. Eletroquímica - Teses 7. Baterias -
Teses I. Montoro, Luciano Andrey, Orientador II. Lima,
Geraldo Magela de, Coorientador III. Título.

CDU 043

**"Desenvolvimento e Estudo de Óxidos de Manganês Lítio e Carbonatos Fosfatos
Obtidos por Métodos Solvotérmicos Assistidos por Micro-ondas para Aplicação
em Baterias Recarregáveis"**

Demétrio Abreu Sena Costa

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:




Prof. Luciano Andrey Montoro - Orientador
UFMG



Prof. Jairo Tronto
UFV



Prof. André Luiz dos Santos
UFU



Prof. Tullio Matencio
UFMG



Prof. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 12 de julho de 2019.

Esta Tese de Doutorado foi realizada sob orientação do Prof. Dr. Luciano Andrey Montoro e co-orientada pelo Prof. Dr. Geraldo Magela de Lima.

Dedicado à minha esposa Aline e à minha filha Anna

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é, primeiramente, fruto do esforço e inspiração de inúmeras pessoas das quais tive o imenso prazer, satisfação e orgulho de ter convivido desde minha infância até os dias nos quais me encontro, finalizando a redação deste trabalho. Por isso, gostaria de transparecer neste momento meus mais simbólicos e verdadeiros agradecimentos a todas essas pessoas, meus entes queridos, familiares ou não, que colaboraram de alguma forma para que esse momento se tornasse possível.

À minha mãe por minha vida e por toda a luta e esforço na minha criação. Em memória ao meu pai Paulo e ao meu avô Fiuta pelo exemplo incontestável a ser seguido. À minha irmã Pollyanna pela companhia fraterna durante a infância e pelos meus três sobrinhos (Thadeu, Lívia e Laura) por toda a alegria. Às minhas avós e a minha Tia Maria por toda a proteção. Meu eterno agradecimento à minha sogra, D. Cleusa (*in memoriam*), pelo exemplo e por tudo de bom que fizeste por nós, meu eterno agradecimento.

Gostaria de realizar um agradecimento especial à minha amiga, companheira e esposa Aline. Muito obrigado por você ter entrado em minha vida e me dado a Anna, minha alegria. Ao Soneca pela amizade em todos esses anos de caminhada. À Fayga por toda ajuda. Gostaria de agradecer aos colegas do laboratório 291, em especial aos GEDDAEs. Ao João pela amizade, companheirismo, apoio e as inúmeras prosas boas sobre difração e cristalografia. À Lorena por toda atenção dada e pelas conversas surreais. Ao Will, Débora, Isabel, Larissa, Renier, Gilvan e Tiago, além de Angel, Fabrício e Jerfim, pelo grato convívio.

Ao Prof. Dr. Wagner Mussel pelas inúmeras análises de DRX e pelo apoio e atenção para com o Fullprof. À Juliana e a Luciana por todas as análises de DRX e também pela atenção. Ao José Domingos pela análise de Espectroscopia Mossbauer. Ao técnico do Lab. de Absorção Atômica, Gustavo, pelas análises. À Fernandinha pela análise TGA-MS. Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de microscopias obtidas. Ao Departamento de Química da UFMG pela infraestrutura e pelos cursos de graduação, mestrado e doutorado ofertados. Finalmente, à UFMG por ter aberto suas portas para mim e, com isso, mudado a minha vida e feito valer a pena cada esforço e toda a dedicação empenhados nessa jornada. À CAPES e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Aos professores do setor de Química do Coltec e ao próprio Coltec pela oportunidade e suporte nesta nova caminhada. E ao meu co-orientador, o Prof. Dr. Geraldo Magela Lima pelo convite e confiança em épocas difíceis. Agradecimento especial também ao meu Orientador o Luciano Montoro pela oportunidade, conhecimento e confiança para a execução deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho baseou-se no desenvolvimento de rotas sintéticas com cinéticas de reações rápidas e ultra-rápidas para a obtenção de materiais catódicos de inserção iônica de duas classes diferentes. A primeira é a dos óxidos de manganês lítio de fórmula genérica $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$. Já a segunda classe é a dos carbonatos fosfatos de sódio $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, similares ao mineral Sidorenkita, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. Esses materiais tiveram seus métodos de síntese testados e otimizados por meio da rota solvotérmica hidrotermal com fonte de aquecimento por micro-ondas. Eles foram caracterizados e estudados como materiais catódicos de inserção iônica por meio de testes eletroquímicos em meio aquoso.

Através desse método, obteve-se uma fase inédita dos $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, o lamelar rico em lítio $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, grupo espacial R-3m, que tem em sua estrutura o manganês como único metal de transição. A obtenção desse material preenche uma lacuna atual, presente não apenas nas linhas de pesquisa de baterias e sistemas de armazenamento de energia, que é o desenvolvimento de novos compostos com potencial aplicação.

Esse método solvotérmico assistido por micro-ondas possibilitou a obtenção de materiais com morfologias interessantes e variadas, algumas até mesmo inéditas para os $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, caso das nano placas hexagonais do $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ e as micropartículas em formato de carambola do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$. Já os $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ chegaram a apresentar tamanhos médio de cristalito e partícula bem pequenos, inferiores a 10 nm.

O $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ alcançou uma capacidade de descarga igual a 160 mA.h/g. Enquanto que o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado por apenas 5 minutos de processamento apresentou desempenho eletroquímico semelhante àquele produzido por 30 minutos de reação, ambos retêm cerca de 60 mA.h/g de capacidade de descarga após trinta ciclos completos de carga e descarga.

Palavras Chave: Micro-ondas, síntese solvotérmica, óxidos de manganês lítio, carbonato fosfato de sódio, baterias de inserção iônica.

ABSTRACT

This work was based on the development of a fast and an ultra-fast synthetic methods with high rate kinetics where some cathodic materials of the lithium manganese oxide class, $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, and of the sodium carbonate phosphate class, $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, as Sidorenkite like structures, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, had their synthesis applied and optimized in the solvothermal microwave assisted method. They were characterized and studied as insertion cathodic materials in aqueous media.

Through this microwave assisted solvothermal method the unpublished R-3m lithium rich $\text{Li}[\text{Li}_{0.145}\text{Mn}_{0.855}]\text{O}_2$ disposed as a lamellar phase was synthesized. At the very first time was announced the achievement of a lamellar lithium rich phase where there is only manganese as the transition metal. This fact can be considered an effort to fulfill the lack of new applicable lithium compounds in the energy storage market.

This method has produced some materials with an interesting range of morphologies, two of them are unpublished for the $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ compounds yet, case of the hexagonal $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ nano plates and the $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ star fruit like micro particles. As well as for the $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ compounds that have showed very tiny particles with grains smaller than 10 nm.

The $\text{Li}[\text{Li}_{0.145}\text{Mn}_{0.855}]\text{O}_2$ has been able to reach a discharge capacity of 160 mA.h/g. While the $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ synthesized for only 5 processing minutes has showed an electrochemical performance similar to the as one made with 30 processing minutes. Both of one retains discharges capacities around 60 mA.h/g after third complete charge/discharge cycles.

Keywords: Microwave assisted method, solvothermal reactions, lithium manganese oxides, sodium carbonate phosphates, ionic insertion batteries.

Lista de Figuras

Figura I.1. Gráfico da Densidade de Potência Volumétrica vs Densidade de Energia Volumétrica para diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia disponíveis comercialmente.....	18
Figura I.2. Representação de um sistema de armazenamento de energia estacionário inteligente, “GRID”	21
Figura I.3. Distribuição global das reservas de lítio	22
Figura I.4. Abundância na crosta terrestre dos principais elementos utilizados em sistemas de armazenamento de energia	22
Figura I.5. Potencial redox M/M^+ , raio iônico M^+ em sítio octaédrico e capacidade específica do eletrodo metálico para Lítio e Sódio	23
Figura I.6. Esquema com o mecanismo de funcionamento das baterias de inserção de íons lítio	25
Figura I.7. Descrição qualitativa para o níveis de Fermi (E_F) para a C_{Grafite} e o $LiCoO_2$	27
Figura I.8. Representação da estrutura do $LiNiO_2$	30
Figura I.9. Comparação dos raios iônicos das principais espécies iônicas de inserção	31
Figura I.10. Desenvolvimento cronológico dos óxidos lamelares de lítio desde o $LiCoO_2$, os lamelares mistos $LiMO_2$ até os lamelares mistos ricos em lítio $Li[LiNiMnCo]O_2$	33
Figura I.11. Representação da célula unitária do $LiMn_2O_4$ do tipo espinélio.....	34
Figura I.12. Exemplar de uma bateria ZEBRA produzida pela FZ Sonick AS	38
Figura I.13. Esquema com o mecanismo de funcionamento das baterias de inserção de íons sódio ...	39
Figura I.14. Comparação das curvas de carga/descarga para o $Na/NaCoO_2$ e $Li/LiCoO_2$, em detalhe a representação da estrutura do $(Na/Li)CoO_2$	41
Figura I.15. Comparação qualitativa entre os níveis de Fermi para o Li^0 e Na^0 no $LiCoO_2$ e $NaCoO_2$	42
Figura I.16. Voltagem média (V) e densidade de energia (Wh/kg) em relação à capacidade gravimétrica (mA.h/g) de alguns materiais catódicos de inserção de íons sódio, tendo-se <i>Hard Carbon</i> como ânodo, comparados ao sistema comercial Grafite/ $LiMn_2O_4$	46
Figura I.17. Representação da estrutura do $Na_3MnCO_3PO_4$	47
Figura I.18. Diferentes cores para os carbonatos fosfatos de sódio, $Na_3MCO_3PO_4$, de acordo com o metal utilizado, onde M = Mg (a), Mn (b), Fe (c), Co (d), Ni (e) e Cu (f)	48
Figura III.1. Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas de eletroinserção iônica, onde estão indicados o eletrodos de trabalho (WE), o contra-eletrodo (CE), o eletrodo de referência (ER), a corrente aplicada (I) e o potencial aplicado do WE (E_{WE})	51
Figura IV.1. Padrões de DRX não normalizados para os compostos $LiMn_2O_4$ + Birnessita (Li:Mn 1:2), $LiMn_2O_4$ (Li:Mn 2:2), $Li[Li_{0,06}Mn_{0,94}]_2O_4$ (Li:Mn 3:2) e $Li_{0,94}MnO_2$ (Li:Mn 10:2) obtidos na temperatura de 120°C por 30 minutos de processamento	60
Figura IV.2. Padrões de DRX, não normalizados, obtidos por fonte de luz Síncrotron para os compostos $LiMn_2O_4$ + Birnessita (Li:Mn 1:2), $Li[Li_{0,06}Mn_{0,94}]_2O_4$ (Li:Mn 3:2) e $Li_{0,94}MnO_2$ (Li:Mn 10:2) sintetizados na temperatura de 120°C por 30 minutos de processamento	62
Figura IV.3. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (1:2), obtidos nas temperaturas de 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos de processamento	63
Figura IV.4. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (1:2), obtidos em 120°C por 5, 10, 20, 30 e 40 minutos de processamento	64
Figura IV.5. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (2:2), obtidos nas temperaturas de 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos de processamento	64
Figura IV.6. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (3:2), obtidos nas temperaturas de 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos de processamento	65
Figura IV.7. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (3:2), obtidos em 120°C por 5, 10, 20, 30 e 40 minutos de processamento	66

Figura IV.8. Padrão de DRX obtido para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$	67
Figura IV.9. Padrões de DRX para os compostos LiMn_2O_4 e $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$	68
Figura IV.10. Padrões de DRX e do refinamento Rietveld obtido para os óxidos de manganês lítio: LiMn_2O_4 em (a), o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_2$ em (b), o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ em (c) e o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ em (d)	69
Figura IV.11. Representação da estrutura do composto lamelar $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ obtida por meio do refinamento Rietveld	71
Figura IV.12. Imagens representativas obtidas por MEV do compósito $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Birnessita}$ ($x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$)	72
Figura IV.13. Imagens representativas obtidas por MEV do LiMn_2O_4	73
Figura IV.14. Imagens representativas obtidas por MEV da mistura de fases LiMn_2O_4 e Li_2MnO_3 ($(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$)	74
Figura IV.15. Imagens representativas obtidas por HRTEM da mistura compósito $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, na temperatura de 120°C por 30 minutos de processamento.....	75
Figura IV.16. . Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em modo varredura com detecção em campo escuro – STEM-HAADF da mistura compósito $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	76
Figura IV.17. Imagens representativas obtidas por HRTEM da fase $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_2$	77
Figura IV.18. Imagens representativas obtidas por HRTEM da fase LiMn_2O_4 , de estequiometria em solução Mn/Li igual a (2:3), na temperatura de 120°C por 5 minutos de processamento	78
Figura IV.19. Imagens representativas obtidas por HRTEM da mistura de fases LiMn_2O_4 e Li_2MnO_3	80
Figura IV.20. Imagens representativas de microscopia de transmissão de alta resolução – HRTEM do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$	81
Figura IV.21. Espectro de perda de energia dos elétrons (EELS) nas bordas de absorção L_{23} do Mn, adquirido para a o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$	82
Figura IV.22. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos para a mistura compósito (x) $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	83
Figura IV.23. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos para o LiMn_2O_4	84
Figura IV.24. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_2$	85
Figura IV.25. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos para a mistura de fases ($1-x$) $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$	86
Figura IV.26. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos para o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$	87
Figura IV.27. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$	88
Figura IV.28. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V da mistura compósito (x) $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	90
Figura IV.29. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para o LiMn_2O_4	91
Figura IV.30. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_2$	93

Figura IV.31. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para a mistura de fases $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$	94
Figura IV.32. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$...	95
Figura IV.33. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$	96
Figura IV.34. Valores de capacidade de descarga para os ciclos 1 (Taxa C/2), 6 (Taxa C), 11 (Taxa 5C), 16 (Taxa 10C) e 30 (Taxa C) para o LiMn_2O_4 + Birnessita, LiMn_2O_4 , $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_4$, $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$	97
Figura IV.35. (I) Curvas galvanostáticas de carga/descarga e (II) curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação das curvas do quinto ciclo de carga/descarga em taxa C/2 dos óxidos de manganês lítio	99
Figura IV.36. Curvas galvanostáticas de carga/descarga do primeiro ciclo completo realizado na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V em taxa C/2 para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ e para o LiMn_2O_4 de origem comercial	101
Figura IV.37. (a) Padrões de DRX para a matriz tecido de carbono, o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ e para os eletrodos preparados e utilizados por até 10 ciclos de carga/descarga. (b) Capacidades de descarga obtidas com o eletrodo submetido a 10 ciclos de carga/descarga em taxa C.....	103
Figura IV.38. (a) Capacidades de descarga em função do número de ciclos realizados em taxa 10C, na faixa de potencial de 1,05 a -0,3V para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. (b) Rendimento coulômbico do eletrodo de $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. (c) Curvas do 1º, 50º e 100º ciclos de carga e descarga desse eletrodo	104
Figura V.1. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos de processamento	111
Figura V.2. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 5, 10, 20 e 30 minutos	112
Figura V.3. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 120, 150, 180 e 210°C, por 30 minutos	113
Figura V.4. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos	114
Figura V.5. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos	115
Figura V.6. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, (M= Mn, Co, Fe e Ni) sintetizados em 210°C por 30 minutos	116
Figura V.7. Padrões de DRX e do refinamento Rietveld obtido para os carbonatos fosfatos $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, em (a) o $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, em (b) o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, em (c) o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$, em (d) o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ e o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ em (e)	118
Figura V.8. Representação da estrutura do $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtida por meio do refinamento Rietveld..	119
Figura V.9. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 120 (a), 150 (b), 180 (c) e 210°C (d).....	120
Figura V.10. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 120 (a), 150 (b), 180 (c) e 210°C (d).....	121
Figura V.11. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 120 (a), 150 (b), 180 (c) e 210°C (d).....	122
Figura V.12. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 120 (a), 150 (b), 180 (c) e 210°C (d).....	123

Figura V.13. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 180°C por 30 minutos	124
Figura V.14. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 5 minutos	124
Figura V.15. (a) Curvas de análise térmica (TGA) obtidas para os quatro compostos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, onde M= Co, Mn, Fe e Ni e do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 180°C . (b) Curvas do espectro de massas em função da temperatura para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$	126
Figura V.16. Espectros de FTIR obtidos para os quatro compostos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, onde M= Mn, Co, Fe e Ni, sintetizados em 210°C por 30 minutos.....	127
Figura V.17. Espectro Mössbauer de ^{57}Fe coletado a temperatura ambiente da amostra $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos	128
Figura V.18. Voltamogramas cíclicos obtidos para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, na faixa de potencial de -1,2 a 1,15V	130
Figura V.19. Voltamogramas cíclicos para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 5 minutos a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, na faixa de potencial de -1,2 a 1,15V	131
Figura V.20. Voltamogramas cíclicos para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de -1,2 a 1,1V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$	132
Figura V.21. Voltamogramas cíclicos para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de -1,2 a 1,0V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$	133
Figura V.22. Voltamogramas cíclicos para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de -1,2 a 1,1V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$	134
Figura V.23. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos	135
Figura V.24. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para o composto $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V para o primeiro, o segundo e o vigésimo sexto ciclo, ambos operam em taxa C/20	136
Figura V.25. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V para o $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 5 minutos	137
Figura V.26. Valores de capacidade de descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de 0,8 a -0,7V para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado por 30 e também por 5 minutos em 210°C	138
Figura V.27. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para o composto $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, sintetizado em 210°C por 5 minutos, na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V para o primeiro, o segundo e o vigésimo sexto ciclo, ambos operam em taxa C/20	139
Figura V.28. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -0,6 a 0,9V para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos	140
Figura V.29. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para o composto $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$, sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de -0,6 a 0,9V. O primeiro, o segundo e o vigésimo sexto ciclo operam em taxa C/20.....	141
Figura V.30. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em taxa única C, na faixa de potencial de -0,6 a 0,9V para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos	141
Figura V.31. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -1,0 a 0,6V para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos.....	142

Figura V.32. Valores de capacidade de descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -1,07 a 0,6V para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos.....	143
Figura V.33. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação dos dados de carga/descarga do primeiro e vigésimo sexto ciclos, realizados na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V em taxa C/20, para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido em 210°C por 30 minutos	144
Figura V.34. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação dos dados de carga/descarga do primeiro e vigésimo sexto ciclos, realizados na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V em taxa C/20, para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido em 210°C por 5 minutos	145

Lista de Tabelas

- Tabela IV.1:** Razão molar Li:Mn do meio reacional, razão Li:Mn determinada experimentalmente, temperatura de processamento, fórmula mínima padrão do composto de referência, estequiometria determinada para cada material e a fórmula estrutural associada a cada caso59
- Tabela IV.2:** Parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho de cristalito e fatores R_p , R_{wp} e χ^2 extraídos dos refinamentos dos óxidos de manganês lítio70
- Tabela V.1:** Parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho de cristalito e fatores R_p , R_{wp} e χ^2 extraídos dos refinamentos dos carbonatos fosfatos $Na_3MCO_3PO_4$ 117
- Tabela V.2.** Parâmetros hiperfinos obtidos a temperatura ambiente para o $Na_3FeCO_3PO_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos 129

Lista de Abreviações

AC - Auto-Clave

CE – Contra-eletrodo

CIF – Arquivo de informação cristalográfica

CG - Curvas de Carga/Descarga

CV - Voltametria Cíclica

DRX - Difração de raios X por pó / Difratoograma(s) de Raios X

EELS - Espectroscopia de Perda de Energia dos Elétrons

ER - Eletrodo de referência

FTIR - Espectroscopia no Infra-Vermelho por transformada de Fourier

FWHM - Largura do pico de DRX a meia altura

GEF - Pegada ecológica global

GRID - Sistema de armazenamento de energia estacionário inteligente

HAADF - Imagens de TEM em modo campo escuro anular de alto ângulo

HRTEM - Imagens de TEM em modo de alta resolução

ICSD - Base de dados cristalográficos de compostos inorgânicos

IV - Espectroscopia no infravermelho

LIB - Baterias de íon lítio

MA - Material ativo

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MO - Micro-ondas

NIB - Baterias de íon sódio

ONU - Organização das Nações Unidas

STEM - Imagens de TEM em modo varredura

TGA - Análise termogravimétrica

TGA-MS - Análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

WE - Eletrodo de trabalho

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	17
I.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	17
I.2 CONTEXTUALIZAÇÃO SOCIOECONÔMICA E AMBIENTAL	19
I.3 BATERIAS DE ÍON LÍTIO – MECANISMO DE FUNCIONAMENTO	24
I.4 HISTÓRICO DAS BATERIAS DE ÍON LÍTIO	28
I.5 BATERIAS DE SÓDIO – MECANISMO DE FUNCIONAMENTO E HISTÓRICO	36
I.6 O MÉTODO DE SÍNTESE SOLVOTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS	48
CAPÍTULO II – OBJETIVOS	50
II.1 OBJETIVOS GERAIS	50
II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
CAPÍTULO III – PRINCIPAIS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS	51
III.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA	51
III.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)	52
III.3 CICLOS GALVANOSTÁTICOS COM LIMITAÇÃO DE POTENCIAL – CARGA/DESCARGA.....	52
III.4 CURVAS DE CAPACIDADE DIFERENCIAL (dQ/dV)xV	53
CAPÍTULO IV – ÓXIDOS DE MANGANÊS LÍTIO (Li_xMn_yO_z) COMO MATERIAIS CATÓDICOS PARA INSERÇÃO DE ÍONS LÍTIO	54
IV.1 INTRODUÇÃO.....	54
IV.2 PARTE EXPERIMENTAL	55
IV.2.1 Síntese.....	55
IV.2.1.1 Síntese do precursor CTAMnO ₄	55
IV.2.1.2 Síntese dos óxidos de manganês lítio, Li _x Mn _y O _z	55
IV.2.2 Caracterização dos materiais	56
IV.2.3 Estudo Eletroquímico	57
IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
IV.3.1 Estequiometria Li:Mn	58
IV.3.2 Difração de Raios X	60
IV.3.3 Refinamento Rietveld	68
IV.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	71
IV.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	74
IV.3.5.1 Espectroscopia de Perda de Energia dos Elétrons (EELS)/TEM.....	82
IV.3.6 Estudos Eletroquímicos	83
IV.3.6.1 Voltamogramas Cíclicos	83
IV.3.6.2 Capacidades de Carga e Descarga	88
IV.3.6.3 Curvas de Carga/Descarga e de Capacidade Diferencial (dQ/dV)xV..	97
IV.3.6.4 Análise Comparativa das Curvas de Carga/Descarga do Li[Li _{0,145} Mn _{0,855}]O ₂ e do LiMn ₂ O ₄	100

IV.3.6.5 Análise de DRX “ <i>ex-Situ</i> ” em Relação à Capacidade do Li[Li _{0,145} Mn _{0,855}]O ₂	101
IV.3.6.6 Estudo das Capacidades de Descarga para o Li[Li _{0,145} Mn _{0,855}]O ₂ em Elevada Densidade de Corrente (1480 mA/g).....	103
IV.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	106
CAPÍTULO V – UTILIZAÇÃO DE ANÁLOGOS À SIDORENKITA COMO MATERIAIS CATÓDICOS DE INSERÇÃO DE ÍONS SÓDIO	107
V.1 INTRODUÇÃO	107
V.2 PARTE EXPERIMENTAL	108
V.2.1 Síntese dos Na ₃ MCO ₃ PO ₄	108
V.2.2 Caracterização dos Materiais	108
V.2.3 Estudo Eletroquímico	109
V.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
V.3.1 Difração de Raios X	110
V.3.2 Refinamento Rietveld	116
V.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	119
V.3.4 Análise Termogravimétrica Acoplada a Espectrometria de Massas.....	125
V.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	126
V.3.6 Espectroscopia Mössbauer	127
V.3.7 Estudos Eletroquímicos	129
V.3.7.1 Voltamogramas Cíclicos	129
V.3.7.2 Capacidades de Carga e Descarga	134
V.3.7.3 Curvas de Capacidade Diferencial (dQ/dV) x V.....	143
V.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	146
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	147
REFERÊNCIAS.....	148
ANEXOS	156

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

I.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Dispositivos de armazenamento de energia têm se tornado cada vez mais importantes para um desenvolvimento sustentável da sociedade moderna. As consequências ambientais alarmantes resultantes do uso de fontes energéticas não renováveis, além da necessidade de um melhor aproveitamento dos recursos naturais existentes tem fomentado o desenvolvimento de novas tecnologias de baixo impacto ambiental e de maior eficiência (1).

A utilização de equipamentos eletrônicos portáteis, armazenadores de energia e carros elétricos ou híbridos demanda baterias com alto desempenho e elevada segurança. Para o efetivo alcance dessas tecnologias é necessário o desenvolvimento de materiais que tenham grande capacidade energética, baixa perda de rendimento após sucessivos ciclos de carga-descarga, além do baixo custo de produção e comportamento menos agressivo em relação ao meio ambiente (2-4).

Este setor tem sido alvo de iniciativas e de planejamentos em nível mundial de maneira a reavaliar a utilização de fontes energéticas, favorecendo as energias alternativas renováveis e a substituição de veículos de motores a explosão por sistemas híbridos ou elétricos. Deste modo, a necessidade crescente de dispositivos de armazenamento de energia, tanto para veículos elétricos e híbridos quanto para sistemas alternativos de geração de energia e mesmo para a enorme gama de dispositivos eletroeletrônicos, reforçam a grande importância do desenvolvimento de tecnologias associadas às baterias de inserção recarregáveis, que são os dispositivos atualmente mais promissores e versáteis para estas aplicações (1).

As características energéticas destes dispositivos podem ser analisadas no chamado gráfico de Ragone (5), mostrado na Figura I.1. Ele apresenta a Densidade de Energia Volumétrica vs. Densidade de Potência Volumétrica para uma série de dispositivos de armazenamento de energia.

Notoriamente, dentre os sistemas recarregáveis que funcionam por meio da inserção/desinserção iônica, os mais utilizados atualmente empregam o lítio como íon de intercalação. As baterias de íons lítio se destacam devido as suas altas densidades de energia. Elas são bastante adequadas para uso em eletroeletrônicos, no entanto, são menos eficientes para veículos elétricos e fontes alternativas de geração e distribuição de energia, como em usinas solares e eólicas (6, 7).

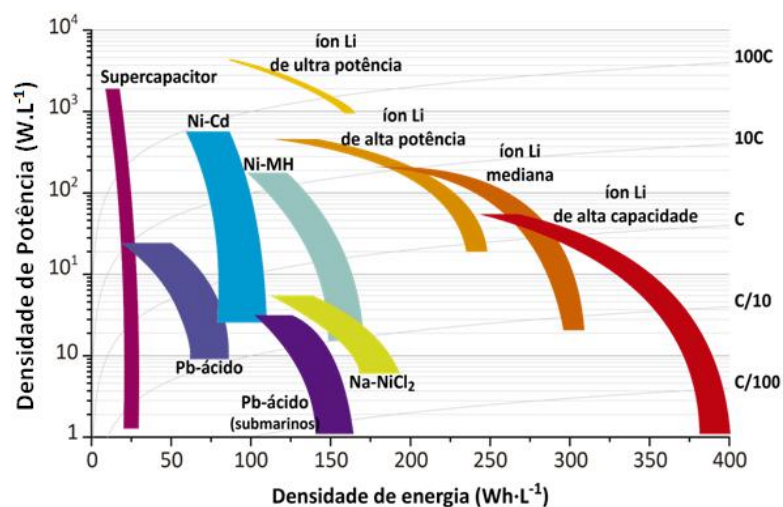


Figura I.1. Gráfico da Densidade de Potência Volumétrica vs Densidade de Energia Volumétrica para diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia disponíveis comercialmente.

Fonte: Scrosati (1997). Ref(5) *Adaptada

Para estas aplicações são necessários dispositivos que forneçam altas densidades de energia, para uma maior autonomia de funcionamento, e também altas densidades de potência, para permitir cargas rápidas e/ou suprir picos de alto consumo. Altas densidades de potência podem ser obtidas com supercapacitores, os quais podem fornecer pulsos de alta energia por curtos períodos de tempo. Dispositivos ideais de armazenamento apresentam assim, as características combinadas destas duas tecnologias (8).

Como alternativa às limitações das baterias de íon lítio, outros metais passaram a ser pesquisados como íon de inserção, sendo um deles o sódio. As baterias de íon sódio funcionam através de um mecanismo similar ao das baterias de íon lítio, com a extração/inserção do íon na estrutura do material como resultado dos processos de oxidação/redução dos sítios redox envolvidos, tipicamente o metal de transição (9, 10).

O sódio, além de possuir maiores massa, raios atômico e iônico, apresenta também potencial de redução menos negativo que o do lítio (11). Contudo, sistemas eletroquímicos contendo íon sódio podem ser competitivos perante os já tradicionais baseados em íon lítio (12, 13), principalmente quando se compara o potencial de diminuição dos custos de produção destes dispositivos. Isso é uma consequência direta da maior abundância do sódio na crosta terrestre, que confere a ele um caráter de sustentabilidade e melhor relação nos custos de produção das baterias à base de sódio em relação às atuais de lítio (9).

I.2 CONTEXTUALIZAÇÃO SOCIOECONÔMICA E AMBIENTAL

Em 2015, a ONU – Organização das Nações Unidas – lançou sua nova agenda com as 17 metas para que todos os países alcancem o desenvolvimento sustentável até o ano de 2030. Frente a sua importância, a questão energética recebeu atenção em dois desses objetivos, o 7 e o 11, que visam assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todos. Tornando as cidades e os assentamentos humanos sustentáveis ao aumentar a eficiência energética por meio da adoção de sistemas energéticos verdes. Segundo a ONU, a questão energética é o principal contribuinte para as mudanças climáticas, sendo responsável por cerca de 60% das emissões globais totais de gases do efeito estufa devido à grande dependência dos combustíveis fósseis. Ela ressalta que, por outro lado, a energia de fontes renováveis – vento, água, solar, biomassa e energia geotermal – são inexauríveis e limpas (14).

O armazenamento de energia tornou-se uma preocupação global devido ao aumento da demanda por energia, combinada com o aumento de preços dos combustíveis fósseis e das consequências ambientais de seu uso indiscriminado. Para termos uma ideia, o “*Global Ecological Footprint – GEF*”, ou Pegada Ecológica Global, que é uma estimativa de quantos planetas seriam necessários para atender à demanda global por recursos, foi equivalente a 2,84 planetas no ano de 2010, tendo como agravante a demanda de recursos para geração de energia, que é um dos fatores que mais impacta nessa estimativa. Como consequência, tornou-se necessário a utilização e desenvolvimento de fontes de armazenamento e geração de energias alternativas e ambientalmente corretas. Nesse cenário, o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia possui um papel fundamental na redução da emissão de carbono na atmosfera e também nas mudanças climáticas (15).

Tecnologias para o armazenamento de energia têm recebido atenção de forma significativa no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos portáteis, veículos a propulsão elétrica, sistemas de armazenamento de energia estacionários de fontes geradoras de energia renováveis como a solar e a eólica, dentre outras. As baterias de íon lítio dominam as duas primeiras aplicações. Entretanto, para essa última aplicação, armazenamento de energia em sistemas estacionários, as baterias de íon sódio são uma opção atraente, vindo a ser competitivas perante as baterias de íon lítio por oferecerem baixo custo e serem consideradas mais sustentáveis (16).

Dentre as tecnologias atuais, a hidroenergia com seus reservatórios é a mais indicada para armazenamento de energia em larga escala. Contudo, sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos baseados em baterias passaram a ser considerados como promissores,

graças ao desenvolvimento ocorrido desde a última década. Como vantagens podem ser citadas a alta eficiência de armazenamento de energia, potência variável, características energéticas para atender diferentes funções de armazenamento, longos ciclo de vida e baixa manutenção. Nesse ponto, as baterias representam uma tecnologia viável para a integração entre armazenamento de energia e fontes renováveis que produzem energia de forma intermitente, como a energia solar e a eólica (16).

A geração de energia elétrica através de fontes renováveis representa, ainda, apenas 24,5% da produção global. Dentre elas, as fontes geradoras intermitentes, como a eólica e a solar, têm recebido crescente atenção devido a sua disponibilidade universal. Em 2016, o mundo passou a criar mais energia devido à utilização de fontes renováveis, aproximadamente 62% da energia adicional gerada, do que por todos os tipos de energias oriundas de combustíveis fósseis. Destacando-se as energias eólica e solar com, respectivamente, 4,0 e 1,5% do consumo energético mundial. Em 2016 elas alcançaram capacidades de armazenamento de energia iguais a 487 e 303 Gigawatts, respectivamente. Esses valores representam um crescimento de 1000% para a geração eólica, e 5000% para a geração solar desde 2006 (1).

Entretanto, esses sistemas de geração de energia intermitentes são mais bem aproveitados em conjunto com dispositivos de armazenamento de energia, dado a sua natureza e disponibilidade de geração. Nesses sistemas, as baterias podem ser utilizadas para alimentação de energia de equipamentos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e híbridos, habitações domésticas, industriais e até plantas rurais. Porém, avanços ainda são necessários para que efetivamente ocorra a integração entre os mercados das fontes de energia renováveis intermitentes e sistemas de armazenamento de energia estacionários inteligentes, os chamados GRIDS, que conectam eficientemente a fonte geradora aos terminais de consumo, Figura I.2. A utilização desse sistema cresceu cerca de 50% no ano de 2016 em relação a 2015, vindo a alcançar naquele ano o equivalente a 1719 MW de potência instalada (16, 17).



Figura I.2: Representação de um sistema de armazenamento de energia estacionário inteligente, “GRID”.

Fonte: http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_EU/SmartGrid/EU-Smart-Grid

As reservas globais de lítio são limitadas a 9,9 milhões de toneladas, Figura I.3. Muitas dessas reservas estão localizadas em áreas remotas ou em regiões politicamente sensíveis. Baterias de íon lítio têm sido aplicadas em diferentes campos graças ao seu longo tempo de vida e sua alta densidade de energia, ambas as características são desejáveis para a necessidade dos equipamentos eletrônicos portáteis. Entretanto, a demanda mundial por essas baterias tende a aumentar abruptamente caso elas sejam adotadas em aplicações de larga escala como em veículos elétricos e híbridos, além de sistemas de armazenamento de energia estacionários.

Caso isso ocorra, sua demanda aumentará de forma ríspida. Certamente, a disponibilidade limitada e o alto custo do lítio não irão atender a essas novas demandas de mercado. Por outro lado, o sódio é um elemento extremamente abundante, Figura I.4, cerca de 2,64% da massa da crosta terrestre é composta por esse metal. Ele está presente em todas as regiões do planeta, inclusive nos oceanos onde sua concentração é igual a 20 ppm e muito superior à do lítio, que corresponde a 0,18 ppm (9, 18, 19).



Figura I.3: Distribuição global das reservas de lítio.

Fonte: U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*, January 2010.

Cientes dessa situação, os mercados globais passaram a se questionar sobre como um inevitável aumento da cotação do lítio, consequência do aumento de sua demanda, afetará sua capacidade de suprir todos os mercados e garantir o desenvolvimento e o fornecimento dessas baterias para o público consumidor. Para se ter uma ideia, os valores atualizados da tonelada do carbonato de lítio, Li_2CO_3 , principal precursor dos materiais catódicos de lítio, alcançou US\$ 18.000 dólares. Valor muito acima do carbonato de sódio, Na_2CO_3 , que vem mantendo-se constante em US\$ 250 dólares a tonelada (20, 21).

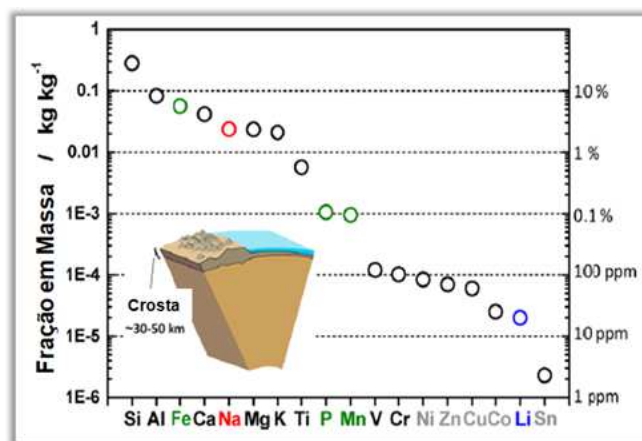


Figura I.4: Abundância na crosta terrestre dos principais elementos utilizados em sistemas de armazenamento de energia.

Fonte: Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S.(2014). Ref(9) *Adaptada

O baixo custo e a enorme abundância do sódio em relação ao lítio tornam as baterias de sódio uma tecnologia promissora para o futuro. As baterias de sódio são tratadas como uma solução futura para o armazenamento de energia em sistemas estacionários inteligentes e também para as baterias de veículos elétricos. A utilização de um elemento tão abundante, de baixo custo e com um potencial redox, ($E^{\circ}_{(\text{Na}^+/\text{Na})} = -2,71 \text{ V x SHE}$), apenas 0,3 V inferior ao do lítio, Figura I.5, indica que células eletroquímicas baseadas em sódio são potencialmente aplicáveis em sistemas de armazenamento de energia comerciais de grande abrangência. Segundo Komaba, a abundância do elemento sódio é uma razão simples e clara para a sua utilização em sistemas de armazenamento de energia (9).

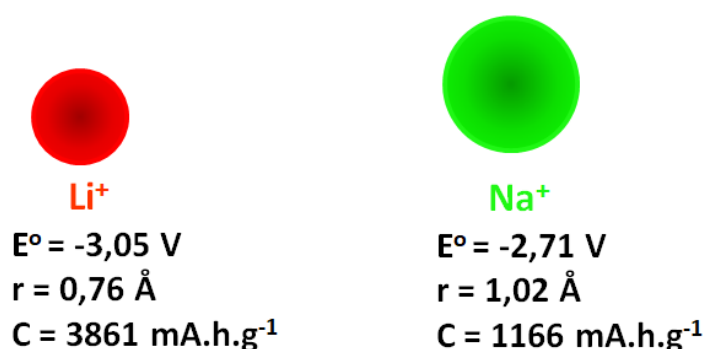


Figura I.5: Potencial redox M/M^+ , raio iônico M^+ em sítio octaédrico e capacidade específica do eletrodo metálico para Lítio e Sódio.

O maior raio iônico do sódio permite o desenvolvimento de uma química de materiais diferente daquela da do lítio, sendo possível a obtenção de uma gama de materiais muito interessantes que não seriam possíveis de ser obtidos com o lítio. Compostos utilizados na inserção de íons sódio e íons lítio não são estritamente e nem tampouco tipicamente isoestruturais. Isso é uma consequência direta do maior raio iônico do Na^+ , que propicia a formação de sistemas mais organizados com menor desordem catiônica e rearranjo entre as posições ocupadas pelo íon alcalino e o metal de transição durante os ciclos galvanostáticos de carga/descarga, o que é benéfico. Isso deve ser ponderado mesmo em um cenário de desvantagem, onde as baterias de íon lítio apresentam as maiores densidades de energia e de potência volumétricas, como indicado pelo gráfico de Ragone (5), Figura I.1, que correlaciona ambas as propriedades (9, 22).

Atingir todos os pré-requisitos de qualidade ainda permanece como um desafio para todas as baterias, pois nenhuma delas consegue simultaneamente alcançar os requerimentos de energia específica, densidade de potência, eficiência, número de ciclos, tempo de vida,

segurança e custos no médio ou mesmo no longo prazo. Apenas as baterias de íon lítio tem a chance de atender a todos esses requisitos no médio prazo. Entretanto, as baterias que não possuem lítio, como as de sódio e íon sódio, têm as melhores perspectivas de alcançar as metas de baixo custo, segundo estudo publicado por Gerssen-Gondelach e colaboradores (23).

A atual necessidade de dispositivos de armazenamento de energia seguros, compactos e mais acessíveis requer um contínuo trabalho em pesquisa e desenvolvimento de novas células eletroquímicas, como as de íon sódio. O campo de pesquisa para baterias de íon sódio ainda reserva muitas oportunidades, graças ao desenvolvimento de novos materiais que vem sendo feito de forma muito rápida devido à descoberta de novas estruturas, tanto para o cátodo quanto para o ânodo, capazes de armazenar elevadas densidades de energia e potência que chegam a ser similares àsquelas dos compostos comerciais de lítio (24).

I.3 BATERIAS DE ÍON LÍTIO – MECANISMO DE FUNCIONAMENTO

As baterias de íon lítio são dispositivos extremamente versáteis quanto a sua construção e concepção. Elas se baseiam em reações no estado sólido em que ocorre um processo reversível de inserção de íons lítio na estrutura dos materiais catódicos e anódicos. O eletrólito nesses dispositivos é, tradicionalmente, apenas um meio para a difusão iônica, ele não participa das reações de carga/descarga. Considerando-se os polos da célula como sendo aqueles da etapa de descarga, entre os materiais que podem funcionar como cátodos (eletrodos positivos) encontram-se, principalmente, alguns óxidos de metais de transição como o LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, compostos como o LiFePO_4 , entre outros, com capacidades específicas entre 120 e 220 mA.h.g^{-1} . Como ânodo (eletrodo negativo), o material mais utilizado é a grafite, mas outros materiais como carbonos grafitizáveis, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ e ligas metálicas também têm sido explorados (25).

Por meio das diferentes configurações e combinações entre eletrodos, diversos dispositivos têm sido desenvolvidos em eletrólito orgânico com tensões típicas entre 3,0 e 4,2 V vs Li/Li^+ . Uma ilustração simplificada do funcionamento de uma bateria de íons lítio é apresentada na Figura I.6, juntamente com as equações dos processos de carga/descarga do dispositivo envolvendo um cátodo de LiCoO_2 e ânodo de grafite (2).

As baterias atuais de íon lítio são fabricadas em seu estado descarregado. O processo de carga corresponde à extração de lítio da estrutura do material que na etapa de descarga foi considerado como o cátodo, no caso o LiCoO_2 , que agora atua como ânodo já que ele passa pelo processo de oxidação com perda de elétrons para a manutenção da eletroneutralidade de sua estrutura. Simultaneamente, ocorre a inserção iônica de lítio na estrutura da grafite,

considerada agora como cátodo por sofrer redução através do fluxo de elétrons que atravessa o circuito externo, com isso há o balanceamento de suas cargas. A descarga é o processo inverso, no qual os íons são extraídos da grafite litiada, Li_xC_6 , e reinseridos no $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, onde os elétrons que passam pelo circuito externo migram do ânodo de grafite para o cátodo de LiCoO_2 , fornecendo energia para o dispositivo (2).

Simultaneamente, ocorrem processos concomitantes de difusão iônica de Li^+ e eletrônica no estado sólido ao longo da estrutura dos materiais eletroquimicamente ativos, acompanhados de reações de oxi-redução, transformações estruturais e morfológicas. Materiais para uso como eletrodos em baterias devem, por isso, apresentar estruturas cristalinas capazes de acomodar íons lítio de maneira reversível, possuir elementos que permitam transferência eletrônica, por meio dos sítios redox, além de serem também bons condutores eletrônicos e iônicos (26).

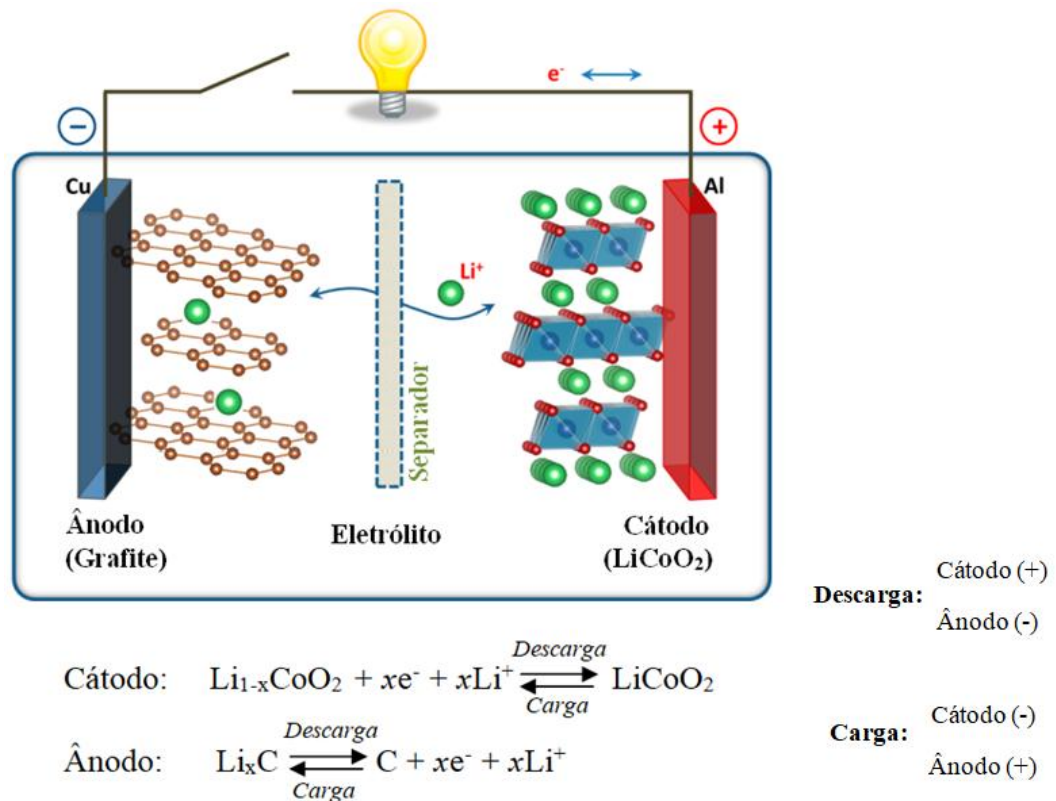


Figura I.6. Esquema com o mecanismo de funcionamento das baterias de inserção de íons lítio.

Fonte: Goodenough JB, Park K-S (2013). Ref(2) *Adaptada

As baterias de íon lítio revolucionaram o mercado de eletrônicos portáteis. O seu desenvolvimento tem sido amplamente investigado no intuito de serem utilizadas em veículos elétricos e híbridos. Além disso, elas se tornaram uma séria candidata a ser empregada nos

sistemas de armazenamento de energia estacionários inteligentes, os chamados “GRIDs”, alimentados por fontes de energia renováveis e intermitentes como a solar e a eólica (1, 2, 26).

A principal vantagem e atrativo dos sistemas de íon lítio é sua maior densidade de energia em relação a outras tecnologias e baterias recarregáveis, característica proveniente do seu elevado potencial redox, algumas vezes superior a 4,0V vs Li/Li⁺. Mesmo assim, para se alcançar essas novas aplicações e se consolidar como o sistema de armazenamento de energia a ser utilizado pelas próximas décadas é necessário, ainda, o aprimoramento e a obtenção de novas fases e materiais que venham a oferecer melhores desempenhos eletroquímicos no armazenamento de energia, com baixos custos e sustentabilidade ambiental, além de segurança operacional tanto em meio aquoso quanto em eletrólitos orgânicos (2, 27, 28).

Nestes dispositivos, a densidade de energia gravimétrica armazenada, dada em Wh/kg, está diretamente relacionada à capacidade de armazenamento de carga, que pode ser entendida como a quantidade de lítio inserida e desinserida reversivelmente, além do potencial fornecido pela célula. A densidade de potência gravimétrica, unidade em W/kg, se relaciona diretamente à velocidade de difusão dos íons Li⁺ no interior da estrutura e ao potencial fornecido pela célula. Aumentar esses parâmetros é hoje um dos principais desafios, que pode ser alcançado através do desenvolvimento sistemático de novos materiais para inserção iônica e também pela compreensão dos processos físico-químicos envolvidos no seu funcionamento (29).

Cada célula de uma bateria armazena energia elétrica perante a diferença de potencial químico entre os dois eletrodos, ambos separados por um eletrólito que transfere um componente iônico, de um eletrodo ao outro, durante a reação química redox no interior da célula, forçando a passagem de corrente elétrica por meio do circuito externo do conjunto. A reação química, mais precisamente o evento de inserção e desinserção iônica, de uma bateria recarregável necessariamente tem que ser reversível nas condições de trabalho a uma determinada corrente (I) e uma diferença de potencial (ΔV). Tanto os materiais catódicos quanto os anódicos consistem em uma estrutura hospedeira capaz de receber de forma reversível um íon lítio, Li⁺, no decorrer das etapas de carga e descarga (2).

A voltagem de uma bateria na qual os eletrodos armazenam energia através da inserção iônica varia conforme a concentração da espécie iônica inserida na estrutura do material ativo do eletrodo, seja ele o cátodo ou o ânodo. A voltagem da célula corresponde à diferença de potencial eletroquímico entre os elétrons do material catódico, (μ_C), e do anódico, (μ_A). Essa diferença de potencial da célula, ΔV , sofre influência de duas componentes: uma em relação à diferença de potencial químico entre os elétrons dos

compostos de intercalação catódico e anódico; a outra, devido à diferença de potencial galvânico que pode ser entendida pela equação de Nernst. Essa relação é descrita na Equação I.1 (30). Nesta equação, ΔG refere-se à variação da energia molar livre de Gibbs das componentes iônica ou eletrônica, onde a soma de ambas definem a ΔG do evento eletroquímico de inserção, e “e” configura o número de mols de elétrons envolvidos no evento redox de inserção.

$$\Delta G_{\text{Inserção}} = \Delta G_{\text{Iônica}} + \Delta G_{\text{Eletrônica}} = -e\Delta V \quad \text{Equação I.1}$$

A contribuição eletrônica correlaciona-se estritamente à estrutura de bandas do material que hospeda esse íon. O potencial químico dos elétrons corresponde à posição do nível de Fermi na estrutura de bandas eletrônicas do material de inserção, Figura I.7. Esse potencial químico nos compostos de intercalação varia de acordo com a concentração do íon dentro da estrutura. No início da etapa de descarga observa-se a maior diferença entre os níveis de Fermi (E_F) do cátodo, que nas Figuras I.2 e I.3 é o LiCoO_2 , e o eletrodo de maior potencial, o ânodo, exemplificado pela grafite. Com o decorrer da descarga os elétrons do ânodo migram para o cátodo e, com isso, tem-se a diminuição do nível de Fermi da estrutura de bandas do eletrodo do ânodo e um aumento do E_F do cátodo. Em decorrência, a diferença de potencial entre ambos os eletrodos diminui. Estruturalmente, há a inserção de íons lítio na estrutura do cátodo e a desinserção iônica na estrutura do ânion. Já na etapa de carga ocorre o oposto, o fluxo de elétrons passa a ser do cátodo para o ânodo. Assim, é notado um aumento do E_F do ânodo e uma diminuição do E_F para o cátodo (30).

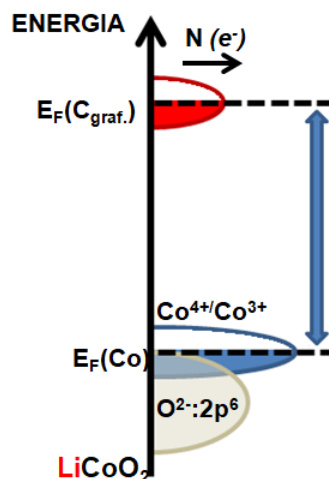


Figura I.7: Descrição qualitativa para o níveis de Femi (E_F) para a C_{Grafite} e o LiCoO_2 .

A voltagem da célula é determinada pelas energias envolvidas tanto na transferência de elétrons quanto de íons lítio. Como a energia envolvida na transferência de elétrons baseia-se no potencial do nível de Fermi, a energia relacionada à inserção/desinserção iônica de lítio é determinada pela estrutura cristalina e pela geometria do sítio de inserção do composto de que irá recebê-lo (26, 31).

I.4 HISTÓRICO DAS BATERIAS DE ÍON LÍTIO

Em 1970, o francês Jean Rouxel e o alemão Robert Schollhorn estudaram a intercalação reversível de Li^+ em sulfetos de selenetos lamelares. Já em 1976, Whittingham demonstrou que a célula de TiS_2/Li era capaz de operar com uma voltagem igual a 2,2 V em ciclos rápidos de carga/descarga. No contexto da primeira crise do petróleo, Whittingham tentou comercializar essa tecnologia sem, contudo, obter êxito, pois a formação de uma camada de passivação no ânodo impediu a deposição uniforme de lítio nesse eletrodo, acarretando um risco iminente de crescimento de dendritos de lítio metálico e, conseqüentemente, ocorrência de curtos circuitos internos seguidos de incêndio e até mesmo pequenas explosões. Como consequência inevitável, os esforços iniciais para comercialização de uma bateria de íons lítio foram abruptamente interrompidos (2, 26).

Mesmo assim, o conceito das baterias de íon lítio não foi abandonado. Na década de 80, Goodenough percebeu que a utilização de óxidos ao invés de sulfetos poderia aumentar a tensão de trabalho de 2,5V vs Li/Li^+ , limitados pelo topo da banda de condução 3p do enxofre, para 4,0V vs Li/Li^+ durante a extração reversível de lítio da estrutura de óxidos lamelares, tipo LiMO_2 como o LiCoO_2 e o LiNiO_2 , devido à menor energia das bandas 2p do oxigênio (2, 26, 32).

Em virtude desse permanente risco à segurança, as baterias de íons lítio comerciais não utilizam lítio metálico como ânodo, ele é utilizado apenas em baterias primárias ou em estudos em laboratórios para avaliação do desempenho eletroquímico de compostos catódicos, já que o emprego de eletrólito orgânico na montagem dessas baterias comerciais não torna seguro a utilização do ânodo metálico de lítio (2).

Rachid Yazami ao estudar a intercalação de lítio em grafite observou que ela ocorria de forma reversível, sendo possível a inserção e, em seguida, a desinserção de íons lítio de dentro dos planos da grafite sem a ocorrência e formação de dendritos de lítio metálico. O potencial de redução da grafite mediante a inserção de lítio, superior ao do Li/Li^+ em apenas 0,2V, fez com que eventos de inserção de íons lítio em sua estrutura ocorressem de forma

preferencial à redução de íons lítio em sua superfície, vindo a evitar a formação de dendritos metálicos altamente reativos (2, 33).

A utilização de carbono grafite como material anódico permitiu o desenvolvimento da primeira bateria comercial de inserção de íons lítio por Yoshino, à época na Corporação Asahi Kasei. Ele utilizou o par $\text{LiCoO}_2/\text{C}_{\text{grafite}}$ que veio a ser comercializado pela empresa Sony em aparelhos celulares e câmeras filmadoras a partir de 1990 (2).

O óxido de cobalto lítio LiCoO_2 é o óxido mais utilizado como material catódico em baterias comerciais de íon lítio devido a sua alta tensão de trabalho ($\approx 4\text{V}$), a facilidade em sintetizá-lo e também pelo seu satisfatório número de ciclos reversíveis de carga/descarga (26). A capacidade teórica do LiCoO_2 para a inserção/desinserção de um Li^+ por fórmula é igual a 274 mA.h/g. Contudo, apenas cerca de 50% dessa capacidade, 140 mA.h/g, pode ser utilizada de forma reversível por que para profundidades de carga superiores à extração de mais de 0,5 Li^+ por fórmula, uma forte repulsão entre as camadas do CoO_2^- é observada. Isso ocasiona uma mudança de fase irreversível em sua estrutura, com oxidação do O^{2-} e perda de oxigênio e cobalto, com conseqüente redução de capacidade operacional para $x > 0,5$ no $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (34).

O LiNiO_2 é um isoestrutural do LiCoO_2 , ele tem uma tensão de trabalho correspondente a 3,8V vs Li/Li^+ . Porém, por diversos motivos ele não se portou como um material adequado para ser empregado enquanto cátodo de baterias comerciais de inserção de íon lítio, já que ele apresenta problemas desde a sua síntese e obtenção, bem como em sua reversibilidade (35) devido a migração de íons Ni^{3+} dos sítios octaédricos do plano do metal de transição para os sítios octaédricos do plano de lítio (36) e também ao efeito de distorção tetragonal Jahn-Teller associado aos íons Ni^{3+} de baixo spin (26, 34).

Entretanto, a substituição parcial do níquel por cobalto no lamelar $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ foi capaz de limitar os efeitos da distorção tetragonal Jahn-Teller e, com isso, possibilitar a essa estrutura uma capacidade de armazenamento reversível equivalente a 180 mA.h/g com excelente ciclabilidade (36). A maior capacidade e reversibilidade eletroquímica do $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ em relação ao LiCoO_2 , ambos baixo spin, pode ser explicada pela não ocorrência de sobreposição de bandas dos orbitais t_{2g} do subnível 2p do O^{2-} (26, 32).

A substituição parcial dos átomos de níquel por átomos de manganês no LiNiO_2 , com a obtenção do $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, aumentou a capacidade reversível dessa estrutura para cerca de 200 mA.h/g (37). Esse ganho de capacidade é uma conseqüência da presença de Mn^{4+} , espécie mais estável que Ni^{3+} na estrutura do óxido lamelar.

Como consequência do bom desempenho eletroquímico, alcançado com a utilização de dois metais de transição, a inclusão de três metais: Co, Ni e Mn em um mesmo óxido lamelar misto veio a ser o próxima estratégia adotada pelos pesquisadores em seus esforços para o desenvolvimento de um material de performance eletroquímica superior. Levando-se, então, a obtenção do $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ que rapidamente tornou-se um dos materiais catódicos mais atraentes devido a sua elevada capacidade, estabilidade térmica e eletroquímica após sucessivos ciclos de carga/descarga (38). Nesse óxido lamelar misto Ni, Mn e Co existem como Ni^{2+} , Mn^{4+} e Co^{3+} (26).

Esses óxidos de metal lítio de fórmula mínima LiMO_2 , em que $M = \text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ou Ni , cristalizam-se em uma estrutura lamelar na qual os íons Li^+ e M^{3+} ocupam planos (111) alternados em uma estrutura tipo “*rock salt*” com uma sequência em camadas -O-Li-O-M-O- ao longo do eixo cristalográfico c , Figura I.8. Nesse tipo de estrutura ambos os íons Li^+ e M^{3+} ocupam sítios intersticiais octaédricos em um empacotamento cúbico compacto (ccp) de maneira que os íons lítio ocupem sítios octaédricos com três planos MO_2 por célula unitária. Sendo denominado, por isso, como uma estrutura do tipo O3 segundo a notação de Delmas (26, 39-41).

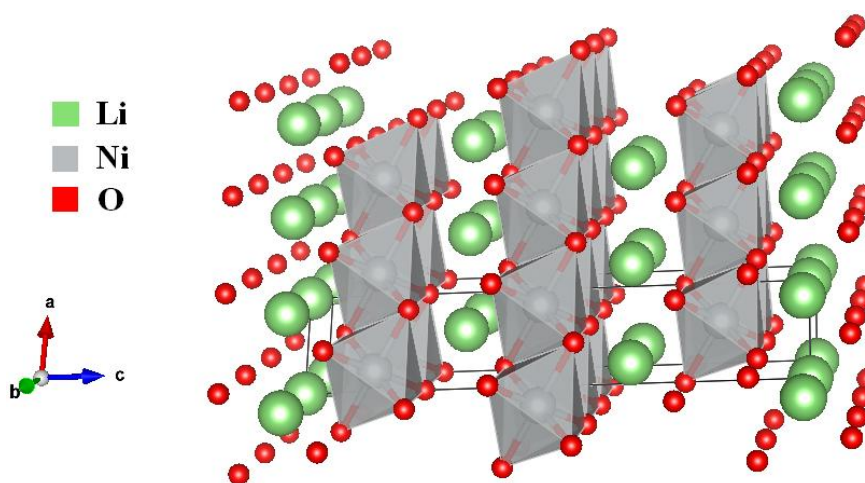


Figura I.8: Representação da estrutura do LiNiO_2 .

Fonte: ICSD - Cif. (78687)

A estrutura que hospeda o Li^+ , formada por ligações covalentes entre as camadas de MO_2 , suporta a inserção/desinserção iônica de forma reversível em um caminho difusional bidimensional (42) no qual o compartilhamento dos oxigênios ocorre entre as arestas do octaédro de MO_6 por meio de uma interação M-M ativa. Isso garante a essa estrutura uma boa condutividade eletrônica e patamares redox elevados. Essas características reunidas fizeram

dos óxidos lamelares LiMO_2 uma das estruturas mais atrativas e potencialmente aplicáveis para as baterias de íon lítio (26).

O óxido de manganês lítio lamelar LiMnO_2 tem um potencial atrativo frente aos análogos de níquel e cobalto devido ao baixo custo e atoxicidade do manganês em relação ao LiNiO_2 e ao LiCoO_2 . Entretanto, a síntese do LiMnO_2 leva tradicionalmente a obtenção da forma ortorrômbica do composto ao invés da estrutura lamelar tipo O3, o que resulta em propriedades eletroquímicas de inserção inferiores ao LiCoO_2 e ao lamelares mistos (26, 43).

Uma possibilidade encontrada para a obtenção do lamelar O3- LiMnO_2 , de grupo espacial R-3m, baseou-se na troca iônica de Na^+ por Li^+ a partir do lamelar de sódio $\alpha\text{-NaMnO}_2$. No caso, é formado o composto lamelar de simetria monoclinica LiMnO_2 , fenômeno induzido pela distorção tetragonal Jahn-Teller proveniente da presença de Mn^{3+} que leva a um desempenho eletroquímico inferior, originado pela mudança de fase do $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$, parcialmente carregado, para o LiMn_2O_4 , do tipo espinélio, com o decorrer dos ciclos de carga/descarga (43, 44).

Isso é explicado pela migração dos íons Mn^{3+} dos sítios octaédricos do plano de Mn para os sítios octaédricos do plano de Li^+ , por meio dos sítios intersticiais tetraédricos devido à pequena diferença entre os raios iônicos do Mn^{3+} , de alto spin, que é igual a 0,65 Å, e o do Li^+ , igual a 0,76 Å, Figura I.9. A síntese direta do lamelar LiMnO_2 grupo espacial R-3m ainda não foi descrita na literatura, por isso, a obtenção e estudo desse material preenche uma lacuna ainda aberta no estudo dos materiais catódicos e no desenvolvimento das baterias de inserção de íon lítio (26, 34). A possibilidade real para estabilização dessa estrutura lamelar R-3m é a obtenção de um material no qual haja íons Mn^{4+} , raio iônico de 0,53 Å, em sítios octaédricos. Essa espécie possui dimensões equiparáveis às do Co^{3+} e do Ni^{3+} (34), conforme indicado na Figura I.9.

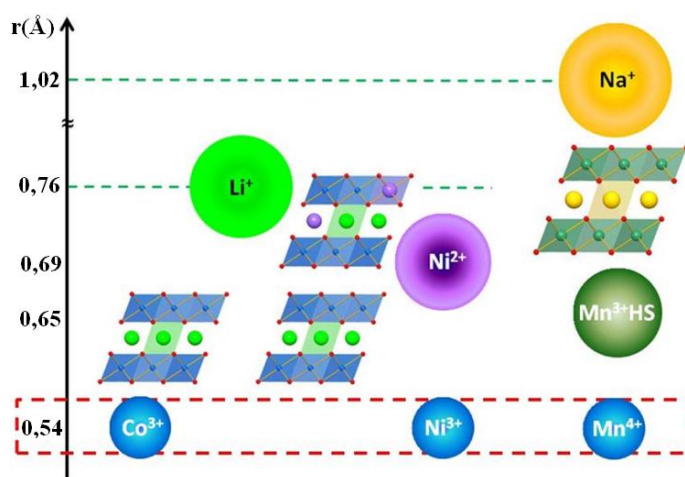


Figura I.9: Comparação dos raios iônicos das principais espécies iônicas de inserção.

Fonte: Rozier P., Tarrascon J. M (2015). Ref(34)

Desde sua comercialização, as baterias de íon lítio têm se baseado em óxidos lamelares do tipo LiMO_2 como materiais catódicos. O desenvolvimento alcançado com esses materiais permitiu que a capacidade inicial obtida com o LiCoO_2 , em torno de 140 mA.h/g, quase dobrasse ao nível de 270 mA.h/g com os compostos lamelares ricos em Li, nos quais o Co é simultaneamente substituído por Mn, Ni e o próprio Li, Figura I.10. Essas modificações resultaram em um aumento nos níveis de confiabilidade e segurança desses materiais catódicos lamelares. Em vista desse enorme potencial, que ainda reserva possibilidades a serem investigadas, a classe dos óxidos lamelares ricos em lítio é hoje a mais promissora entre os materiais catódicos para inserção de íons lítio, superando a do tipo espinélio e a dos compostos polianiônicos (34).

De forma independente, no ano de 2003 dois grupos liderados por Thackeray e Dahn divulgaram a obtenção de materiais ricos em lítio, denominados como “*Li-rich NMC*”. Eles são capazes de combinar os benefícios eletroquímicos do Ni, Mn e Co, por isso chamados de NMC, com a presença de Li no plano de coordenação desses metais de transição em adição àqueles lítios já presentes em seu tradicional sítio de coordenação octaédrico, Figura I.10. Esse melhoramento estrutural propiciou à eletroquímica de inserção uma mudança de patamar perante o desempenho de armazenamento de energia, em que esses compostos ricos em lítio tiveram suas capacidades elevadas para até 280 mA.h/g com impressionantes 944 Wh/kg de densidade de energia (34, 45, 46).

À época, duas corporações, a BASF e a 3M, disputaram o direito de comercializá-los como a próxima geração de materiais catódicos para baterias de íon lítio de alta densidade de energia. A patente para essa classe de materiais foi conquistada pela BASF em uma longa disputa judicial, o que garantiu a ela o direito de explorar essa nova tecnologia (34).

A estrutura dos compostos lamelares ricos em lítio é derivada da estrutura do LiMO_2 pela substituição progressiva do M^{3+} por um excesso de Li^+ nos planos de MO_2 , Figura I.10. O balanço das cargas é alcançado por um aumento do nox médio do metal de transição, M, remanescente, de acordo com a fórmula geral $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}^{3+}_{(1-3x)}\text{Mn}^{4+}_{2x}]\text{O}_2$. Especificamente, para a presença de um único metal de transição, em que $\text{M} = \text{Mn}$, o limite é alcançado quando todo o Mn presente alcança o nox 4+, correspondente ao composto de fórmula $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, algumas vezes também denominado como Li_2MnO_3 (34).

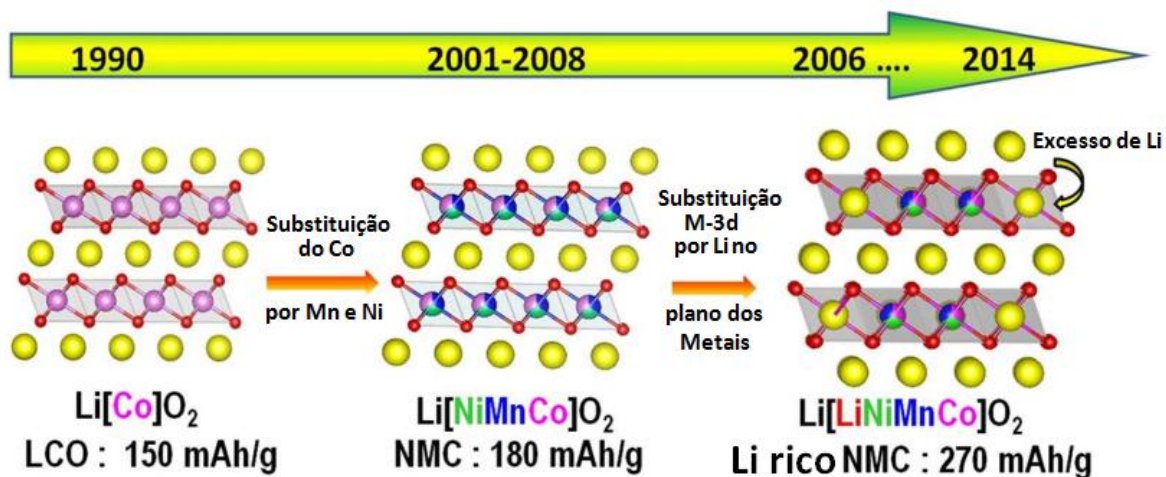


Figura I.10: Desenvolvimento cronológico dos óxidos lamelares de lítio desde o LiCoO_2 , os lamelares mistos LiMO_2 até os lamelares mistos ricos em lítio $\text{Li}[\text{LiNiMnCo}]\text{O}_2$.

Fonte: Rozier P., Tarrascon J. M (2015). Ref(34) *Adaptada

Nessa estequiometria, o Li_2MnO_3 exibe uma estrutura monoclinica, grupo espacial $C2/m$ do tipo $O3$, segundo a classificação de Delmas. Infelizmente, mesmo extremamente rico em lítio, o que possibilitaria a ele uma capacidade de armazenamento de energia consideravelmente elevada de 460 mA.h/g teóricos, ele é descrito como uma fase inativa que necessita passar por tratamentos posteriores, como banho ácido ou etapas de sobrecarga para sua ativação (47, 48). Essa inatividade intrínseca tem sido determinante para sua não utilização em sistemas comerciais (34).

A inclusão de pequenas frações de alumínio nesses óxidos lamelares mistos levou a obtenção dos $\text{Li}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ denominados como compostos NCA, ausentes do elemento Mn. A presença de alumínio nessa estrutura aumentou a estabilidade térmica desse material durante os ciclos de carga/descarga. Entre os vários NCA estudados, o $\text{Li}[\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}]\text{O}_2$ e mais recentemente o $\text{Li}[\text{Ni}_{0,81}\text{Co}_{0,10}\text{Al}_{0,09}]\text{O}_2$ foram os que apresentaram melhores desempenhos desde sua segurança operacional, com a vantagem de não ocorrer redução de sua capacidade. Esses compostos armazenam reversivelmente 200 mA.h/g com excelente retenção de capacidade ao operar em taxas elevadas, como 10C, situação que fornecem até 155 mA.h/g (34, 49, 50).

Contudo, esses novos e promissores materiais lamelares ricos em lítio sofrem com baixa condutividade iônica e considerável queda na tensão de trabalho durante a etapa de descarga com o decorrer dos ciclos de carga/descarga, esse comportamento diminui a densidade de energia que esse sistema é capaz de fornecer. Ambos os fatores têm limitado o

seu emprego em células de íon lítio comerciais. Consequentemente, a utilização comercial desses materiais está condicionada a superação dessas limitações (34).

Tanto a capacidade superior quanto essa perda de tensão de trabalho durante os ciclos ainda não foram plenamente entendidos e explicados pela literatura. Acredita-se que, essa instabilidade pode ter origem na migração de íons O^{2-} para a superfície das partículas do material (46) ou a migração dos metais de transição da superfície para o interior da partícula (51), outra hipótese é a oxidação reversível do oxigênio (52) e, por fim, a elevação do estado de oxidação dos metais de transição a nox superiores (53).

Outro composto de grande relevância é o óxido de manganês lítio – $LiMn_2O_4$ do tipo espinélio. A estrutura do tipo espinélio AB_2O_4 de célula cúbica com face centrada cristaliza-se com a formação de canais ao longo dos três eixos de coordenação, Figura I.11. Por isso, ela é denominada como uma estrutura tipo 3D. Goodenough ao estudar a inserção de Li^+ no Fe_3O_4 , tipo espinélio, observou um rápido transporte de Li^+ por meio de sua estrutura ao ocupar os sítios de coordenação tetraédrica. Esse trabalho mostrou que estruturas de tipo B_2O_4 arranjadas como estrutura do tipo espinélio proporcionam uma rápida e forte mobilidade, a temperatura ambiente, para os íons Li^+ em uma inserção ao longo das três direções cristalográficas, 3D. Essa descoberta levou imediatamente a investigação do $LiMn_2O_4$ como um material catódico para a inserção de íons lítio por Thackeray e colaboradores, no ano de 1983 (2, 54).

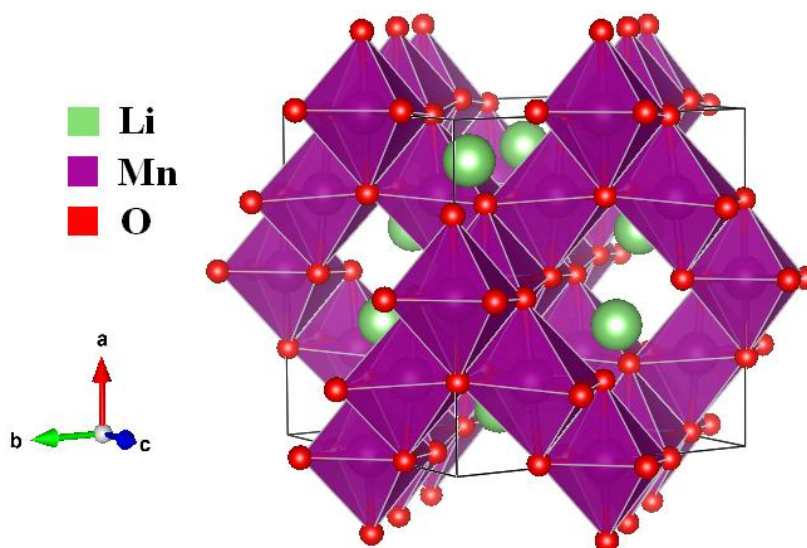


Figura I.11: Representação da célula unitária do $LiMn_2O_4$ do tipo espinélio.

Fonte: ICSD - Cif. (94339)

O óxido de manganês lítio do tipo espinélio, LiMn_2O_4 , tornou-se um dos compostos catódicos mais estudados e empregados industrialmente em baterias comerciais devido ao baixo custo e ao caráter atóxico do Mn em relação ao Co e ao Ni, que são utilizados nos óxidos lamelares. A inserção/desinserção de íons lítio na estrutura do LiMn_2O_4 ocorre em duas etapas distintas (31). A inserção/desinserção de um íon lítio por fórmula ocorre em potenciais próximos de 4V vs Li/Li+, ou 0,8V vs Ag/AgCl em meio aquoso, pelos sítios tetraédricos mediante a manutenção da simetria cúbica do material. Contrariamente, a inserção/desinserção de um íon lítio por fórmula em torno de 3V vs Li/Li+, ou -0,3V vs Ag/AgCl em meio aquoso, ocorre através dos sítios octaédricos por meio de uma mudança de fase, na qual a estrutura cúbica do tipo espinélio sofre uma distorção tetragonal à medida que essa redução produz o Li_2MnO_4 , com a presença do $\text{Mn}^{3+}:3\text{d}^4$ ($t_{2g}^3 e_g^1$). Essa distorção tetragonal é acompanhada por um aumento de 6,5% no volume de sua célula unitária, que durante os contínuos ciclos de carga/descarga leva a deterioração estrutural desse material, resultando em consideráveis perdas de capacidade para o armazenamento de energia (26).

Por isso, em termos práticos, esse material é utilizado apenas com a inserção de 0,8 Li por fórmula, rendendo a ele uma capacidade igual a 120 mA.h/g e a uma densidade de energia igual a 450 Wh/kg. Mesmo nessas condições, o LiMn_2O_4 sofre com perda de capacidade. Vários fatores, além da distorção tetragonal Jahn-Teller (55), prejudicam a reversibilidade de inserção iônica desse material, as razões comumente citadas na literatura são a dissolução de manganês no eletrólito (56), formação de uma segunda fase cúbica na região equivalente ao potencial de 4V vs Li/Li+, perda de cristalinidade (57), surgimento de micro tensões estruturais (58). Dentre elas, acredita-se que a dissolução de Mn^{2+} , produzido pela reação de desproporcionamento a partir do Mn^{3+} com o Mn^{4+} , a outra espécie formada nesse processo, seja um das principais causas da perda de capacidade durante os ciclos de carga/descarga (26).

Um outro material que também se destacou foi o composto aniônico olivina fosfato de ferro lítio – LiFePO_4 . Em 1997, Goodenough e seu grupo de pesquisa descreveram sua síntese. Esse material apresentou grande potencial enquanto material catódico graças à facilidade com que sua estrutura é capaz de promover a inserção e a desinserção de íons lítio (59). O seu contínuo desenvolvimento permitiu a elevação de sua capacidade prática de menos de 120 mA.h/g para 160 mA.h/g com excelente reversibilidade, alcançada por meio da redução do seu tamanho de partícula e recobrimento com uma fina camada de carbono amorfo (59-61). O processo de inserção/desinserção iônica no LiFePO_4 transcorre por meio de um mecanismo que envolve uma transição de fase com a ocorrência de um patamar redox bem definido em torno de 3,45 V vs Li/Li+, relativo ao par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Esse baixo potencial

de operação limita a sua densidade de energia em 530 Wh/kg e o seu interesse em aplicações tecnológicas como veículos automotores (26).

Pralong e colaboradores anunciaram em 2015 a obtenção de uma nova fase de um óxido de manganês lítio, o $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, que foi classificado como uma estrutura do tipo “rock salt” do grupo espacial Fm/3m, obtido através da síntese mecanoquímica a partir do LiMnO_2 ortorrômbico e o Li_2O . Esse material apresentou a maior capacidade de descarga entre todos os óxidos de manganês lítio já descritos na literatura, 355 mA.h/g, em complemento a sua elevadíssima densidade de energia que alcança incríveis 953 Wh/kg. Esse surpreendente desempenho eletroquímico foi atribuído a existência de vários pares redox ativos entre $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ e inclusive com o oxigênio (O^{2-}/O^-) (62).

A necessidade de desenvolvimento de novos materiais e o aperfeiçoamento dos já existentes se deve à demanda por baterias com longo tempo de vida, representado pelo número de ciclos de carga/descarga em que ela é capaz de operar e reter uma capacidade aceitável, de forma segura e com baixo custo, além de densidade de energia superior aos conjuntos já disponíveis comercialmente (2).

O desempenho eletroquímico alcançado com esses novos óxidos lamelares de lítio representa quase que o limite possível a ser alcançado com os materiais de inserção. Isso demonstra como essa tecnologia tem sido exaustivamente investigada. Nesse ponto, ressalta-se o caráter de inovação alcançado pela obtenção, caracterização e estudo eletroquímico da estrutura lamelar R-3m do composto rico em lítio $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, isoestrutural ao LiNiO_2 , que será apresentado neste trabalho.

1.5 BATERIAS DE SÓDIO – MECANISMO DE FUNCIONAMENTO E HISTÓRICO

As baterias que têm seu mecanismo de funcionamento baseado na difusão iônica de sódio não começaram a ser estudadas agora. O início do seu desenvolvimento ocorreu na década de sessenta por meio das baterias de conversão, que operavam a elevadas temperaturas. Baterias recarregáveis de alta temperatura, que utilizam sódio metálico, tornaram-se soluções atrativas para muitas aplicações em relação ao armazenamento de energia em larga escala. Algumas dessas tecnologias já foram empregadas para armazenamento de energia em sistemas estacionários, em veículos elétricos ou híbridos incluindo carros, ônibus, caminhões, além de sistemas aeroespaciais, como os satélites (26, 27).

Um considerável número de baterias de alta temperatura baseadas em sódio foram propostas nas últimas décadas, as que alcançaram maior nível de desenvolvimento foram as

chamadas baterias de Sódio- β -Alumina, em que o sódio líquido é o material ativo do ânodo e a cerâmica β -Alumina, β -Al₂O₃, o seu eletrólito sólido. Nesse caso, pode-se destacar a bateria Sódio Enxofre – Na/S e também a bateria ZEBRA – *Zeolite Battery Research Africa* (26, 27).

Em 1967, Kummer e Weber da Ford Motor Company descreveram pela primeira vez uma bateria secundária de Na/S. Sua elevada densidade de energia fez com que ela fosse supostamente desenvolvida para ser utilizada por veículos elétricos pela Ford Motor Company. A tecnologia Na/S foi introduzida no meio da década de 70 e desde 2008 essa bateria é produzida unicamente pelo grupo NGK/TEPCO (Tokyo Electric Power Co.) (26, 27, 63, 64).

Baterias de Na/S possuem densidades de energia e potência razoáveis, estabilidade térmica, além de baixo custo de fabricação consequência da abundância de seus componentes principais e, com isso, viabilidade para produção em volume de massa. Elas têm longo tempo de vida com cerca de vinte anos e 5000 ciclos de carga/descarga. Contudo, uma das grandes desvantagens dessa célula é a necessidade de manutenção de sua temperatura de operação em 350°C. Isso é necessário para que todos os seus componentes estejam em estado líquido: sódio ($T_f=98^\circ\text{C}$), enxofre ($T_f=115^\circ\text{C}$), além dos polissulfetos de sódio, Na₂S_x; e também para ativação do comportamento supercondutor iônico de íons sódio da β -Alumina, que é alcançado apenas em temperaturas tão elevadas quanto a temperatura descrita. Sua elevada temperatura de operação faz com que uma parte da energia gerada pela célula seja utilizada para manutenção dessa temperatura de trabalho, isso ocasiona uma diminuição de sua eficiência para não mais que 87%. Questões de segurança e um acidente ocorrido em 2011 no Japão limitaram a utilização dessa bateria somente para aplicações estacionárias (63, 64).

A bateria ZEBRA, Figura I.12, baseada em Sódio/Cloreto Metálico surgiu na década de 80 com o intuito de oferecer soluções simples para alguns dos principais problemas apresentados pela tecnologia Na/S à época. A ZEBRA foi desenvolvida quase que exclusivamente para ser utilizada em veículos elétricos. Desde 2010 ela é produzida exclusivamente pela empresa italiana FZ Sonick SA. Ela também opera a alta temperatura, cerca de 300°C, o que a faz perder diariamente cerca de 14% de sua energia para a manutenção dessa temperatura (65).

Sua grande vantagem em relação à Na/S reside no aspecto de segurança. As ZEBRAS são montadas em seu completo estado de descarga, com isso, somente níquel e sal são inseridos no eletrodo do cátodo, qualquer manuseio de sódio pode ser evitado nesse processo. O sódio metálico é formado eletroquimicamente no compartimento do ânodo, entre a cerâmica de beta alumina e o corpo da célula, durante a primeira carga. O produto de sua

reação de descarga, o NiCl_2 , é mais seguro e menos corrosivo que os polissulfetos de sódio – Na_2S_x gerados na etapa de descarga da Na/S. A ZEBRA foi a única tecnologia entre todos os tipos de bateria que atendeu e foi aprovada em todos os testes de segurança, não oferecendo perigo em nenhum deles (65).

Em condições normais, a ZEBRA opera com uma densidade de energia de até 130 Wh/kg, enquanto que a Na/S fornece em torno de 150 Wh/kg. Em alguns casos, protótipos da ZEBRA chegaram a alcançar até 220 Wh/kg em aplicações estacionárias e 180 Wh/kg em sistemas móveis. Infelizmente, essa tecnologia não foi disseminada por que uma análise de mercado realizada na década de 90 indicou que ela não seria capaz de competir, em relação aos custos, com o tradicional combustível fóssil como fonte energética para veículos automotores (65, 66). A ZEBRA já foi utilizada em protótipos de veículos elétricos da BMW e da Mercedes-Benz, em ônibus de transporte público na Califórnia/USA e também na Itália. A empresa Rolls Royce utilizou a ZEBRA para substituir algumas baterias de chumbo-ácido em embarcações marinhas e até mesmo em submarinos (67).



Figura I.12: Exemplar de uma bateria ZEBRA produzida pela FZ Sonick SA.

Fonte: <http://greenenergyadvisor.blogspot.com/2017/05/zebra-battery-cell.html>

Já as baterias de íon sódio baseadas em materiais de intercalação que empregam eletrólitos não aquosos, semelhantes às baterias de íon lítio, foram primeiro estudadas em meados da década de 80. Nesses últimos anos, elas passaram por um renascimento, sendo reportado um número considerável de novos materiais com características eletroquímicas promissoras. Algumas chegam a até mesmo apresentar densidades de energia próximas ao dos materiais de íon lítio (9).

O princípio de funcionamento das células de íon sódio é o mesmo das baterias de íon lítio, Figura I.13. Íons sódio são inseridos e desinseridos da estrutura dos materiais durante os processos de carga/descarga. Ao passar pelo processo de carga ocorre a inversão simbólica

dos polos, com isso, o fluxo de elétrons parte do eletrodo positivo, que agora age como ânodo por sofrer oxidação, para o eletrodo negativo, por isso nomeado como cátodo devido à sua redução. Ao perder esse elétron há a desinserção de um íon sódio da estrutura do cátodo e, ao receber esse elétron, o material anódico tem um íon sódio inserido em sua estrutura. Dessa forma, ambos os compostos mantêm a eletroneutralidade estrutural. Já durante a etapa de descarga ocorre o inverso: o cátodo passa por um processo de redução, recebendo um elétron oriundo do ânodo e tendo um íon sódio inserido em sua estrutura, enquanto que, o ânodo tem um íon sódio extraído de sua estrutura (9, 68).

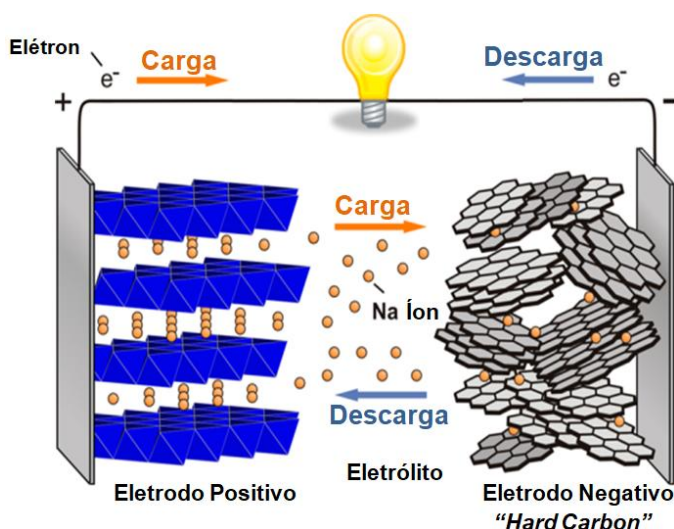


Figura I.13: Esquema com o mecanismo de funcionamento das baterias de inserção de íons sódio.

Fonte: Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S.(2014) Ref(9)

Goodenough JB, Park K-S. (2013). Ref(2) *Adaptada

Entretanto, para aplicações estacionárias em que densidade de energia volumétrica não é algo crítico, como em sistemas GRIDS, baterias de íon sódio são tecnologias igualmente viáveis. Apesar disso, para que essas células de íon sódio se tornem tecnologias comerciais, várias barreiras precisam ser contornadas. Elas incluem números de ciclos de vida e descoberta de novos materiais que tenham maiores performances para ambos os eletrodos positivo e negativo. Nos últimos anos, as pesquisas em baterias de íon sódio aumentaram consideravelmente, ao ponto que esta tecnologia não se encontra longe de tornar-se um produto disponível comercialmente (69, 70).

Uma das principais diferenças entre os sistemas de inserção/intercalação de íons sódio e íons lítio é o material utilizado como ânodo. Ao contrário do que ocorre com os íons lítio, íons sódio não se intercalam de forma significativa em carbono grafite. Como resultado, o “*hard carbon*” que é um carbono desorganizado, preparado a partir da pirólise da sacarose, é

o material mais estudado como ânodo em baterias de íon sódio. Atuando de forma reversível, ele alcança até 300 mA.h/g de capacidade (71, 72).

Assim como o lítio metálico, o sódio metálico é utilizado como ânodo apenas em estudos de laboratório. A formação de dendritos metálicos e outras questões de segurança relacionadas aos riscos de sua utilização desaconselham seu emprego como eletrodo negativo em sistemas projetados para aplicações comerciais. Como consequência, o sucesso das baterias de íon sódio está fortemente relacionado ao desenvolvimento de materiais anódicos seguros e eficientes (71).

Os primeiros estudos envolvendo o armazenamento de energia baseados na condução iônica de Li^+/Na^+ a temperatura ambiente datam de antes da década de 80 (39, 40). O desenvolvimento dos primeiros óxidos lamelares, Li/NaCoO_2 ocorreu de forma paralela no início dos anos 80, fato que permitiu o crescimento exponencial do mercado de eletrônicos portáteis na década de 90 (73). Desde então, nas últimas três décadas, observou-se um grande esforço para o desenvolvimento das baterias de íon lítio. Contrariamente, para as baterias de íon sódio pouca atenção foi dada. Isso pode ser justificado pela crença de que a densidade de energia disponível nos sistemas de lítio seria muito maior do que aquela dos sistemas de íon sódio. Algo sugerido pelo perfil da curva de carga/descarga do Na/LiCoO_2 , Figura I.14. A segunda razão foi a ausência de materiais confiáveis e reversíveis para serem utilizados como ânodo nos sistemas de inserção de íons sódio (9, 73).

Contudo, a atratividade do campo de pesquisa de baterias de íons sódio se transformou completamente nos últimos anos graças a descobertas recentes, tanto de materiais catódicos quanto de materiais anódicos, e também por causa da demanda crescente por veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia emergentes (9, 74-78).

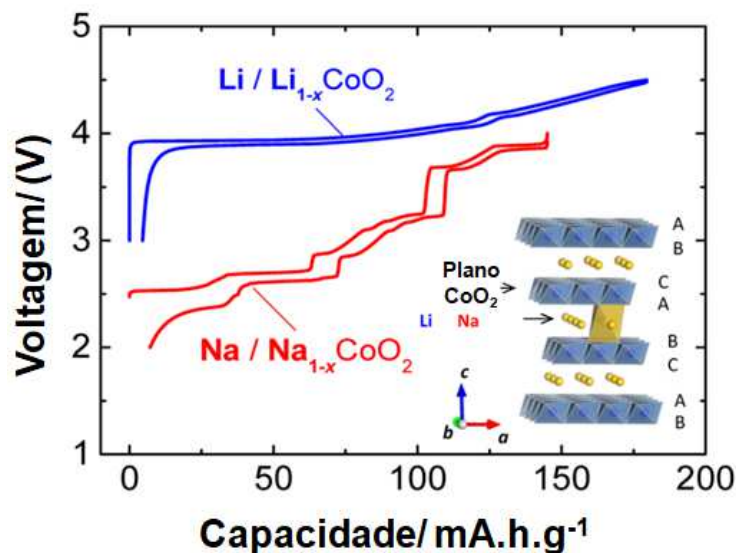


Figura I.14: Comparação das curvas de carga/descarga para o Na/NaCoO₂ e Li/LiCoO₂, em detalhe a representação da estrutura do (Na/Li)CoO₂.

Fonte: Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S.(2014). Ref(9)

Delmas C, Braconnier J-J, Fouassier C, Hagenmuller (1981). Ref(39) *Adaptada

A massa atômica do Na (23,00 u) é mais de três vezes maior que a massa do Li (6,94 u). Porém, ao se comparar a influência da presença desses íons alcalinos em compostos lamelares de mesma estrutura, como o NaCoO₂ e o LiCoO₂, Figura I.14, a diferença entre as capacidades reversíveis teóricas tornam-se menores. Para eventos redox envolvendo um elétron, a capacidade teórica para o NaCoO₂ e para o LiCoO₂ são de 235 e 274 mA.h/g, respectivamente. O que resulta em uma diferença de apenas 14%, o sacrifício está localizado na diferença de voltagem de trabalho da célula, pois diferença de energia entre o nível de Fermi do Na e o da estrutura que irá inserir o cátion, no caso o CoO₂, é menor que a diferença de energia entre nível de Fermi do Li e o do CoO₂, Figura I.15. Com isso, tem-se um menor potencial redox do Na⁺/Na, igual a -2,71 V, frente ao Li⁺/Li, igual a -3,04 V (9, 30, 39) e, consequentemente, uma menor densidade de energia para os sistemas com sódio.

Ao se ter como objetivo a construção de baterias baseadas em íons sódio e não em seu composto metálico, esse sacrifício de energia pode ser potencialmente reduzido e, com isso, as baterias de íon sódio tornam-se potenciais candidatas a competir com os já instalados sistemas de armazenamento de energia de íons lítio. Outro ponto, o maior raio iônico do Na⁺ (1,02 Å), em relação ao do Li⁺ (0,76 Å), possibilita uma maior flexibilidade ao se projetar novos materiais, pois a diferença entre o raio do Na⁺ e o raio iônico dos metais de transição do terceiro período, Me³⁺ <0,7 Å, torna-se grande. Fator que diminui a chance de migração iônica intersticial irreversível dos Me³⁺ (9).

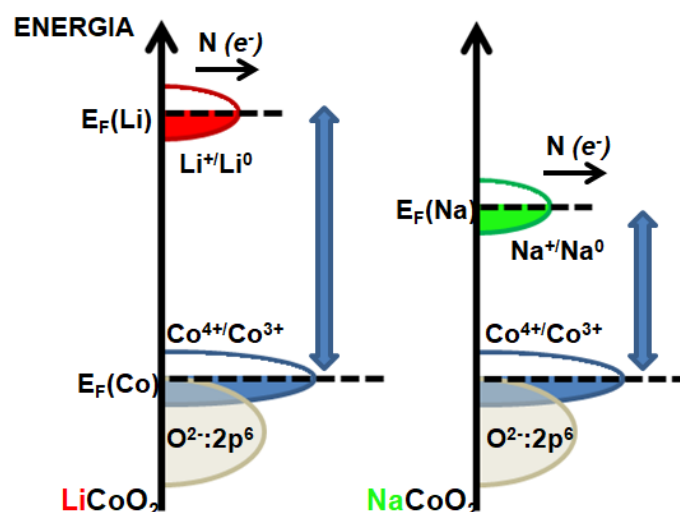


Figura I.15: Comparação qualitativa entre os níveis de Fermi para o Li^0 e Na^0 no LiCoO_2 e NaCoO_2 .

Os materiais catódicos para baterias de íon sódio de alto desempenho baseiam-se em duas classes principais, os óxidos de metais de transição lamelares do tipo NaMO_2 , e os compostos polianiônicos. Esses materiais apresentam elevados potenciais redox e densidade de energia, tendo maior apelo aqueles que são compostos por elementos abundantes, atóxicos e de baixo custo. Desde 2010, muitas publicações em relação aos materiais de inserção de íons sódio foram observadas, o que indica o renascimento da química dos compostos de inserção iônica de sódio (9, 16, 68).

Um dos óxidos lamelares de sódio considerados mais promissores é Na_3MnO_5 , com estrutura do tipo birnessita de sódio, que foi estudado por Guo e colaboradores no ano de 2014. Esse composto catódico conseguiu apresentar um alto desempenho eletroquímico, a baixo custo e toxicidade a partir de elementos abundantes. Ele foi sintetizado por meio de uma reação redox, seguido por um processamento hidrotérmico. Em seu primeiro ciclo de carga/descarga ele foi capaz de armazenar 219 mA.h/g de capacidade a uma taxa de 0,1C, sendo capaz de reter excelentes 115 mA.h/g a 5C. Essa capacidade, 219 mA.h/g, é a maior entre os óxidos lamelares de manganês sódio. Após 20 ciclos de carga/descarga esse material reteve 70% dessa capacidade inicial com uma eficiência Coulômbica próxima de 100%. A densidade de energia estimada para esse material, frente à utilização de Na metálico como contra eletrodo, é igual a 602 Wh/kg. Valor que excede alguns materiais catódicos de lítio utilizados comercialmente, como o LiFePO_4 (530 Wh/kg) e o LiMn_2O_4 (450 Wh/kg) (79).

Em 2016, Qian e colaboradores estudaram o composto lamelar birnessita de sódio hidratado, $\text{Na}_{0,58}\text{MnO}_2 \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$, sintetizado via reação de precipitação a temperatura ambiente e utilizado como material catódico para bateria recarregável de íons sódio em meio

aquoso. Nessas condições, esse material apresentou uma capacidade específica igual a 80 mA.h/g sob uma taxa de operação igual a 1C sem, contudo, apresentar perdas notáveis em sua capacidade de armazenamento de energia após 150 ciclos de operação. Submetido a taxas mais elevadas, como 50C, esse material reteve uma elevada fração da capacidade observada em 1C, sendo capaz de fornecer um pouco mais de 50 mA.h/g nessa condição (80).

Como consequência desses bons resultados, construiu-se um protótipo de bateria para meio aquoso utilizando-se a birnessita de sódio hidratada como cátodo e o $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ como ânodo. Após 1000 ciclos de carga/descarga a taxa 10C essa célula foi capaz de reter uma boa capacidade, 39 mA.h/g, o que representa 94% de sua capacidade inicial no experimento. Em ambas as situações, esse material apresentou rendimento coulômbico equivalente a 100%. Segundo Qian, esse material possui grande potencial, devido ao baixo custo de seus componentes juntamente com o seu desempenho eletroquímico, para ser utilizado como material catódico para baterias de inserção de íons sódio em meio aquoso em aplicações de armazenamento de energia estacionária de grande escala (80).

O $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ é um dos materiais catódicos mais promissores para baterias de íon sódio, em termos de sustentabilidade e performance eletroquímica. Ele foi primeiramente estudado por Komaba e colaboradores no ano de 2012 (81). A nomenclatura P2 segue a classificação de Delmas, que corresponde a localização do íon sódio em um sítio prismático em uma estrutura onde há dois planos MO_2 cristalograficamente diferentes (41).

Aliado ao baixo custo do manganês e do ferro, esse material apresenta uma alta capacidade específica de 190 mA.h/g e uma densidade de energia de 520 Wh/kg, tais valores são comparáveis ao LiFePO_4 . Esse material catódico retém reversivelmente 70% de sua capacidade quando sua operação passa da taxa moderada C/20 para taxa C, nessa condição ele retém 75% de sua capacidade inicial após 30 ciclos de carga/descarga. Essa característica de operar em densidades de corrente superiores está correlacionada a sua fácil in/desinserção iônica sem mudanças estruturais pronunciadas (81).

Outro material promissor feito a partir de elementos abundantes é o $\text{P2-Na}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{Mg}_y\text{O}_2$ (82). Em 2014, Billaud e colaboradores investigaram o $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{(1-y)}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0,05, 0,1$ e $0,2$). Estudos eletroquímicos demonstraram que a substituição de até 25% de Mn por Mg foi capaz de aumentar a retenção da capacidade do material, diminuir a polarização do sistema e suprimir a transição de fase que o puro $\text{P2-Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ sofre durante a operação eletroquímica do material. A substituição por Mg suprime a distorção ortorrômbica da estrutura desse material, pois a inserção de átomos de Mg aumenta o nox médio do Mn presente na estrutura, em outras palavras, diminui a concentração de íons de Mn^{3+} ativos na

distorção por efeito Jahn-Teller. Essa estratégia foi capaz de aumentar sua reversibilidade às custas de uma pequena perda de capacidade. Propiciando ao $P2\text{-Na}_{2/3}\text{Mn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_2$ uma capacidade de descarga equivalente a 150 mA.h/g entre 1,5 e 4V vs Na/Na⁺, com uma ótima retenção de capacidade igual a 96% após 25 ciclos de carga/descarga (83).

O maior raio iônico do Na⁺ possibilita a formação de compostos polianiônicos que têm sua termodinâmica muito sensível ao tamanho do íon e sua carga. Não sendo, por isso, frequente a formação de compostos polianiônicos com lítio. O desenvolvimento de novos e únicos compostos polianiônicos de sódio certamente impulsionará o desenvolvimento das baterias de íon sódio. Como a química de inserção de íons sódio encontra-se muito menos avançada que a de lítio, há muito ainda a ser explorado (9).

Compostos com estruturas polianiônicas baseadas em fosfatos (PO_4^{3-}), flúor fosfatos (PO_3F^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}) e outros poliânions de geometria tetraédrica, do tipo XO_4 , ou trigonal, XO_3 , combinam-se com metais em sítios octaédricos, MO_6 , ou mesmo com outros sítios de coordenação. Eles oferecem vastas oportunidades para o desenvolvimento de novos materiais catódicos para baterias de íon sódio baseado nos vários tipos de estruturas, na presença de padrões de migração de baixa energia de Na⁺, na possibilidade de elevar a tensão de operação por meio da modificação de grupos funcionais, além de serem capazes de promover sua descarga em platôs estáveis de tensão. Adicionalmente, a inclusão de átomos altamente eletronegativos, como o flúor, em sítios de coordenação covalente na estrutura do material é conhecida por aumentar a zona de ocorrência do evento redox dos metais de transição. Conjuntamente, esses fatores fizeram dos compostos polianiônicos a classe de compostos de inserção de íons sódio mais estudada ao lado dos óxidos lamelares (9, 84).

O composto $\text{Na}_{1,5}\text{VPO}_{4,8}\text{F}_{0,7}$ foi estudado por Park e colaboradores em 2013. Ele apresenta uma excelente mobilidade iônica para sódio e possui uma estrutura lamelar. A estrutura desse composto é montada pelo compartilhamento de quinas dos octaedros de $\text{VO}_5\text{F}/\text{VO}_4\text{F}_2$ com os oxigênios do tetraedro de PO_4^{3-} . Esses pesquisadores demonstraram que ele detém um ótimo comportamento eletroquímico de inserção, sendo capaz de fornecer algo próximo de 600 Wh/kg de densidade de energia com uma capacidade de 125 mA.h/g, a 60°C em taxa C. Juntamente com uma excelente ciclabilidade, onde ele é capaz de reter 95 e 84% dessa capacidade após, respectivamente, 100 e 500 ciclos em sua taxa operacional C. A sua boa performance eletroquímica é atribuída à pequena variação de volume de sua estrutura, equivalente a -2,9% na carga, ao sofrer inserção/desinserção iônica e à pequena energia de

ativação de difusão iônica do Na^+ , $E_a \approx 0,35$ eV, o que permite uma rápida difusão iônica dentro da sua estrutura (85).

O material do tipo alaudita, $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, investigado por Yamada e colaboradores em 2014, representou de certa forma um salto no desenvolvimento das baterias de íon sódio. Somada a uma rápida cinética de inserção iônica, esse material apresentou o potencial redox mais alto já observado para o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em 3,8V contra Na/Na^+ . Dentre os sulfatos de ferro, esse é o único que se cristaliza com o compartilhamento dos oxigênios da aresta dos octaedros de ferro, FeO_6 , ao contrário do esperado para os NASICON, classe a qual esse material pertence, onde o compartilhamento ocorre apenas através dos oxigênios em quinas. Isso é considerado como a explicação para o potencial redox elevado do par ferro $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Esse material fornece 102 mA.h/g de capacidade, o que equivale a 85% de sua capacidade teórica. Após trinta ciclos de carga/descarga sob várias taxas ele retém essa mesma capacidade, o que indica grande reversibilidade, proveniente do perfil de sua curva de carga/descarga que indica uma inserção topotática sem mudança de fase. Sua ótima reversibilidade e seu impressionante desempenho em várias taxas de trabalho se deve a sua pequena variação de volume, -1,6% na carga, durante o processo de inserção iônica (86).

Combinada com *hard carbon* a densidade de energia das baterias de íon sódio quase alcança, e em alguns casos até supera os 300 Wh/kg, valor de referência para o conjunto Grafite/ LiMn_2O_4 , para alguns dos materiais catódicos ativos, Figura I.16. Agora, a densidade de energia gravimétrica das baterias de íon sódio passou a ser competitiva frente o sistema Grafite/ LiMn_2O_4 , um dos mais utilizados comercialmente. Nesse ponto, acredita-se que a pesquisa e desenvolvimento dos novos materiais catódicos irão certamente elevá-la (9).

As baterias de íon sódio podem competir com as de lítio em muitos aspectos. Porém, essa tecnologia permanece ainda muito imatura para aplicações em armazenamento de energia em relação à tecnologia de íons lítio. Atualmente, ainda não há baterias comerciais de íons sódio em meio não aquoso. Com isso, há um campo com muitas oportunidades para pesquisa e desenvolvimento dessa nova tecnologia (9).

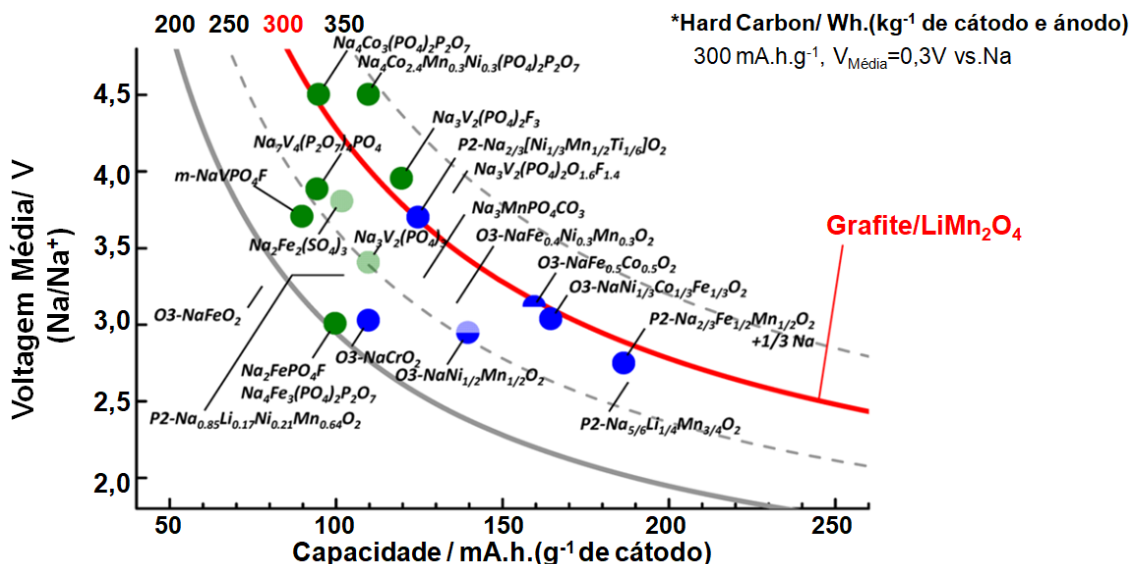


Figura I.16: Voltagem média (V) e densidade de energia (Wh/kg) em relação à capacidade gravimétrica (mA.h/g) de alguns materiais catódicos de inserção de íons sódio, tendo-se *Hard Carbon* como ânodo, comparados ao sistema comercial Grafite/LiMn₂O₄.

Fonte: Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S.(2014). Ref(9) *Adaptada

As expectativas em relação aos materiais catódicos são positivas, mas em relação ao eletrodo negativo os desafios são maiores, principalmente quando se compara a densidade volumétrica de energia do grafite, em sistemas de lítio, com o *hard carbon* nos sistemas de sódio. Porém, em aplicações que elevadas densidades de energia não é algo imprescindível, especialmente em sistemas de armazenamento de energia estacionários, o custo da bateria acaba tornando-se o diferencial. Nesse sentido, o mais importante é a abundância dos elementos e sua influência no custo, podendo o seu desempenho eletroquímico ser apenas aceitável, não espetacular, em relação a sua densidade de energia, ciclos de vida, segurança, dentre outros (9).

Em relação aos materiais catódicos, uma classe de compostos ainda pouco estudada é a dos carbonatos fosfatos, Na₃MCO₃PO₄ grupo espacial P21/m e célula unitária monoclinica, Figura I.17. Essa classe de materiais foi primeiramente investigada por Ceder e colaboradores no ano de 2012. Em sua estrutura, cada octaedro formado por ligações Mn–O compartilha quinas de oxigênios com quatro grupos tetraédricos fosfatos, PO₄³⁻, além de uma aresta de oxigênios com grupos carbonatos, CO₃²⁻. Recentemente, ela despertou o interesse de alguns pesquisadores devido ao seu potencial eletroquímico e ao baixo custo de seus constituintes (87).

Dessa classe de compostos, o carbonato fosfato de manganês, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, que possui ocorrência natural como o mineral Sidorenkita, parece ter sido o mais estudado (4, 88-92). O interesse nesse material é atribuído à sua elevada capacidade específica, 191 mA.h.g^{-1} , oriunda da possibilidade de transferência de dois elétrons durante o processo redox entre os pares $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (93). Em sua primeira etapa de descarga, à taxa $C/100$ o que equivale a cerca de 2 mA/g , sua capacidade armazenada foi igual a 125 mA.h/g o que é aproximadamente 66% de sua capacidade teórica, configurando um rendimento superior à maioria dos óxidos lamelares de sódio. Após dez ciclos de carga/descarga esse material foi capaz de reter cerca de 100 mA.h/g (91).

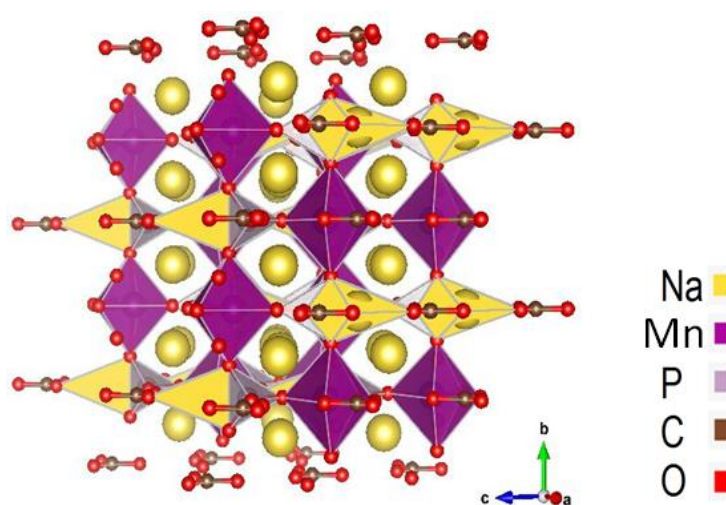


Figura I.17: Representação da estrutura do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

Fonte: ICSD - Cif. (840023)

Contudo, a síntese desse material ainda precisa ser otimizada para que haja um ganho de condutividade eletrônica por essa estrutura. O que lhe permitirá alcançar maiores capacidades e melhor desempenho eletroquímico devido à redução do seu tamanho de partícula e controle de sua morfologia.

A sua voltagem média de operação durante os eventos de inserção iônica corresponde a $3,7\text{V}$ contra Na/Na^+ . Potencial superior aos observados para a maioria dos óxidos lamelares de sódio onde há pares redox com o manganês, como o Na_xMnO_2 em $2,5\text{V}$, para o par redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. No caso, para a $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ o par $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ocorre em $3,4\text{V}$, enquanto o par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ocorre em $4,0\text{V}$ contra Na/Na^+ . Esse elevado potencial redox do Mn na estrutura da $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ é uma consequência do efeito indutivo gerado pelos grupos polianiónicos carbonato e fosfato. Como consequência dessa boa voltagem e capacidade de trabalho sua densidade de energia na primeira descarga alcança 374 Wh/kg (91).

Além do manganês, também é possível utilizar outros metais como o cobalto, níquel, magnésio, cobre e o ferro na obtenção dos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, Figura I.18. Eles são compostos isoestruturais e materiais potencialmente aplicáveis às baterias recarregáveis. Como exemplo, Huang e colaboradores estudaram, em 2014, o composto $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$. Ao ser testado em uma densidade de corrente igual a 10 mA.h/g o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ forneceu 121 mA.h/g em sua primeira descarga, retendo com boa reversibilidade 96 mA.h/g após 50 ciclos de carga/descarga com uma eficiência coulômbica superior a 99% (4).



Figura I.18: Diferentes cores para os carbonatos fosfatos de sódio, $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, de acordo com o metal utilizado, onde M = Mg (a), Mn (b), Fe (c), Co (d), Ni (e) e Cu (f).

Fonte: Chen, H.; Hautier, G.; Ceder, G.(2012). Ref(87)

I.6 O MÉTODO DE SÍNTESE SOLVOTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

A utilização de radiação micro-ondas (MO) para realização de sínteses em condições solvotérmicas tem sido explorada por vários grupos de pesquisas, vindo a ser aplicada na obtenção de uma grande variedade de compostos (94-108).

Essa técnica possibilita a obtenção de nanomateriais cristalinos com morfologia, fase e tamanho de partícula controlados em uma fração do tempo demandado nos métodos de sínteses solvotérmicos clássicos em autoclave (AC). Comparativamente, as reações que transcorrem por várias horas e até dias em AC podem ser realizadas em poucos minutos sob MO. Isso se deve ao efeito que tem sido algumas vezes chamado de “efeito micro-ondas”, descrito na literatura como a aplicação de micro-ondas para a promoção de sínteses com cinéticas de reações superiores. No entanto, o mecanismo de atuação de MO nas reações, nucleação e crescimento dos nanocristais durante a formação dos compostos ainda não foi completamente esclarecido (97, 109).

Uma das possíveis explicações reside no fato de que as micro-ondas afetam o sistema tanto do ponto de vista cinético quanto do ponto de vista termodinâmico. Promovendo o aquecimento, até a temperatura de processamento, sem a inércia térmica observada no aquecimento tradicional. Dessa forma, tem-se um aumento da capacidade de difusão iônica e, por consequência, da cinética de reação (110).

As metodologias tradicionais utilizadas para a síntese de materiais catódicos envolvem tanto a reação em estado sólido, em fornos, quanto o processamento solvotérmico em autoclave. Ambas demandam longos períodos de reação. Além disso, as altas temperaturas utilizadas nas reações em estado sólido tem como consequência um grande aumento no tamanho das partículas do produto formado, consequência dos efeitos de difusão e coalescência. Ao passo que, no processamento solvotérmico em autoclave os tratamentos envolvem baixas temperaturas, onde a transferência energética em solução ocorre por meio de processos físicos de convecção, condução e radiação de calor a partir da área superficial do material. Possibilitando, assim, a obtenção de materiais de dimensão reduzida, usualmente na forma nanoestruturada (87, 111, 112).

Por sua vez, a transferência de radiação micro-ondas se dá a partir da interação molecular com o campo eletromagnético, de modo que a energia se dispersa homogênea por todo o ambiente. Isso gera um aquecimento uniforme do material em escala de tempo reduzida. Efeitos térmicos podem ocorrer juntamente com efeitos de interação eletromagnética, considerando que a mobilidade dos dipolos no interior de uma estrutura determinam suas propriedades dielétricas, sendo essas influenciadas pela temperatura e frequência do sistema de micro-ondas. A redução no tempo de síntese de horas ou até dias para poucos minutos, com o uso do método de micro-ondas, garante a eficiência e baixo custo do método que são as condições desejadas para sua otimização em ensaios de maior escala (100, 113, 114).

Devido a essas vantagens e o seu caráter promissor, o processamento solvotérmico assistido por micro-ondas tem demonstrado um potencial que merece ser melhor investigado e testado, principalmente em novos sistemas (115, 116).

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

II.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de metodologias de processamento solvotérmico/hidrotérmico assistidas por micro-ondas para a síntese de materiais catódicos de inserção da classe dos óxidos de manganês lítio, $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, e dos carbonatos fosfatos de sódio, $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, similares ao mineral Sidorenkita, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. Além de realizar um estudo físico-químico e do comportamento eletroquímico desses compostos enquanto materiais catódicos em meio aquoso.

II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Utilizar a metodologia de síntese solvotérmica/hidrotérmica assistida por micro-ondas para a obtenção dos compostos $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ e $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ com potencial aplicação em baterias recarregáveis, respectivamente de íons lítio e íons sódio.
2. Explorar a síntese por meio de processamento solvotérmico/hidrotérmico assistido por micro-ondas em diferentes condições de tempo, temperatura de processamento e proporção estequiométrica dos precursores, de modo a avaliar e controlar a cristalinidade dos materiais obtidos, sua morfologia e dimensão das partículas, bem como as fases formadas.
3. Estudar o comportamento eletroquímico dos materiais obtidos em reações redox de inserção/desinserção de íons lítio ou de íons sódio. Dessa forma, espera-se avaliar a potencialidade de aplicação destes sistemas em baterias recarregáveis.

CATÍTULO III – PRINCIPAIS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

III.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para a realização dos estudos eletroquímicos foi utilizada uma célula de três eletrodos, mostrada na Figura III.1. Esta célula é formada por um eletrodo de trabalho (WE) contendo o material a ser estudado, um eletrodo de referência (ER) de (Ag/AgCl, 5M NaCl) e o contra-eletrodo (CE).

Como contra-eletrodo foram utilizados materiais análogos ao composto azul da Prússia, contendo uma massa excessivamente maior que a existente no eletrodo de trabalho. Os terminais de conexão aos substratos de carbono foram confeccionados em vidro, nylon e platina, de maneira a evitar reações paralelas de decomposição. Os eletrólitos utilizados neste trabalho foram soluções aquosas 1,0 mol/L em Li^+ a partir do Li_2SO_4 e 1,0 mol/L em Na^+ a partir do Na_2SO_4 , respectivamente para os óxidos de manganês lítio $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ e para o sistema dos carbonatos fosfatos de sódio similares à Sidorenkita – $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

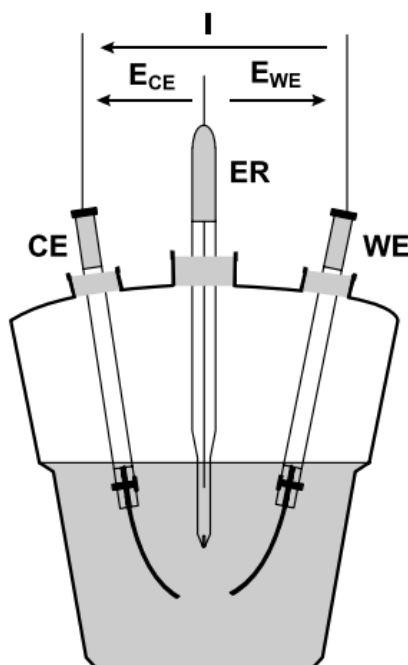


Figura III.1. Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas de eletroinserção iônica, onde estão indicados o eletrodos de trabalho (WE), o contra-eletrodo (CE), o eletrodo de referência (ER), a corrente aplicada (I) e o potencial aplicado do WE (E_{WE}).

III.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)

Para a realização dos experimentos de voltametria cíclica foi feita a montagem de uma célula eletroquímica de três eletrodos. O experimento de voltametria cíclica consiste na varredura cíclica do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (E_{WE}), em relação ao ER entre dois limites pré-estabelecidos, registrando-se a corrente que percorre o eletrodo de trabalho e o CE. Valores de corrente positiva indicam a ocorrência de processos de oxidação, enquanto que corrente negativa indica eventos de redução.

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais convencionais de caracterização eletroquímica, sendo a mais versátil técnica eletroanalítica para o estudo de espécies eletroativas. Utilizada na eletroquímica de estado sólido, a voltametria cíclica permite a observação dos processos de oxidação e redução que ocorrem nos sítios localizados na estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo.

A difusão iônica no interior da estrutura do eletrodo é o processo limitante, sendo consideravelmente mais lenta que a difusão observada em eletrólitos líquidos. Por esta razão, as voltametrias são realizadas preferencialmente em velocidades de varredura relativamente baixas. Neste trabalho, os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato VMP-3 ou no modelo SP-200, ambos fabricados pela Bio-Logic, com varreduras de $500 \mu V.s^{-1}$ em sentido horário de varredura (117-120).

III.3 CICLOS GALVANOSTÁTICOS COM LIMITAÇÃO DE POTENCIAL – CARGA/DESCARGA

Essa técnica é bastante utilizada na caracterização eletroquímica de protótipos de baterias recarregáveis. Ela é importante, pois determina a capacidade energética e a reversibilidade do sistema ao operar sob condições cronopotenciométricas, em que há a aplicação de uma corrente constante, medindo-se a variação do potencial do eletrodo de trabalho (E_{WE}) em relação ao potencial do ER, dentro de limites pré-estabelecidos. Deste modo, realiza-se um processo cíclico de oxidação e redução dos eletrodos.

A curva obtida na forma de Potencial vs. Tempo, é convertida para a curva de capacidade específica, dada em mA.h/g, através do produto entre o tempo (h) e a corrente aplicada ao sistema (mA), e da razão com a massa de material eletroquimicamente ativa no eletrodo (g). Esta curva fornece a capacidade específica do eletrodo durante vários ciclos, nos quais a célula é carregada e descarregada repetidas vezes.

Nos experimentos de carga/descarga é usual classificar a taxa de operação do experimento em múltiplos e submúltiplos de C. Essa taxa C pode ser considerada como a

corrente nominal que irá promover a completa carga ou descarga do material ativo, de acordo com sua capacidade teórica e massa de material ativo presente no WE em um intervalo de tempo equivalente a uma hora (1h). Para múltiplos de C, como 2C, 5C e 10C, o tempo em horas para a completa execução do ciclo, seja ele carga ou descarga, será o valor inverso da correspondente taxa, tal qual 0,5, 0,2 e 0,1 horas. Raciocínio análogo pode ser feito para submúltiplos da taxa C (C/2, C/5, C/10) onde o tempo teórico de carga ou descarga será 2, 5 e 10 horas. Dessa forma, o produto da taxa de operação pelo tempo teórico do ciclo será sempre 1 (117-120).

III.4 CURVAS DE CAPACIDADE DIFERENCIAL (dQ/dV) vs. V

As curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) vs. V são obtidas por meio das curvas de carga/descarga. Para isso, converte-se as curvas de carga/descarga obtidas do Potencial vs. Tempo para carga (Q) vs. Potencial (V), por meio da multiplicação da escala de tempo pela corrente aplicada. Com a derivada destas curvas Q vs. V obtém-se as curvas de capacidade diferencial. Elas permitem uma melhor visualização dos processos reacionais que ocorrem durante os ciclos de inserção/desinserção iônica de um material, através da formação de picos, de forma semelhante a uma voltametria cíclica. A vantagem das curvas de capacidade diferencial é relatar esses fenômenos em relação a toda estrutura e extensão do composto, o chamado “*bulk*”, e não apenas em eventos mais superficiais como percebido normalmente pela CV (117-120).

CATÍTULO IV – ÓXIDOS DE MANGANÊS LÍTIO COMO MATERIAIS CATÓDICOS PARA INSERÇÃO/DESINSERÇÃO DE ÍONS LÍTIO

IV.1 INTRODUÇÃO

As baterias de lítio metálico e depois as baterias de íon lítio têm sido pesquisadas intensamente desde 1976, quando a empresa Exxon reportou os primeiros resultados da intercalação reversível de lítio em Li_xTiS_2 (121). Entretanto, por questões de segurança associadas ao crescimento de dendritos de lítio, a comercialização de tecnologias baseada em sistemas não aquosos contendo lítio foi paralisada. Apenas no início dos anos 90 ocorreu a comercialização das baterias de íon lítio, pela companhia Sony, a partir do uso do material catódico lamelar LiCoO_2 e do carbono tipo coque, como ânodo (122).

Atualmente, as pesquisas em torno de eletrodos positivos utilizam tanto o LiCoO_2 , e seus derivados, além de compostos polianiónicos em que há presença de grupos fosfatos, carbonatos, dentre outros, como o LiFePO_4 além dos óxidos do tipo espinélios, como o LiMn_2O_4 . Percebe-se duas tendências claras: uma que prioriza a segurança e custos de produção em despeito da densidade de energia, sendo o LiFePO_4 e o óxido de manganês lítio, LiMn_2O_4 alguns de seus exemplos. E, a outra, que se baseia justamente em densidade de energia, em que são empregados os óxidos lamelares de lítio como o tradicional LiCoO_2 e, mais recentemente, os compostos ricos mistos contendo simultaneamente Ni, Mn e Co (34).

Em relação a isso, os óxidos de manganês lítio lamelares parecem apresentar vantagens presentes em ambas as tendências, pois são considerados materiais catódicos relativamente seguros, atóxicos devido à ausência de cobalto, além de não possuírem grupos aniônicos capazes de diminuir sua densidade de energia (2, 34).

IV.2 PARTE EXPERIMENTAL

IV.2.1 Síntese

IV.2.1.1 Síntese do precursor CTAMnO₄

O procedimento de síntese adotado neste trabalho é baseado no uso de um precursor contendo um permanganato de um cátion surfactante (123). Com o emprego do surfactante espera-se conseguir um maior controle do tamanho de partículas, de modo a obter sistemas nanoestruturados, evitando-se a presença de outros cátions (contra íons) nos sais utilizados (124-127). Deste modo, deseja-se minimizar contaminações e contribuições que possam modificar os mecanismos de nucleação e crescimento dos nanocristais.

Este é um procedimento semelhante ao descrito primeiramente por Liu e colaboradores (128). Resumidamente, a 100,0 mL de uma solução aquosa 0,4 M de KMnO₄ foram adicionados 100,0 mL de uma solução aquosa 0,4 M de CTAB (Brometo de Cetiltrimetilamônio). Essa mistura foi deixada em repouso por 24 horas ao abrigo da luz para a digestão do precipitado formado. Após, filtrou-se e lavou-se o sólido púrpura, com cerca de 1,5 L de água destilada, até que o filtrado apresentasse uma coloração quase incolor praticamente livre de grupos MnO₄⁻ solúveis. Em seguida, esse sólido foi seco a temperatura ambiente sob vácuo em dessecador por até 7 dias, até que alcançasse um aspecto livre de umidade. Finalmente, o sólido obtido foi macerado e deixado novamente sob vácuo por até 3 dias à temperatura ambiente, retirando-se, com isso, os últimos resquícios de umidade. Ao final do procedimento foram obtidos 10,063 g, o que configura um rendimento de 69%, de um sólido roxo, o CTAMnO₄.

IV.2.1.2 Síntese dos óxidos de manganês lítio, Li_xMn_yO_z

As sínteses de cada um dos óxidos de manganês lítio foram realizadas como descrito abaixo:

- Uma massa fixa de 0,824 g de CTAMnO₄, correspondente a $2,0 \times 10^{-3}$ mol, foi dissolvida em 25,0 mL de etanol. Uma certa quantidade de LiOH.H₂O foi dissolvida em 25,0 mL de água deionizada Milli-Q. Essa quantidade de LiOH foi variada de forma a utilizar diferentes proporções molares Li:Mn. Exemplificando-se, para o material Li:Mn (1:2) a quantidade de matéria de lítio em solução é igual a $1,0 \times 10^{-3}$ mol, o que corresponde a 0,042 g de LiOH.H₂O. Dessa forma, para os demais compostos: Li:Mn (2:2), Li:Mn (3:2), Li:Mn (10:2) e Li:Mn (88:2) utilizou-se $2,0 \times 10^{-3}$, $3,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ e $8,8 \times 10^{-2}$ mol, respectivamente, de LiOH.H₂O. É necessário esclarecer que, em exceção aos demais, o sistema Li:Mn (88:2) teve o CTAMnO₄ dissolvido em acetona. A solução de hidróxido de lítio adicionada à solução de

CTAMnO₄ formou uma mistura que foi processada em sistema solvotérmico assistido por micro-ondas.

Cada sistema foi processado em um equipamento micro-ondas da fabricante Milestone modelo “*Start D*” na temperatura de 120°C, durante 30 minutos. Usualmente, alguns sistemas, como o Li:Mn (1:2), (2:2) e o (3:2) também foram processados em 150, 180 e 210°C, por 30 minutos de reação. Ainda, os sistemas Li:Mn (1:2) e o (3:2) também foram estudados pela variação do tempo de processamento, no caso, incluiu-se os tempos de 5, 10, 20 e 40 minutos de reação. Em seguida, cada mistura obtida foi filtrada, lavando-se o sólido com água destilada e acetona, e os materiais obtidos foram secos em temperatura ambiente sob vácuo por 24 h. Todos os materiais apresentaram-se como pós muito finos de cor preta. Em média, foram obtidos entre 200 e 230 mg de material por reação que equivale a um rendimento médio de 64%. Em alguns casos levou-se ao micro-ondas dois reatores para a obtenção de uma quantidade de produto que possibilitasse uma caracterização eletroquímica completa, nesse caso, conferiu-se por meio do DRX a obtenção da fase de interesse.

IV.2.2 Caracterização dos materiais

Os DRX foram obtidos com um equipamento SHIMADZU, modelo: XRD-7000 X-RAY, com radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). O equipamento opera em uma tensão de 40 kV e em uma corrente de 30 mA. Os difratogramas foram adquiridos em um intervalo de 2θ de 10 a 70°, ou de 10 a 90° em alguns casos, com uma razão de 0,25 graus/min e um passo de 0,02 graus; ou de 0,01 graus quando necessário para um melhor refinamento estrutural. Os parâmetros de rede de cada material foram obtidos por meio do refinamento Rietveld (129), utilizando-se para isso o programa “*FullProf*” (130), a partir dos DRX obtidos nessas condições mencionadas. Alguns difratogramas foram coletados em fonte síncrotron, utilizando a linha XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS em Campinas, em uma energia de 12 keV e comprimento de onda igual a 1,034 Å. Com os DRX foi possível realizar a identificação das fases presentes em cada um dos materiais, alguns estudos de características estruturais como a posição atômica e o tamanho de cristalito, até implicações sobre a cristalinidade das fases.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio de alta resolução com canhão de emissão por efeito de campo com cátodo frio (cold-FEG), JEOL 7500F (IQ – UNESP, Araraquara/SP). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e o espectro de perda de energia dos elétrons - EELS foram obtidos nos microscópios Tecnai G2-200 kV FEI (Centro de Microscopia da UFMG) e em

um FEI Titan Themis Cubed (FEI Company), equipado com corretor de aberração esférica (Laboratório de Microscopia Eletrônica / LNNano / CNPEM – Campinas / SP). As imagens de campo escuro anular (HAADF – “*High Angle Annular Dark Field*” Campo Escuro Anular de Alto Ângulo) foram obtidas neste último microscópio. As técnicas de microscopia foram utilizadas para o estudo morfológico e da cristalinidade de alguns dos materiais obtidos, como no caso das imagens obtidas por TEM em modo de alta resolução. A espectroscopia de perda de energia dos elétrons – EELS foi empregada para estimar o estado de oxidação do manganês em um dos compostos.

A quantificação do manganês e do lítio foi feita por meio da espectroscopia de absorção atômica em um espectrômetro Varian AA240FS com atomizador por chamas, da própria infraestrutura do Departamento de Química/UFMG. Essa quantificação dos metais presentes nos óxidos de manganês lítio possibilitou a determinação da fórmula estrutural dos principais compostos estudados. Cada uma das amostras analisadas por essa técnica foi dissolvida a quente em água régia.

IV.2.3 Estudo Eletroquímico

Como eletrólito utilizou-se uma solução aquosa de Li_2SO_4 de concentração $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em íons lítio. O eletrodo de trabalho foi preparado como uma mistura constituída de: 10% PVDF (fluoreto de polivinilideno), 20% CB (carbon black) e 70% MA (material ativo). A esta mistura foi adicionado 2 mL de NMP (N-metil pirrolidona). A mistura obtida foi submetida à agitação por 2 minutos em um dispositivo Vortex, garantindo com isso a eficiente mistura dos componentes. Em seguida, ela foi submetida à agitação em um banho ultrassônico. Finalmente, o tecido de carbono foi submerso nessa mistura, sendo mantido em repouso por cerca de 4 h em uma estufa a 60°C . Ao ser retirado da estufa, o eletrodo foi prensado para se garantir uma melhor aderência mecânica de seus componentes ao tecido de carbono.

O contra-eletrodo foi preparado a partir de um derivado do azul da prússia, o composto hexacianoferrato de cobre, sendo preparado com a seguinte composição: 80% MA (material ativo), 9% CB (*carbon black*) e 9% PVDF (fluoreto de polivinilideno) e 2% de grafite. A essa mistura foi adicionado 1,5 mL de NMP (N-metil pirrolidona). Os demais estágios foram realizados de forma semelhante àquele já descrito para o eletrodo de trabalho. Esse material é utilizado como contra-eletrodo por apresentar boa resposta eletroquímica frente à eletroinserção de íons de metais alcalinos, como o lítio, e tem sido amplamente utilizado no grupo em diversos estudos (117, 118).

Os experimentos eletroquímicos foram executados no potenciostato VMP da fabricante Bio-Logic – *Science Instruments*. Para caracterização eletroquímica dos materiais utilizou-se as técnicas de voltametria cíclica, efetuando-se a varredura completa por dez ciclos em uma velocidade de varredura, em sentido horário, igual a $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ que é compatível com a menor rapidez de difusão iônica no interior da estrutura do material, entre o intervalo de potencial de -0,5 a 1,2V utilizando-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl}_{(\text{aq})}$ saturado). Já os experimentos de carga e descarga (cronopotenciometria) foram realizados entre a faixa de potencial de -0,3 a 1,05V, da seguinte forma: cada ciclo de carga e descarga foi efetuado por 5 vezes em uma determinada densidade de carga, equivalente a múltiplos de taxa C, iniciando-se em C/2, e após C, 2C, 5C, 10C, retornando e finalizando na taxa C. Optou-se por considerar a taxa C igual a 148 mA/g, por se tratar da capacidade de carga teórica do LiMn_2O_4 . Pelas curvas de carga e descarga foram construídas as curvas de variação da carga pela variação de potencial em relação ao potencial aplicado, (dQ/dV) vs. V.

IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.3.1 Estequiometria Li:Mn

Para a melhor organização e discussão de todos os resultados obtidos é necessário, preliminarmente, determinar as fórmulas estruturais dos principais óxidos de manganês lítio obtidos. A justificativa dos resultados que os associam a cada uma das fórmulas mínimas padrão, ou seja, a cada uma das fases, será realizada posteriormente. A razão estequiométrica Li:Mn dos principais compostos foi determinada por absorção atômica por meio do método de determinação das concentrações por curva de calibração. Esses valores, além da razão Li:Mn do meio reacional, temperatura de reação, a fórmula mínima da fase na qual ocorreu sua indexação, a estequiometria determinada e a fórmula estrutural para cada um dos casos encontram-se na Tabela IV.1. Todos os compostos listados nessa tabela foram sintetizados por 30 minutos de reação.

O material formado a 120°C , cuja razão estequiométrica Li:Mn em solução é igual a (1:2), teve a sua razão Li:Mn determinada em 0,365, percebe-se que nem todo o lítio presente no meio reacional foi incorporado à estrutura do material. Devido a isso, seu baixo teor em lítio levou à formação de uma fase não estequiométrica pobre nesse elemento, a birnessita de lítio, de fórmula $\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, juntamente com a fase do tipo espinélio, LiMn_2O_4 , já esperada. Dessa forma, a fórmula unitária desse material corresponde ao $x\text{LiMn}_2\text{O}_4\cdot(1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

À medida que ocorre o enriquecimento do meio reacional com lítio, razões estequiométricas Li:Mn de (2:2) e (3:2), também é notado o aumento das razões Li:Mn determinadas experimentalmente, respectivamente de 0,505 e 0,597, Tabela IV.1, em cada um desses materiais. As fórmulas estequiométricas desses compostos equivalem ao $\text{Li}_{1,01}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (Li:Mn 2:2), considerado estruturalmente como o LiMn_2O_4 estequiométrico. E, a do tipo espinélio agora enriquecido com lítio (Li:Mn 3:2) a fórmula $\text{Li}_{1,19}\text{Mn}_2\text{O}_4$, em que uma parte do lítio passou a ocupar também os sítios cristalográficos do Mn, conferindo a ele a fórmula estrutural $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ em concordância com a manutenção da razão Li:Mn experimental em 0,597.

O material obtido a 180°C nessa mesma razão Li:Mn (3:2) em solução teve sua estequiometria determinada em lítio (Li:Mn = 0,872), Tabela IV.1, mais rica que o sintetizado a 120°C . Nesse material são observadas as fases LiMn_2O_4 e Li_2MnO_3 . Já para os meios reacionais mais ricos em lítio, Li:Mn (10:2) e (88:2), a razão Li:Mn determinada experimentalmente foi de, respectivamente, 0,938 e 1,334, Tabela IV.1. As fórmulas desses compostos são $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e $\text{Li}_{1,33}\text{MnO}_2$, ambos indexados como o LiMnO_2 . O que confere a eles, respectivamente, as seguintes fórmulas estruturais: $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. Neste último material, a parte excedente à unidade de lítio passa a ocupar também sítios cristalográficos do Mn.

Tabela IV.1: Razão molar Li:Mn do meio reacional, razão Li:Mn determinada experimentalmente, temperatura de processamento, fórmula mínima padrão do composto de referência, estequiometria determinada para cada material e a fórmula estrutural associada a cada caso.

Razão Nominal Li:Mn	Razão Li:Mn Determinada	Temperatura/ °C	Fórmula Mínima Padrão	Estequiometria Determinada	Fórmula Estrutural
(1:2) ou 0,5	0,365	120	LiMn_2O_4	-	$x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
(2:2) ou 1,0	0,505	120	LiMn_2O_4	$\text{Li}_{1,01}\text{Mn}_2\text{O}_4$	LiMn_2O_4
(3:2) ou 1,5	0,597	120	LiMn_2O_4	$\text{Li}_{1,19}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$
(3:2) ou 1,5	0,872	180	$(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$	-	$(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$
(10:2) ou 5,0	0,938	120	LiMnO_2	$\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$	$\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$
(88:2) ou 44,0	1,334	120	LiMnO_2	$\text{Li}_{1,33}\text{MnO}_2$	$\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$

IV.3.2 Difração de Raios X

A Figura IV.1 apresenta os DRX dos óxidos de manganês lítio obtidos a 120°C, por 30 minutos de processamento, por meio do método solvotérmico com fonte de aquecimento em micro-ondas. As estequiometrias Li:Mn, em solução, correspondem a (1:2), (2:2), (3:2) e (10:2).

A estequiometria mais pobre em lítio, na qual a razão Li:Mn é igual a 1:2, possui a mesma relação estequiométrica Li:Mn presente no LiMn_2O_4 . Notadamente, a presença em solução da quantidade mínima necessária de lítio para a formação do LiMn_2O_4 não garantiu a esse sistema sua obtenção como único produto da reação. Pois, além do próprio LiMn_2O_4 foi produzido uma fase não estequiométrica pobre em lítio, a birnessita de lítio, $\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, como já mencionado anteriormente. Na Figura IV.1, os picos em 2θ igual a 12 e 25° indicam a formação dessa fase. Enquanto os picos característicos do LiMn_2O_4 localizam-se em 2θ igual a 19, 36, 38, 44, 48, 58, 64 e 67°.

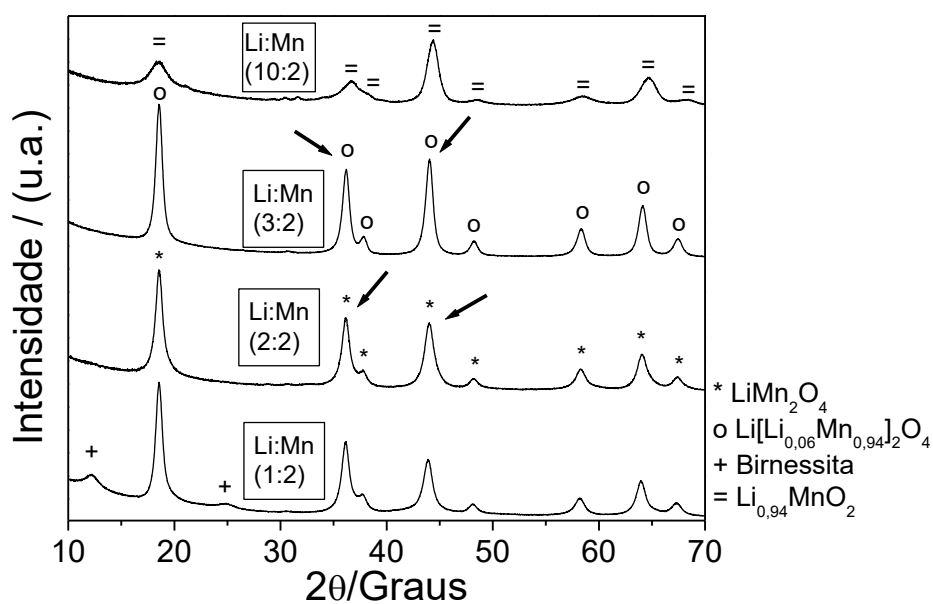


Figura IV.1. Padrões de DRX não normalizados para os compostos LiMn_2O_4 + Birnessita (Li:Mn 1:2), LiMn_2O_4 (Li:Mn 2:2), $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ (Li:Mn 3:2) e $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ (Li:Mn 10:2) obtidos na temperatura de 120°C por 30 minutos de processamento.

Ao se aumentar a quantidade de lítio presente em solução para uma estequiometria Li:Mn igual a (2:2), obteve-se o óxido de manganês lítio do tipo espinélio, LiMn_2O_4 , como único produto da reação, Tabela IV.1. Assim, foi necessário um excesso de 100% de lítio no meio reacional para que fosse obtido puro o produto de interesse.

Já ao se processar um sistema com razão estequiométrica Li:Mn igual a (3:2) formou-se o material do tipo espinélio rico em lítio, $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, Tabela IV.1, em que os íons lítio passam a ocupar, além dos seus sítios tetraédricos tradicionais, também sítios octaédricos característicos dos átomos de manganês (131). A distribuição estequiométrica entre o Mn^{3+} e o Mn^{4+} confere a esse material a seguinte fórmula estrutural por nox de Mn: $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}^{3+}_{0,32}\text{Mn}^{4+}_{0,62}]_2\text{O}_4$.

É interessante notar que, como indicado pelas setas na figura, o enriquecimento da estrutura do tipo espinélio com lítio faz com que o pico em 2θ igual a 44° , referente aos planos (400), passe a ser mais intenso que o pico em 2θ igual a 36° , equivalente aos planos (311). A maior intensidade dos picos de DRX desse material indica que ele é, inclusive, mais cristalino que o LiMn_2O_4 obtido. Os DRX individuais de cada um desses compostos podem ser melhor observados no Anexo 1, ao final desta tese.

Como poderia ser esperado, o aumento da concentração de íons lítio em solução leva à formação de fases mais ricas nesse elemento. O que, potencialmente, pode propiciar um aumento na capacidade de armazenamento de energia desses materiais. No cenário onde há um grande excesso de lítio em solução, como no sistema Li:Mn (10:2), as mudanças nas intensidades dos picos indicam que o produto formado nessa condição deixou de ser o LiMn_2O_4 , ou mesmo aquele do tipo espinélio rico em lítio, $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, ambos de célula unitária do sistema cúbico e grupo espacial Fd-3m. Passando a ser o lamelar de fórmula estrutural $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$, Tabela IV.1, isoestrutural ao LiNiO_2 e também ao LiCoO_2 , de célula unitária romboédrica e grupo espacial R-3m.

A distribuição estequiométrica entre o Mn^{3+} e o Mn^{4+} confere ao $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ a seguinte fórmula estrutural, por nox de Mn: $\text{Li}_{0,94}[\text{Mn}^{3+}_{0,94}\text{Mn}^{4+}_{0,06}]\text{O}_2$. Nesse material os íons lítio passam a ocupar sítios de coordenação octaédrica característicos do metal alcalino nessa estrutura. A menor intensidade dos seus picos indica que ele tem uma menor cristalinidade que os outros compostos da série.

Os DRX obtidos por luz síncrotron para os compostos Li:Mn (1:2), (2:2) e (10:2) que representam as fases LiMn_2O_4 + Birnessita, $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ e $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$, são apresentados na Figura IV.2. Nesses difratogramas, alguns picos não observados na Figura IV.1 para ângulos 2θ entre 70 e 100° são exibidos aqui. Não foi observada nenhuma fase diferente das observadas na análise anterior da Figura IV.1. Destaca-se também, a diferença entre as intensidades dos picos do composto lamelar $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e os do tipo espinélio LiMn_2O_4 e $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, o que denota além de sua menor cristalinidade também o seu tamanho de cristalito inferior, tendo-se em vista a maior largura dos seus pico a meia altura –

FWHM “*Full Width at Half Maximum*”. No caso, fica mais evidente a maior cristalinidade do $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ em relação ao LiMn_2O_4 conforme a maior intensidade dos seus picos. Os DRX síncrotron individuais de cada um desses compostos podem ser melhor observados no Anexo 2.

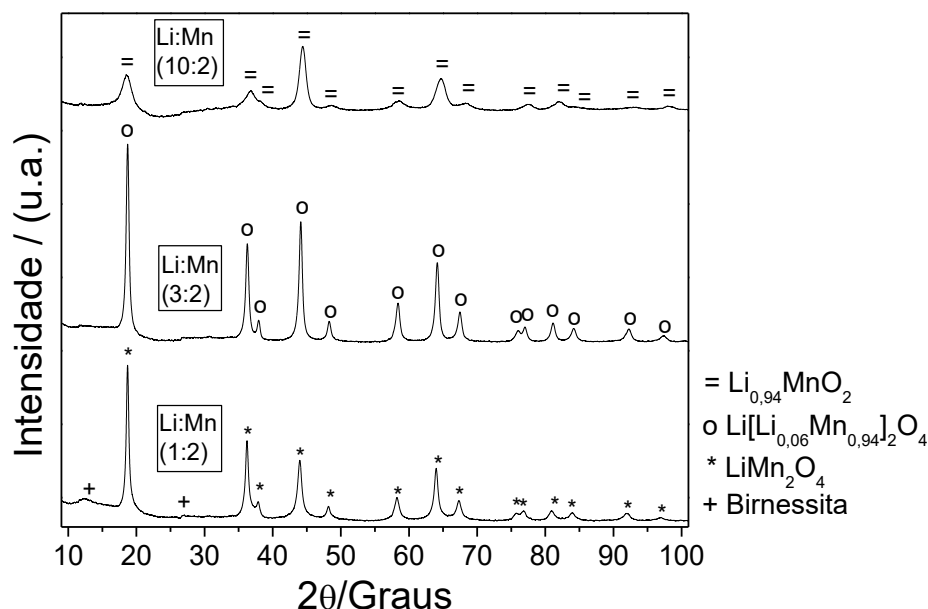


Figura IV.2. Padrões de DRX, não normalizados, obtidos por fonte de luz Síncrotron para os compostos LiMn_2O_4 + Birnessita (Li:Mn 1:2), $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ (Li:Mn 3:2) e $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ (Li:Mn 10:2) sintetizados na temperatura de 120°C por 30 minutos de processamento.

Não foi encontrado na literatura trabalhos que indiquem a formação do compósito formado pelas fases birnessita de lítio e LiMn_2O_4 . Normalmente, elas acontecem em separado. Sendo assim, decidiu-se investigar alguns parâmetros reacionais, como tempo e temperatura, e sua interferência na formação de produtos. Essa variação nas condições de síntese não se limitou apenas a esse sistema Li:Mn (1:2), ela também foi aplicada em outras estequiometrias de interesse, como a Li:Mn (2:2) e (3:2).

A Figura IV.3 apresenta os DRX dos materiais obtidos através da variação da temperatura de processamento: 120 , 150 , 180 e 210°C ; conservando-se o tempo de reação, 30 minutos, para o sistema Li:Mn (1:2). Observa-se que, a partir de 150°C ocorre a formação do óxido de manganês, Mn_3O_4 , além do LiMn_2O_4 . Não sendo observada a formação da fase birnessita de lítio. Neste momento, é necessário esclarecer que o óxido Mn_3O_4 não se aplica aos estudos eletroquímicos para baterias, pois possui baixa reversibilidade e baixo potencial de descarga, sendo utilizado apenas como precursor na obtenção de fases do tipo espinélio LiMn_2O_4 (132, 133). Devido a isso, esses materiais não foram estudados em detalhes, um

exemplo disso é a razão de acúmulo de sinal dos DRX dos materiais obtidos em 180 e 210°C, 4,0 graus/min, muito mais rápida que os 0,25 graus/min padrão nos DRX deste trabalho.

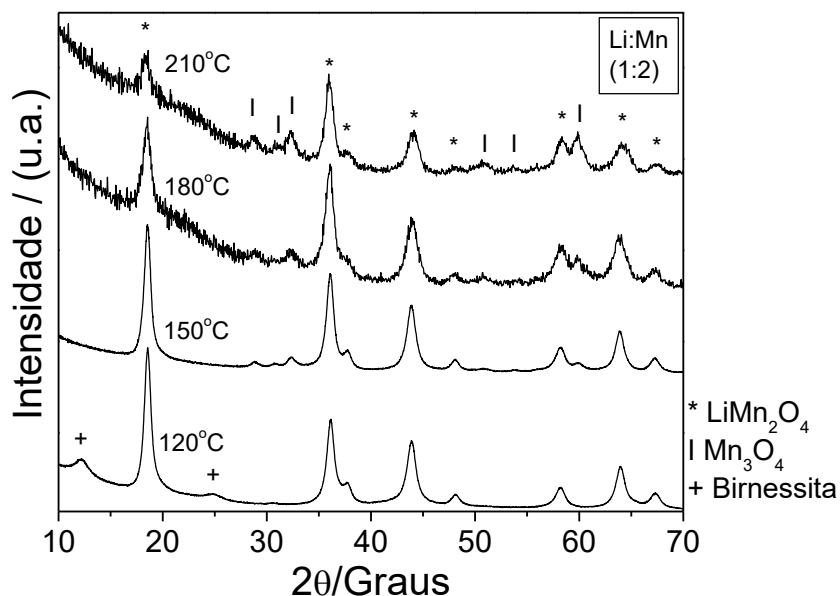


Figura IV.3. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (1:2), obtidos nas temperaturas de 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos de processamento.

Os DRX obtidos por meio da variação do tempo de reação: 5, 10, 20, 30 e 40 minutos; na temperatura de processamento igual a 120°C, para essa estequiometria Li:Mn (1:2) encontram-se na Figura IV.4. A partir de 5 minutos já ocorre a formação do LiMn₂O₄. Porém, sua cristalinidade é claramente inferior a dos demais produtos. O estreitamento dos picos, ou seja, a diminuição de sua largura a meia altura – FWHM indica também um aumento no tamanho de cristalito em decorrência do maior tempo de processamento no micro-ondas. Algo esperado, já que o tempo de reação influencia o crescimento dos cristalitos.

Curiosamente, apenas na condição tomada como padrão neste trabalho, 120°C e 30 minutos de processamento, apresentada inicialmente na Figura IV.1, produz-se a birnessita. Enquanto que, nos outros tempos de processamento observa-se apenas a presença do LiMn₂O₄. A exceção presente é o produto obtido por 40 minutos de processamento, que indica a formação do óxido de manganês Mn₃O₄. Acredita-se que, um maior tempo de processamento leva a reações de desproporcionamento do Mn³⁺ em solução, com a formação do Mn²⁺, fator que contribui para a formação do Mn₃O₄, e do Mn⁴⁺, que induz à formação do LiMn₂O₄.

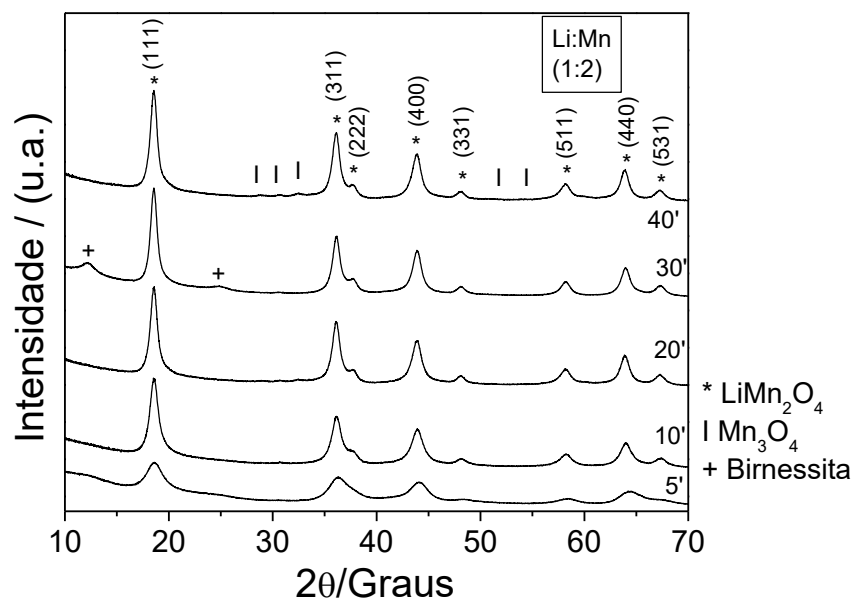


Figura IV.4. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (1:2), obtidos em 120°C por 5, 10, 20, 30 e 40 minutos de processamento.

A Figura IV.5 apresenta os DRX obtidos para o sistema Li:Mn (2:2) sob a variação da temperatura de processamento: 120, 150, 180 e 210°C, por 30 minutos de síntese. Assim como ocorreu com o sistema descrito anteriormente, aqui também se observa a formação do óxido de manganês, Mn₃O₄, a partir de 150°C. Temperaturas maiores levam a um aumento na cinética de ocorrência da reação de desproporcionamento. Além do LiMn₂O₄ e do Mn₃O₄ nenhuma outra fase foi observada nesses difratogramas.

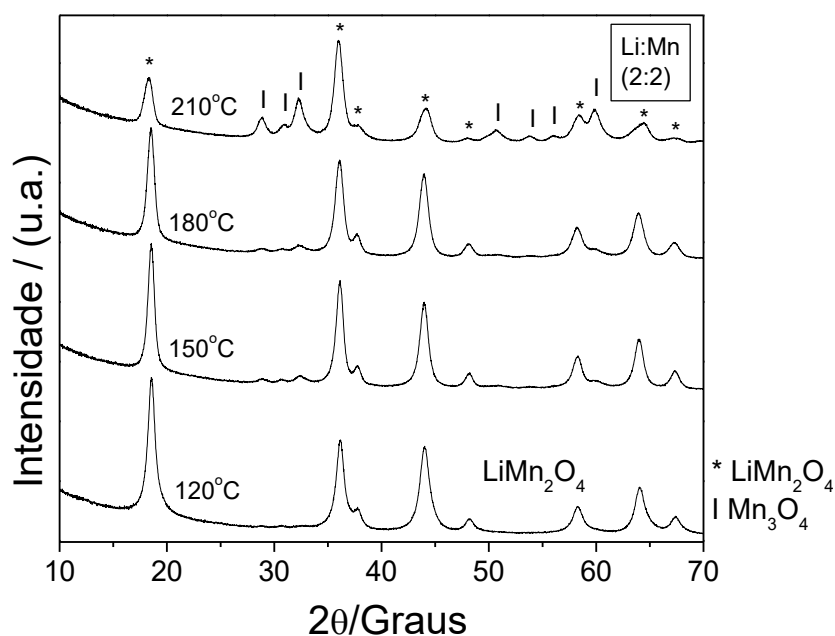


Figura IV.5. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (2:2), obtidos nas temperaturas de 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos de processamento.

Porém, não ocorre a formação do Mn_3O_4 a partir de $150^\circ C$ em uma estequiometria mais rica em lítio, como a $Li:Mn$ (3:2), Figura IV.6. Já em $180^\circ C$ obtém-se um produto misto contendo além das fases $LiMn_2O_4$ e o Li_2MnO_3 , composto de célula unitária monoclinica e grupo espacial $C2/c$.

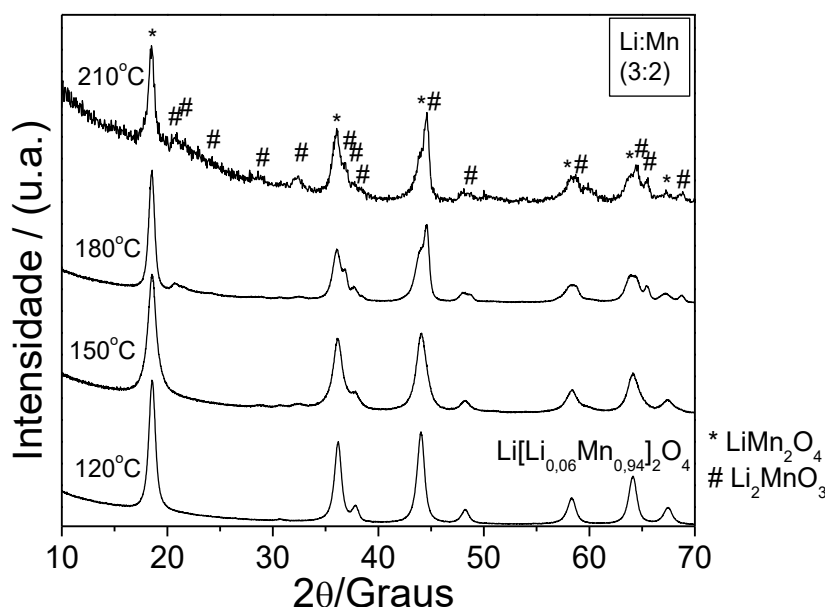


Figura IV.6. Padrões de DRX para os compostos $Li:Mn$ (3:2), obtidos nas temperaturas de 120, 150, 180 e $210^\circ C$ por 30 minutos de processamento.

A variação do tempo de processamento em: 5, 10, 20, 30 e 40 minutos; a $120^\circ C$ nessa estequiometria $Li:Mn$ (3:2), DRX na Figura IV.7, produziu o material tipo espinélio rico em lítio, $Li[Li_xMn_{(1-x)}]_2O_4$, como já havia acontecido com o tempo padrão de 30 minutos de reação, condição essa que formou o produto $Li[Li_{0.06}Mn_{0.94}]_2O_4$.

Diferentemente do que ocorreu com o sistema $Li:Mn$ (1:2), onde em 5 minutos o produto formado apresentou baixa cristalinidade, a condição descrita aqui, $Li:Mn$ (3:2), foi capaz de formar um produto com boa cristalinidade. Além disso, o produto obtido por 10 minutos de processamento apresenta um DRX onde foi detectada a presença de uma pequena quantidade de birnessita de lítio. Os DRX originais dessa família de compostos $Li:Mn$ (3:2) podem ser melhor observados no Anexo 3.

Como discutido anteriormente, o aumento da presença de lítio em solução propicia a formação de fases estequiometricamente mais ricas nesse elemento. Notoriamente, isso é muito relevante para a aplicação eletroquímica desses produtos enquanto materiais catódicos em sistemas de armazenamento de energia. Devido a isso, decidiu-se planejar uma síntese onde houvesse um grande excesso de lítio, em uma situação na qual praticamente ocorresse a

saturação do meio com hidróxido de lítio, em uma proporção estequiométrica Li:Mn em solução de (88:2). Essa condição é ainda bastante favorável à obtenção do óxido na estrutura lamelar LiMnO_2 , uma vez que a síntese em ambiente muito básico com pH equivalente a 14, ou superior, favorece a formação e estabilização do Mn^{3+} , segundo o diagrama de Frost para o manganês (134).

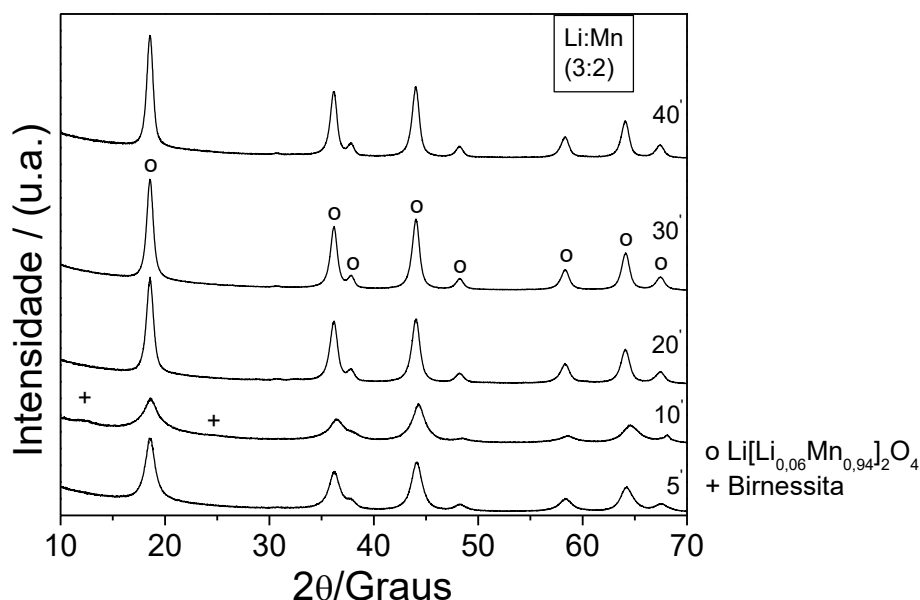


Figura IV.7. Padrões de DRX para os compostos Li:Mn (3:2), obtidos em 120°C por 5, 10, 20, 30 e 40 minutos de processamento.

Mesmo que do ponto de vista econômico esse grande excesso de lítio inviabilize sua comercialização, a possibilidade de investigação e estudo de um material de lítio ainda inédito em um ramo de pesquisa tão estudado e aplicado valida todos os esforços acadêmicos nesse sentido.

As condições escolhidas, como temperatura e tempo, para a síntese do Li:Mn (88:2) foram as padrões: 120°C por 30 minutos de processamento. O DRX do produto obtido encontra-se na Figura IV.8. Como resultado obteve-se o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, produto semelhante ao obtido na estequiometria Li:Mn (10:2), onde produziu-se o óxido lamelar $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$. O $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ é também isoestrutural ao LiNiO_2 de célula unitária romboédrica e grupo espacial R-3m.

Nessa situação de síntese onde o meio apresenta um pH bastante elevado, em torno de 14, a obtenção de compostos com Mn^{3+} é favorecida segundo os diagramas de Frost e Pourbaix. Por isso, a distribuição Mn^{3+} e Mn^{4+} neste composto pode ser apresentada pela seguinte fórmula: $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}^{3+}_{0,565}\text{Mn}^{4+}_{0,290}]\text{O}_2$, descrita genericamente como $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}^{3+}_{(1-x)}$.

$_{3x}Mn^{4+}_{2x}O_2$, onde 14,5% dos sítios de coordenação do plano do metal de transição encontram-se enriquecidos com íons lítio. Esse enriquecimento com lítio eleva a máxima capacidade teórica desse material para 308 mA.h/g. A análise dos DRX do $Li_{0,94}MnO_2$ e do $Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O_2$, Figura I.1 do Anexo 1 e Figura IV.8, indica que os picos deste último material são menos intensos, o que sugere não necessariamente uma menor cristalinidade, mas uma desordem catiônica em sua estrutura devido a, justamente, a inserção de íons lítio nos sítios de coordenação tradicionais do manganês.

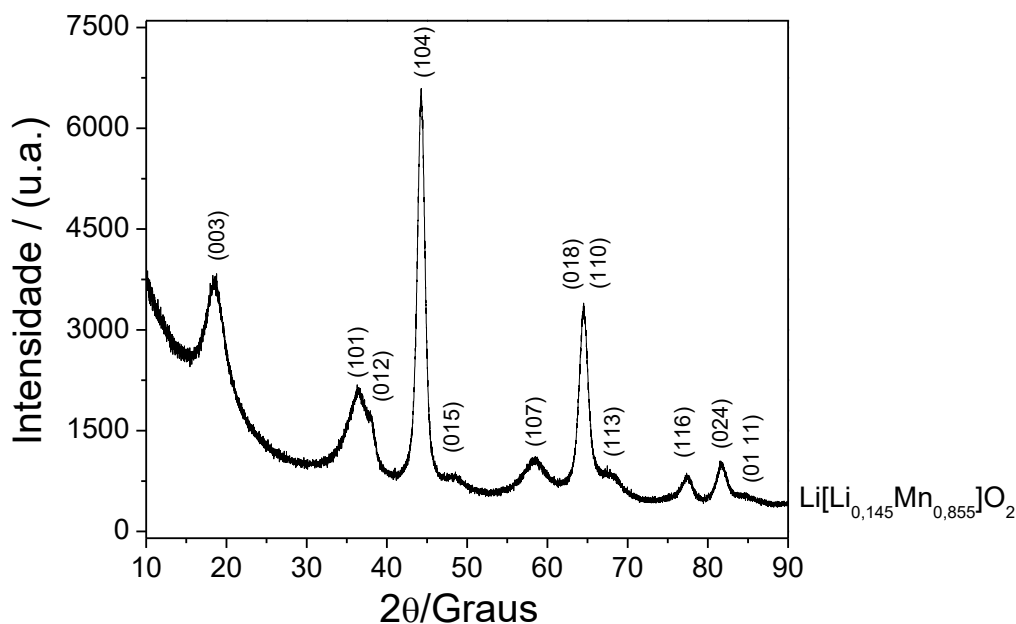


Figura IV.8. Padrão de DRX obtido para o $Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O_2$.

A Figura IV.9 apresenta os DRX para o $LiMn_2O_4$ e para o lamelar rico em lítio $Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O_2$. A análise dos seus difratogramas indica claramente as mudanças de fase ocorridas à medida que se enriquece o ambiente reacional com lítio. Estruturalmente, de uma célula cúbica do tipo espinélio, $LiMn_2O_4$, alcança-se uma disposição lamelar onde os átomos de lítio ocupam tanto os centros de coordenação octaédricos do plano do lítio quanto os sítios octaédricos entre as camadas de MnO_2 . Por isso, tem-se a mudança na proporção entre as intensidades dos picos observados para esse material obtido em relação ao composto de referência $LiMn_2O_4$. De tal forma que, a redução do pico relativo à família de planos (003), presentes no $Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O_2$ em 2θ igual a 18° , é devido a ocorrência de desordem catiônica causada por esse enriquecimento estrutural em lítio.

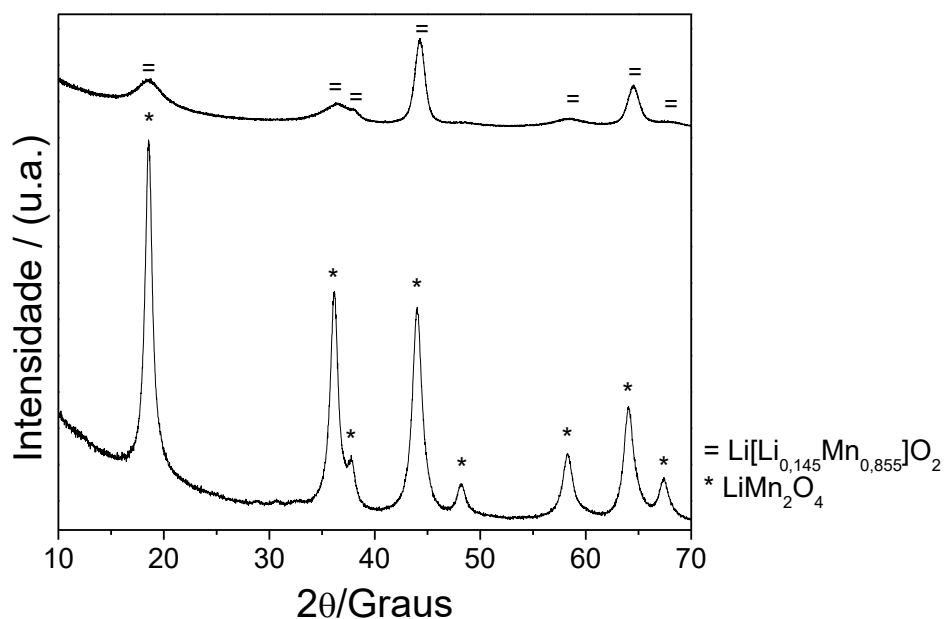


Figura IV.9. Padrões de DRX para os compostos LiMn_2O_4 e $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$.

IV.3.3 Refinamento Rietveld

A Figura IV.10 apresenta o ajuste alcançado por meio do refinamento Rietveld dos DRX das estruturas para os quatro principais óxidos de manganês lítio obtidos. Em (a) o LiMn_2O_4 , em (b) o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_2$, em (c) o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e em (d) o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. Já na Tabela IV.2 encontram-se os parâmetros da célula unitária a , b , c , β , V e o tamanho de cristalito obtidos pelo refinamento Rietveld dos DRX desses quatro óxidos de manganês lítio, bem como os dados disponíveis na literatura para o LiMn_2O_4 (ICSD 94339) e também para a fase do tipo espinélio enriquecido com lítio $\text{Li}[\text{Li}_{0,07}\text{Mn}_{0,93}]\text{O}_2$ (ICSD 155637), além do LiNiO_2 (ICSD 78687).

O tamanho médio de cristalito determinado pelo refinamento Rietveld indica a presença de nanopartículas com pequenas dimensões. O LiMn_2O_4 apresentou 7 nm como extensão média de seu cristalito, enquanto que o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_2$ ficou com 9 nm, o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ com 6 nm e o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ com 7 nm.

Essas dimensões são notadamente menores que aquelas comumente encontradas na literatura que usualmente variam de 100 nm a até mesmo 4 μm (100, 111, 135, 136). Conseqüentemente, espera-se que o caminho médio de difusão que os íons lítio têm que percorrer dentro da estrutura da partícula durante a sua inserção/desinserção sejam significativamente menores. Devido a isso, acredita-se que algumas propriedades eletroquímicas, como a capacidade de descarga em elevadas taxas de operação, possam sofrer melhoras significativas.

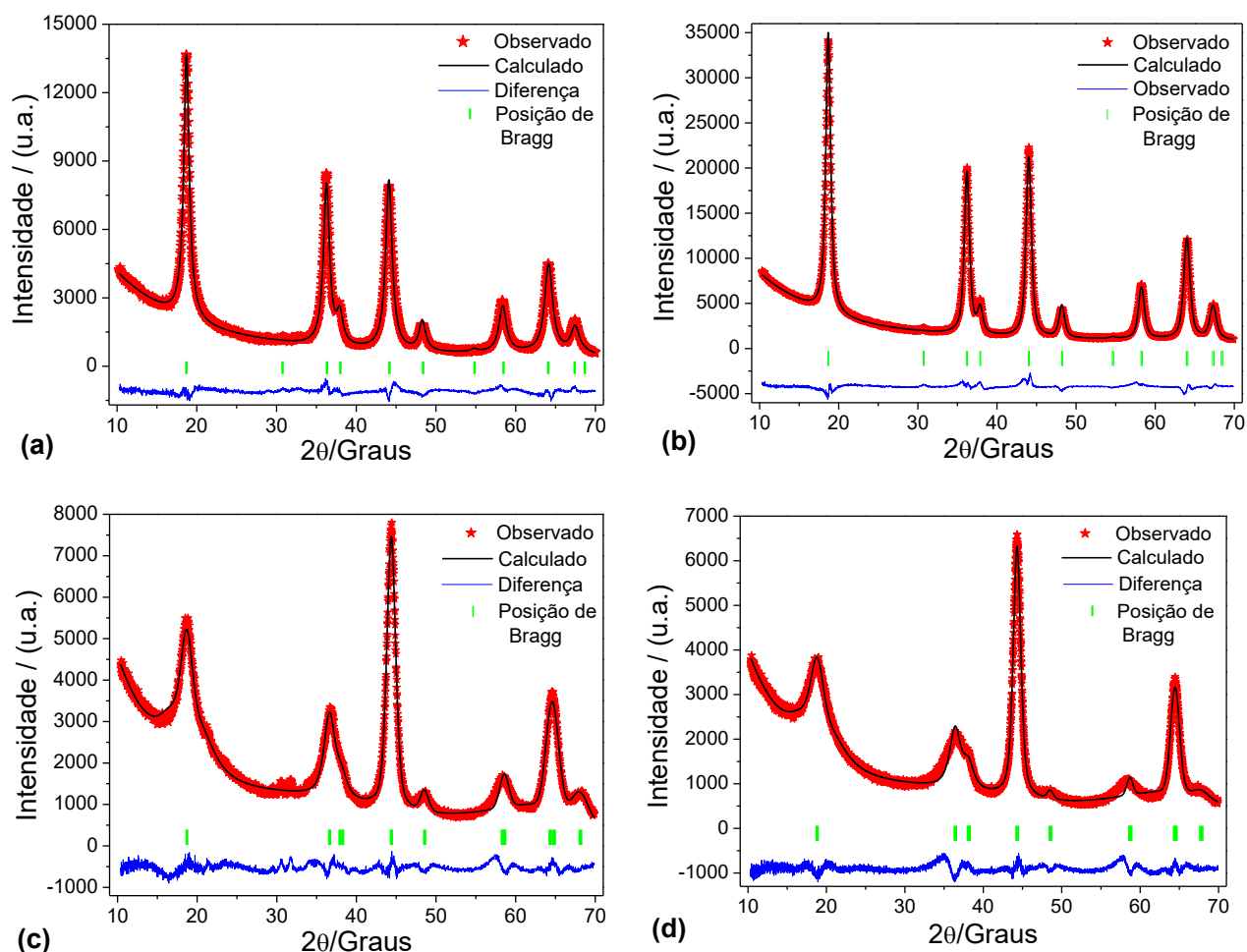


Figura IV.10: Padrões de DRX e do refinamento Rietveld obtido para os óxidos de manganês lítio: LiMn_2O_4 em (a), o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ em (b), o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ em (c) e o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ em (d).

Isso é uma consequência do coeficiente de difusão química (\check{D}_i) dos íons lítio no interior da estrutura do material ser algumas ordens de grandeza inferior a sua capacidade de difusão em solução (137). Esse fator limita o processo de inserção iônica e fornecimento de energia quando o sistema é demandado a operar em densidades de corrente mais elevadas.

Contudo, materiais com tamanho de cristalito maiores tendem a ter maior reversibilidade às custas de desempenho em altas densidades de corrente, pois, com a diminuição de sua área superficial, devido à redução da relação Área:Volume, sua reatividade com o eletrólito será um fator de menor impacto na sua degradação (138).

Os parâmetros de rede do LiMn_2O_4 e do material enriquecido $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ encontram-se muito próximos daqueles observados na literatura para o LiMn_2O_4 (ICSD 94339) e para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,07}\text{Mn}_{0,93}]_2\text{O}_4$ (ICSD 155637). A inexistência na literatura de similares aos lamelares LiMnO_2 faz com que a comparação a ser feita, neste caso, seja com o lamelar de níquel, LiNiO_2 (ICSD 76687), isoestrutural a esses óxidos de manganês lítio. Ambos os materiais $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ possuem parâmetros de rede equivalentes ao do

LiNiO₂. A maior dimensão das arestas (a) e (b) para o Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O₂, em relação ao Li_{0,94}MnO₂, decorre da maior presença dos volumosos íons Li⁺ (0,76 Å) que são maiores que os íons Mn³⁺ (0,65 Å), o Mn⁴⁺ (0,54 Å) e também o Ni³⁺ (0,54 Å).

Os parâmetros decorrentes da qualidade do refinamento R_P, R_{WP} e do resíduo χ^2 indicam o bom ajuste dos modelos teóricos em relação ao obtidos experimentalmente. Em relação aos valores de R_P (13,8%) e R_{WP} (14,4%) alcançados com o refinamento do DRX do Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O₂, eles podem ser justificados pela menor intensidade dos seus picos, por exemplo, em relação ao Li_{0,94}MnO₂, e consequente intensificação de sua linha de base devido à grande desordem catiônica causada pela inclusão de íons lítio em quase 15% dos sítios de cristalização originais do plano do metal de transição. Ainda assim, o parâmetro χ^2 “*Good of Fitness*”, que representa a qualidade do ajuste proposto em relação ao observado, igual a 5,13% não deixa dúvidas sobre a adequada correspondência entre eles (139).

Tabela IV.2: Parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho de cristalito e fatores R_p, R_{wp} e χ^2 extraídos dos refinamentos dos óxidos de manganês lítio.

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	$\tau_{\text{Cristalito}}$ (nm)	R _P (%)	R _{WP} (%)	χ^2 (%)
LiMn ₂ O ₄ (ICSD 94339)	8,22	8,22	8,22	556	-	-	-	-
LiMn ₂ O ₄	8,21	8,21	8,21	554	7	9,36	9,70	5,42
Li[Li _{0,07} Mn _{0,93}] ₂ O ₄ (ICSD 155637)	8,22	8,22	8,22	556	-	-	-	-
Li[Li _{0,06} Mn _{0,94}] ₂ O ₄	8,22	8,22	8,22	557	9	7,58	7,98	8,73
LiNiO ₂ (ICSD 78687)	2,88	2,88	14,19	102	-	-	-	-
Li _{0,94} MnO ₂	2,87	2,87	14,23	102	6	10,6	11,5	5,00
Li[Li _{0,145} Mn _{0,855}]O ₂	2,89	2,89	14,15	102	7	13,8	14,4	5,13

A estrutura do composto Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O₂ foi gerada por meio do refinamento Rietveld do seu DRX e está ilustrada na Figura IV.11. As células unitárias e algumas informações cristalográficas extraídas dos refinamentos desses quatro óxidos de manganês lítio podem ser encontradas no Anexo 4. Adicionalmente, a Figura Anexo 4.2 ilustra o

difratograma de nêutrons e o seu refinamento, que ainda está em andamento, do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. É esperado que com a determinação de sua estrutura magnética, obtida com esse refinamento, seja alcançada também sua estrutura cristalográfica. Esse difratograma de neutrôns foi obtido pelo reator BER II – HZB de Berlin – Alemanha.

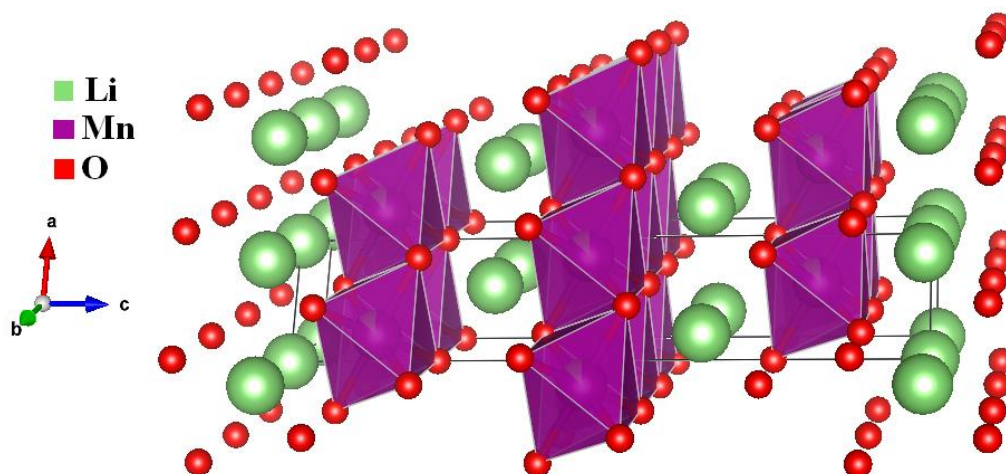


Figura IV.11. Representação da estrutura do composto lamelar $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ obtida por meio do refinamento Rietveld.

IV.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura IV.12 apresenta as imagens representativas de MEV obtidas para o LiMn_2O_4 + Birnessita ($x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$). O material apresenta partículas e nanocristais de formato irregular, mas com facetamento e geometria poliédrica. As dimensões típicas encontram-se entre 20 e 50 nm.

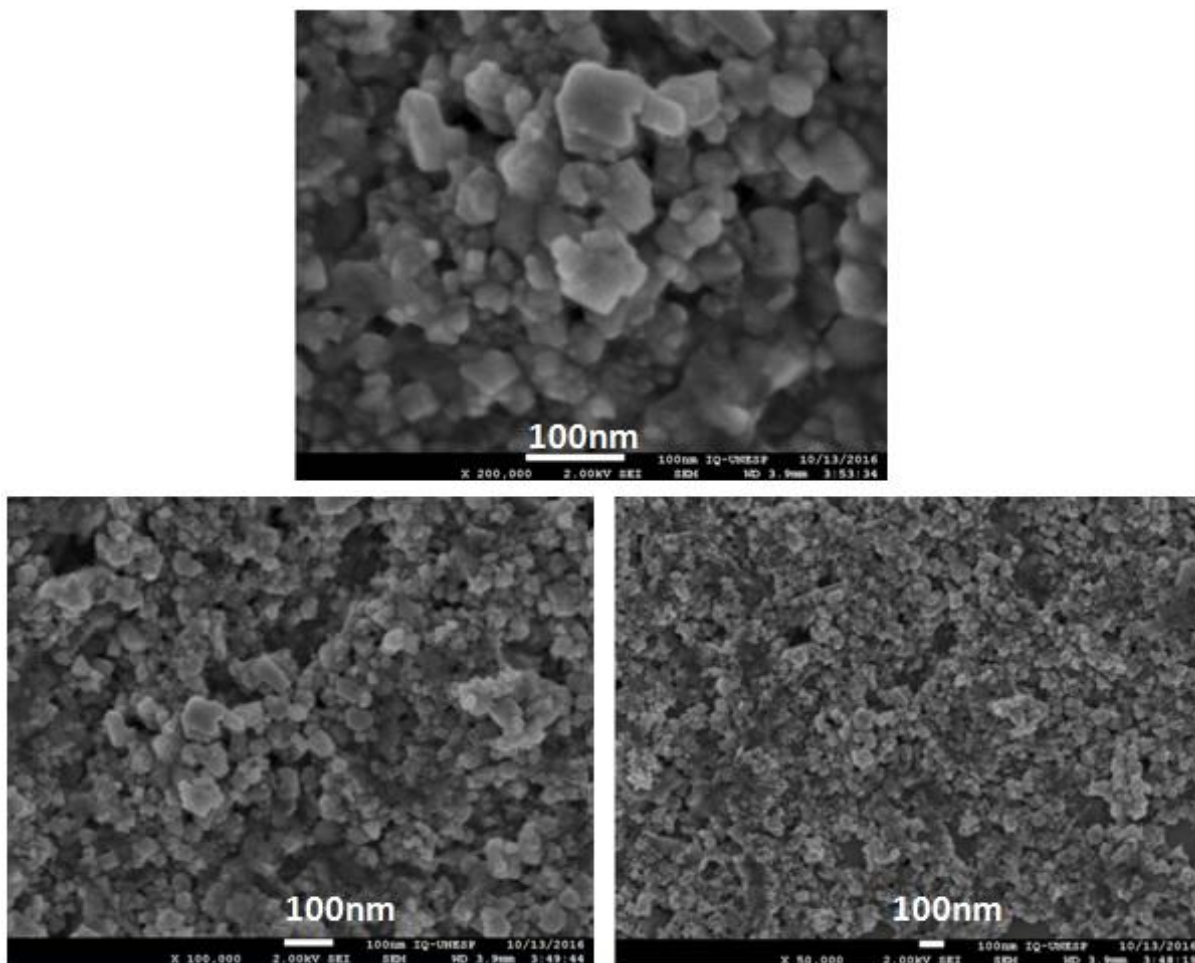


Figura IV.12. Imagens representativas obtidas por MEV do composto LiMn_2O_4 + Birnessita $(x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O})$.

Na Figura IV.13 temos as imagens representativas de MEV para o LiMn_2O_4 . Nota-se claramente a ocorrência de poliedros, característicos do LiMn_2O_4 (136, 140), com facetamento bem determinado e dimensões entre 15 e 45 nm. Uma análise dessas imagens de MEV indica que, de uma forma geral, as nanopartículas desse material encontram-se mais bem definidas e com uma distribuição em formato de poliedros mais homogênea que aquela para o composto LiMn_2O_4 + birnessita de lítio $(x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O})$, discutida anteriormente. Isso é um indício de que realmente se trata de uma fase mais pura.

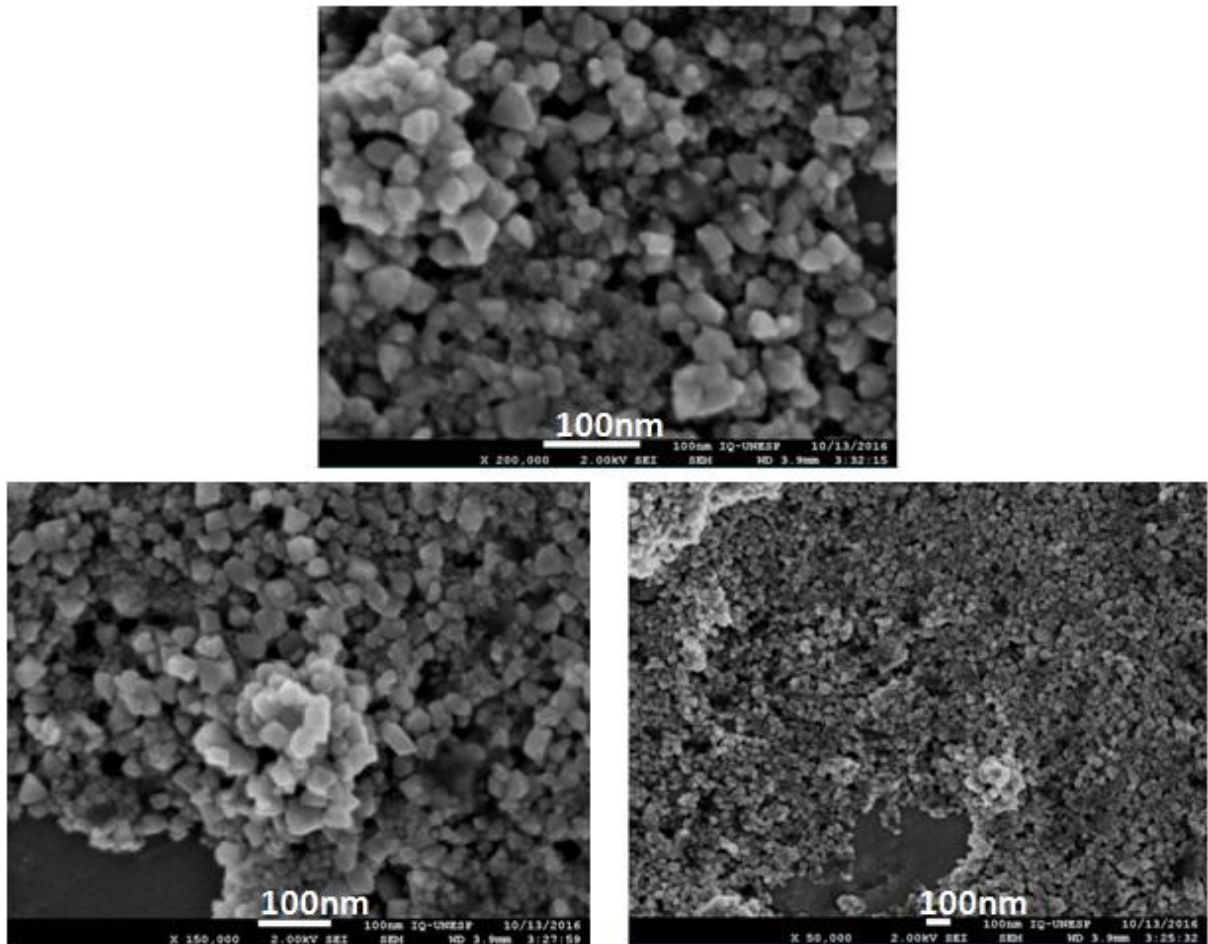


Figura IV.13. Imagens representativas obtidas por MEV do LiMn_2O_4 .

Já o material que contém as fases LiMn_2O_4 e Li_2MnO_3 , o $((1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4.(x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$, apresenta nanopartículas em dois domínios diferentes, Figura IV.14. Um domínio com dimensões de 10 a 20 nm e o outro com nanopartículas de 40 a 90 nm, ambos com cristalitos em formato poliédrico. Esse contraste pode indicar que esse material não se trata de um composto, mas sim de uma mistura de fases formadas de forma isolada.

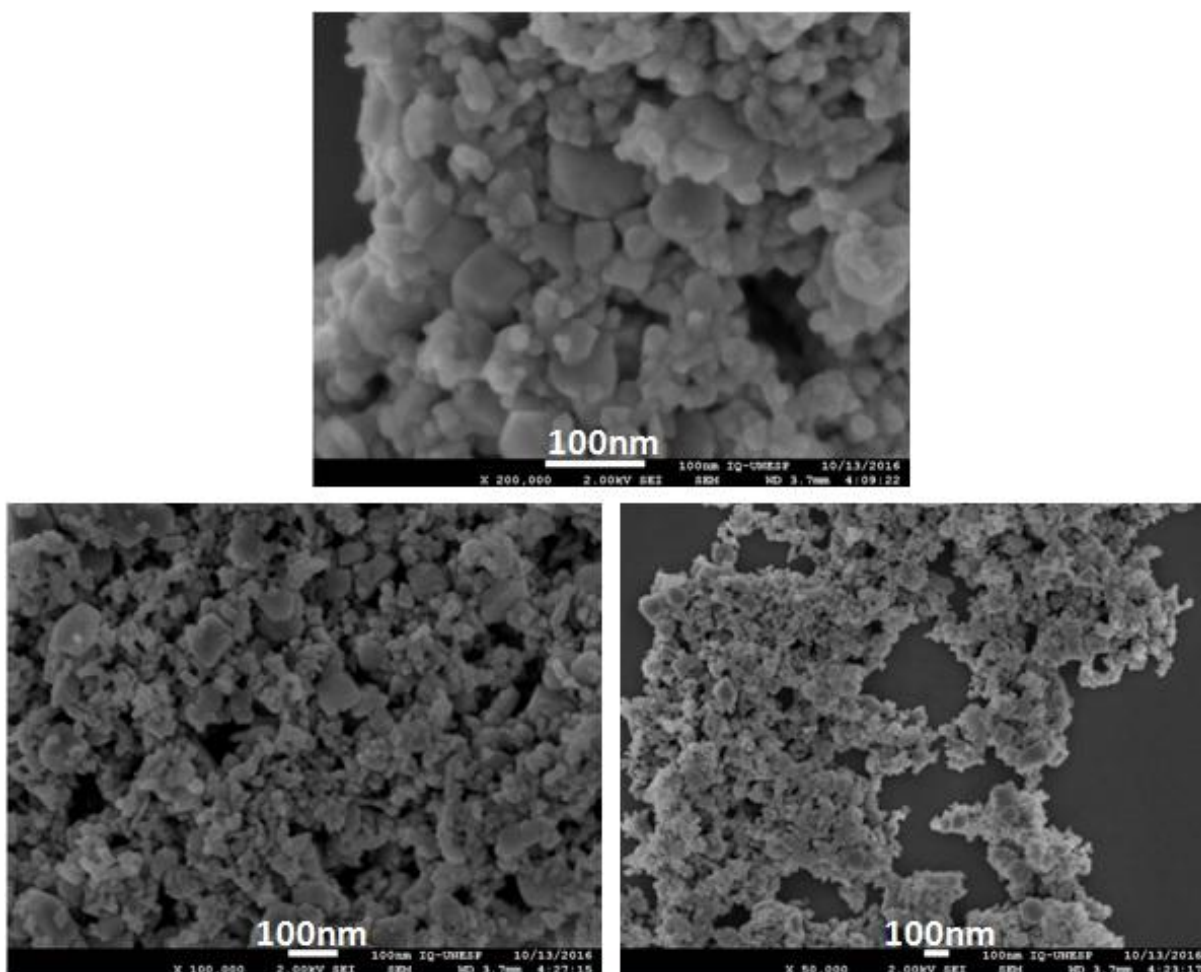


Figura IV.14. Imagens representativas obtidas por MEV da mistura de fases LiMn_2O_4 e Li_2MnO_3 ($(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$).

A análise dessas imagens de MEV indica que esta metodologia é capaz de produzir nanopartículas de dimensões inferiores àquelas obtidas por outros métodos de síntese, como reação em estado sólido (136), com aquecimento por micro-ondas tanto em solução quanto em estado sólido (141), pelo processamento hidrotérmico/solvotérmico tradicional ou por micro-ondas (111) que de forma geral variam de 100 nm a 4,0 μm . Isso pode ser um indício de que apenas a utilização do processamento solvotérmico rápido por micro-ondas, em sinergia com um surfactante, seja capaz de controlar o tamanho de partícula fazendo com que ocorra a redução do seu tamanho médio de grão (127). Para a obtenção desses $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que simultaneamente empregasse o aquecimento micro-ondas em meio reacional solvotérmico na presença de surfactantes.

IV.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens representativas de TEM obtidas para o LiMn_2O_4 + Birnessita ($x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) encontram-se na Figura IV.15. Em (a) observa-se uma

imagem de baixa magnificação onde há uma boa distribuição das nanopartículas do material. Essas imagens obtidas mostram nanopartículas com morfologia poliédrica de dimensões em torno de 20 nm. Em (b), (c) e (d) tem-se imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) de nanopartículas com dimensões de 9 a 22 nm. Sendo que, em (b) e (c) são observados defeitos de maclação “*twin boundary*”. Esses defeitos de interface são gerados durante o crescimento dos nanocristais e indicam que esse material pode realmente ser um compósito formado pelo LiMn_2O_4 e pela birnessita, diferente de outros materiais de fase única onde se observa cristalitos praticamente livres de defeitos.

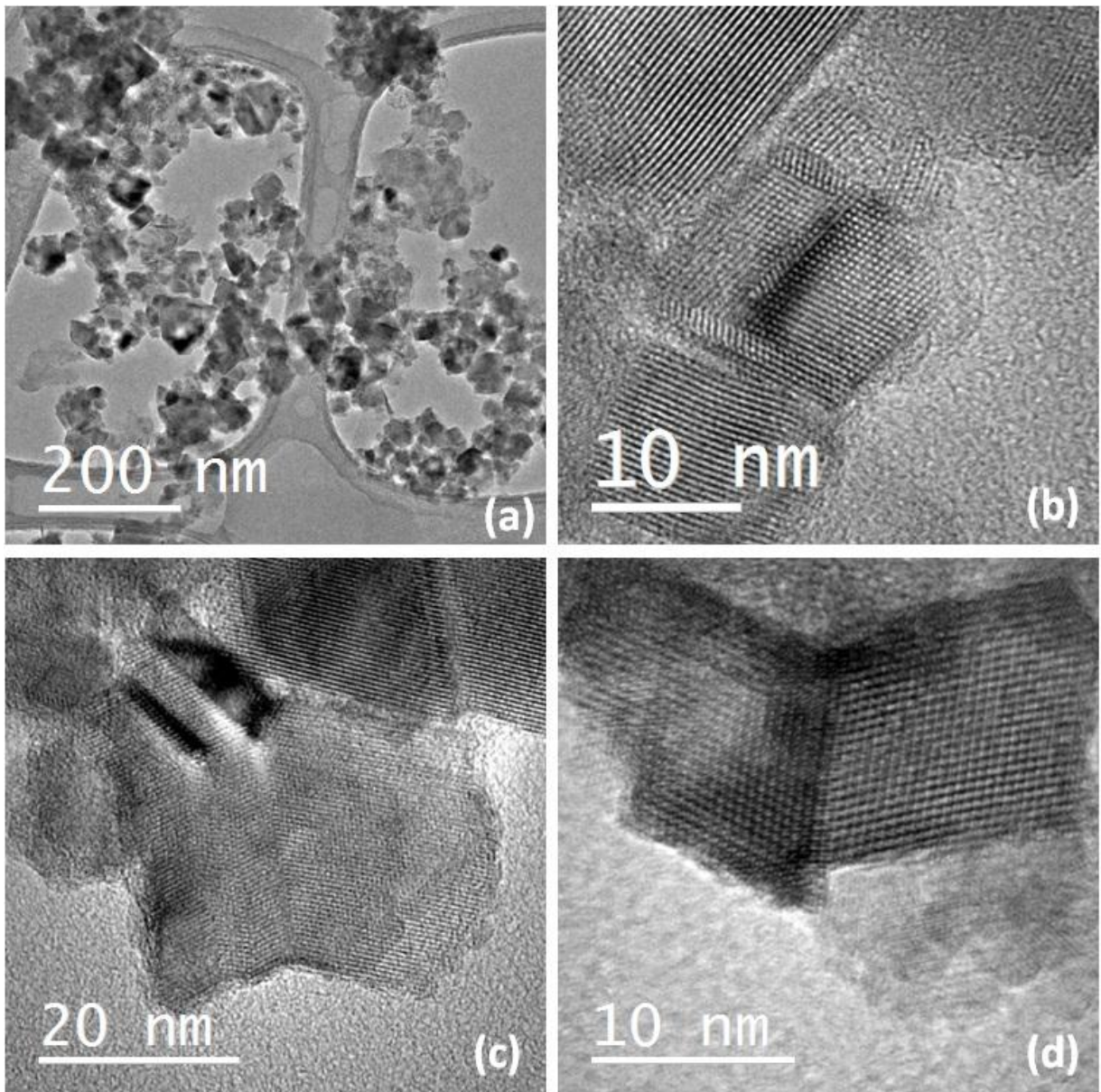


Figura IV.15. Imagens representativas obtidas por HRTEM da mistura compósito $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, na temperatura de 120°C por 30 minutos de processamento.

Os defeitos de maclação também estão presentes nas imagens obtidas em modo STEM-HAADF (“*High Angle Annular Dark Field*” – Campo Escuro Anular de Alto Ângulo), Figura IV.16, para o $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Onde podem ser observadas as franjas de rede de nanocristais poliédricos de 22 x 24 nm, em (a) e um de 52 nm de comprimento com duas faces dispostas em planos de maclação com 12 e 19 nm de largura, em (b). Em detalhe, nas Figuras IV.16 (c) e (d), as franjas de rede e os planos de maclação.

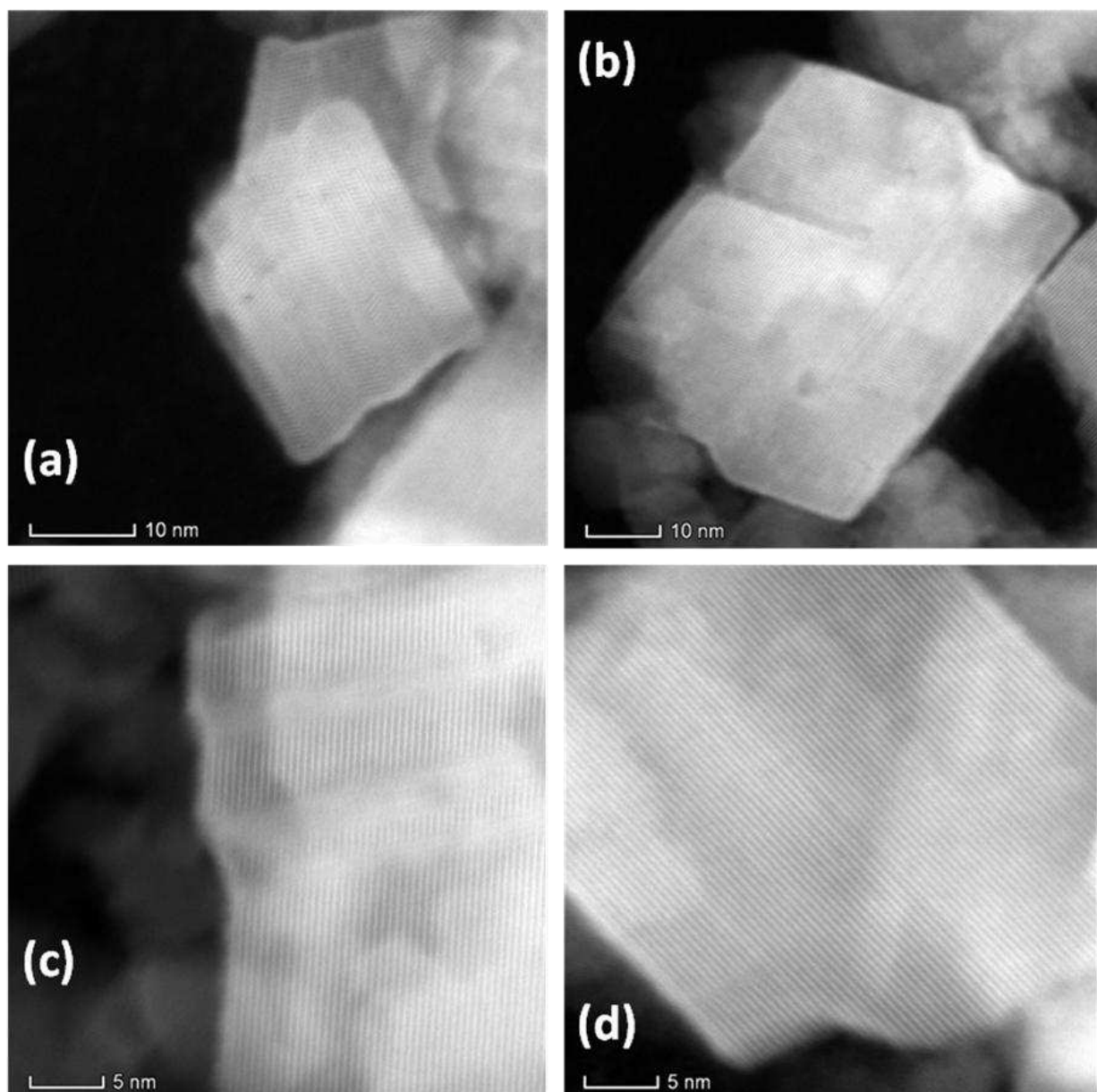


Figura IV.16. Imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em modo varredura com detecção em campo escuro – STEM-HAADF da mistura composto $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

As imagens representativas de TEM obtidas para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ são mostradas na Figura IV.17. Em (a) observa-se nanopartículas de geometria poliédrica com faces bem definidas, enquanto que em (b) nota-se que há predominantemente cristais com faces triangulares, que provavelmente refletem o hábito octaédrico comum em nanocristais de óxidos de manganês lítio, LiMn_2O_4 , do tipo espinélio. Essas formas são observadas em detalhe nas figuras (c) e (d), estando visíveis também as suas franjas de rede. As dimensões típicas para essas partículas variam de 15 a 40 nm. Não foram percebidos defeitos estruturais em extensões perceptivas, como as maclações descritas na análise anterior da amostra $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

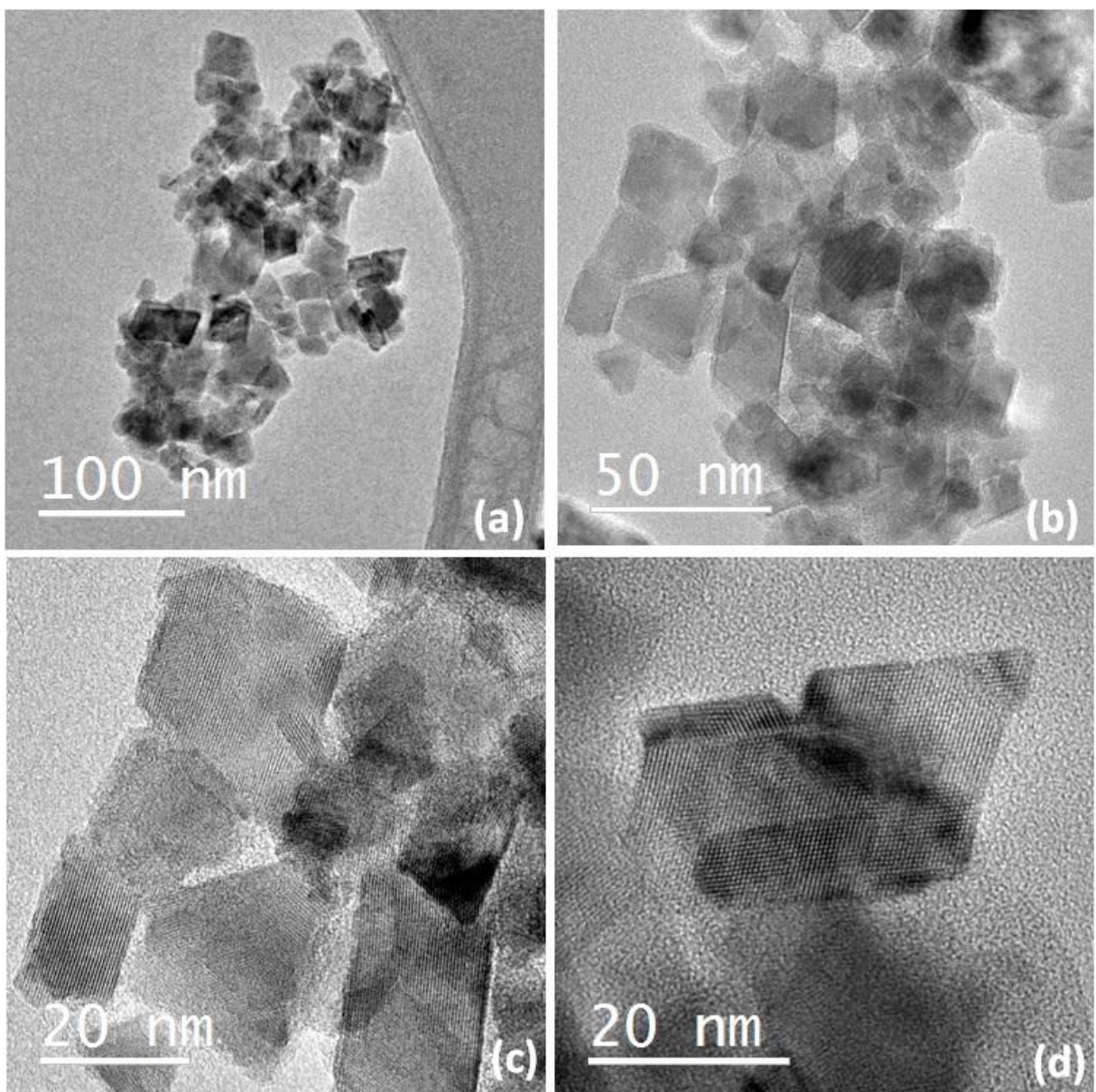


Figura IV.17. Imagens representativas obtidas por HRTEM da fase $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$.

As imagens representativas de TEM para o material sintetizado nessa mesma estequiometria Li:Mn em solução igual a (3:2), mas por apenas 5 minutos de processamento em micro-ondas encontram-se na Figura IV.18. Nela é possível observar a formação de nanopartículas com tamanho muito reduzido, entre 5 e 10 nm, o que dificulta uma análise mais adequada quanto ao hábito e ocorrência de defeitos. No entanto, é possível afirmar que foram obtidas nanopartículas de tamanhos reduzidos com características de um sólido cristalino. Como esperado, um menor tempo de processamento produziu nanopartículas com dimensões inferiores aos estudos anteriores, já que a etapa de crescimento dos nanocristais é limitada justamente pela redução no tempo de reação.

Para aplicações como material catódico de inserção/desinserção de íons lítio, essas nanopartículas de menores dimensões podem apresentar um comportamento interessante, principalmente em taxas de carga/descarga mais elevadas, pois o menor tamanho de partícula propicia um menor caminho de difusão dos íons dentro da estrutura do material. Com isso, a sua inserção/desinserção deverá ser mais rápida. Contudo, nanopartículas dessa faixa de tamanho tendem a ser muito reativas devido a sua elevada razão Área:Volume, podendo vir a se decompor facilmente durante os ciclos de carga/descarga, principalmente em meio aquoso. Dessa forma, neste trabalho optou-se por não estudá-las enquanto material catódico de inserção iônica.

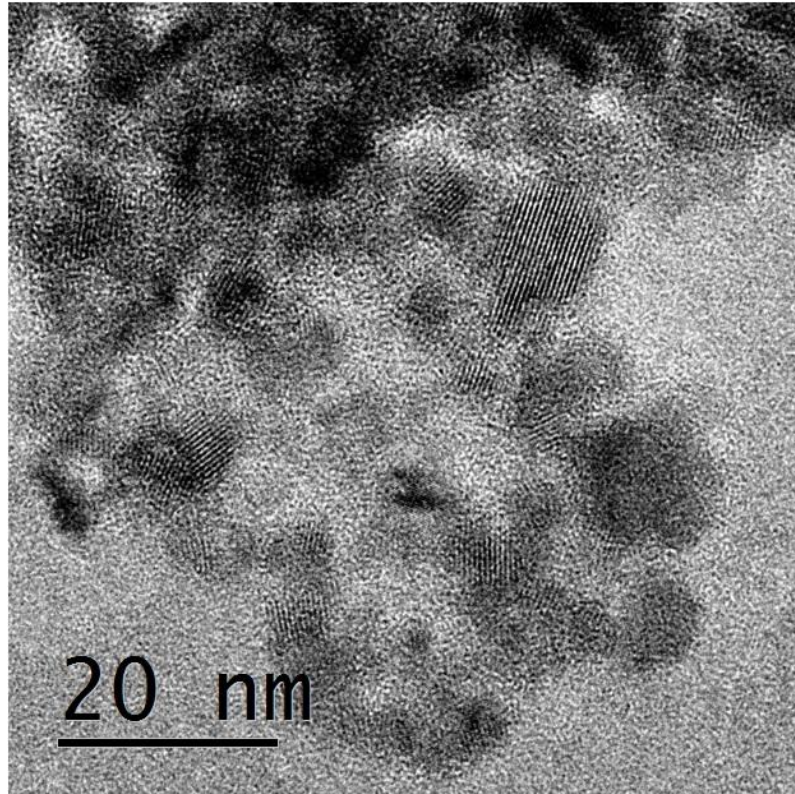


Figura IV.18. Imagens representativas obtidas por HRTEM da fase LiMn₂O₄, de estequiometria em solução Li:Mn igual a (3:2), na temperatura de 120°C por 5 minutos de processamento.

As imagens representativas de TEM do material que contém as fases LiMn₂O₄ e Li₂MnO₃ ((1-x)LiMn₂O₄.(x)Li₂MnO₃) encontram-se na Figura IV.19. Elas confirmam o que já havia sido percebido através das imagens de MEV, em relação a existência de partículas em duas populações com tamanhos distintos. Em (a), tem-se a coexistência de nanopartículas de duas dimensões diferentes. Em (b) há nanopartículas com dimensões que variam de 9 a 15 nm, tamanho característico do LiMn₂O₄ obtidos por meio desse método. Em (c) há uma nanopartícula cuja aresta mede 40 nm. A imagem (d) mostra uma nanopartícula de 9 nm de largura que apresenta defeito de maclação em sua estrutura, que pode ser um indício de geminação da partícula.

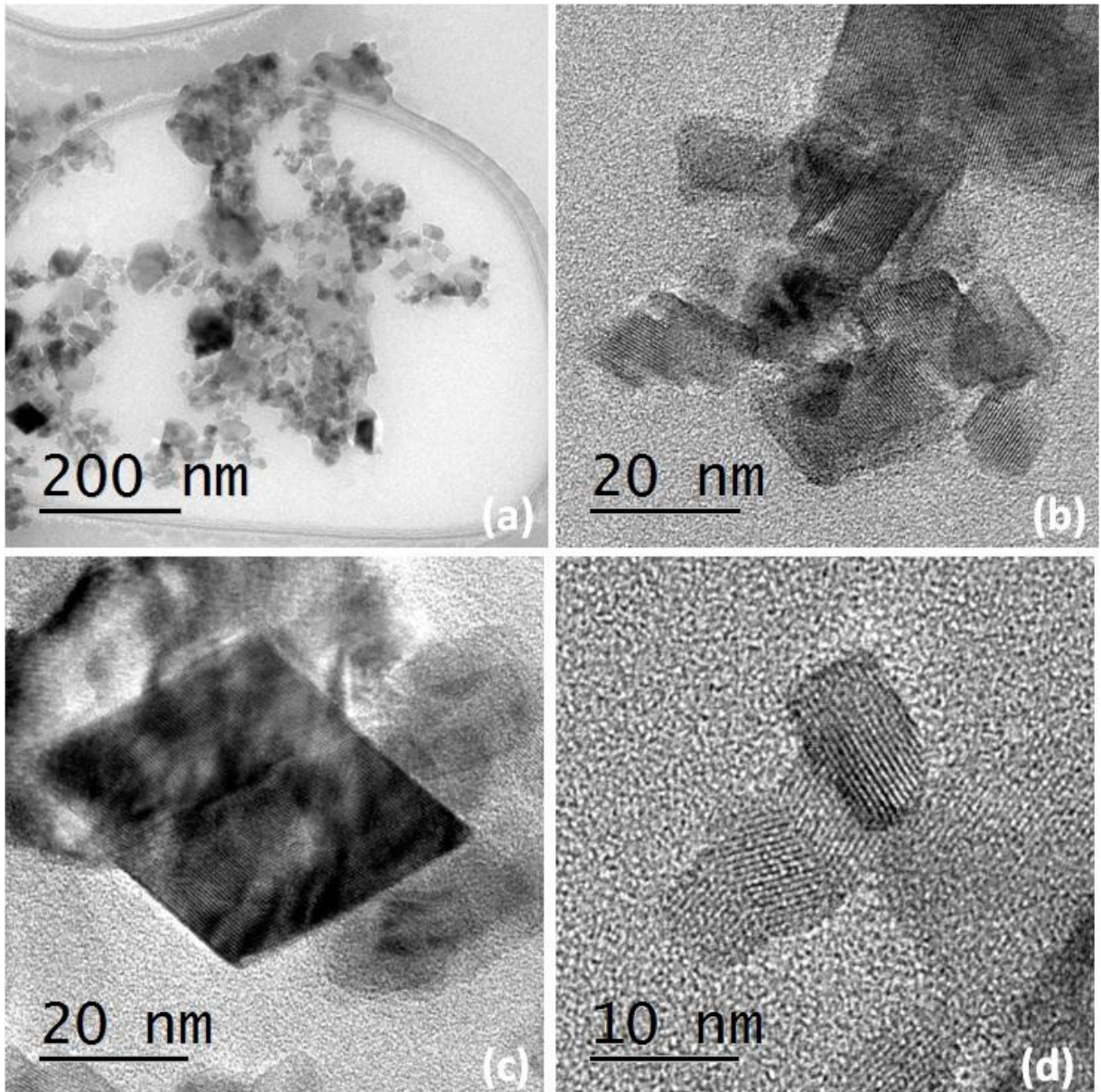


Figura IV.19. Imagens representativas obtidas por HRTEM da mistura de fases LiMn_2O_4 e Li_2MnO_3 .

Na Figura IV.20 encontram-se as imagens representativas de microscopia de transmissão em modo HRTEM (“*High Resolution Transmission Electron Microscopy*” – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução) para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. Observou-se nanopartículas esféricas entre 4 e 11 nm com um diâmetro médio igual a 7 nm, mesma dimensão determinada pelo refinamento Rietveld para o seu tamanho médio de cristalito, Tabela IV.2. Essas nanopartículas encontram-se aglomeradas, Figura IV.20 (a) e (b). A cristalinidade desse material pôde ser confirmada pela presença das franjas de rede com um padrão cristalino de repetição, observadas nas imagens de maior magnificação (c) e (d).

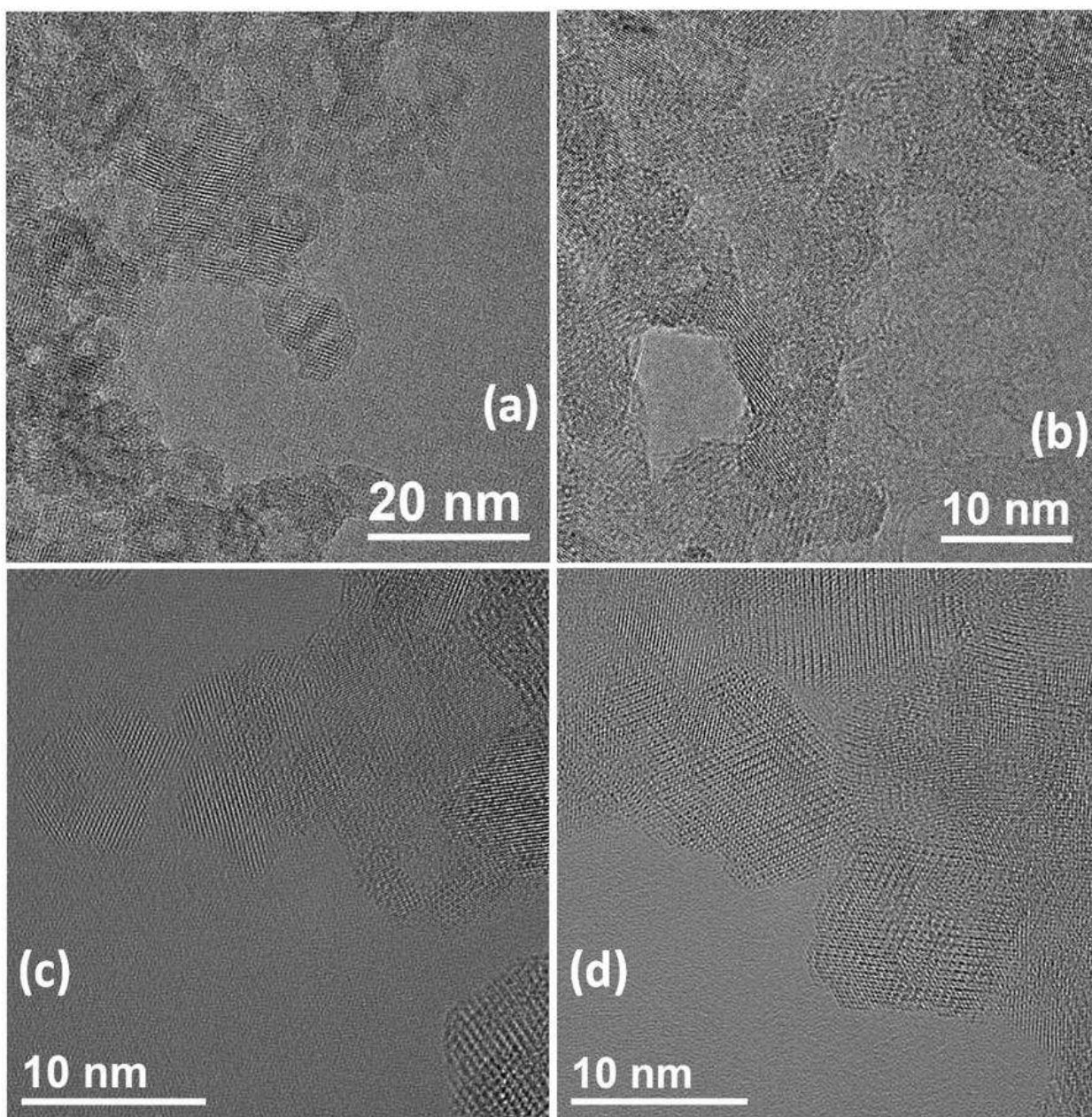


Figura IV.20. Imagens representativas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução – HRTEM do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$.

A utilização do precursor CTAMnO_4 possibilita a obtenção de nanopartículas de óxido de manganês lítio, genericamente indicadas por $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, com dimensões reduzidas e tamanho médio de cristalito frequentemente inferior a 10 nm. Pode-se inferir que o precursor utilizado possibilita um rápido processo de nucleação de um grande número de nanocristais, enquanto o cátion surfactante CTA^+ protege as partículas de efeitos de crescimento por coalescência (“*oriented attachment*”) ou maturação de Ostwald (“*Ostwald Ripening*”) (128).

III. 3.5.1 Espectroscopia de Perda de Energia dos Elétrons (EELS)/TEM

No espectro EELS do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, Figura IV.21, as bordas de absorção L_3 e L_2 do Mn estão localizadas em 642 e 654 eV. A razão entre as intensidades dos dois picos estreitos L_3 e L_2 é muito sensível em relação ao estado de oxidação do Mn. Na técnica EELS, essas bordas finas e bem definidas são características da ionização de metais de transição e metais terras raras, sendo chamadas de linhas brancas – “white line”. Elas são decorrência da transição eletrônica do subnível 2p para um subnível 3d desocupado (142, 143).

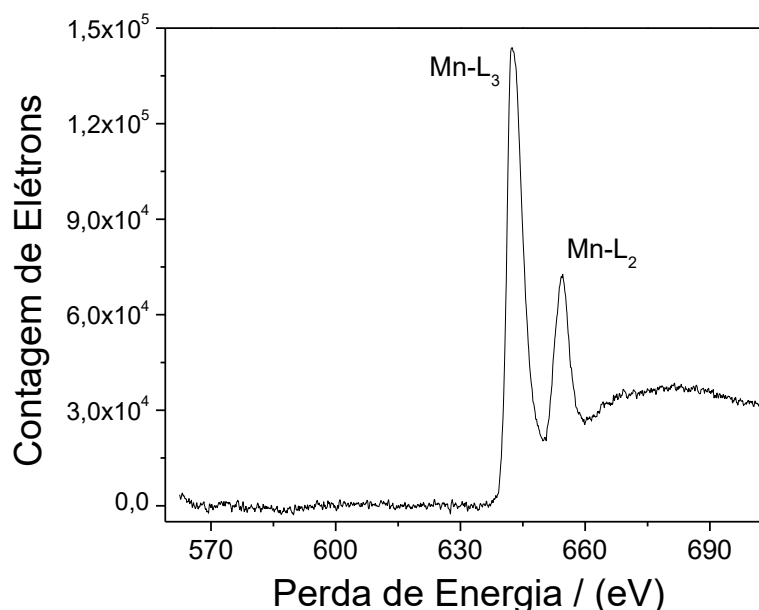


Figura IV.21. Espectro de perda de energia dos elétrons (EELS) nas bordas de absorção L_{23} do Mn, adquirido para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$.

Seguindo a metodologia descrita na literatura por ambos os trabalhos de Wang e Rask (142, 143), a determinação do Nox médio do Mn presente no $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ foi igual a 4, já que a razão $I_{L3}/I_{L2} = 2$ é encontrada para o MnO_2 . Para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ o Nox médio esperado para o Mn seria de 3,34. Essa diferença pode ser explicada pelo caráter semi quantitativo da análise em questão, pois os dados de calibração utilizados nessa determinação foram aqueles descritos na literatura. O mais recomendado para uma análise quantitativa exata seria, por isso, ter os próprios compostos para a calibração do equipamento em que o espectro EELS do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ fora obtido.

Ainda assim, esse é um indicativo de que o Nox médio do Mn encontra-se acima de 3, em uma sinalização de que uma parte dos íons lítio presente em sua estrutura encontra-se realmente nos planos de coordenação do Mn. O espectro EELS obtido neste trabalho teve sua linha de base “background” corrigida utilizando-se uma curva de decaimento exponencial.

IV.3.6 Estudos Eletroquímicos

IV.3.6.1 Voltamogramas Cíclicos

A Figura IV.22 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Dois pares de picos redox característicos da atividade eletroquímica do LiMn_2O_4 encontram-se presentes e descritos por (a,a') e (b,b'). Os picos anódicos (a) e (b) em 0,79 e 0,93V indicam a oxidação do Mn^{3+} a Mn^{4+} . Enquanto que os picos catódicos (a') e (b') em 0,70 e 0,84V são atribuídos à redução do Mn^{4+} a Mn^{3+} (136).

É observado também o par de picos redox (c,c'), em que o evento catódico (c') localizado em -0,29V é atribuído à adição de lítio às vacâncias octaédricas da birnessita que leva à formação do $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ em uma última etapa de redução devido à inserção desses íons lítio em sua estrutura (144). O decréscimo da intensidade de (c') com o passar dos ciclos sugere que a conversão eletroquímica de birnessita para o LiMn_2O_4 apresenta, nestas condições, baixa reversibilidade, o que pode levar a uma pequena redução gradual na capacidade do material.

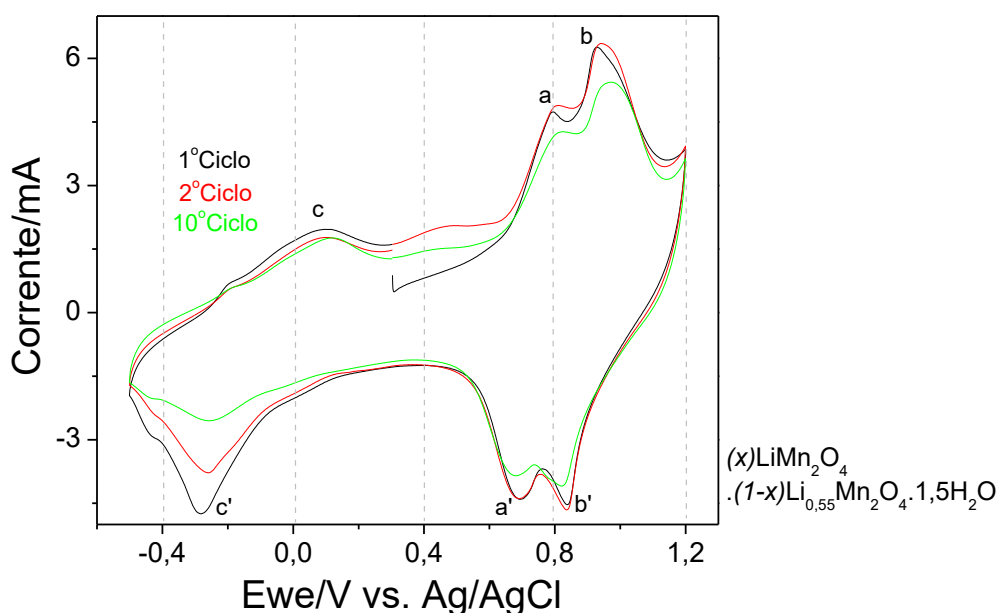


Figura IV.22. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos para a mistura compósito $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Na Figura IV.23 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o material do tipo espinélio LiMn_2O_4 . Os pares de picos (a,a') e (b,b'), são característicos dos eventos redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e encontram-se presentes em 0,84 e 0,70V, no caso de (a,a') e 0,98 e 0,85V para (b,b'). Indicando claramente que a extração/inserção desses íons ocorre em duas etapas (140).

A extração eletroquímica dos íons lítio, representada pelos picos anódicos (a, b), dos sítios tetraédricos do LiMn_2O_4 ocorre mediante a oxidação do manganês Mn^{3+} a Mn^{4+} . Ao par redox (a,a') é atribuído a extração/inserção de Li^+ da metade dos sítios tetraédricos nos quais ocorre interação Li-Li. Enquanto para o par redox (b,b') é atribuído a extração/inserção de íons lítio da outra metade dos sítios tetraédricos onde não há essa interação Li-Li (100).

Segundo a literatura, nesse mecanismo de extração iônica a estrutura cúbica é preservada na medida que a célula unitária se contrai. Como a sua variação de volume é isotrópica, esse processo é não destrutivo. Isso permite que os ciclos eletroquímicos possam ser mais reversíveis, como observado pela pequena perda de intensidade desses pares de picos em seu voltamograma cíclico (55).

A presença dos picos redox de menor expressão (c,c'), respectivamente em 0,1 e -0,3V, e (d,d') em -0,2 e -0,4V, indicam a inserção adicional de íons lítio na estrutura do LiMn_2O_4 devido possivelmente a presença de defeitos estruturais e também à formação da fase reduzida $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (144).

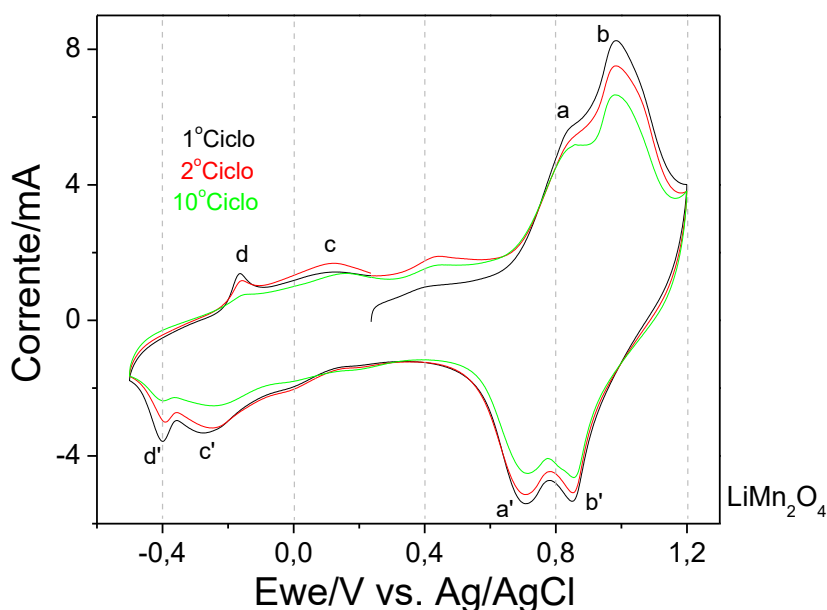


Figura IV.23. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, obtidos para o LiMn_2O_4 .

O voltamograma cíclico do composto $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ é apresentado na Figura IV.24. Os pares redox (a,a'), em 0,78 e 0,70V, e (b,b') em 0,97 e 0,84V, referentes ao par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ encontram-se presentes. Além deles, há também o par redox (c,c') atribuído à inserção de íons lítio na estrutura do material levando à formação de fases do tipo $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$,

rica em lítio. Ocasionalmente, com isso, uma diminuição do nox médio do manganês de 3,5 para valores próximos de 3 (144).

Essa redução favorece a ocorrência de distorções estruturais do tipo Jahn-Teller. Como consequência, tem-se uma perda de capacidade do material devido a transformações irreversíveis de uma célula do sistema cúbico para o sistema tetragonal ao final da etapa de descarga (145). Momento em que o óxido de manganês lítio recebeu todos os íons lítio envolvidos no processo e, concomitantemente, todos os elétrons oriundos do contra eletrodo que promoverão a redução do manganês. Notadamente, o pico (c') perde considerável intensidade durante os ciclos sucessivos de potencial, a ponto de sua ocorrência ser negligenciável após a décima etapa.

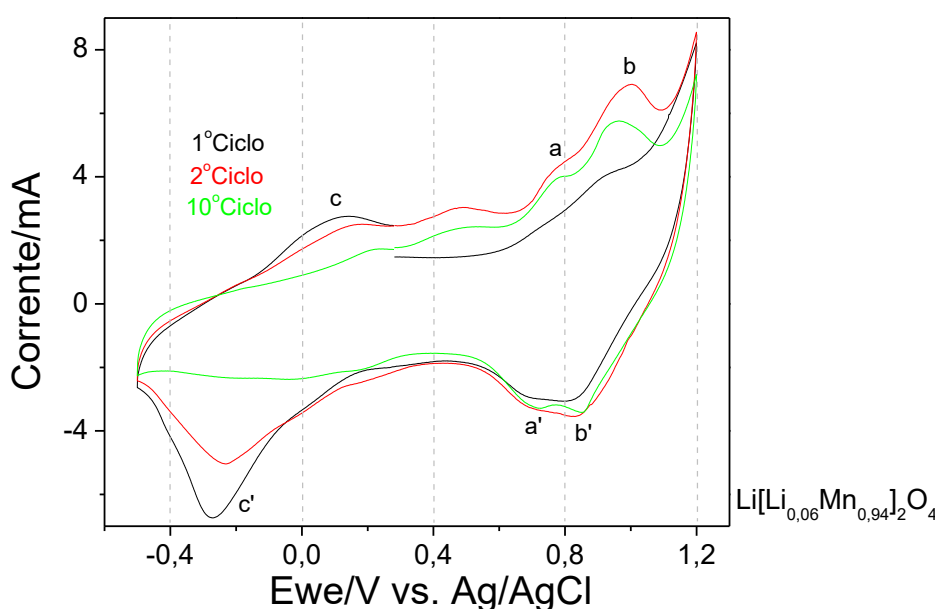


Figura IV.24. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, obtidos para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$.

A Figura IV.25 apresenta os voltamogramas cíclicos da mistura de fases $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$. Nela estão presentes os pares de picos redox (a,a'), em 0,78 e 0,70V, e (b,b'), localizados em 0,92 e 0,82V. Eles indicam a mudança do nox do manganês de Mn^{+3} a Mn^{+4} devido à inserção/desinserção de íons lítio da estrutura do material, no qual o nox médio do manganês, considerando-se o evento redox para o LiMn_2O_4 , passa de 3,5 a 4. O par de picos (c,c'), localizados em 0,1 e -0,3V, indicam a redução do manganês a um nox médio igual 3 devido à inserção de íons lítio durante o processo de descarga, o que já foi observado anteriormente para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, Figura IV.24.

Um fato relevante é a ocorrência do par redox (f,f') em -0,18 e -0,46V, que deve estar relacionado também à redução do manganês a um nox médio igual a três. Segundo trabalhos descritos na literatura, esse evento está associado à presença da fase Li_2MnO_3 e a existência de novos sítios octaédricos no Mn no sistema monoclinico (146).

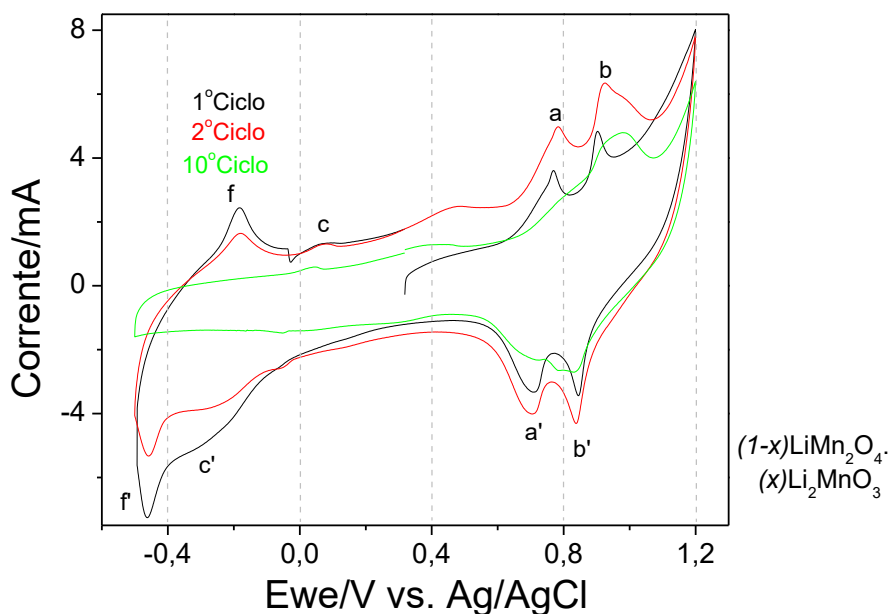


Figura IV.25. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, obtidos para a mistura de fases $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4\cdot(x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$.

As curvas com os voltamogramas cíclicos do composto $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$, cuja fórmula por nox de Mn pode ser representada como $\text{Li}_{0,94}[\text{Mn}^{3+}_{0,94}\text{Mn}^{4+}_{0,06}]\text{O}_2$, são apresentadas na Figura IV.26. Os pares de picos redox (a,a'), respectivamente em 0,77 e 0,71V, e (b,b') em 1,0 e 0,85V indicam a mudança do Mn^{3+} a Mn^{4+} em duas etapas. O evento redox (c,c'), que indica a ocorrência de eventos redox com o manganês em baixos estados de oxidação, localiza-se respectivamente em 0,12 e -0,23V.

A estrutura desse material lamelar é do tipo LiNiO_2 (ICSD 78687) e o nox do manganês é igual a 3, sendo esperado, por isso, distorção do tipo Jahn-Teller significativa em sua rede. O acréscimo de lítio em sua estrutura, indicado por c', é um indicativo da redução completa do Mn^{4+} a Mn^{3+} . Prejudicando a reversibilidade e armazenamento de energia do sistema.

Do primeiro ao décimo ciclo é observada uma mudança de perfil do seu voltamograma, sendo que o par (c,c') perde intensidade de corrente dando lugar ao pares redox (a,a') e (b,b'), relativos à transformação $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ em que o nox médio do manganês nessa estrutura passa de próximo de 3, no $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$, a 3,5 no LiMn_2O_4 formado

eletroquimicamente. Claramente ocorre uma mudança estrutural nesse sistema durante a inserção/desinserção iônica, na qual o composto romboédrico lamelar tende a migrar para a fase cúbica do tipo espinélio.

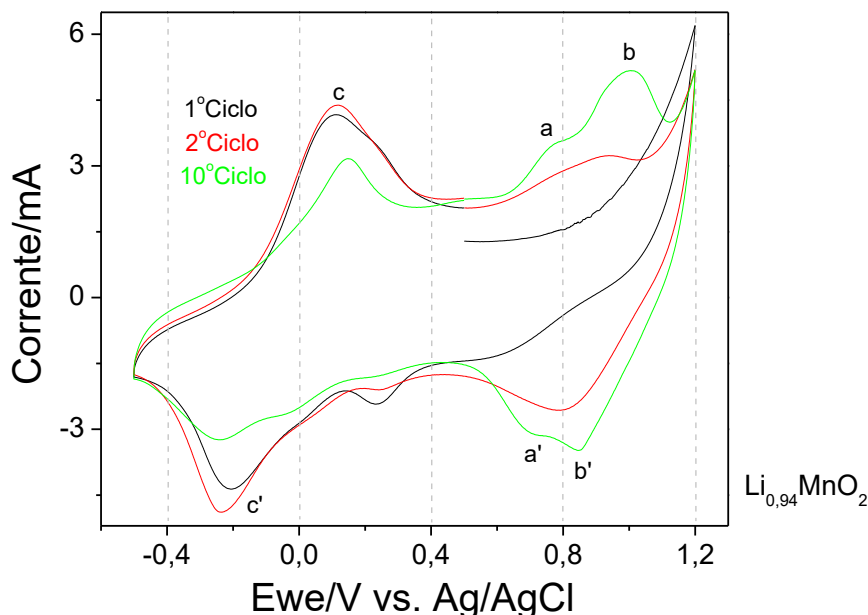


Figura IV.26. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, obtidos para o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$.

O material obtido em um ambiente com saturação de lítio, o composto $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, cuja fórmula por nox de Mn pode ser representada como $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,565}^{3+}\text{Mn}_{0,290}^{4+}]\text{O}_2$, tem seus voltamogramas cíclicos apresentados na Figura IV.27.

Os pares de picos (a,a') são observados, respectivamente, em 0,72 e 0,78V, enquanto que o par redox (b,b') encontra-se em 1,01 e 0,85V. Eles indicam o evento redox envolvendo o par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ em que o nox médio do manganês passa de 3,5 a algo próximo de 4. O par de pico (c,c') que está localizado em 0,1 e -0,3V, relaciona-se à redução do manganês ao nox médio próximo de 3,3. O seu decréscimo no décimo ciclo indica uma mudança estrutural irreversível causada, entre outros fatores, pelo efeito de distorção Jahn-Teller.

Pode ser notado que os pares (a,a') e (b,b') permanecem com as mesmas intensidades, porém com mudanças sutis em seus perfis, como observado no 10º ciclo, sugerindo uma mudança estrutural em extensão muito menor que a ocorrida para o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$, que pelo seu novo formato se assemelha aos picos (a',b') característicos do LiMn_2O_4 , Figura IV.23.

Isso indica que parece ocorrer uma pequena migração, ao longo dos ciclos de inserção/desinserção iônica, da fase lamelar para uma fase do tipo espinélio, mais estável. Porém, muito menor que a observada para o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$, a explicação para isso reside na presença de maior quantidade de íons Mn^{4+} na estrutura do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, que segundo Tarascon e colaboradores é a espécie de Mn necessária para a estabilização dessa estrutura lamelar durante os ciclos de inserção/desinserção iônica de lítio (34).

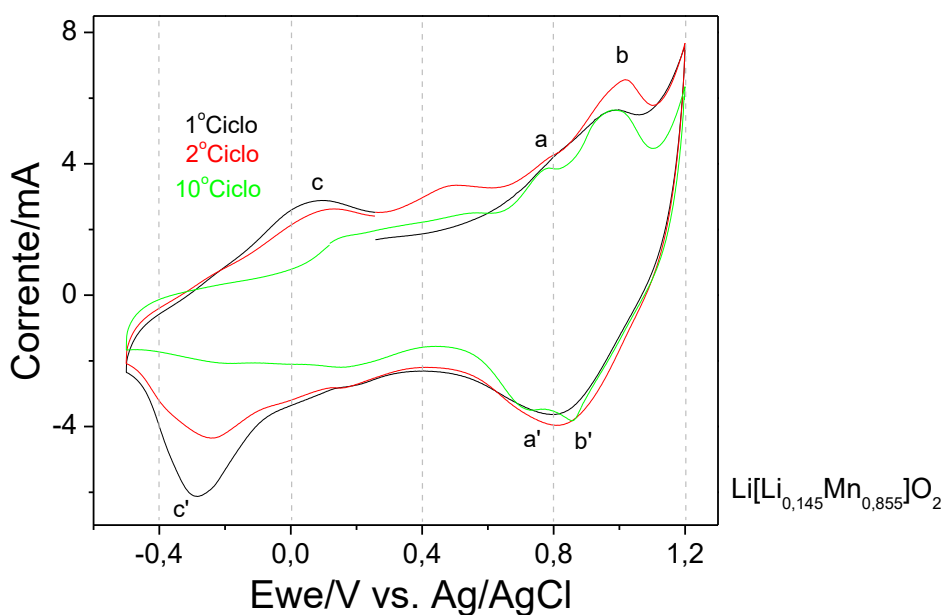


Figura IV.27. Voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de -0,5 a 1,2V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, obtidos para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$.

Os picos principais (a,a'), (b,b') e (c,c') estão presentes em todos os materiais. Nota-se uma semelhança entre os voltamogramas cíclicos dos seguintes pares de materiais $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4\cdot(1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_2$, Figuras IV.22 e 24; $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, Figuras IV.26 e 27. A semelhança entre os perfis das curvas de CV do primeiro par, $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4\cdot(1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_2$, pode ser creditada às alterações estruturais que os diferenciam do LiMn_2O_4 estequiométrico, Figura IV.23. Enquanto que, para o segundo par, $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, as semelhanças estão associadas às suas características isoestruturais e composicionais como o maior teor de lítio.

IV.3.6.2 Capacidades de Carga e Descarga

Os valores da capacidade de carga e descarga do composto $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4\cdot(1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, são apresentados na Figura IV.28. Em seu primeiro ciclo sob a taxa de C/2 sua capacidade de descarga foi igual a 86 mA.h/g. Nos ciclos seguintes, observa-se uma

rápida perda de capacidade, tal que, em seu quinto ciclo sua capacidade de descarga cai a 70,5 mA.h/g.

Essa perda de capacidade indica a ocorrência de mudanças químicas ou estruturais irreversíveis no material associadas à presença da fase birnessita de lítio. Contudo, essa perda de capacidade diminui com o decorrer dos ciclos. A partir do sexto ciclo, onde o sistema passa a operar em taxa C, tem-se uma capacidade na descarga igual a 63 mA.h/g indo a 61 mA.h/g no décimo ciclo de carga/descarga.

Ao operar em taxas mais elevadas, como 5C e 10C, verifica-se uma perda de capacidade devido à queda ôhmica do conjunto eletroquímico. Ao passo que, no décimo primeiro ciclo, que é o primeiro a operar em taxa 5C, a capacidade de descarga foi equivalente a 42 mA.h/g. Enquanto o décimo sexto ciclo apresentou a capacidade de descarga de 30 mA.h/g. Ressalta-se que, não ocorreu diminuição da capacidade durante os cinco ciclos de carga e descarga em nenhuma dessas duas taxas. Ao retornar a operar em taxa C, no vigésimo primeiro ciclo, a capacidade de descarga retida por esse compósito foi igual a 62 mA.h/g, encerrando em 55 mA.h/g após trinta ciclos de carga/descarga.

Como descrito na Figura IV.22, percebeu-se a ocorrência de eventos redox irreversíveis e também na Figura IV.28, em que ficou claro que a maior perda de capacidade desse compósito se encontra nos primeiros ciclos, é possível afirmar que isso ocorre devido à presença da birnessita de lítio. Tendo-se em vista que ela é uma fase pobre em lítio que não se mostrou eletroquimicamente estável perante as etapas de inserção/desinserção de íons lítio. Coerentemente, essa irreversibilidade inicial acentuada não é observada para sistemas contendo apenas o LiMn_2O_4 (136).

A melhora na reversibilidade da inserção/desinserção iônica observada pode ser consequência tanto da manutenção dos sítios eletroquímicos estruturalmente mais resistentes a esse fenômeno e que, por isso, acabam por permanecer ativos ao longo dos ciclos, bem como pela possibilidade da reversibilidade ser favorecida com a saturação dos sítios de lítio durante o processo de inserção iônica.

Os valores das capacidades de carga/descarga para o LiMn_2O_4 estão alocados na Figura IV.29. Em seu primeiro ciclo sob a taxa C/2 sua capacidade de descarga foi igual a 82 mA.h/g. Esse valor corresponde a 55% de sua capacidade teórica de 148 mA.h/g. Já em relação aos resultados descritos na literatura para o LiMn_2O_4 testado em meio aquoso (136), a capacidade aqui obtida ficou um pouco abaixo daquela fornecida em seu primeiro ciclo, que foi equivalente a 110 mA.h/g. Atribui-se essa menor capacidade à existência de impurezas como resíduos carbonáceos provenientes da cadeia carbônica do surfactante CTA^+ , e até

mesmo de água de hidratação, uma vez que esses materiais não foram submetidos a tratamentos térmicos posteriores as suas sínteses.

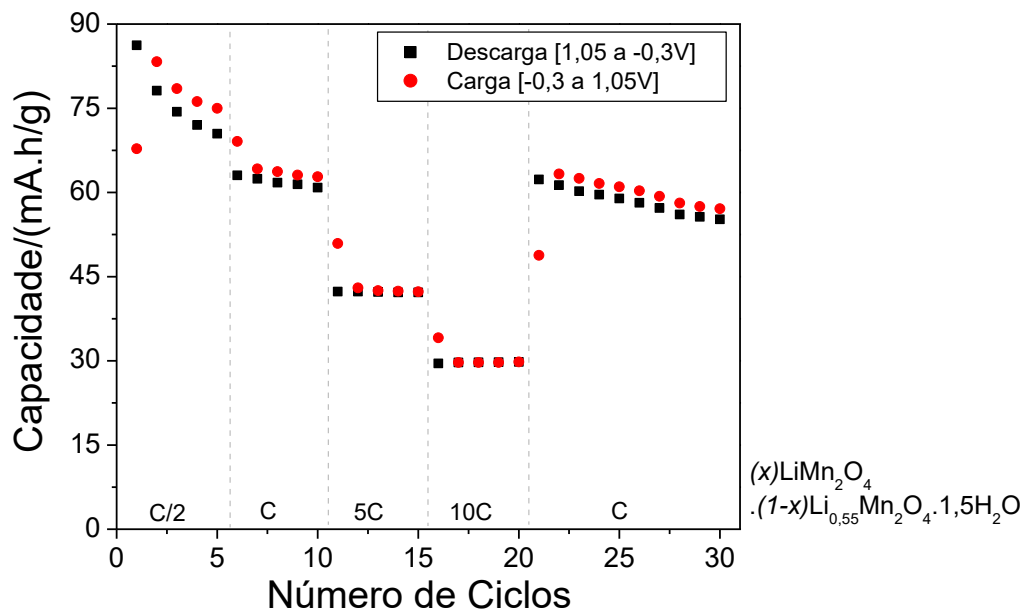


Figura IV.28. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V a mistura compósito $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Em seu quinto ciclo de descarga a capacidade obtida foi de 78 mA.h/g, demonstrando uma melhor reversibilidade e menor perda que o composto $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, descrito anteriormente pela Figura IV.28. Nesse sentido, percebe-se uma pequena e constante perda de capacidade com o passar dos ciclos devido, provavelmente, à distorção estrutural causada pelo efeito Jahn-Teller em sua superfície, oriunda da presença de heterogeneidades químicas durante a descarga (147). Outros fatores, como processos de dissolução do manganês (148, 149), formação de defeitos por oxigênio (149), formação de novas fases durante a operação (150) e instabilidade causada pela coexistência de duas fases durante o processo de carga/descarga (151) também contribuem para a irreversibilidade desse sistema.

Ao operar em taxa C, a capacidade de descarga no sexto ciclo foi de 70 mA.h/g. Enquanto que, em seu primeiro ciclo em taxa equivalente a 5C, ciclo de número onze, observou-se uma capacidade de descarga igual a 47 mA.h/g. Ao operar no primeiro ciclo em taxa 10C, naquilo que seria o seu 16º ciclo de carga/descarga, a capacidade de descarga apresentada foi de 27 mA.h/g. Retornando à taxa C, no vigésimo primeiro ciclo, esse sistema reteve 71 mA.h/g de capacidade em sua descarga e 68 mA.h/g no trigésimo e último ciclo do

experimento. Percebe-se que essas capacidades são equivalentes àquelas obtidas para a primeira etapa de operação em taxa C, entre o sexto e o décimo ciclos. Dessa forma, esse sistema, o LiMn_2O_4 , apresentou-se mais reversível que o $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

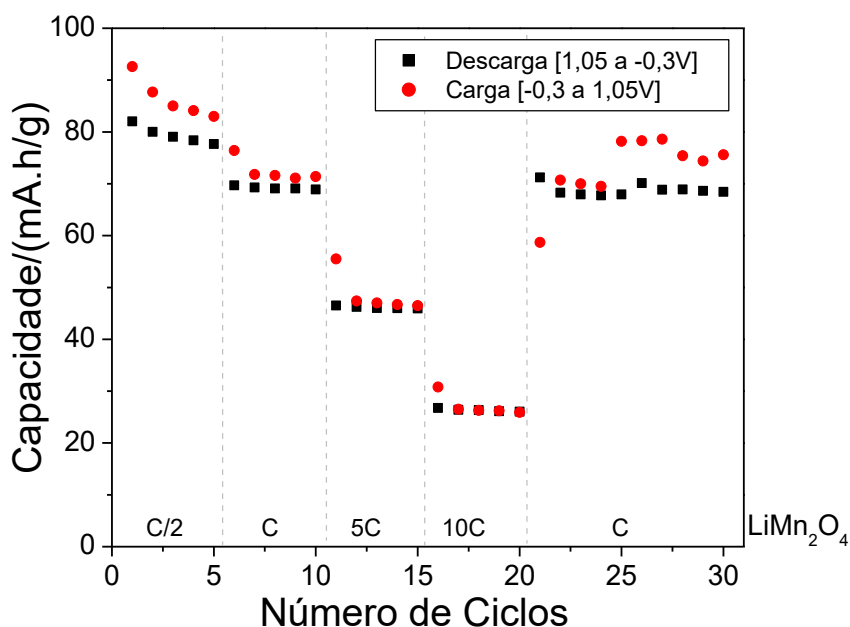


Figura IV.29. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para o LiMn_2O_4 .

As capacidades de carga/descarga do $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ estão ilustradas na Figura IV.30. Em seu primeiro ciclo, no qual ele opera em taxa equivalente C/2, sua capacidade de descarga foi de 88 mA.h/g. Todavia, esse não foi o seu valor máximo, pois sua capacidade aumenta nos primeiros ciclos até alcançar 97 mA.h/g no quarto ciclo. Em relação à literatura, a capacidade desse material encontra-se em um patamar mediano (135, 141), cerca de 80 mA.h/g, em que há trabalhos que indicam tanto capacidades superiores (152), até 110 mA.h/g, quanto inferiores, cerca de 60 mA.h/g (111).

Sua limitação inicial tem como causa justamente a presença dos íons lítios nos sítios de coordenação do Mn e o aumento da presença de Mn^{4+} em sua estrutura, que é descrita por nox como: $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}^{3+}_{0,32}\text{Mn}^{4+}_{0,62}]_2\text{O}_4$. Assim, o fator limitante da primeira descarga é a impossibilidade de desinserção iônica na primeira etapa de carga devido à menor extensão dos íons Mn^{3+} , que são os íons passíveis de serem oxidados.

A utilização desses íons lítio adicionais durante a desinserção iônica parece levar a uma reversibilidade de inserção inferior àquela observada para o LiMn_2O_4 , tendo-se como referência as capacidades aferidas nas Figuras IV. 29 e 30. Nesse ponto, parece que a

remoção de íons lítio ocupantes dos sítios de coordenação característicos do Mn deve levar à formação de defeitos estruturais e, com isso, a inativação de parte desse material.

Em seu sexto ciclo de carga/descarga, onde o sistema passa a operar em taxa C, a capacidade específica de descarga do material foi igual a 85 mA.h/g. Ao operar em taxas superiores, 5 e 10C, as capacidades de descarga do material rico em lítio $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ foram respectivamente de 55 e 35 mA.h/g no décimo primeiro e no décimo sexto ciclo. Ao retornar a taxa C, a partir do vigésimo primeiro até o trigésimo ciclo, sua capacidade de descarga reduziu-se de 85 a 72 mA.h/g.

Esse material apresenta um potencial de armazenamento de energia superior ao observado para o LiMn_2O_4 , mesmo com uma reversibilidade inferior a dele, e também para o material compósito $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4.(1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4.1,5\text{H}_2\text{O}$. Isso pode ser explicado através do mecanismo de funcionamento de uma bateria de inserção/desinserção iônica. Haja visto que, esse maior percentual de lítio em sua estrutura possibilita a ele receber um maior fluxo de elétrons proveniente do ânodo, no caso de uma bateria, e com isso obter um ganho no armazenamento de energia.

Esse fato está relacionado com as condições de síntese, na qual ocorreu um gradual aumento do lítio disponível em solução, indo de Li:Mn (1:2), para o compósito $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4.(1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4.1,5\text{H}_2\text{O}$, a Li:Mn (2:2) no LiMn_2O_4 até Li:Mn (3:2) no composto do tipo espinélio rico, $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, possibilitando o seu enriquecimento. No caso, a literatura indica que o lítio excedente aos sítios tetraédricos, característicos da estrutura tipo espinélio, passam a ocupar também os sítios octaédricos tradicionais dos íons manganês (131). Essa observação é coerente com o resultado do refinamento Rietveld do DRX desse material, Figura IV.10 e Tabela IV.2.

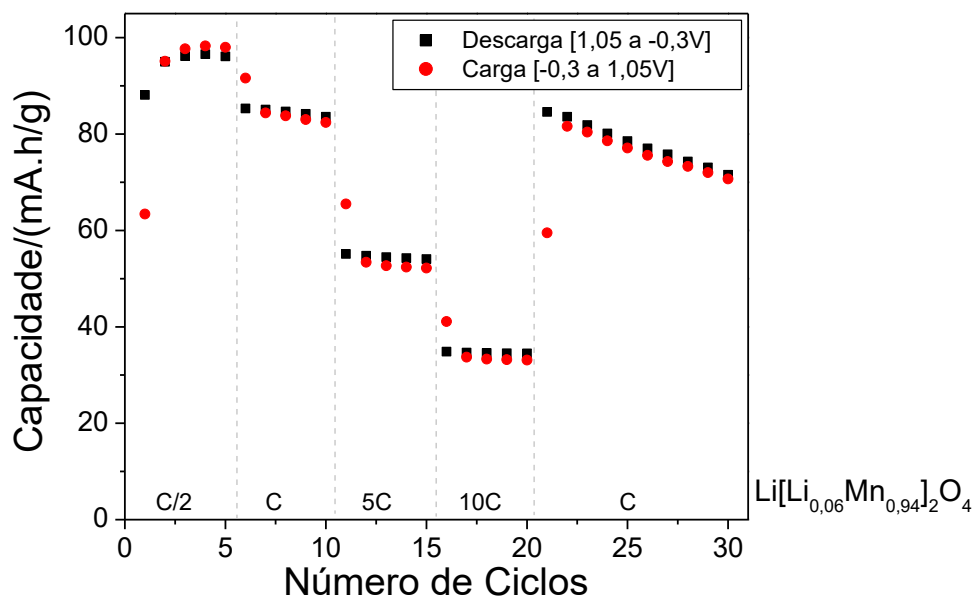


Figura IV.30. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$.

A Figura IV.31 apresenta as capacidades obtidas para os ciclos de carga/descarga da mistura de fases $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$. A capacidade de descarga do primeiro ciclo, sob a taxa C/2, foi equivalente a 48 mA.h/g. Nos próximos ciclos é evidenciado um aumento de sua capacidade até alcançar 72 mA.h/g. Fica evidente aqui a ocorrência de uma etapa de ativação, onde a estrutura lamelar do Li_2MnO_3 conhecida por ser inativa sofre modificações estruturais para uma fase ativa (145, 146, 153).

No sexto ciclo, o sistema passa a operar em taxa C e a capacidade de descarga apresentada foi igual a 66 mA.h/g. Ao operar em taxas superiores, em 5C no décimo primeiro ciclo e a 10C no décimo sexto ciclo, o sistema foi capaz de armazenar, respectivamente, 50 e 37 mA.h/g. Ao voltar a operar em taxa C, vigésimo primeiro ciclo, essa mistura de fases foi capaz de reter 71 mA.h/g, finalizando em 64 mA.h/g no trigésimo e último ciclo.

Apesar de possuir a mesma proporção de lítio em solução, Li:Mn igual a (3:2), que o material $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, sua capacidade de armazenamento de energia enquanto material catódico foi bem inferior a desse material. Isso pode ser explicado pela presença da fase monoclinica Li_2MnO_3 que também é considerada eletroquimicamente inativa, sendo ativada apenas quando presente em sistemas compostos ou em condições apropriadas de temperatura e pré-tratamentos ácidos (146, 154, 155). No entanto, nas condições testadas, os resultados de MEV e TEM parecem indicar um produto constituído por uma mistura de fases que não compartilham interfaces sendo, por isso, uma mistura heterogênea e não um óxido composto.

Os valores das capacidades de carga e descarga para o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ encontram-se na Figura IV.32. A capacidade de descarga para o primeiro ciclo, que opera em taxa C/2, foi de 80 mA.h/g. Semelhante ao que ocorreu com o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, analisado anteriormente, sua capacidade de armazenamento de energia aumenta nos primeiros ciclos, alcançando 111 mA.h/g em seu quinto ciclo de operação. A explicação para isso é a mesma observada para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$.

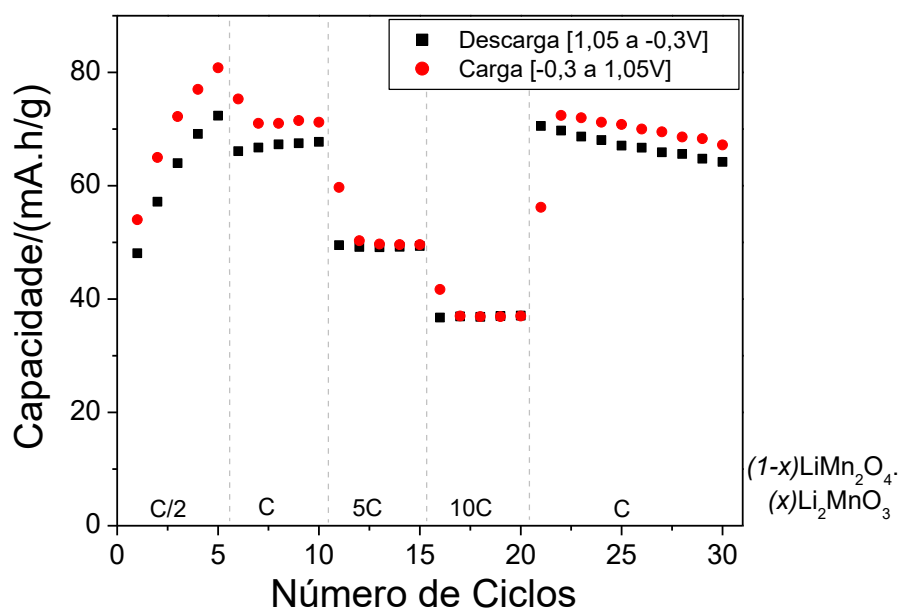


Figura IV.31. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para a mistura de fases $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4.(x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$.

A deficiência em lítio no $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ faz com que sua fórmula estrutural por nox, $\text{Li}_{0,94}[\text{Mn}^{3+}_{0,94}\text{Mn}^{4+}_{0,06}]\text{O}_2$, inclua também a presença de Mn^{4+} e não apenas Mn^{3+} como no LiMnO_2 estequiométrico, que teria a seguinte fórmula por nox: $\text{Li}_{1,00}\text{Mn}^{3+}_{1,00}\text{O}_2$. A existência desses íons Mn^{4+} limita a capacidade de carga inicial por restringirem a desinserção iônica mediante a oxidação do metal de transição. Conseqüentemente, limitam a capacidade das primeiras descargas.

Ao operar em taxa C, entre o sexto e o décimo ciclo, a capacidade de descarga oscilou entre 99 e 100 mA.h/g. Enquanto que em taxa 5C, décimo primeiro ciclo, o sistema apresentou 63 mA.h/g em sua descarga e em taxa 10C, décimo sexto ciclo, esse material foi capaz de reter 40 mA.h/g em sua descarga. No vigésimo primeiro ciclo, em que a taxa de operação volta a ser C, a capacidade de descarga foi de 100 mA.h/g, encerrando em 87 mA.h/g no trigésimo e último ciclo de operação. Novamente, percebe-se o aumento de

capacidade de armazenamento de energia com o enriquecimento em lítio nas condições de síntese.

Por ter sido sintetizado em um ambiente extremamente rico em lítio, o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ apresenta o melhor desempenho eletroquímico dentre os materiais catódicos aqui testados. Ele possui os maiores valores de capacidades de armazenamento de carga, como pode ser visualizado na Figura IV.33.

No seu primeiro ciclo de operação, em taxa $C/2$, a capacidade de descarga armazenada por esse sistema foi de 160 mA.h/g, bem superior aos demais materiais sintetizados neste trabalho. Nos ciclos seguintes tem-se uma perda de capacidade em decorrência de sua degradação ou mesmo a sua conversão ao LiMn_2O_4 (44, 156), que já havia sido percebido em seu voltamograma cíclico. Conseqüentemente, sua capacidade de descarga diminuiu a 137 mA.h/g em seu quinto ciclo de operação.

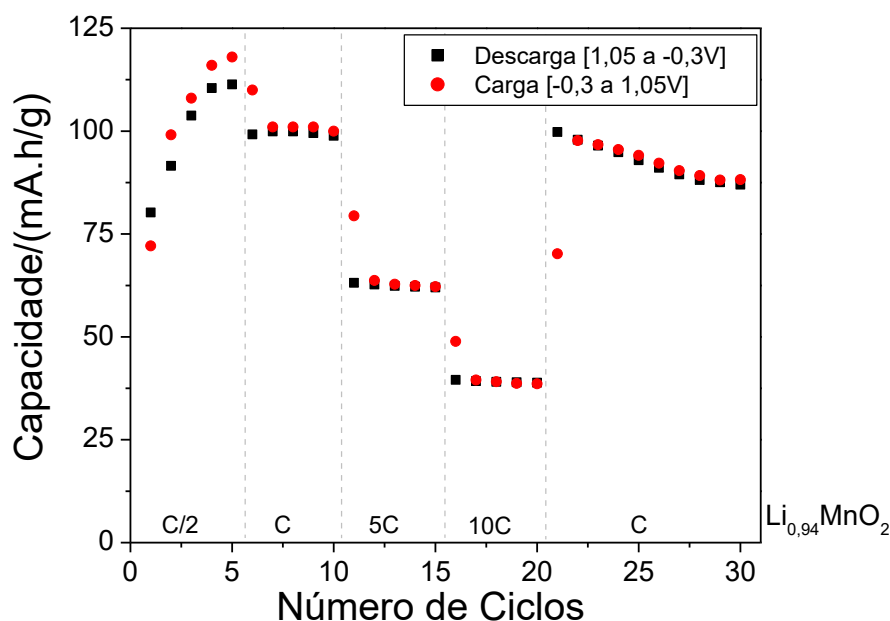


Figura IV.32. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas ($C/2$, C , $5C$, $10C$ e C), na faixa de potencial de $-0,3$ a $1,05\text{V}$ para o $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$.

Ao operar em taxa C , entre o sexto e o décimo ciclo, sua capacidade de descarga variou respectivamente de 121 a 116 mA.h/g. Enquanto que em taxas de operação elevadas, como $5C$, sua capacidade de descarga no décimo primeiro ciclo foi de 86 mA.h/g, e em taxa equivalente a $10C$, décimo sexto ciclo, sua capacidade ficou em 65 mA.h/g. Ao retornar a operar em taxa C , vigésimo primeiro ciclo, o sistema reteve 118 mA.h/g, perdendo capacidade até o trigésimo ciclo onde ele encerrou com 98mA.h/g. Em relação ao primeiro ciclo, a perda apresentada por esse material representa 39% de sua capacidade.

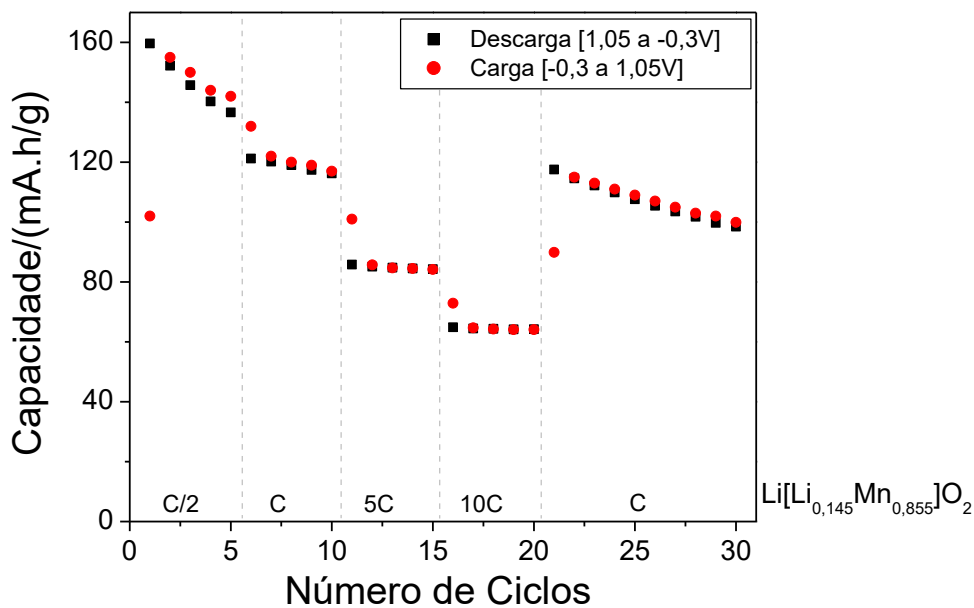


Figura IV.33. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/2, C, 5C, 10C e C), na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$.

Um resumo representativo das capacidades de descarga obtidas com os $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ encontra-se na Figura IV.34. Nela estão agrupadas as capacidades máximas do LiMn_2O_4 + Birnessita, LiMn_2O_4 , $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ à Taxa C/2 entre o 1º e o 5º ciclo e também em todas as outras taxas: C no 6º ciclo, 5C no 11º ciclo, 10C no 16º ciclo, encerrando-se no 30º e último ciclo à taxa C. De forma inequívoca, esta figura demonstra que o aumento do conteúdo de lítio em cada um desses materiais proporciona um ganho de capacidade independente da taxa ou ciclo, como discutido anteriormente.

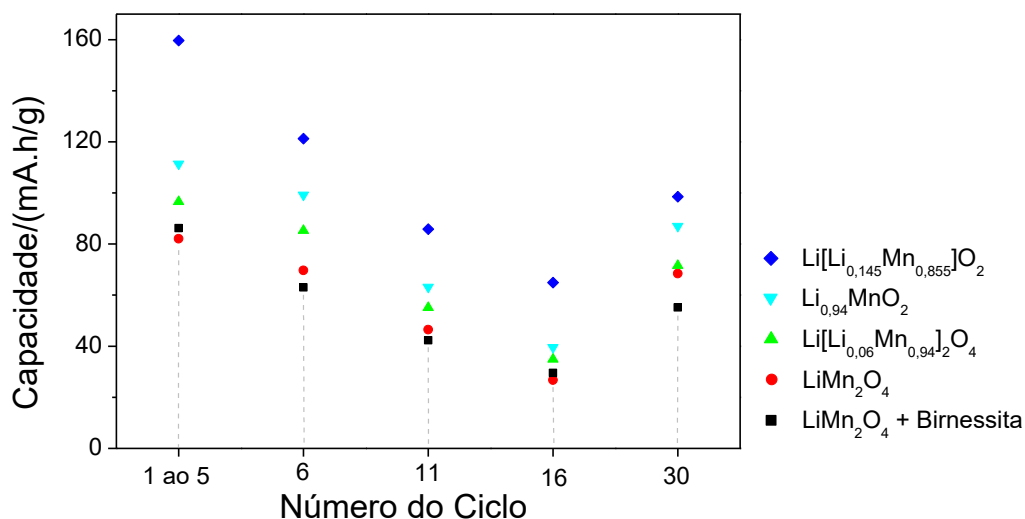


Figura IV.34. Valores de capacidade de descarga para os ciclos 1 (Taxa C/2), 6 (Taxa C), 11 (Taxa 5C), 16 (Taxa 10C) e 30 (Taxa C) para o LiMn₂O₄ + Birnessita, LiMn₂O₄, Li[Li_{0,06}Mn_{0,94}]₂O₄, Li_{0,94}MnO₂ e Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O₂.

IV.3.6.3 Curvas de Carga/Descarga e de Capacidade Diferencial (dQ/dV) vs.V

As curvas galvanostáticas de carga e descarga, além das curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) vs.V, ou simplesmente (dQ/dV), obtidas para os seis óxidos de manganês lítio, descritos anteriormente, em seu quinto ciclo de operação em taxa C/2 encontram-se na Figura IV.35.

Em IV.35 são observadas as curvas de carga e descarga obtidas para esse quinto ciclo. Essas curvas se iniciam na etapa de carga onde a capacidade inicial, representada no eixo das abscissas (x), é igual a zero. A etapa de carga é a curva ascendente e ela é encerrada no cume desse gráfico, circunstância onde o potencial do eletrodo de trabalho (E_{WE}), eixo das ordenadas (y), em relação ao eletrodo de referência (ER) alcança +1,05V. Já a etapa de descarga, curva descendente, encerra-se em seu mínimo onde o E_{WE} em relação ao eletrodo de referência (ER) alcança -0,3V. Dessa forma, a capacidade representada é a soma da carga acumulada nas etapas de carga e descarga.

Na segunda coluna, (II), da Figura IV.35 encontra-se as curvas de capacidade diferencial. No eixo das abscissas (x) é representada a derivada da carga em relação à variação de potencial nesse dado potencial, (dQ/dV)xV. Enquanto que no eixo das ordenadas (y) são dados o E_{WE}, que seria o V, em relação ao eletrodo de referência (ER). Eventos de transferência de carga ocorridos em (I) durante a etapa de carga/descarga são simultaneamente discriminados pelo eixo (x) de (II) por meio dos picos finos e de ocorrência bem determinada, ou daqueles menos intensos e mais largos cujo evento redox se prolonga

quase que indefinidamente. As linhas segmentadas cinzas auxiliam na conciliação entre os dois gráficos.

Como discutido anteriormente, com o aumento da disponibilidade de lítio em solução observa-se a formação de fases mais ricas nesse elemento e, conseqüentemente, um aumento da capacidade de energia armazenada pelo sistema. Para aquele sistema de menor disponibilidade de lítio em solução, onde a razão Li:Mn foi igual a (1:2), no qual obteve-se o composto $(x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ em (a), a capacidade completa, carga mais descarga, obtida nesse quinto ciclo de operação foi equivalente a 145 mA.h/g. Enquanto que, para o LiMn_2O_4 puro, em (b), no qual a razão Li:Mn em solução equivale a (2:2), a capacidade obtida para o ciclo completo de carga/descarga foi de 161 mA.h/g.

Ao se aumentar a proporção de lítio em relação ao manganês, Li:Mn (3:2), o material do tipo espinélio rico $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, em (c), passou a armazenar 191 mA.h/g em seu quinto ciclo completo de carga/descarga. A mistura de fases, $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ em (d), sintetizada nas mesmas condições estequiométricas do composto rico $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ (c), porém em 180°C, se comportou de modo diferente, pois sua fase lamelar rica em lítio Li_2MnO_3 possuiu um comportamento eletroquimicamente inativo nesse sistema. A presença dessa fase limitou a capacidade de carga/descarga desse sistema em apenas 153 mA.h/g.

Em uma situação de excesso de lítio, Li:Mn igual a (10:2), em que é formado o lamelar $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ (e), o seu quinto ciclo completo de carga/descarga retém 230 mA.h/g. Finalmente, os gráficos em (f) apresentam o material obtido em um meio reacional saturado em lítio, o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, de razão estequiométrica Li:Mn igual a (88:2). Esse material possui a maior capacidade de energia dentre os materiais estudados neste trabalho. Ele foi capaz de alcançar 278 mA.h/g em seu quinto ciclo de carga/descarga.

A forma das curvas da carga e da descarga desses materiais apresenta um perfil atenuado e curvilíneo, como se tivesse sob um amortecimento, e é uma consequência do tamanho do seu cristalito inferior a 15 nm. Esse efeito é descrito como uma consequência da formação de sistemas que promovem a inserção iônica monotonicamente perante a formação de uma solução sólida devido aos reduzidos tamanhos de cristalitos, Tabela IV.2, estando bem nítido para as tensões da descarga entre 0,4 e -0,3V (138).

Na Figura IV.35, coluna (II), são mostradas as curvas dQ/dV obtidas com a eletroinserção de íons Li^+ para os seis referidos sistemas analisados. Esses dados foram obtidos a partir da diferenciação do quinto ciclo de carga/descarga sob uma taxa equivalente de operação igual a $C/2$. Em valores positivos de dQ/dV , à direita dos gráficos, ocorrem

processos de oxidação com desinserção iônica; enquanto que à esquerda, em valores negativos, ocorrem processos de redução mediante inserção iônica.

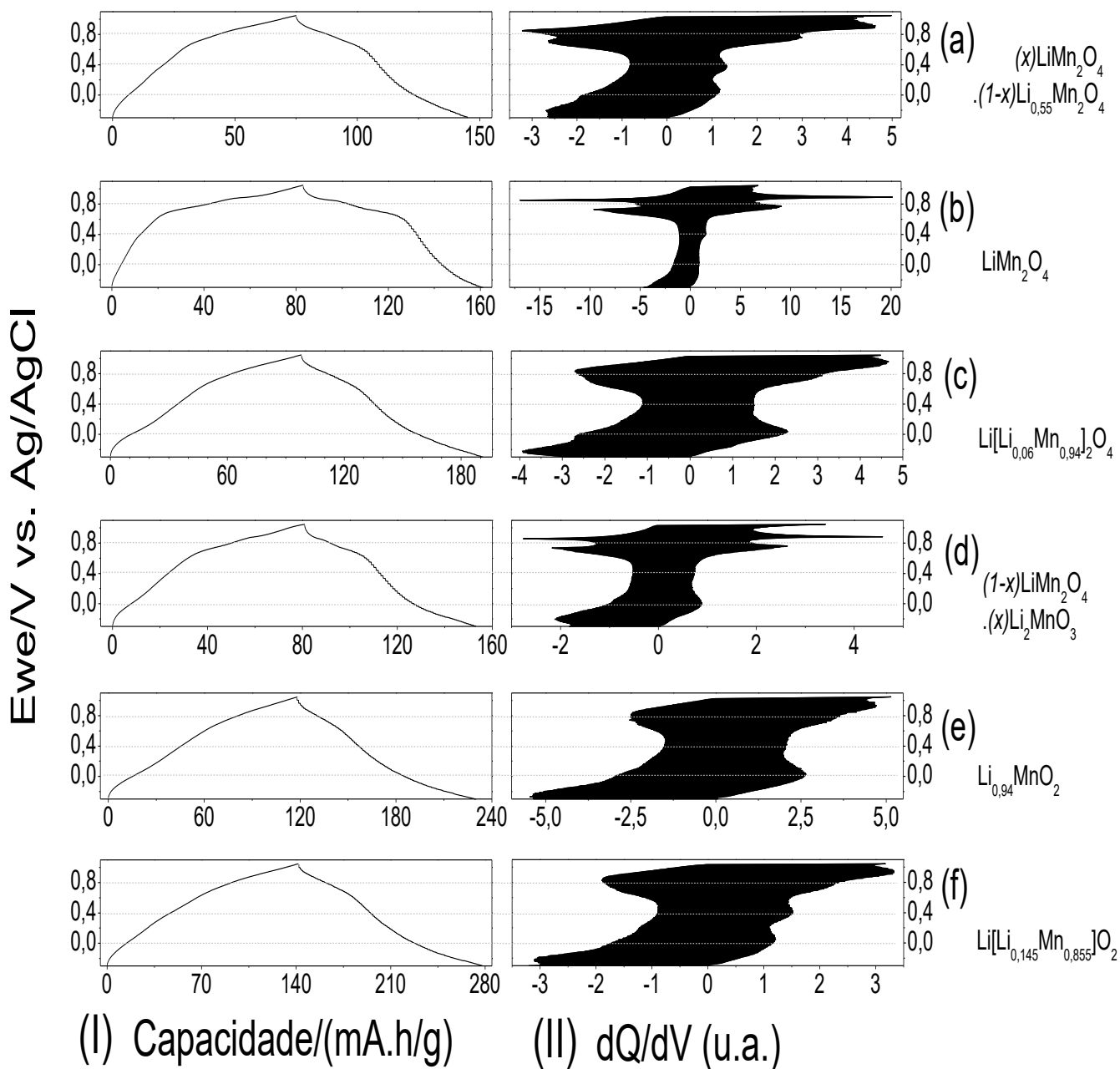


Figura IV.35. (I) Curvas galvanostáticas de carga/descarga e (II) curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação das curvas do quinto ciclo de carga/descarga em taxa C/2 dos óxidos de manganês lítio.

As curvas dQ/dV se assemelham às curvas de voltametria cíclica, pois ambas indicam a ocorrência de eventos redox pela passagem de carga elétrica. Contudo, as curvas dQ/dV são capazes de detectar transformações que ocorrem em toda a extensão da estrutura das nanopartículas, enquanto que a técnica de voltametria cíclica concentra-se em transformações

ocorridas na superfície do eletrodo sendo ela dependente da velocidade de varredura. No caso, para a CV, apenas com velocidades de varredura consideravelmente lentas é possível obter informações eletroquímicas com profundidade de inserção/desinserção iônica tão boas quanto aquelas obtidas por meio das curvas dQ/dV (27, 118).

Nota-se a existência de dois padrões diferentes de curvas devido à ocorrência dos eventos redox envolvendo o par Mn^{3+}/Mn^{4+} próximos a 0,8V. No primeiro tipo, (b) e (d), está nítida a inserção/desinserção de íons lítio em duas etapas, onde o nox médio do manganês passa de 3,5 a 4, como na estrutura do tipo espinélio. No segundo tipo, (c), (e) e (f) esse evento em duas etapas não se encontra distinguível. Já o sistema composto $(x)LiMn_2O_4.(1-x)Li_{0,55}Mn_2O_4.1,5H_2O$ (a), apresenta características de ambos os formatos. Contudo, há a ocorrência dessa transformação redox em todos os materiais.

Com exceção do sistema $LiMn_2O_4$, em todos os outros sistemas observa-se a ocorrência de um evento redox em cerca de -0,15V, característico da redução mais significativa do Mn para um estado de oxidação médio próximo de 3. Esse evento é mais pronunciado nos sistemas (e) e (f) em que as fases lamelares formadas, $Li_{0,94}MnO_2$ e $Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O_2$, apresentam os íons de manganês com esse nox médio. Sua ocorrência no sistema (c), que representa o composto do tipo espinélio rico $Li[Li_{0,06}Mn_{0,94}]_2O_4$, deve-se à formação de fases enriquecidas eletroquimicamente em lítio do tipo $Li_2Mn_2O_4$.

IV.3.6.4 Análise Comparativa das Curvas de Carga/Descarga do $Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O_2$ e do $LiMn_2O_4$

A Figura IV.36 apresenta as curvas do primeiro ciclo completo de carga e descarga, -0,3 a +1,05V, para o $Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O_2$ e para o $LiMn_2O_4$ de origem comercial na densidade de corrente equivalente a C/2 para o $LiMn_2O_4$, o que corresponde a 74 mA/g. Ciente de que o formato das curvas de inserção/desinserção iônica traz informações a respeito da própria estrutura dos compostos de inserção (157), escolheu-se, por isso, comparar os perfis de um material catódico já muito conhecido pela literatura, o $LiMn_2O_4$, com o composto desenvolvido neste trabalho e que também apresentou o melhor desempenho eletroquímico dentre os demais materiais testados, o $Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O_2$.

A capacidade de descarga para o $LiMn_2O_4$ equivale a 105 mA.h/g. De forma bem nítida, o seu evento redox entre o par Mn^{3+}/Mn^{4+} ocorre em dois patamares bem definidos, ao redor +0,75V vs Ag/AgCl, característicos desse composto (112) que indicam uma transição de fase do $LiMn_2O_4$ para a λ - MnO_2 (158).

Nele, não se observa praticamente nenhum evento que propicie ganho de capacidade abaixo de +0,675 V. Contrariamente ao LiMn_2O_4 , o lamelar rico em lítio $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, desenvolvido neste trabalho, apresenta o perfil da curva de descarga semelhante aos lamelares ricos do tipo $\text{Li}[\text{Li}^+_x\text{M}^{4+}_{2x}\text{M}^{3+}_{(1-3x)}]\text{O}_2$ (34). Contrariamente ao LiMn_2O_4 , no $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ há uma diminuição da tensão quase que monotônica à medida que a descarga avança, esse comportamento é característico de um evento que se processa mediante a formação de uma solução sólida sem transição de fase (34, 137, 159).

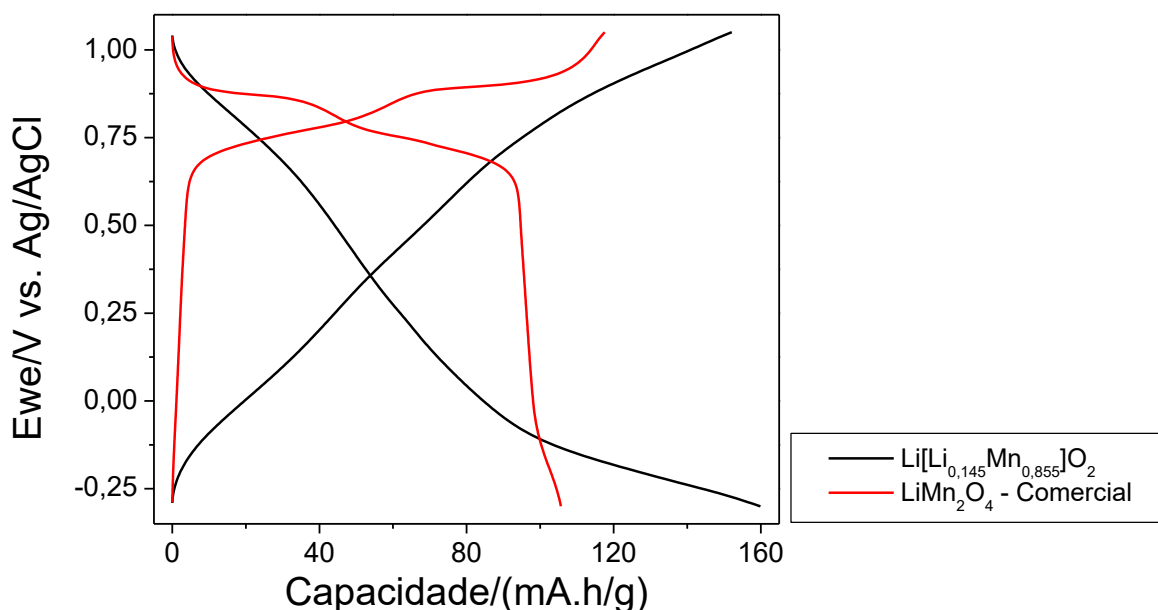


Figura IV.36. Curvas galvanostáticas de carga/descarga do primeiro ciclo completo realizado na faixa de potencial de -0,3 a 1,05V em taxa C/2 para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ e para o LiMn_2O_4 de origem comercial.

IV.3.6.5 Análise da DRX “*ex-Situ*” em Relação à Capacidade do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$

No intuito de se aprofundar o estudo do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ foram preparados alguns eletrodos de dimensões especiais (47 mm x 32 mm) correspondentes ao tamanho do porta amostra do equipamento de DRX Shimadzu, modelo XRD-7000, disponível na infraestrutura do Departamento de Química/UFMG. Esses eletrodos foram confeccionados com 70% m/m de material ativo, no caso o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, além de 20% m/m de “*Carbon Black*” e 10% m/m de PVDF. Eles foram submetidos a análise de DRX modo “*ex-situ*” em ângulos 2θ entre 10 e 90 graus, sob uma velocidade de varregura igual a 0,5 graus/min e um passo de 0,02 graus, após terem sido submetidos a até 10 ciclos de carga e descarga em taxa C, correspondente a 148 mA/g.

A Figura IV.37 (a) compara os DRX da matriz do eletrodo, o tecido de carbono, com o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ puro e os seus eletrodos após 0, 1 e 10 ciclos de carga e descarga. O pico referente ao tecido de carbono localiza-se em torno de 25 graus. Nesta figura é possível perceber que os picos principais do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ encontram-se presentes após esses 10 ciclos, mesmo que seja notada a diminuição de suas intensidades sem, contudo, haver nenhum deslocamento de seus máximos de intensidade e nem mesmo o surgimento de outros picos.

Por esses difratogramas não fica claro qual foi a mudança de fase para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ durante esses ciclos, o que pode ter ocorrido é a diminuição da cristalinidade de sua estrutura nanoparticulada ou mesmo a conversão para o LiMn_2O_4 em estrutura amorfa, algo sugerido pela análise da Figura IV.27 e da esperada ocorrência da distorção estrutural por efeito Jahn-Teller devido à presença dos íons Mn^{3+} .

Já na Figura IV.37 (b) encontram-se as capacidades de descarga para o eletrodo do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ que foi submetido aos 10 ciclos de carga e descarga. Em seu primeiro ciclo, esse material foi capaz de armazenar 107 mA.h/g e seu máximo foi de 121 mA.h/g no terceiro ciclo, finalizando em 99,7 mA.h/g no décimo e último ciclo.

A análise conjunta dos DRX desses eletrodos e do comportamento eletroquímico para o armazenamento de energia do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ permite tecer algumas considerações a respeito da reversibilidade eletroquímica desse material. Ainda que haja pequenas perdas de capacidade perante os ciclos de carga e descarga nas condições testadas neste trabalho, esse material demonstrou operar com boa reversibilidade eletroquímica e estrutural sob as circunstâncias de inserção e desinserção iônica de lítio.

As propriedades desse novo material diferem um pouco dos lamelares ricos mistos do tipo LiMO_2 , em que $\text{M} = \text{Li}, \text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ou Ni . É que, a presença única do Mn como metal de transição expõe esse composto à irreversibilidade eletroquímica e, decorrente disso, a perda de capacidade em função dos ciclos. Contrariamente, os lamelares ricos mistos não são caracterizados pela sua perda de capacidade, ou seja, eles apresentam excelente ciclabilidade e resiliência estrutural perante a inserção/desinserção iônica, o que os caracteriza é a perda de densidade de energia devido ao decaimento médio na tensão de operação com o decorrer dos ciclos de carga/descarga (34).

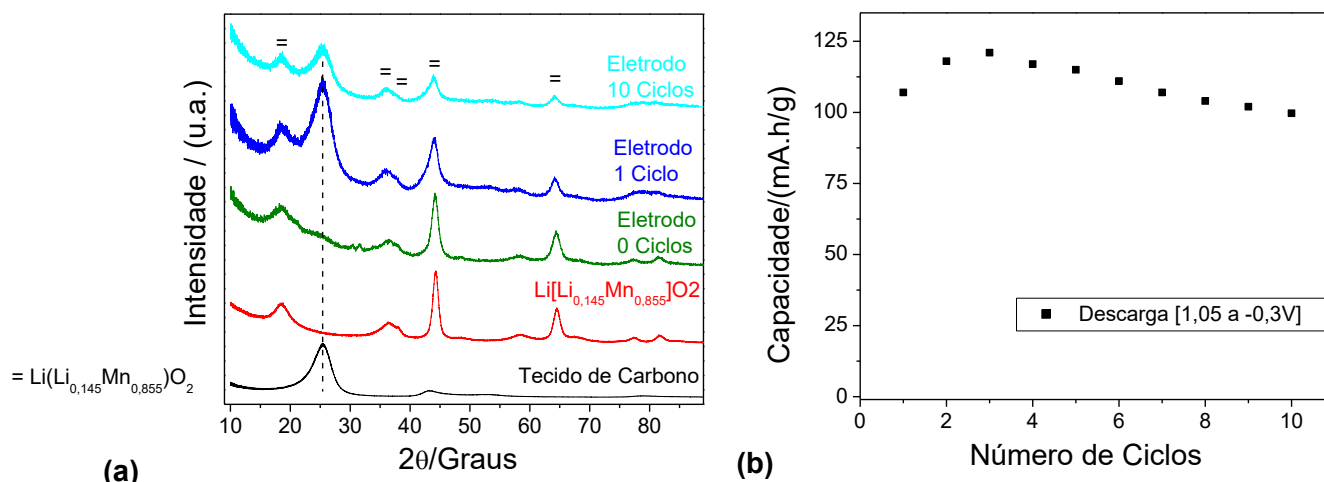


Figura IV.37. (a) Padrões de DRX para a matriz tecido de carbono, o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ e para os eletrodos preparados e utilizados por até 10 ciclos de carga/descarga. (b) Capacidades de descarga obtidas com o eletrodo submetido a 10 ciclos de carga/descarga em taxa C.

IV.3.6.6 Estudo das Capacidades de Descarga para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ em Elevada Densidade de Corrente (1480 mA/g)

Na Figura IV.38 encontram-se as capacidades de descarga por 100 ciclos a taxa 10C, equivalente a densidade de corrente de 1480 mA/g, para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. A intenção do experimento ilustrado nas Figuras IV.38 (a), (b) e (c) é obter informações a respeito da capacidade de armazenamento do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, além de sua reversibilidade em uma taxa de carga e descarga rápida.

Nessa condição, sua capacidade inicial de descarga foi igual a 66 mA.h/g. Em seu centésimo ciclo, o sistema reteve 58 mA.h/g, o que corresponde a 88% de sua capacidade inicial. A boa reversibilidade alcançada com esse material pode ser evidenciada pelo seu rendimento Coulômbico, ilustrado na Figura IV.38 (b), equivalente a 100% desde os primeiros ciclos. Esse valor demonstra que o total de íons lítio inserido na estrutura do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ durante a etapa de descarga é praticamente desinserido reversivelmente em sua etapa de carga.

As curvas de carga e descarga desse material em seu primeiro, quinquagésimo e centésimo ciclo, Figura IV.38 (c), indicam que não ocorre nenhuma mudança no perfil das curvas com o decorrer das operações de inserção e desinserção iônica, apesar da diminuição de sua capacidade total de armazenamento ser mais pronunciada do primeiro, 142 mA.h/g, ao quinquagésimo ciclo, 122 mA.h/g, do que em relação ao centésimo ciclo, 116 mA.h/g. Essa diminuição no ritmo de perda de capacidade do sistema demonstra que a estrutura do

$\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ passa a operar de forma mais reversível, sendo capaz de acomodar e remover o íon lítio de sua estrutura por meio de sítios mais estáveis.

A estrutura do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ possui íons lítio no plano do manganês, isso promove uma desordem estrutural catiônica natural em que os sítios de inserção de lítio menos reversíveis perdem primeiramente a sua capacidade de operar sob as condições de inserção/desinserção iônica. Já aqueles sítios que têm melhores condições para acomodar o íon lítio e a variação de carga oriunda do processo conseguem suportar melhor o processo eletroquímico de inserção/desinserção iônica, mantendo-se reversíveis por mais ciclos.

A manutenção da forma das curvas de carga e descarga é um indicador importante de que a estrutura do material lamelar rico em lítio, $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, mantém com certo sucesso sua integridade, suportando bem as contrações e dilatações estruturais devido a essa inserção/desinserção iônica, além de conseguir acomodá-los bem em sua estrutura.

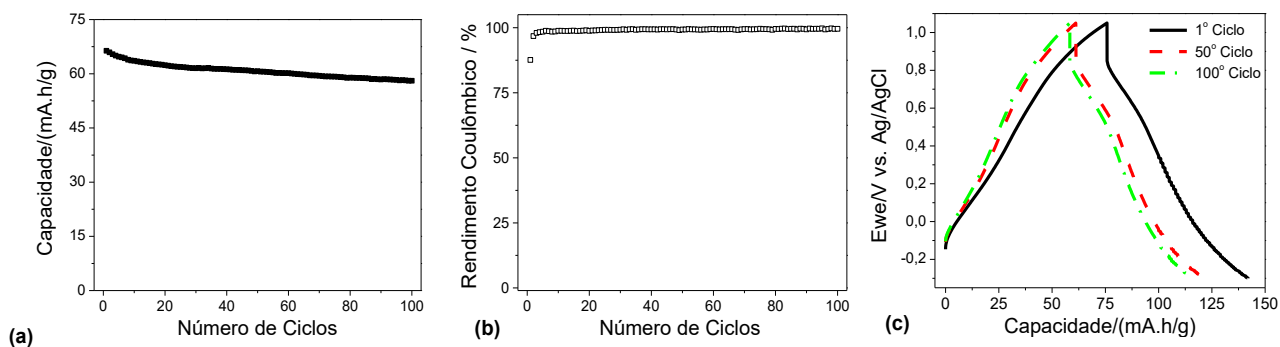


Figura IV.38. (a) Capacidades de descarga em função do número de ciclos realizados em taxa 10C, na faixa de potencial de 1,05 a -0,3V para o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. (b) Rendimento coulômbico do eletrodo de $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. (c) Curvas do 1°, 50° e 100° ciclos de carga e descarga desse eletrodo.

As capacidades de armazenamento de energia obtidas com o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ chegam a ser um pouco superiores às aquelas obtidas para o LiMn_2O_4 (111, 135, 141, 152). Já em relação aos óxidos lamelares mistos ricos em lítio, $\text{Li}[\text{LiMnNiCo}]\text{O}_2$, o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ apresentou uma capacidade, 160 mA.h/g, inferior àquela obtida com esses óxidos mistos que é de até 280 mA.h/g (34). Entretanto, essa exuberante capacidade foi alcançada em meio não aquoso, onde o intervalo de potencial de trabalho, 2,5 a 4,75V vs Li/Li^+ , é superior ao estudado neste trabalho, -0,3 a 1,05 vs Ag/AgCl , devido às limitações de estabilidade do eletrólito aquoso. Comparativamente, esse intervalo de potencial corresponderia a apenas 2,5 a 3,9V vs Li/Li^+ em eletrólito não aquoso. Dessa forma, o estudo eletroquímico do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ em meio não aquoso e em um intervalo de potencial similar ao promovido pela literatura, 2,5 a 4,75V vs Li/Li^+ , pode vir a aumentar sua

capacidade de armazenamento de carga devido à inclusão de possíveis eventos redox não observados nas condições de trabalho limitadas pelo meio aquoso.

IV.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foram sintetizados óxidos de manganês lítio com diferentes estruturas e composições por meio do método solvotérmico com fonte de aquecimento por micro-ondas. Estudou-se a influência da concentração de lítio, do tempo e da temperatura de reação na formação desses produtos. Determinou-se como condições ótimas de processamento a temperatura de 120°C e o tempo de reação igual a 30 minutos, pois a redução no tempo de processamento possibilitou a redução das dimensões médias das nanopartículas obtidas. Comportamento que não foi considerado interessante, tendo-se em vista o diâmetro médio dos materiais testados, entre 7 e 40 nm, e o aumento de sua reatividade, o que favoreceria sua degradação.

Esse sistema demonstrou-se muito sensível à presença e disponibilidade de íons lítio no meio reacional. De tal forma que, o aumento da concentração de lítio em solução levou a formação de fases mais ricas nesse elemento, o que possibilitou um aumento da capacidade de armazenamento de carga dos materiais catódicos obtidos. Possivelmente, a maior contribuição deste trabalho tenha sido a obtenção, de forma inédita, do lamelar rico em lítio $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$.

Estudou-se o comportamento eletroquímico em meio aquoso de seis produtos: (I) $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, (II) LiMn_2O_4 , (III) $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$, (IV) $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$, (V) $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ e o (VI) $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. Todos sofrem, mesmo que em menor extensão, de perda de capacidade devido à natureza de sua composição onde há a presença única de manganês como metal de transição.

Sem dúvida alguma, o material $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ foi aquele que apresentou o melhor desempenho eletroquímico, inclusive, superior ao óxido de manganês lítio comercial LiMn_2O_4 . Ele apresentou um bom desempenho eletroquímico tanto em relação à capacidade de armazenamento de energia quanto a sua reversibilidade ao operar em densidades de correntes mais elevadas. O $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ pode ser considerado um material promissor e a continuidade do seu estudo possibilitará certamente o seu melhoramento e, por que não, sua confiabilidade e viabilidade comercial.

CAPÍTULO V – UTILIZAÇÃO DE ANÁLOGOS À SIDORENKITA COMO MATERIAIS CATÓDICOS DE INSERÇÃO/DESINSERÇÃO DE ÍONS SÓDIO

V.1 INTRODUÇÃO

Como consequência dos aspectos envolvendo o alto custo do lítio, das reservas minerais limitadas desse elemento, juntamente com questões de sustentabilidade ambiental, recentemente observou-se uma tendência global para o desenvolvimento de baterias de menor custo e alta densidade de energia. Nesse contexto, as baterias de sódio renasceram como uma alternativa promissora, especialmente para o armazenamento de energia em sistemas estacionários. Novas vertentes, além das baterias de conversão a altas temperaturas envolvendo células de sódio fundido baseadas em Na-S e Na/NiCl₂, estudadas nas décadas de 70 e 80, foram criadas.

Dentre elas, as que mais se destacam são as baterias baseadas nos óxidos lamelares de sódio com metais de transição do tipo NaMO₂ e os compostos polianiônicos. Ambos utilizam o mecanismo de inserção/desinserção iônica para o armazenamento de energia. O desenvolvimento desses materiais vem sendo feito de forma muito rápida graças à descoberta de novas estruturas, tanto para o cátodo quanto para o ânodo, capazes de armazenar elevadas densidades de energia e potência.

Os carbonatos fosfatos de sódio similares ao mineral Sidorenkita, Na₃MnCO₃PO₄, é uma dessas novas famílias de compostos de inserção de íon sódio que prometem demandar baixos custos. Frente a isso, sua aplicação em condições ainda não testadas, como o meio aquoso, bem como a otimização de sua síntese oferecem possibilidades ainda não investigadas.

V.2 PARTE EXPERIMENTAL

V.2.1 Síntese dos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$

A síntese de cada um dos carbonatos fosfatos foi realizada como descrito abaixo:

- Uma massa m de um sal do metal M^{2+} , correspondente a $6,66 \times 10^{-3}$ mol de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} ou Ni^{2+} , foi dissolvida em 15,0 mL de água deionizada Milli-Q. Para o ferro utilizou-se o cloreto de ferro II, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o precursor dos demais metais foi o acetato de M^{2+} , $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Em um béquer contendo 45,0 mL de água deionizada Milli-Q foram dissolvidos 0,945 g de Na_2HPO_4 juntamente com 6,667 g de Na_2CO_3 . A solução contendo o sal do metal foi adicionada gota a gota à solução contendo $\text{Na}_2\text{HPO}_{4(\text{aq})}$ e $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$. Cada sistema foi processado em equipamento micro-ondas em uma temperatura T : 120, 150, 180 e 210°C, por 30 minutos. Adicionalmente, a família $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, contendo Mn^{2+} , obtidas na temperatura de 210°C também foi sintetizada em tempos de processamento inferiores: 5, 10 e 20 minutos, além daquele já descrito de 30 minutos.

Em seguida, cada mistura obtida foi filtrada e o sólido lavado várias vezes com água destilada e etanol. Ao final do processo, cada sólido foi seco em temperatura ambiente sob vácuo em um dessecador por cerca de 24 horas. Os carbonatos fosfatos de manganês, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, análogos à estrutura do mineral Sidorenkita, apresentaram uma coloração bege clara. Enquanto que o carbonato fosfato de ferro, conhecido também como o mineral Bonshdetita, $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$, mostrou-se marrom. Já o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ possuiu cor roxa e o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$, coloração amarela. O rendimento médio alcançado com esse método foi superior a 90%.

V.2.2 Caracterização dos materiais

Os DRX foram obtidos com um equipamento SHIMADZU, modelo: XRD-7000 X-RAY, com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$. O equipamento opera em uma tensão de 40 kV e em uma corrente de 30 mA. Os difratogramas de rotina utilizados apenas para indexação das fases foram obtidos em um intervalo de 2θ de 5 a 80°, com taxa de 4,00 graus/min e um passo de 0,05 graus, enquanto que os difratogramas utilizados no refinamento Rietveld das estruturas foram obtidos nesse mesmo intervalo, 2θ de 5 a 80°, porém, a uma taxa de 0,5 graus/min e um passo de 0,02 graus. Os parâmetros de rede de cada material foram obtidos por meio do refinamento Rietveld (129), utilizando-se para isso o programa “*FullProf*” (130).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio Quanta 200 FEG fabricado pela FEI. A técnica de microscopia foi utilizada para o estudo morfológico dos materiais obtidos sob condições variadas de síntese.

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG 60H, em atmosfera de Argônio com fluxo de 30 mL min⁻¹ sob uma razão de aquecimento igual a 10°C min⁻¹ até 700°C. Essa técnica foi empregada para o estudo das perdas de massa características dessa família de compostos. Já a TGA acoplada a um espectrômetro de massas (TGA-MS) foi realizada em um equipamento da fabricante Netzsch, modelo STA 449 F3, também em atmosfera de Argônio com fluxo de 30 mL min⁻¹ em uma razão de aquecimento igual a 10°C min⁻¹ até 700°C. A técnica de análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas auxiliou na identificação do intermediário do composto de níquel.

Os espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe foram obtidos em um espectrômetro CMTE modelo MA250 com aceleração constante movendo-se uma fonte de ⁵⁷Co em uma matriz de Rh. Essa técnica foi determinante para a quantificação de óxidos de ferro presente em uma amostra desse mesmo elemento. Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos em um equipamento da Bruker, modelo Alpha, na região de comprimento de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹, a partir da adição de 32 varreduras na resolução máxima de 4 cm⁻¹. Com essa técnica fez-se a identificação dos grupos funcionais dos carbonatos fosfatos sintetizados e também de modos vibracionais característicos de hidroxilas, o que também auxiliou na identificação do intermediário/contaminante presente no composto de níquel.

V.2.3 Estudo Eletroquímico

O eletrólito utilizado neste trabalho foi a solução aquosa de Na₂SO₄, com concentração equivalente a 1,0 mol.L⁻¹ em íons sódio. O eletrodo de trabalho foi preparado como uma mistura constituída por 10% PVDF (fluoreto de polivinilideno), 20% C.B. (carbon black) e 70% MA (material ativo). A esta solução foi adicionada 2 mL de NMP (N-metil pirrolidona). Essa mistura foi submetida à agitação por 2 minutos em um dispositivo Vortex, para garantir que a mistura dos componentes fosse eficiente e, em seguida, submetida à agitação em um banho ultrassônico. Essa mistura foi depositada em um tecido de carbono e homogeneizada por um dispositivo de espalhamento, o “*Doctor-Blade*”. O eletrodo recém-preparado foi mantido em repouso por cerca de 4 h em uma estufa a 60°C. Ao ser retirado da estufa o eletrodo foi prensado para se garantir a aderência mecânica de seus componentes ao tecido de carbono.

O contra-eletrodo foi preparado a partir de um análogo do azul da prússia, o composto hexacianoferrato de cobre, sendo preparado com a seguinte composição: 80% MA (material ativo), 9% CB (carbon black) e 9% PVDF (fluoreto de polivinilideno) e 2% de grafite. A esta

mistura foi adicionada 1,5 mL de NMP (N-metil pirrolidona). Os demais estágios foram realizados de forma semelhante àquele já descrito para o eletrodo de trabalho.

Todos os experimentos eletroquímicos foram executados em dois potenciostatos da fabricante Bio-Logic – Science Instruments, modelos VMP-300 ou o SP-200. Para caracterização eletroquímica dos materiais catódicos utilizou-se as técnicas de voltametria cíclica, efetuando-se a varredura completa por cinco ciclos em uma velocidade de varredura em sentido horário igual a $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Além de experimentos de carga e descarga, realizados em sequência: cada ciclo de carga e descarga foi realizado 4 vezes em uma determinada densidade de corrente, equivalente a múltiplos de C (191 mA/g), iniciando-se em C/20, após C/4, C/2, C, 2,5C, 5C, retornando e finalizando em C/20. Pelas curvas de carga e descarga foram construídas as curvas de variação da carga pela variação de potencial em relação ao potencial aplicado, $(dQ/dV)\times V$, para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

V.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.3.1 Difração de Raios X

A Figura V.1 apresenta os DRX para os carbonatos fosfatos de manganês sódio, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, similares ao mineral Sidorenkita, que foram obtidos pelo método hidrotérmico com fonte de aquecimento em micro-ondas nas temperaturas de 120, 150, 180 e 210°C, por 30 minutos de processamento. Como descrito na literatura, pelo processamento em AC por aquecimento tradicional, a partir de 90°C já é possível obter a fase descrita. No entanto, o tempo mínimo de síntese para a obtenção de uma fase com cristalinidade desejável, na temperatura de 120°C, é de 20 a 72 horas (87).

Por meio da análise de DRX percebe-se que é possível obter a fase $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, de forma pura e com elevada cristalinidade, por 30 minutos de reação, somente a partir da temperatura de 180°C. Em 150°C nota-se a formação de um produto cujos os picos característicos mais intensos do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ já são observados. Contudo, esse material não se apresentou como o ideal, pois alguns picos de baixa intensidade estão ausentes. Já em 120°C ocorre a formação de outros produtos insolúveis, que foram identificados como uma mistura de carbonato de manganês, fosfato de manganês e pirofosfato de manganês. Mesmo assim, pode ser notada a formação do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ pela presença dos picos que representam os planos (220) em 33° e o (002) em 34°. Para uma melhor apreciação, os DRX originais individuais de todos os $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados neste trabalho encontram-se no Anexo 5.

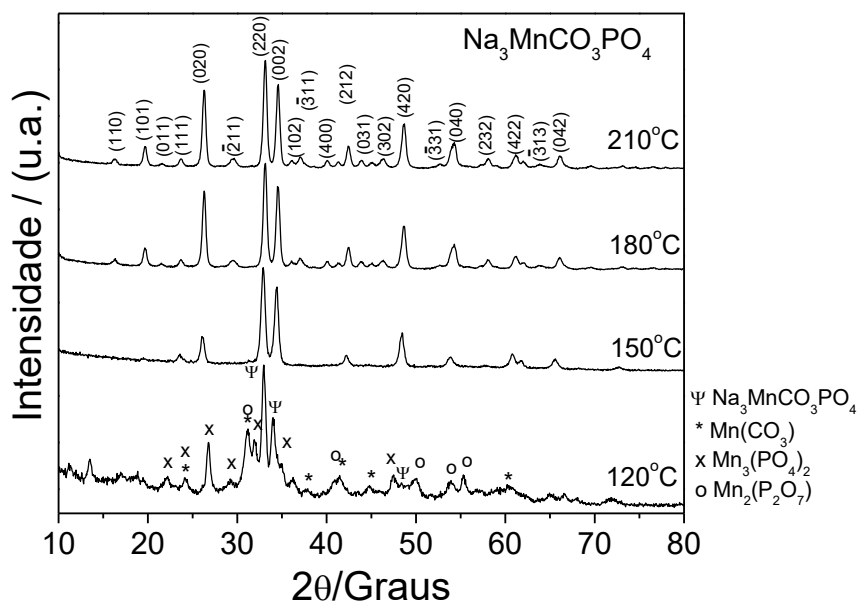


Figura V.1. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos de processamento.

Determinada a condição de temperatura necessária para se alcançar a formação de um produto puro e com boa cristalinidade, procurou-se estudar a influência do tempo de reação na formação dos produtos, tendo-se em vista a otimização do método. A Figura V.2 apresenta os DRX obtidos para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ processados na temperatura de 210°C pelos tempos de 5, 10, 20 e 30 minutos. Observa-se que em todos esses três novos tempos ocorre a formação do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ como uma fase pura e com elevada cristalinidade.

Dessa forma, está claro que este novo método de processamento assistido por micro-ondas apresenta uma grande vantagem quanto ao tempo de processamento, quando comparado aos métodos tradicionais já reportados com o uso de autoclaves e aquecimento convencional por convecção. Enquanto esses métodos tradicionais necessitam de pelo menos 20 horas de processamento, aqui foi possível obter um material de alta cristalinidade em apenas 5 minutos de síntese. Esse rápido tempo de processamento, aliado às questões de pureza e cristalinidade, caracterizam esse método como um método em potencial a ser adotado para a obtenção desse composto, ou classe de compostos. Isso o torna estratégico frente a sua aplicação como material catódico em sistemas de armazenamento de energia.

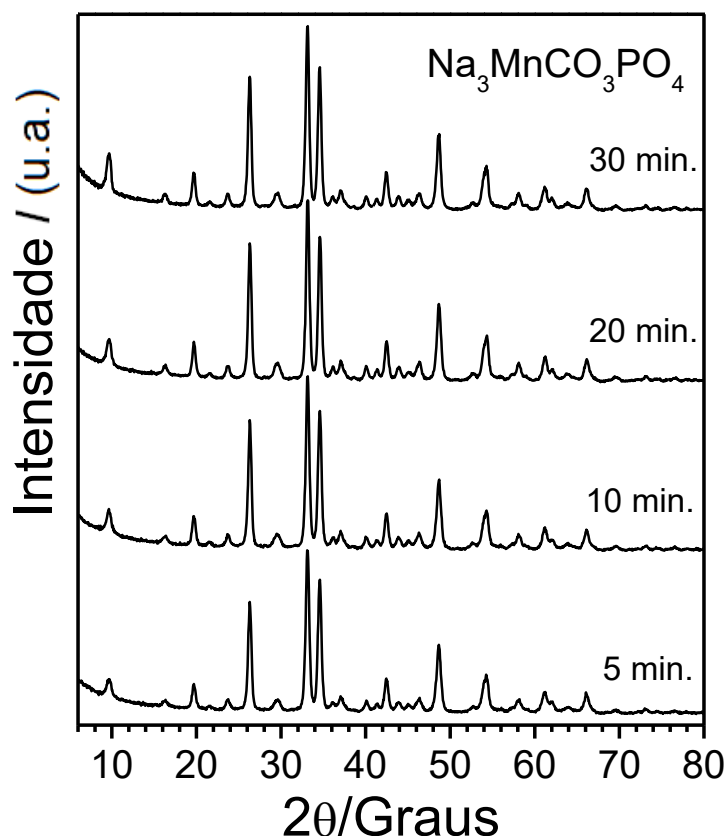


Figura V.2. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 5, 10, 20 e 30 minutos.

A Figura V.3 mostra os DRX para o composto $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ similar ao mineral Bonshdetita. O padrão observado aqui se assemelha ao anterior obtido para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. A partir de 180°C ocorre a formação da fase $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ com elevada cristalinidade. Em 150°C nota-se a formação de um produto onde os picos característicos mais intensos já são detectados como sendo os da fase $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$. No caso, esses picos são menos intensos que aqueles para o composto contendo Mn^{2+} sintetizado nessa mesma temperatura. Entretanto, em 150°C não ocorre formação de um intermediário com cristalinidade apreciável como observado para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

A Figura V.4 apresenta os DRX para os compostos $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$. A partir da temperatura de 180°C ocorre a formação do composto $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$, em fase pura e também com boa cristalinidade.

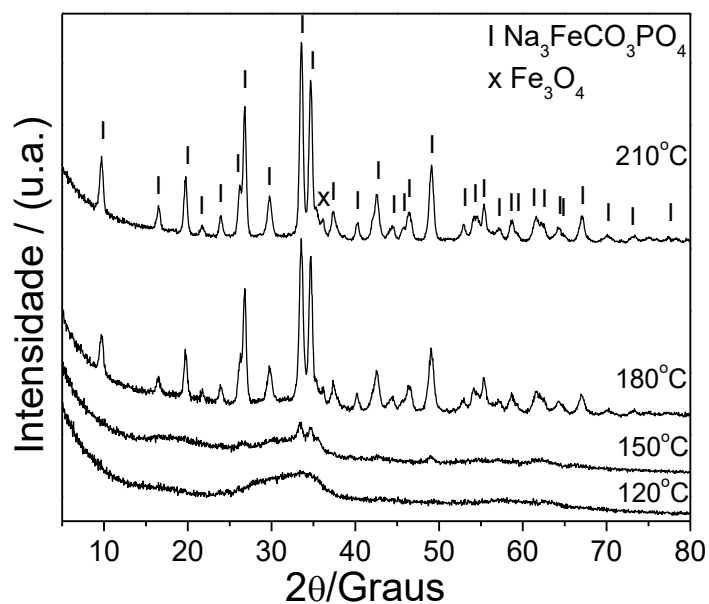


Figura V.3. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos.

Já a Figura V.5 apresenta os DRX obtidos para os compostos $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$. A temperatura mínima para obtenção do produto análogo e isoestrutural à Sidorenkita foi de 180°C. Porém, detectou-se a formação de outras fases sob temperaturas de processamento inferiores, como 120 e 150°C. Foi possível identificar a formação da superestrutura do α -hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^n)_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, um composto deficiente de hidroxilas que incorpora ânions A^n nas regiões interlamelares (160), podendo esses ânions ser tanto PO_4^{3-} ou CO_3^{2-} . Observação interessante, pois intermediários já haviam sido previstos para essa estrutura contendo níquel. Porém, a identificação de sua fase ainda não havia sido realizada (87).

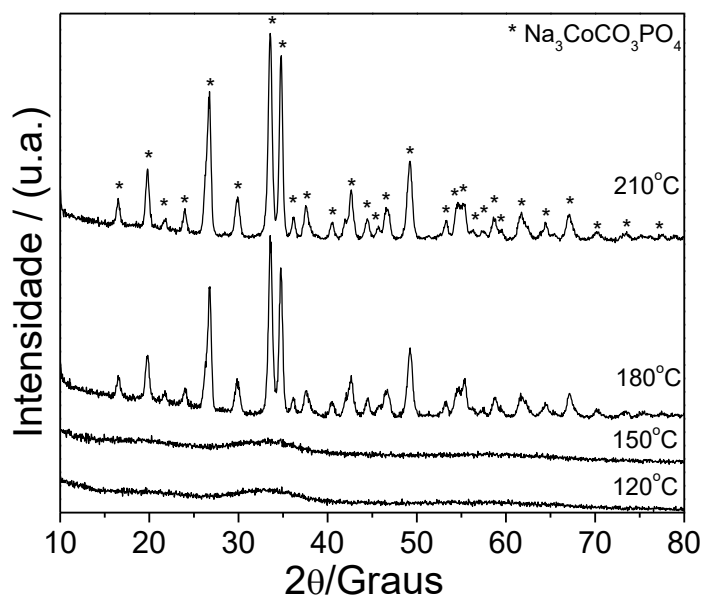


Figura V.4. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos.

Uma tendência prevista na literatura (87, 91) e também observada no método de aquecimento por micro-ondas consiste no fato de que, para metais da primeira série de transição, a temperatura de reação necessária para a formação dos compostos similares à Sidorenkita, $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, aumenta de acordo com o seu número atômico. Os primeiros sinais de formação do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ ocorrem em 120°C e para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ a partir de 150°C. Já a para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ não foi observada sua formação nessa temperatura, apenas em 180°C.

Esse comportamento é governado tanto pelo raio iônico quanto pela energia de hidratação (ΔH_{hid}) dos íons metálicos envolvidos, no caso, a $\Delta H_{hid}^{\text{Mn}^{2+}}$ é a menos negativa dentre os quatro metais de transição dessa série, com uma tendência endotérmica que decresce do Mn para o Ni (161). Ainda, esse fato experimental também pode ser racionalizado pelos pares ácido-base duros e macios de Pearson, pois o íon Mn^{2+} é um ácido duro, enquanto o Fe^{2+} , Co^{2+} e o Ni^{2+} podem ser considerados ácidos intermediários (162). Ciente de que os ânions carbonato e fosfato são bases duras, o íon Mn^{2+} será mais compatível com eles. Tendo, por isso, sua cristalização facilitada no $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

Todavia, tempos inferiores a 30 minutos de processamento em micro-ondas foram suficientes para a obtenção das fases desejadas. Diferente do usualmente reportado por Ceder e colaboradores no método AC, que exige muitas horas (87).

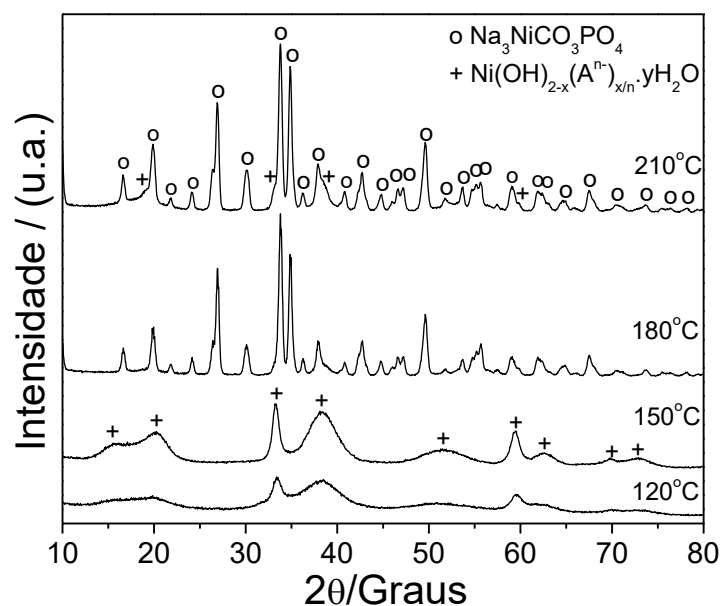


Figura V.5. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos.

A Figura V.6 reúne os padrões de DRX originais, não normalizados, para os quatro compostos de referência, $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ e Ni), obtidos na condição adotada como padrão: temperatura de 210°C e 30 minutos de processamento. Todos os difratogramas possuem o mesmo padrão de picos de difração, o que caracteriza os quatro compostos como isoestruturais e análogos à estrutura da Sidorenkita, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ (87). Uma ligeira diminuição na intensidade dos picos (100), presente para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ em 2θ igual a 9 graus é a única diferença observada em relação aos difratogramas dos demais materiais obtidos pelo método AC. Para os materiais sintetizados pelo método MO o pico em 2θ igual a 33 graus, referente ao plano (220), passou a ser o mais intenso.

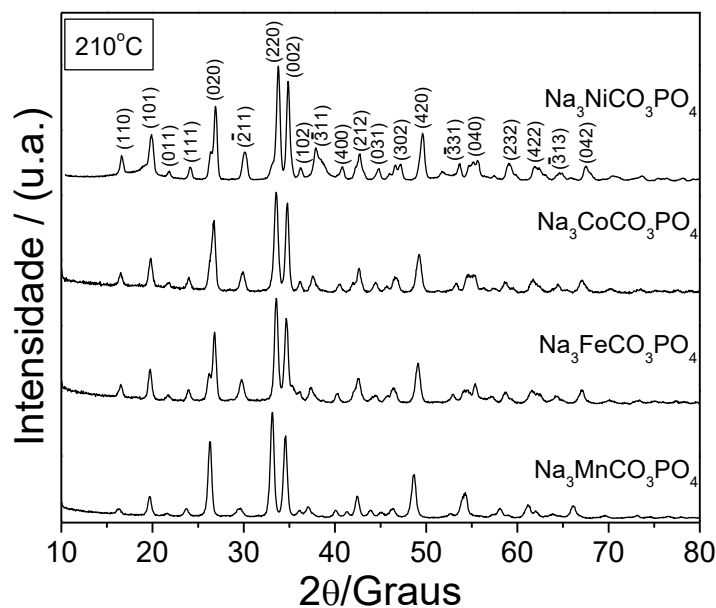


Figura V.6. Padrões de DRX para o $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, (M= Mn, Co, Fe e Ni) sintetizados em 210°C por 30 minutos.

V.3.2 Refinamento Rietveld

Os parâmetros da célula unitária e o tamanho de cristalito foram obtidos pelo refinamento Rietveld dos DRX das estruturas dos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, Figura V.7. Os dados disponíveis na literatura para a Sidorenkita $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ (ICSD 840023), também estão listados na Tabela V.1. Os valores determinados para a, b, c, β e V são dos compostos sintetizados na condição padrão a 210°C por 30 minutos de processamento. A única exceção a essa escolha foi o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 180°C , devido as suas particularidades morfológicas que serão discutidas posteriormente. Em complemento a esses materiais também foi realizado o refinamento Rietveld do $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ que foi produzido na temperatura de 210°C , mas por apenas 5 minutos de processamento. Assim como o $30'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, ele também apresentou os parâmetros cristalográficos da célula unitária similares ao reportado na literatura (87).

Como esperado, os parâmetros da célula unitária diminuem à medida que o raio iônico do metal de transição diminui, desde o Mn até o Ni. O tamanho médio de cristalito obtido para todos esses cinco materiais encontram-se próximos de 50 nm. Dessa forma, todos os compostos sintetizados apresentam tamanho de cristalito inferior aos reportados na literatura, que estão próximos a 150 nm (89).

Tabela V.1: Parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho de cristalito e fatores R_p , R_{wp} e χ^2 extraídos dos refinamentos dos carbonatos fosfatos $Na_3MCO_3PO_4$.

Metal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å)³	$\tau_{Cristalito}$ (nm)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)
Mn(ICSD 840023)	8,99	6,74	5,16	90,16	313	-	-	-	-
5'Mn	8,97	6,96	5,19	90,27	306	46	5,12	6,7	3,80
Mn	8,86	6,65	5,09	90,24	301	47	5,04	6,23	3,44
Fe	8,98	6,64	5,16	89,76	308	54	22,2	20,8	9,85
Co	8,88	6,36	5,14	89,54	303	46	15,9	2,87	2,04
Ni	8,81	6,58	5,11	89,28	297	46	11,0	4,47	2,66

É possível afirmar que do quinto ao trigésimo minuto de processamento não ocorreu um crescimento considerável das dimensões dos cristalitos, que para o 5'Na₃MnCO₃PO₄ corresponde a 46 nm e para o 30'Na₃MnCO₃PO₄ equivale a 47 nm. Esse é um indício de que o crescimento dos nanocristais a 210°C é tão rápido que o fenômeno de nucleação e crescimento, até praticamente seus contornos finais, leva apenas 5 minutos. A informação obtida por meio do refinamento Rietveld indica que o 5'Na₃MnCO₃PO₄, Figura V.7 (a), possui uma estrutura muito semelhante a estrutura do 30'Na₃MnCO₃PO₄, Figura V.7 (b).

O refinamento do difratograma do composto de ferro Na₃FeCO₃PO₄, Figura V.7 (d) indicou a presença de 16% m/m do óxido de ferro Fe₃O₄. Os elevados valores de R_p , 22,2% e do R_{wp} , 20,8%, para esse refinamento é atribuído à presença dessa fase contaminante, mesmo ela presente em uma extensão amorfa, além dos efeitos de fluorescência. Como consequência, o difratograma obtido apresentou-se mais ruidoso, com sua linha base um pouco distorcida e com os picos menos intensos que o observado para os demais DRX dessa família de compostos. Todos os outros refinamentos apresentaram resíduos χ^2 reduzidos, uma referência clara à confiabilidade do modelo aqui proposto.

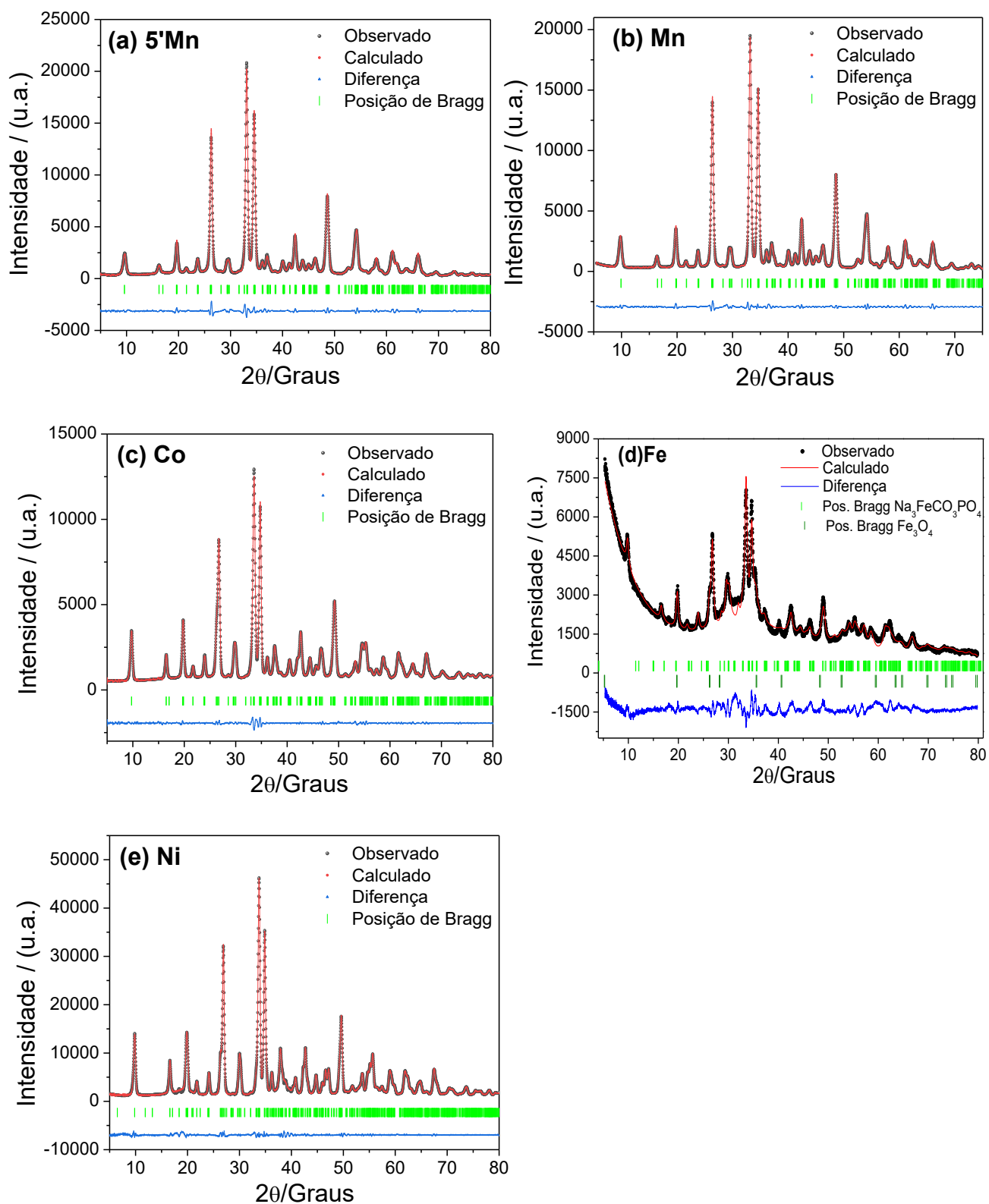


Figura V.7. Padrões de DRX e do refinamento Rietveld obtido para os carbonatos fosfatos $Na_3MnCO_3PO_4$, em (a) o $5'Mn$, em (b) o $Na_3MnCO_3PO_4$, em (c) o $Na_3CoCO_3PO_4$, em (d) o $Na_3FeCO_3PO_4$ e o $Na_3NiCO_3PO_4$ em (e).

A estrutura do $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtida por meio do refinamento Rietveld encontra-se na Figura V.8. As células unitárias e algumas informações cristalográficas extraídas dos refinamentos desses cinco carbonato fosfatos podem ser encontradas no Anexo 6, ao final desta tese.

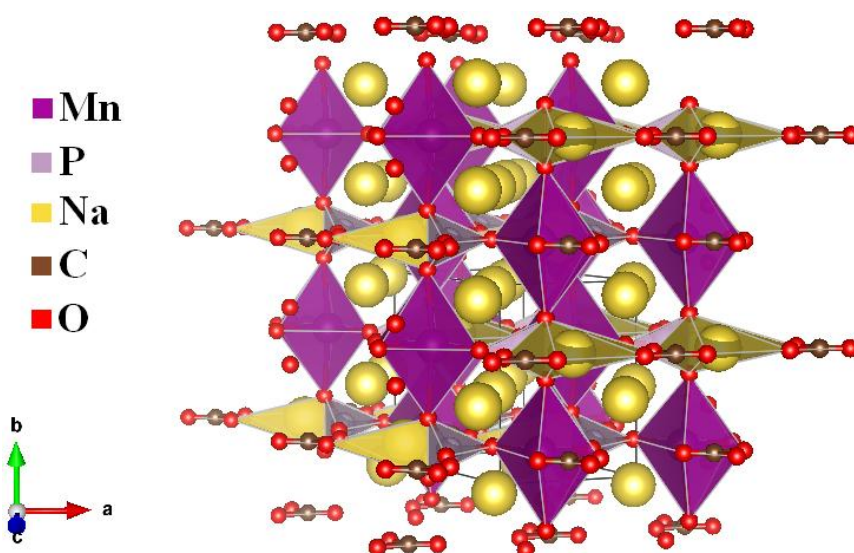


Figura V.8. Representação da estrutura do $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtida por meio do refinamento Rietveld.

V.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras V.9 a V.13 apresentam as imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas para a série dos carbonatos fosfatos, $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, nas temperaturas de 120, 150, 180 e 210°C por 30 minutos de processamento, além da amostra similar à Sidorenkita, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, Figura V.14, produzida nessa última temperatura mas por apenas 5 minutos de síntese.

De forma sistemática é possível associar a cristalinidade de cada um dos produtos obtidos, Figuras V.1 a V.5, com a morfologia observada nas imagens de MEV. Para os produtos obtidos na temperatura de 120°C, cujos DRX não indicam a presença de fases cristalinas apenas produtos essencialmente amorfos, a morfologia observada nas imagens de MEV, Figuras V.9, 10, 11 e 12 (a), mostram estruturas sem hábito cristalino definido e dispostas em agregados irregulares. Nesse sentido, o produto obtido para a amostra $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, Figura V.9 (a), é a que apresenta estruturas levemente definidas, o que pode ser percebido também no seu difratograma, Figura V.1, que também indica a presença de um produto parcialmente cristalino.

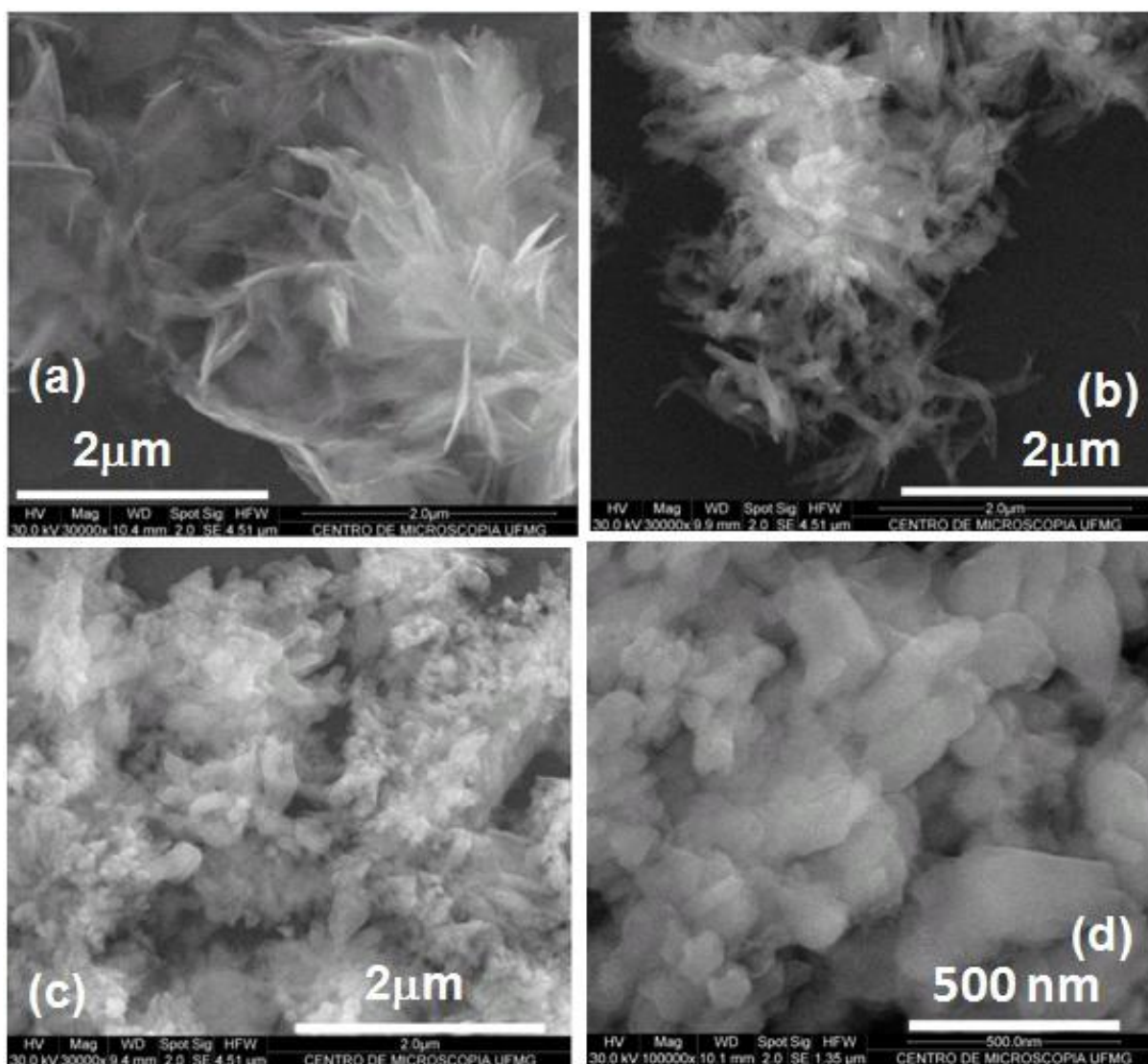


Figura V.9. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 120 (a), 150 (b), 180 (c) e 210°C (d).

A partir de 150°C já é possível observar a formação de produtos com morfologia um pouco mais definida, exceto para a amostra $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$, cuja ocorrência é notada em 180°C, Figura V.12 (c). Esse comportamento pode estar associado à previsão de que a temperatura de reação necessária para a formação dos análogos da Sidorenkita aumenta com o número atômico do seu metal de transição (87).

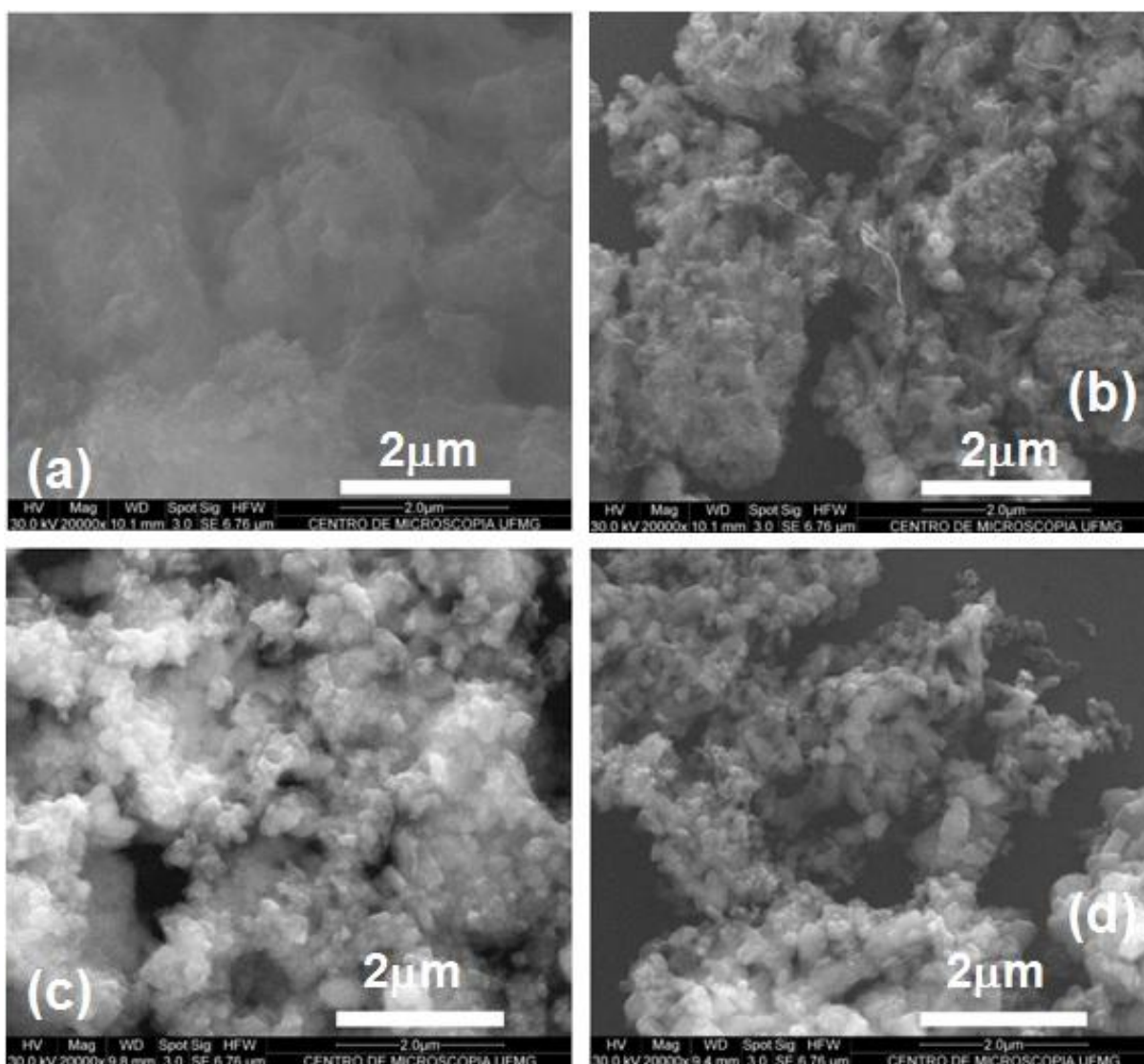


Figura V.10. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 120 (a), 150 (b), 180 (c) e 210°C (d).

As amostras obtidas em 150°C, apesar de apresentarem baixa cristalinidade, se encontram no início de um processo de cristalização, como pode ser notado em seus DRX, Figuras V.1, 3, 4 e 5. Ao que parece, as amostras sintetizadas nas temperaturas de 150 e 180°C apresentam uma morfologia de transição, alternando formas do tipo placas e de bastonetes, para um perfil de partículas com contorno e forma bem definidas, como observado nas amostras obtidas na temperatura de 210°C.

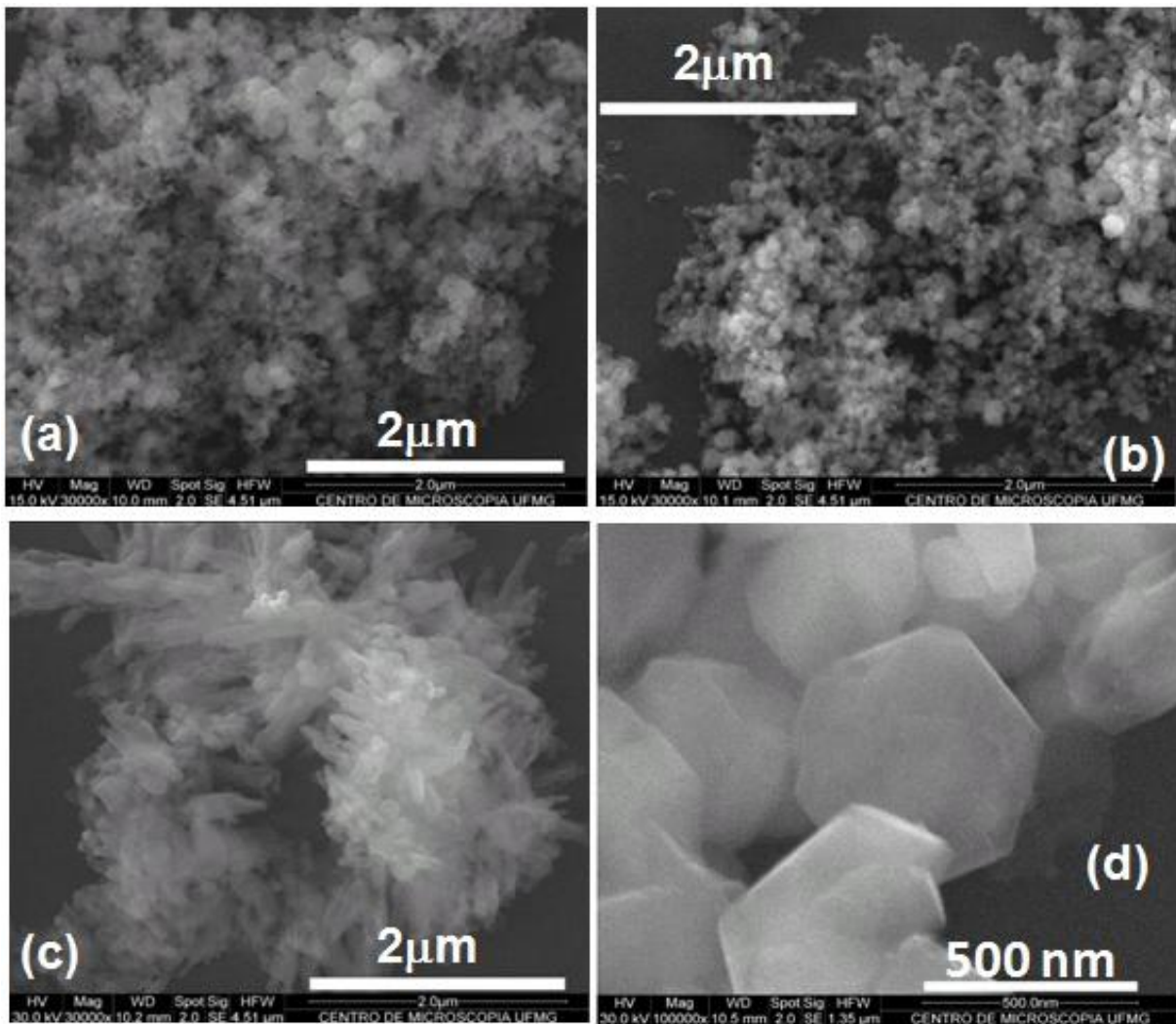


Figura V.11. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 120 (a), 150 (b), 180 (c) e 210°C (d).

Exceção a isso é a amostra $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ obtida pelo processamento em 180°C, Figura V.12 (c) e 13 (a, b), que se destacou devido a sua morfologia com micropartículas semelhantes a uma carambola, com seis vértices e dimensões próximas a 5 μm . Diferenciando-se, por isso, da morfologia das partículas obtidas em 210°C, Figura V.12 (d), em forma de placas.

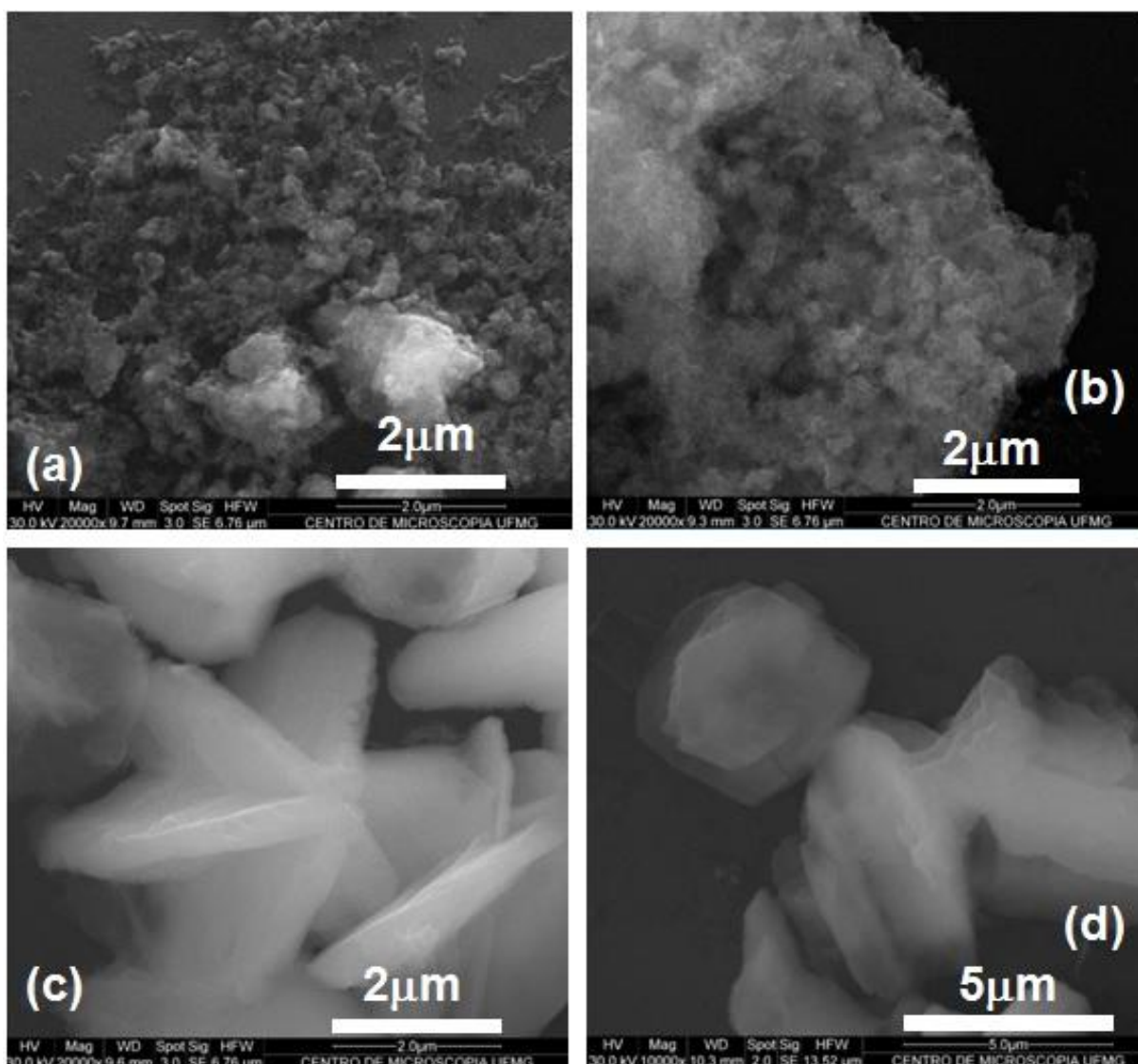


Figura V.12. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 120 (a), 150 (b), 180 (c) e 210°C (d).

Em 210°C todos o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ e também o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ apresentam partículas com formas semelhantes a placas e bastões, com dimensões que variam de 50 a 400 nm. Enquanto o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ apresentou micropartículas de 4 a 6 μm . Já o composto $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$, Figura V.11 (d), formou-se como placas hexagonais de 500 nm de largura e 20 nm de espessura.

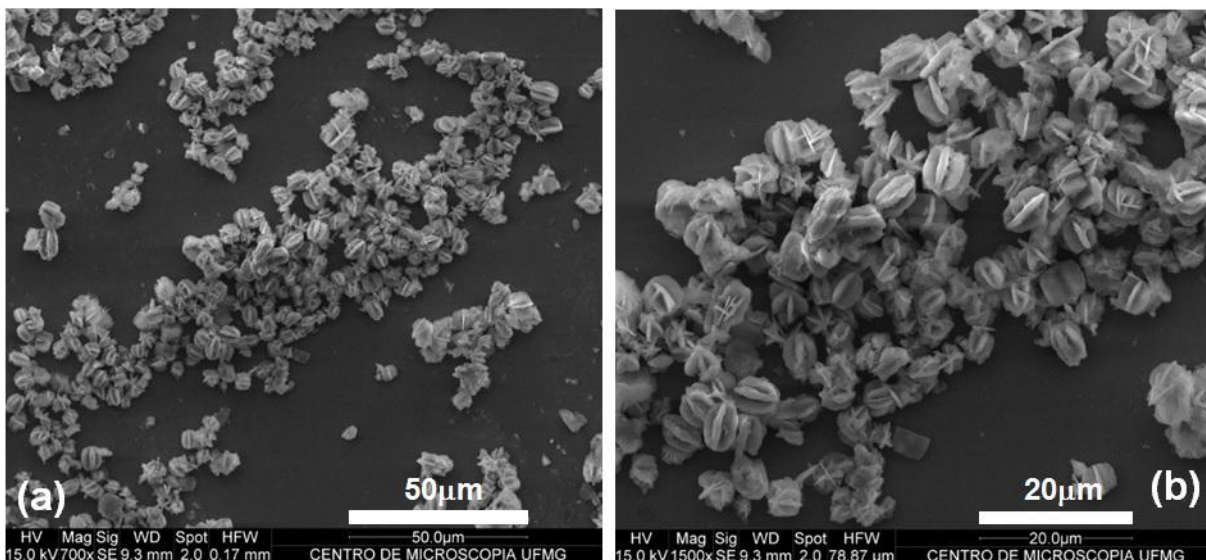


Figura V.13. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizados em 180°C por 30 minutos.

As imagens representativas de MEV para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido por 5 minutos de processamento em 210°C são mostradas na Figura V.14. Elas indicam a formação de partículas com formas definidas e tamanhos semelhantes àqueles do composto de manganês obtido nessa mesma temperatura, mas por 30 minutos de reação, Figura V.9 (d). Observa-se, predominantemente, a ocorrência de partículas em forma de placas e bastonetes com dimensões entre 50 e 300 nm. Comum a todas as amostras estudadas é a disposição de aglomerados de partículas, de forma semelhante àquela descrita pela literatura (89). Nesse sentido, os materiais obtidos por meio do método MO se assemelham àqueles obtidos pelo método AC tradicional, o que implica que essa é uma característica intrínseca dessa classe de compostos.

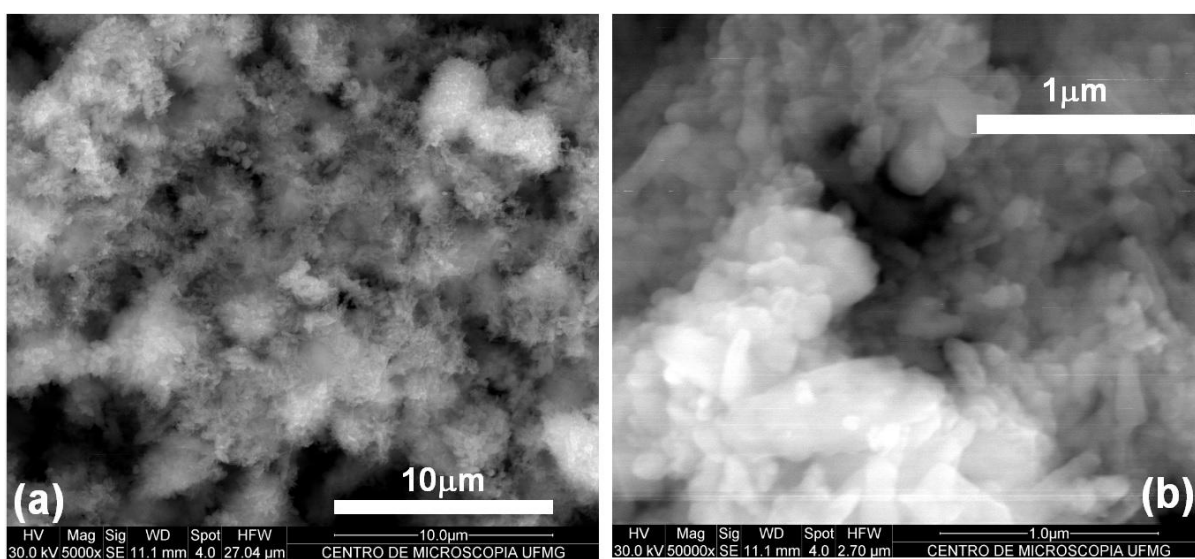


Figura V.14. Imagens representativas obtidas por MEV do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C , por 5 minutos.

V.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA) Acoplada a Espectrometria de Massas (TGA/MS)

Na Figura V.15 (a) encontram-se as curvas da análise termogravimétrica (TGA) dos quatro compostos obtidos por 30 minutos de processamento na temperatura de 210°C, além do Na₃NiCO₃PO₄ sintetizado em 180°C.

Todos eles apresentam a perda de massa, equivalente a 15%, entre as temperaturas de 500 e 600°C, correspondentes à perda de CO e CO₂ (4), Figura V.15 (b). Entretanto, entre 200 e 400°C, o composto de níquel Na₃NiCO₃PO₄ sintetizado em 210°C exibiu uma perda de massa adicional de aproximadamente 20%. Nessa mesma faixa de temperatura o Na₃NiCO₃PO₄ produzido em 180°C também possui uma perda de massa, porém em menor extensão, cerca de 1,5%.

Essa perda de massa foi investigada através de um equipamento de análise térmica acoplado a um espectrômetro de massa (TGA-MS), Figura V.15 (b), para o material Na₃NiCO₃PO₄ sintetizado em 210°C, o que confirmou se tratar de uma perda de água em torno dos 400°C. Essa perda é característica da fase contaminante presente, a α -hidróxido de níquel Ni(OH)_{2-x}(Aⁿ⁻)_{x/n}.yH₂O (160), que já havia sido indexada no DRX das amostras de níquel sintetizadas nas temperaturas de 120 e 150°C, Figura V.5. Os resultados obtidos pela utilização da técnica de TG-MS indicam que há uma quantidade significativa de Ni(OH)_{2-x}(Aⁿ⁻)_{x/n}.yH₂O no composto de níquel obtido na temperatura de 210°C. A presença dessa fase contaminante pode ser notada no seu DRX, Figura V.5, como pequenos ombros em alguns dos picos da fase principal, a Na₃NiCO₃PO₄, devido a sua baixa cristalinidade.

A incorporação massiva de água pode explicar a diferença entre suas morfologias, onde os microcristais bem definidos em formato de carambola com seis vértices, sintetizados a 180°C, passam a exibir, em 210°C, a morfologia característica de placas e bastões. Contudo, não está claro porque a fase α -hidróxido de níquel ressurge no material ao aumentar sua temperatura de processamento de 180 para 210°C.

É possível que a condição que melhor forme a fase desejada, a Na₃NiCO₃PO₄, seja mesmo 180°C, como indicado pela sua curva termogravimétrica na qual há apenas uma pequena perda de massa associada à presença da fase α -hidróxido de níquel. Em temperaturas mais elevadas, a produção dessa fase α -hidróxido de níquel é favorecida, já que, pelo que foi observado, sua formação parece ser uma tendência natural do níquel na presença dos grupos aniônicos carbonato e fosfato.

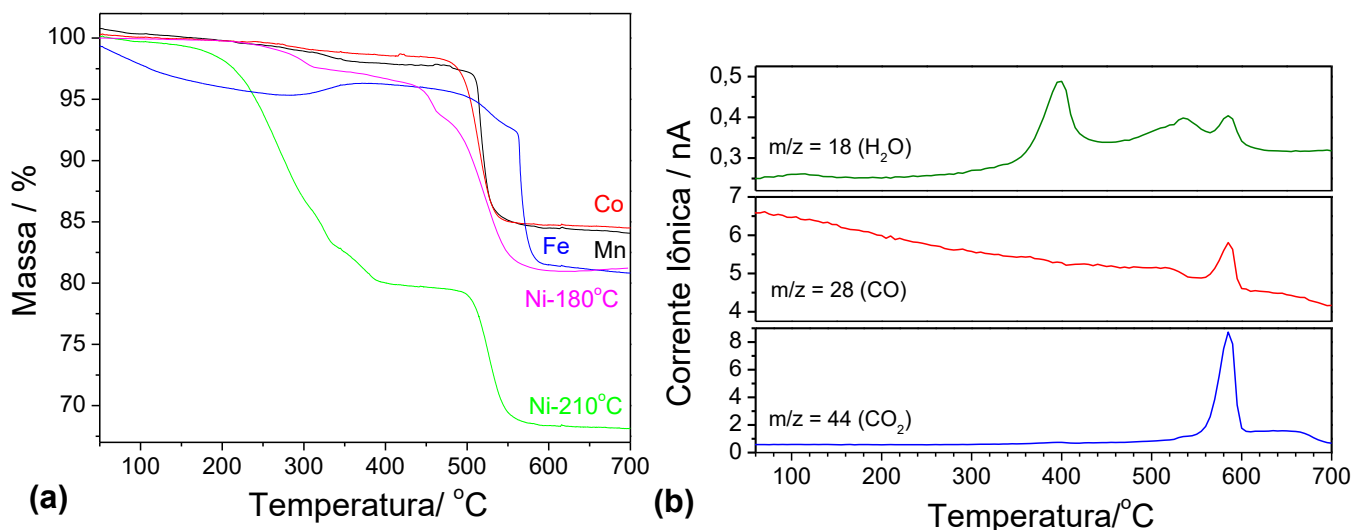


Figura V.15. (a) Curvas de análise térmica (TGA) obtidas para os quatro compostos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, onde M= Co, Mn, Fe e Ni e do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 180°C . (b) Curvas do espectro de massas em função da temperatura para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$.

V.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura V.16 mostra os espectros de absorção na região do Infravermelho para os quatro compostos obtidos a 210°C , por 30 minutos de processamento. Foi possível determinar a frequência de absorção de alguns grupos funcionais: as bandas de $722\text{-}467\text{ cm}^{-1}$ são referentes à deformação angular do íon fosfato; a banda em 868 cm^{-1} é associada à deformação angular de íon carbonato; as bandas de $1124\text{-}957\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento vibracional de grupos fosfato, as bandas de $1534\text{-}1414\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento vibracional de grupos carbonatos. Finalmente, as bandas entre $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento vibracional de grupos hidroxila de água residual de hidratação (163, 164). O espectro de IV do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ também indica a presença da fase α -hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, devido à presença em 3650 cm^{-1} de uma banda estreita referente ao estiramento vibracional das hidroxilas, características dessa fase (160).

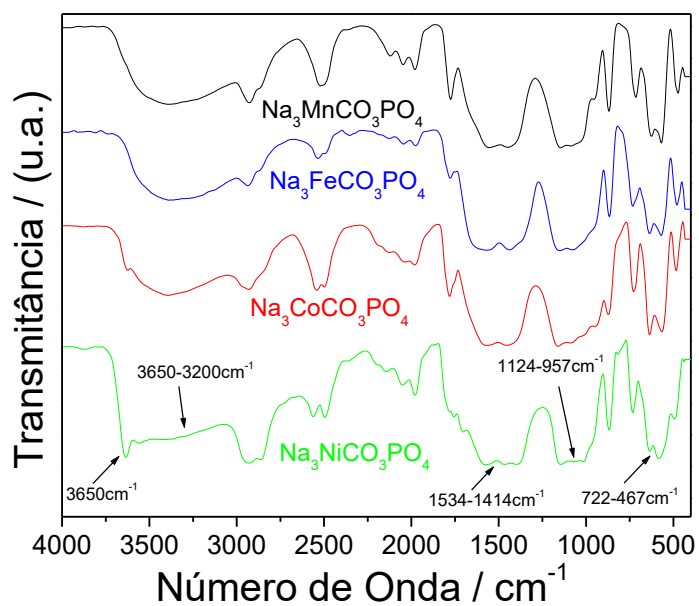


Figura V.16. Espectros de FTIR obtidos para os quatro compostos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, onde $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ e Ni , sintetizados em 210°C por 30 minutos.

V.3.6 Espectroscopia Mössbauer

Para o estudo da composição e do ambiente químico dos íons ferro presentes na amostra de $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$, obtida em 210°C , foi utilizada a espectroscopia Mössbauer. O espectro obtido e os dados dos parâmetros hiperfinos são mostrados na Figura V.17 e na Tabela V.2.

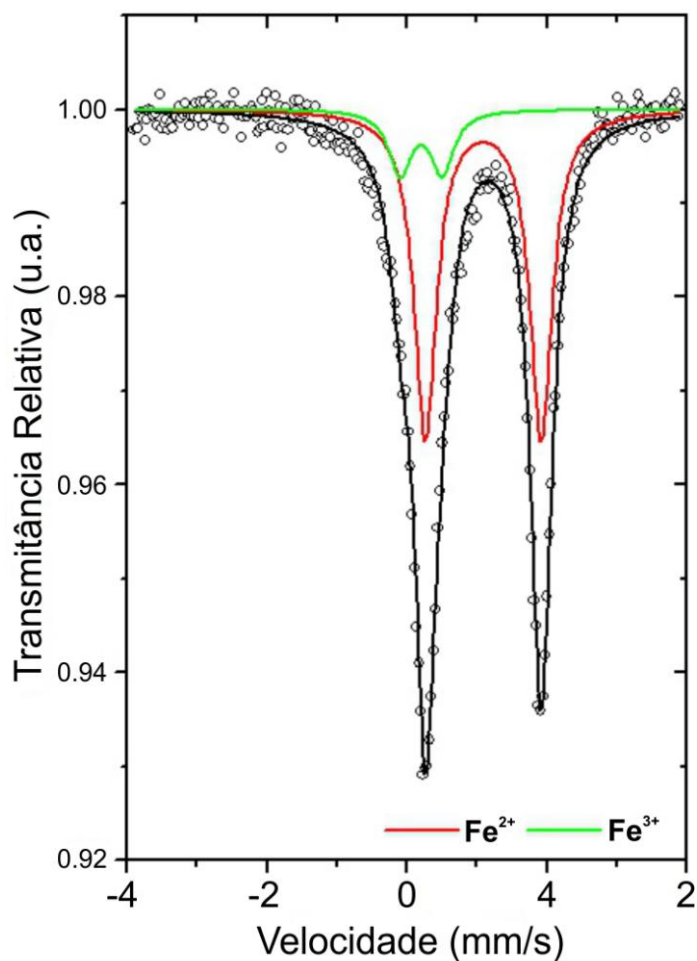


Figura V.17. Espectro Mössbauer de ^{57}Fe coletado a temperatura ambiente da amostra $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizada em 210°C por 30 minutos.

Com base nos resultados obtidos por meio da Espectroscopia Mössbauer confirma-se a ocorrência do processo de oxidação de uma parte dos íons ferro presentes no material, conforme já havia sido notado pela presença da fase Fe_3O_4 nos DRX da fase principal $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$, Figura V.3, e em seu refinamento Rietveld, Figura V.7. Essa oxidação deve ter ocorrido como consequência das condições de processamento, realizado na presença de água e pequena quantidade de oxigênio dissolvido nela e também presente no espaço morto do reator.

A análise desse espectro indica que 16% dos íons ferro presente nessa amostra estão em estado oxidado como Fe^{3+} . Esse valor corresponde a 24% de Fe_3O_4 , próximo dos 16% m/m de Fe_3O_4 obtidos do refinamento Rietveld. No caso, a diferença de 8% não determinada pelo refinamento é proveniente da porção amorfa desse óxido presente na amostra. Um forte indício dessa possibilidade é a elevação de sua linha de base em seu DRX.

Tabela V.2. Parâmetros hiperfinos obtidos a temperatura ambiente para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos.

Amostra	Estado de Oxidação	δ (± 0.05) mm/s	$\Delta/2\xi_q$ (± 0.05) mm/s	Γ (± 0.05) mm/s	Área (± 1)%
$\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$	Fe^{2+}	1,29	1,64	0,38	84
	Fe^{3+}	0,30	0,60	0,38	16

Em conjunto, todas essas análises ajudaram a elucidar como o método de síntese solvotérmico assistido por micro-ondas promove a produção dos carbonatos fosfatos de sódio similares à Sidorenkita, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. Foi observado por DRX e também por MEV que o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido a 210°C apresenta morfologia similar àquele obtido em 180°C . Aproveitando-se da melhor cinética reacional em temperaturas mais elevadas, decidiu-se escolher a temperatura de 210°C para otimização do método, e, com isso, alcançar o menor tempo de síntese, que no caso foi de 5 minutos, capaz de formar de forma cristalina o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

V.3.7 Estudos Eletroquímicos

V.3.7.1 Voltamogramas Cíclicos

A Figura V.18 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o material $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, similar à Sidorenkita. Esse composto foi preparado na temperatura de 210°C por 30 minutos de reação. Os picos anódicos (a), (b), (c) e (d) em 0,92, 0,34, 0,62 e 1,06V indicam a oxidação de $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Sendo que, o pico (a) também pode estar associado à oxidação do $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Esses múltiplos picos de oxidação indicam a ocorrência de mudanças estruturais à medida que ocorre a inserção/desinserção de íons sódio na estrutura do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. Como pode ser observado no primeiro ciclo do voltamograma, o pico (a) passa a dar lugar aos picos de oxidação (b), (c) e (d) nos ciclos seguintes.

Em relação aos eventos de redução, identificou-se aqueles que podem ser creditados aos correspondentes complementares da oxidação, identificados por (a'), (b'), (c') e (d') em 0,41, -0,21, 0,3 e 0,94V, respectivamente. Também nota-se em -0,75V o pico (e) com ocorrência apenas no primeiro ciclo que é creditado à redução do Mn^{3+} a Mn^{2+} de algum subproduto não indexado. Analisando-se os picos relativos à redução do Mn^{3+} a Mn^{2+} também são observados diferentes eventos na região catódica que também indicam a ocorrência de

mudanças estruturais no composto. Alguns deles, principalmente (a') e (b'), desaparecem rapidamente durante os ciclos, o que indica a ocorrência de reações irreversíveis que ocorrem ao custo da decomposição do material com irreversibilidade no sistema.

Frente à eficiência do método MO e o seu potencial em promover sínteses ultra-rápidas de materiais cristalinos, decidiu-se realizar um estudo eletroquímico para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido em apenas 5 minutos de processamento em 210°C , o $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. Os resultados obtidos indicam um comportamento eletroquímico equivalente entre esses dois materiais, como descrito a seguir.

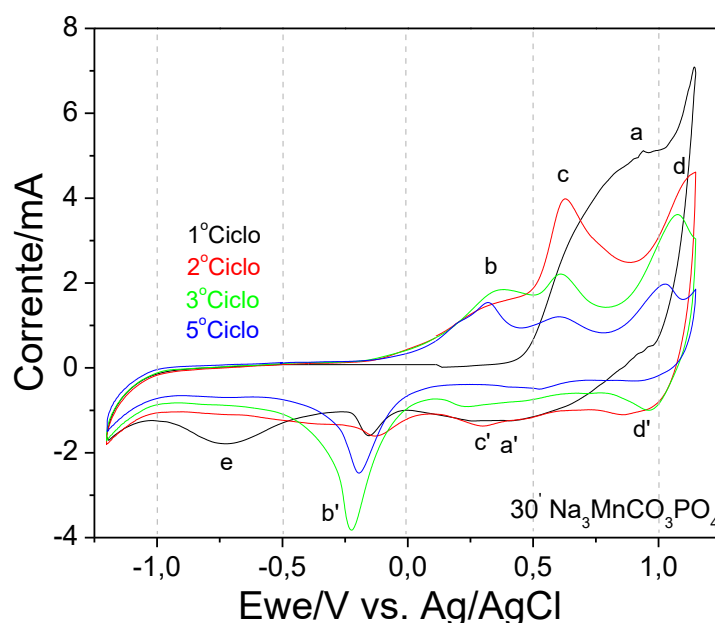


Figura V.18. Voltamogramas cíclicos obtidos para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, na faixa de potencial de -1,2 a 1,15V.

A Figura V.19 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o composto $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. São observados quatro picos anódicos (a), (b), (c) e (d) referentes à oxidação do Mn^{2+} a Mn^{3+} e os seus eventos recíprocos relativos à redução do Mn^{3+} a Mn^{2+} em (a'), (b'), (c') e (d'), além do pico (e). Eles indicam a ocorrência de mudanças estruturais no material.

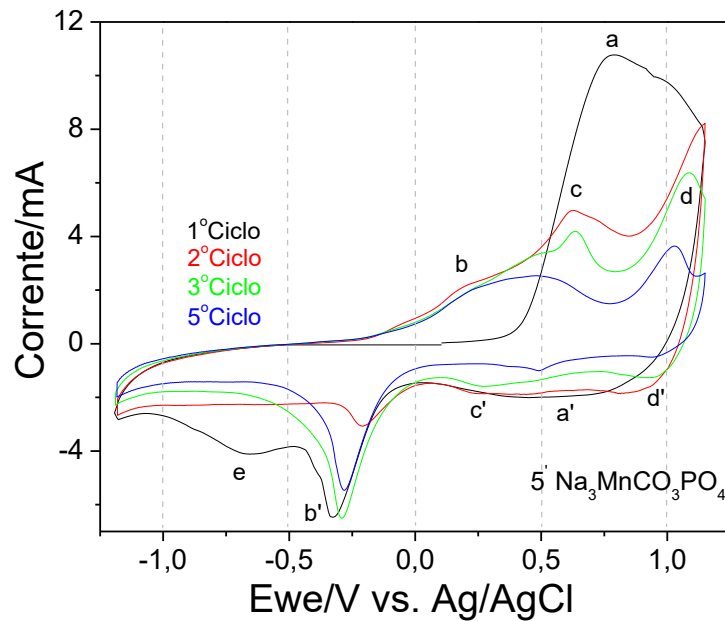


Figura V.19. Voltamogramas cíclicos para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 5 minutos a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, na faixa de potencial de -1,2 a 1,15V.

A Figura V.20 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para a amostra $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$. Observa-se a ocorrência de três picos anódicos (a), (b) e (c) respectivamente em 0,96 0,74 e 0,36V, todos referentes à oxidação do Co^{2+} a Co^{3+} . Na região catódica observam-se os seus respectivos eventos recíprocos relativos à redução do Co^{3+} a Co^{2+} indicados por (a'/b'), que ocorrem em torno de 0,83V e (c') em 0,39V. A diminuição acentuada de (a) e também (a') indica que deve haver mudanças estruturais no $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ em decorrência dos ciclos de oxiredução.

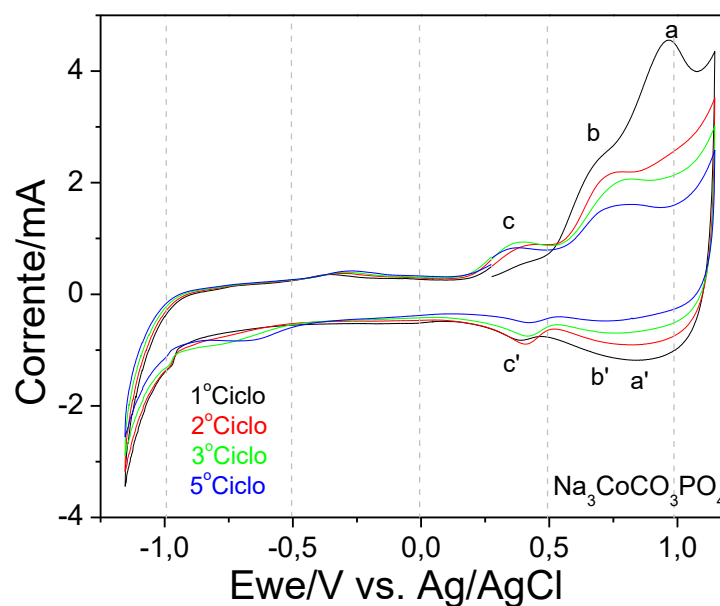


Figura V.20. Voltamogramas cíclicos para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de -1,2 a 1,1V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Figura V.21 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o análogo à bonshdetita, $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$, obtida na temperatura de 210°C . Os picos anódicos (a) em $-0,25\text{V}$, assim como o pico (b) em $0,1\text{V}$, referem-se à oxidação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Inicialmente, era de se esperar apenas a presença do pico (a) no primeiro ciclo, quando, a partir do segundo ciclo ocorreria o surgimento do pico (b) e desaparecimento de (a) (4). Contrariamente, com o decorrer dos ciclos a existência de (b) é que deixa de ser observada. Seu evento análogo de redução, (b') em $-0,75\text{V}$, também mantém esse caráter irreversível, o que indica problemas na reversibilidade desse composto durante os ciclos de inserção/desinserção de íons sódio em sua estrutura.

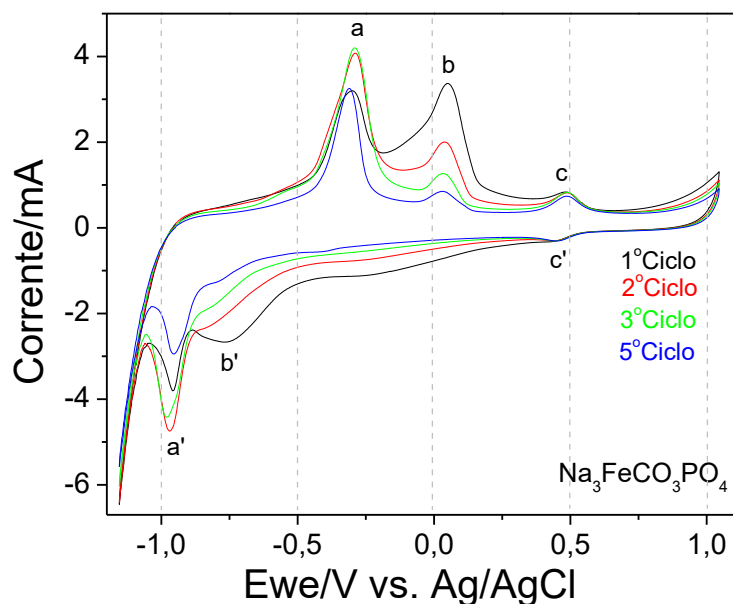


Figura V.21. Voltamogramas cíclicos para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de $-1,2$ a $1,0\text{V}$ a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ainda, há a presença de um par redox (c, c') de menor intensidade em torno de $0,5\text{V}$, cujo evento redox não foi possível identificação. Ele provavelmente está associado à presença dos íons Fe^{3+} da fase Fe_3O_4 presente nesse material.

Os voltamogramas cíclicos do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$, Figura V.22, indicam um pico anódico (a) em $1,05\text{V}$, que se acredita estar associado à oxidação do Ni^{2+} a Ni^{3+} . Além de dois picos de redução, (a') e (a''), do Ni^{3+} a Ni^{2+} em $-0,25$ e $0,48\text{V}$. Contudo, os picos redox característicos dos pares $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ tinham ocorrência esperada em potenciais próximos a $2,0\text{V}$ contra Ag/AgCl . Potencial não alcançado nesse experimento. A ocorrência desses picos é atribuída à presença de outras fases presentes no material ativo. Como indicado pelas análises de DRX e TGA-MS, há a presença de hidróxido de níquel lamelar neste composto que, devido a sensibilidade da técnica de voltametria cíclica, leva a observação desses picos nesses baixos potenciais.

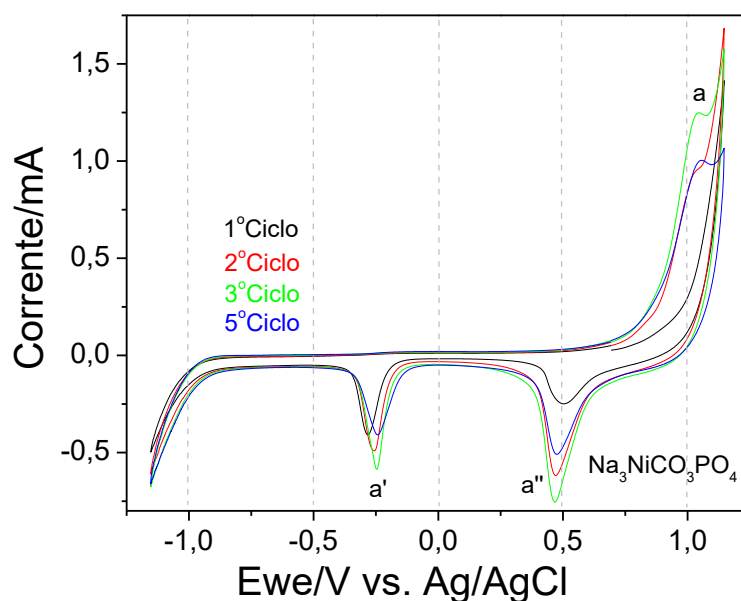


Figura V.22. Voltamogramas cíclicos para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de -1,2 a 1,1V a uma velocidade de varredura de $500 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

V.3.7.2 Capacidades e Curvas de Carga e Descarga

A Figura V.23 traz os valores da capacidade de carga e descarga referentes ao $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido na temperatura de 210°C por 30 minutos de processamento. Sua capacidade de carga e de descarga apresentada no primeiro ciclo em uma densidade de corrente de 10 mA/g ($C/20$) foi igual a 174 e a $131 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, respectivamente. Para a capacidade teórica desse material, $195 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, onde ocorre a inserção/desinserção de dois íons Na^+ e a ocorrência dos pares redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ esses valores obtidos estariam coerentes com o esperado (91).

Contudo, não era esperado que ocorressem eventos redox envolvendo o par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ na faixa de potencial trabalhada, $[-0,7 \text{ a } 0,8\text{V}]$, já que esse intervalo de potencial não é suficiente para alcançar a transformação característica desse par redox, que ocorreria em torno de $1,2\text{V}$ em meio aquoso contra um eletrodo de referência de Ag/AgCl . No entanto, como ainda não há dados na literatura desse composto em meio aquoso, os valores da capacidade de carga e descarga obtidos sugerem ou a sua ocorrência, ou então um evento irreversível.

Por isso, a considerável perda de capacidade desse sistema parece estar associada ao par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, onde o seu comportamento irreversível explicaria a decomposição do material. Dessa forma, a perda significativa de capacidade observada durante os ciclos, nessa e nas outras taxas $C/4$, $C/2$, C , $2,5C$ e $5C$, sugere a ocorrência de processos de decomposição

do material na faixa de potencial utilizada. Ao retornar à taxa C/20, ciclo 25, o sistema reteve 47 mA.h/g em sua descarga, proporcionais a 48% de sua capacidade teórica prevista para a inserção/desinserção de apenas um íon sódio. Enquanto que, em taxas mais elevadas, 2,5 e 5C, as capacidades de descarga são mínimas, próximas a 15 mA.h/g.

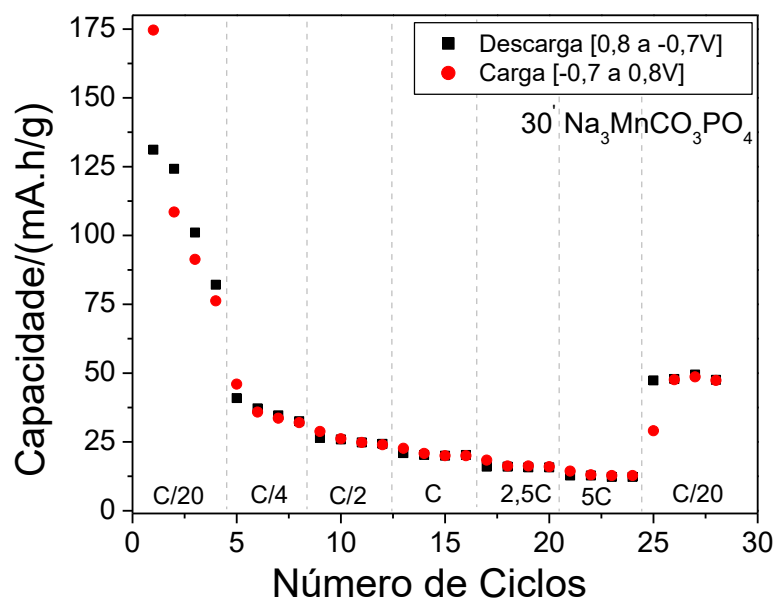


Figura V.23. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos.

Já na Figura V.24 são mostradas algumas curvas galvanostáticas de carga e descarga obtidas para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, processado na temperatura de 210°C por 30 minutos. Essa figura mostra o primeiro, o segundo e o vigésimo sexto ciclo do experimento.

Estudos de DRX “*in situ*” descritos na literatura sugerem que o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ segue um modelo topotático reversível de inserção iônica com formação de uma solução sólida (91). É o que se observa nas curvas de carga/descarga nesta figura, exceto para a carga do primeiro ciclo, que se assemelha mais a uma desinserção de primeira ordem com mudança de fase devido à presença de um patamar bem definido em 0,4V. Isso explica a elevada capacidade observada para esse ciclo, 320 mA.h/g, e a posterior perda de capacidade do sistema. Nos ciclos subsequentes nota-se apenas os patamares redox referentes ao par $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, onde a oxidação do manganês ocorre em torno de 0,5V e sua redução em -0,1V. Percebe-se, também, a sua perda de capacidade com a evolução dos ciclos.

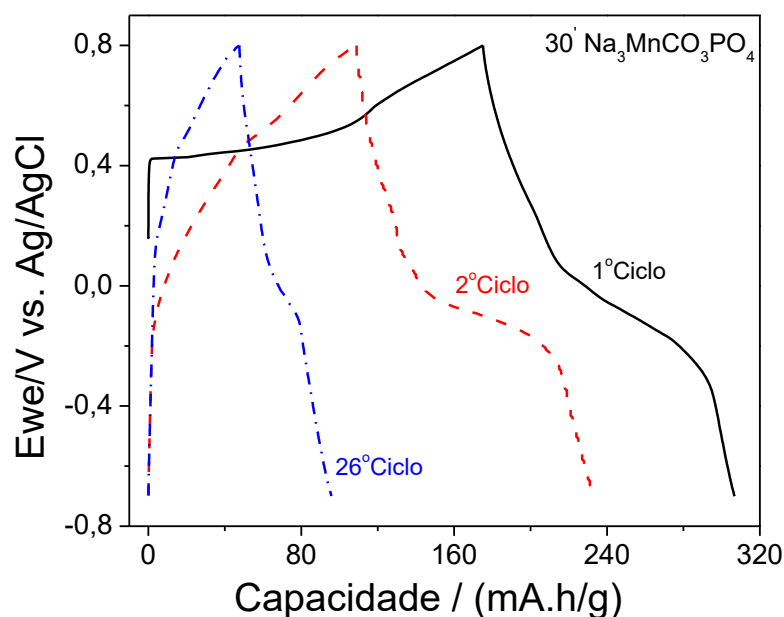


Figura V.24. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para o composto $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de $-0,7$ a $0,8\text{V}$ para o primeiro, o segundo e o vigésimo sexto ciclo, ambos operam em taxa $C/20$.

A Figura V.25 traz os valores de capacidade de carga e descarga referentes ao material $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. No primeiro ciclo, suas capacidades de carga e de descarga na densidade de corrente de 10 mA/g ($C/20$) foram iguais a 130 e 107 mA.h/g , respectivamente. Essas capacidades são inferiores às observadas para o $30'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. Ao se variar as taxas de trabalho para $C/4$, $C/2$, C , $2,5C$ e $5C$, ocorre uma diminuição da capacidade do sistema. Porém, proporcionalmente em menor extensão àquela observada para o $30'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. No entanto, nominalmente esses valores foram um pouco inferiores aos obtidos para o $30'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. Finalmente, nos últimos ciclos, 27° e 28° , as capacidades de descarga desses dois materiais se equivalem em 49 mA.h/g .

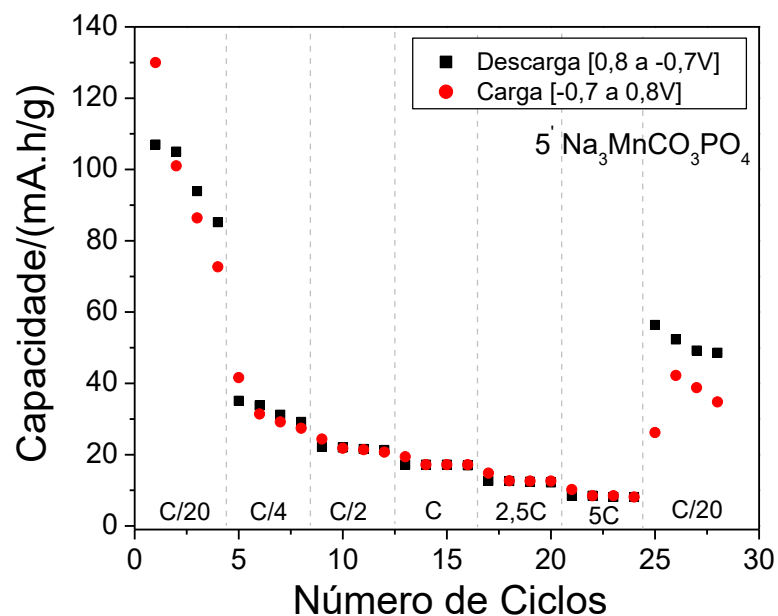


Figura V.25. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V para o $5'Na_3MnCO_3PO_4$ sintetizado em 210°C por 5 minutos.

Uma análise direta dos valores das capacidades de descarga em vários ciclos e taxas desses dois materiais encontra-se na Figura V.26. Por meio dela é possível afirmar que o $5'Na_3MnCO_3PO_4$ apresentou capacidades de descarga equivalentes às do $30'Na_3MnCO_3PO_4$. Assim, é possível considerar que o tempo de processamento não influenciou apreciavelmente na capacidade de armazenamento de energia desses dois materiais.

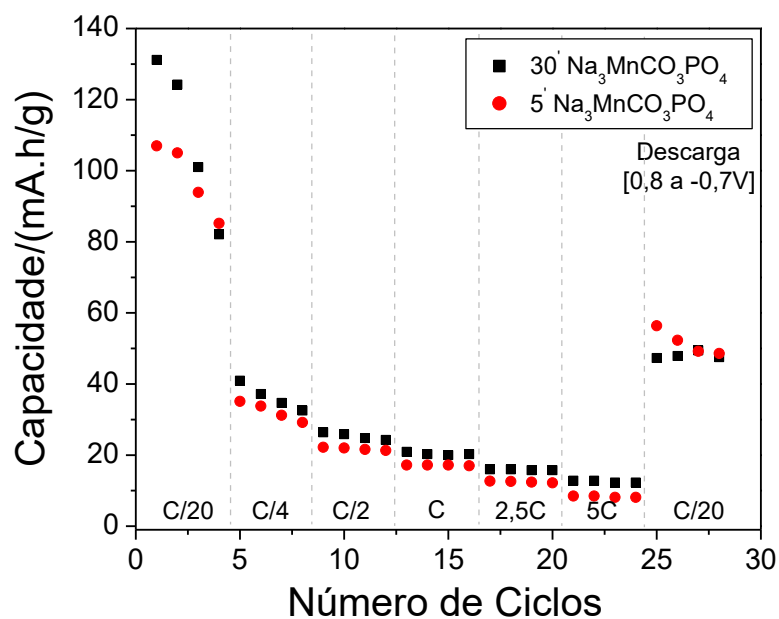


Figura V.26. Valores de capacidade de descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de 0,8 a -0,7V para o Na₃MnCO₃PO₄ sintetizado por 30 e também por 5 minutos em 210°C.

Em continuação a esse estudo eletroquímico, as curvas galvanostáticas de carga e descarga do primeiro, do segundo e do vigésimo sexto ciclo obtidas para o 5'Na₃MnCO₃PO₄ encontram-se na Figura V.27. O perfil da carga do primeiro ciclo assemelha-se também a uma desinserção de primeira ordem com uma mudança de fase devido à presença de um patamar bem definido em 0,4V. Por outro lado, as outras curvas de carga/descarga sugerem que o 5'Na₃MnCO₃PO₄ segue um modelo topotático reversível de inserção iônica com formação de uma solução sólida.

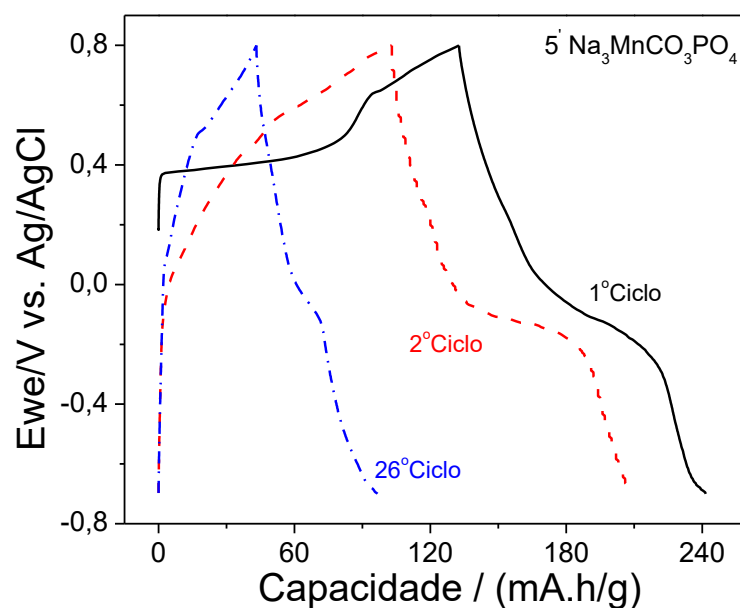


Figura V.27. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para o composto $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, sintetizado em 210°C por 5 minutos, na faixa de potencial de $-0,7$ a $0,8\text{V}$ para o primeiro, o segundo e o vigésimo sexto ciclo, ambos operam em taxa $\text{C}/20$.

Na Figura V.28 temos os valores da capacidade de carga e descarga referentes ao $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$. Suas capacidades de carga e de descarga no primeiro ciclo foram respectivamente iguais a 152 e 71 mA.h/g , ambas na densidade de corrente de 10 mA/g ($\text{C}/20$). Assim como esperado para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, também não se espera a ocorrência de processos redox para o par $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$, pois a faixa de potencial do experimento entre $-0,6$ e $0,9\text{V}$ (vs. Ag/AgCl) não contempla esse evento redox.

Por isso, para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ também parece haver decomposição de material devido à perda de capacidade e baixa reversibilidade do sistema. Ao se variar as taxas de trabalho para $\text{C}/4$, $\text{C}/2$, C , $2,5\text{C}$ e 5C ocorreu uma diminuição da capacidade desse sistema em extensão semelhante àquela observada para os similares de manganês. Retornando à taxa $\text{C}/20$ no vigésimo quinto ciclo a capacidade de descarga retida por ele foi igual a 44 mA.h/g .

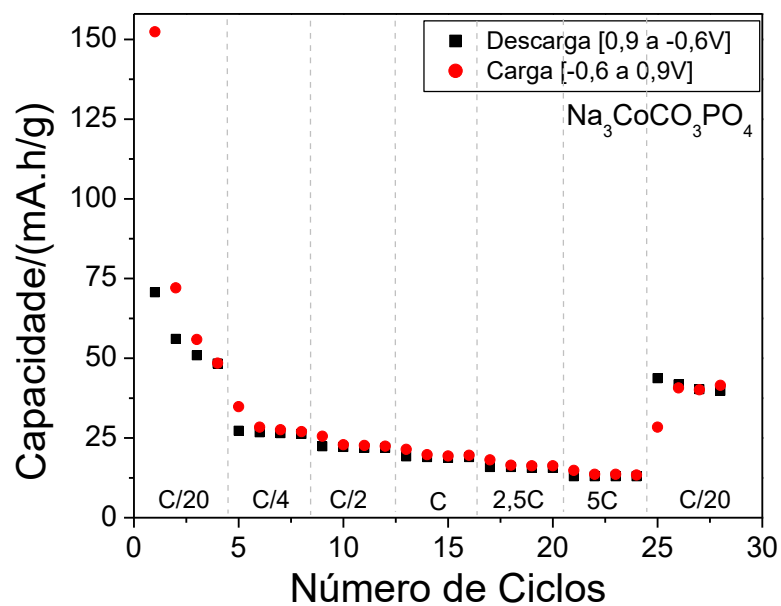


Figura V.28. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -0,6 a 0,9V para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos.

As curvas galvanostáticas de carga e descarga do primeiro, segundo e vigésimo sexto ciclos obtidas para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ encontram-se na Figura V.29. Esse composto também segue um modelo topotático reversível de inserção iônica com formação de uma solução sólida. Exceto, como ocorrido para os análogos de Mn, na carga do primeiro ciclo que mais se assemelha a uma desinserção de primeira ordem com mudança de fase, evidenciada pelo patamar bem definido em 0,7V. Justificando a elevada capacidade observada para a carga nesse ciclo, 152 mA.h/g, e as posteriores perdas de capacidade do sistema. O patamar de redução do $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ presente nas curvas de descarga situa-se em -0,1V.

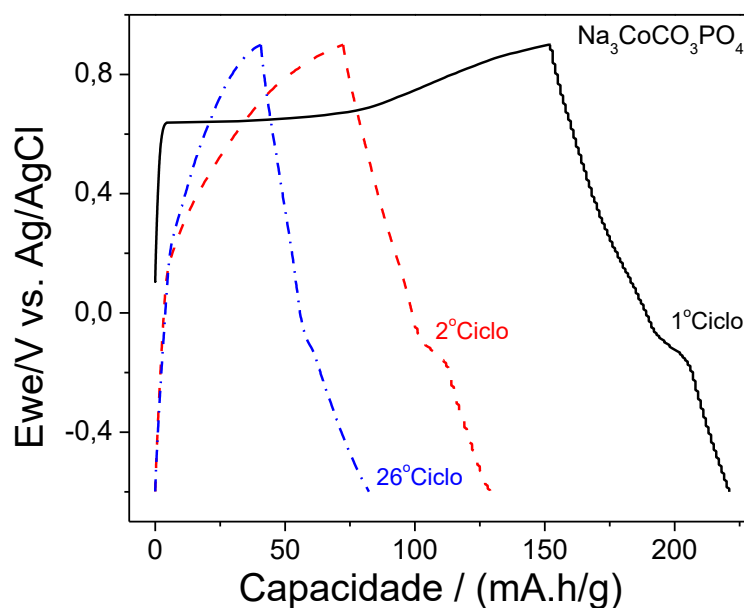


Figura V.29. Curvas galvanostáticas de carga/descarga obtidas para o composto $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$, sintetizado em 210°C por 30 minutos, na faixa de potencial de $-0,6$ a $0,9\text{V}$. O primeiro, o segundo e o vigésimo sexto ciclo operam em taxa $C/20$.

Após operar em várias taxas e ciclos, esse mesmo eletrodo foi submetido a mais 75 ciclos de carga/descarga em taxa C , Figura V.30. Nessas condições, o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ foi capaz de manter uma capacidade de carga/descarga reversível igual a 20 mA.h/g , equivalente a 21% de sua capacidade teórica pela inserção de apenas um íon sódio.

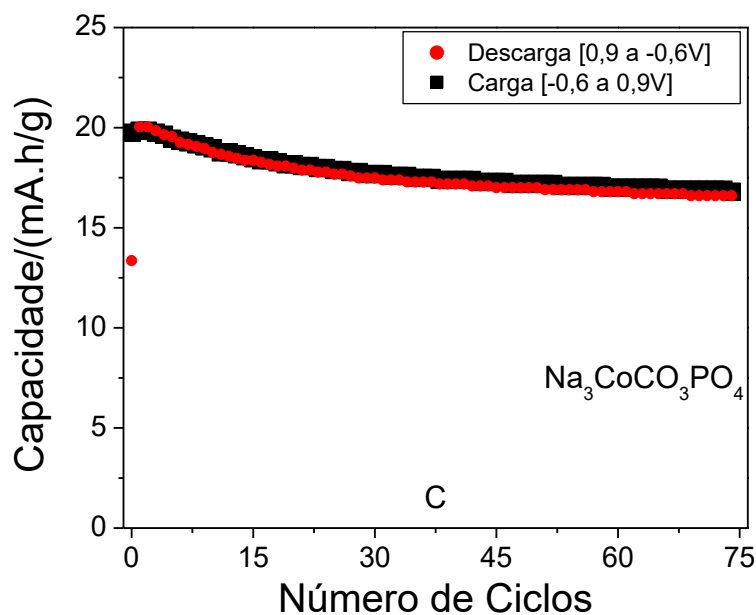


Figura V.30. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em taxa única C , na faixa de potencial de $-0,6$ a $0,9\text{V}$ para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos.

A Figura V.31, apresenta os valores das capacidades de carga e descarga obtidos para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado na temperatura de 210°C . Observa-se uma capacidade de descarga inicial equivalente a 100 mA.h/g , na densidade de corrente de 10 mA/g ($C/20$). Todavia, essa capacidade diminui consideravelmente ao longo dos demais ciclos e nas diferentes taxas testadas, indicando também uma baixa reversibilidade deste sistema em meio aquoso. Essa irreversibilidade deve ter como causa processos de decomposição do material ativo. Após percorrer as várias taxas programadas, $C/4$, $C/2$, C , $2,5C$, $5C$ e retornar a $C/20$ o sistema reteve 20 mA.h/g em sua descarga, proporcionais a 20% do observado no primeiro ciclo.

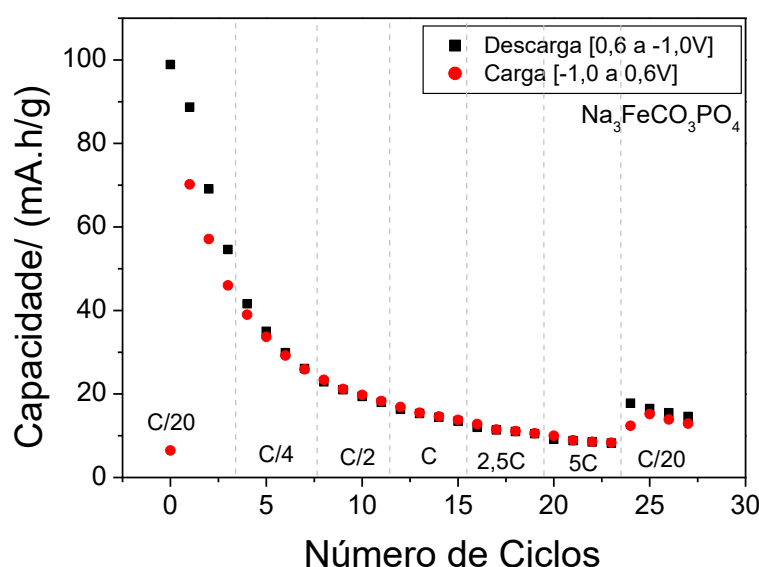


Figura V.31. Valores de capacidade de carga e descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas ($C/20$, $C/4$, $C/2$, C , $2,5C$, $5C$ e $C/20$), na faixa de potencial de $-1,0$ a $0,6\text{V}$ para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos.

Os valores da capacidade de descarga obtidos para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$, sintetizado na temperatura de 210°C são apresentados na Figura V.32. Eles estão muito abaixo dos outros materiais da série, com valores em torno de 5 mA.h/g . Isso é uma consequência da não atividade do hidróxido de níquel em eventos de eletroinserção de íons Na^+ . O $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ não apresenta contribuição relevante nesta faixa de potencial explorada, pois seus eventos redox ocorrem próximos a 2V (vs Ag/AgCl) (165). Infelizmente, não é possível alcançar esse potencial, pois ele é superior ao limite de estabilidade do eletrólito. Dessa forma, ele não se configurou como um material catódico adequado para operar em meio aquoso, sendo viável unicamente em meio não aquoso, onde essa faixa superior de potencial é passível de ser alcançada.

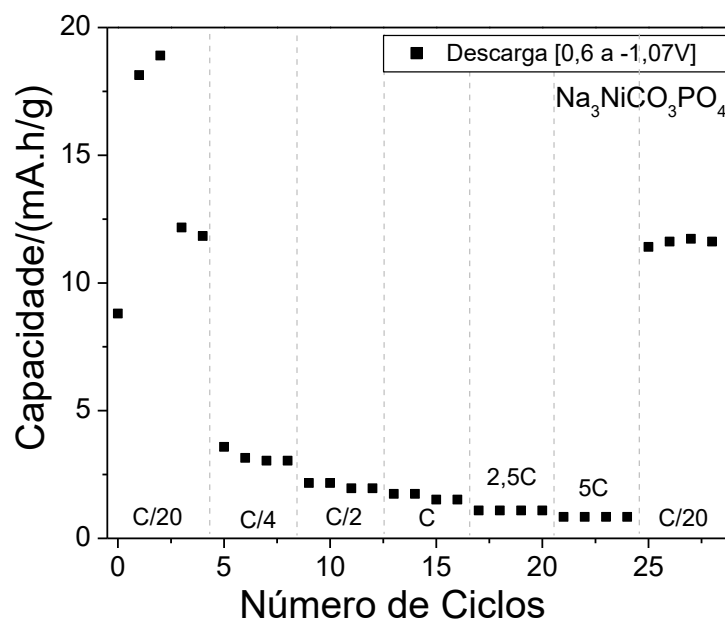


Figura V.32. Valores de capacidade de descarga em função do número de ciclos realizados em diferentes taxas (C/20, C/4, C/2, C, 2,5C, 5C e C/20), na faixa de potencial de -1,07 a 0,6V para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado em 210°C por 30 minutos.

V.3.7.3 Curvas de Capacidade Diferencial (dQ/dV) vs.V

Nas Figuras V.33 e V.34 são mostradas as curvas dQ/dV obtidas com a eletroinserção de íons Na^+ para, respectivamente, o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido por 30 e aquele obtido por 5 minutos de processamento. Esses dados foram obtidos a partir da diferenciação do primeiro e do vigésimo sexto ciclo de carga/descarga, ambos operantes em taxa C/20. Os dados são organizados de modo similar a uma voltametria cíclica, onde na parte superior ocorrem processos de oxidação com desinserção iônica. Já na parte inferior ocorrem processos de redução com inserção iônica. O início da diferenciação no primeiro ciclo ocorre no potencial de 0,2V. As linhas de carga/descarga decorrem em sentido horário, como indicado pelas setas constantes nas próprias figuras.

Em cada ciclo são observados dois picos principais atribuídos ao par redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. No primeiro ciclo, a oxidação ocorre em torno de 0,43V e a redução em -0,08V. Já no vigésimo sexto ciclo, a oxidação ocorre em dois potenciais diferentes, em 0,2 V e 0,49V, e a redução ocorre em torno de -0,04V. Nota-se o deslocamento positivo dos picos em 0,05V em ambos os eventos redox entre os ciclos, além da diminuição de sua intensidade, que é mais acentuada em relação ao pico de carga.

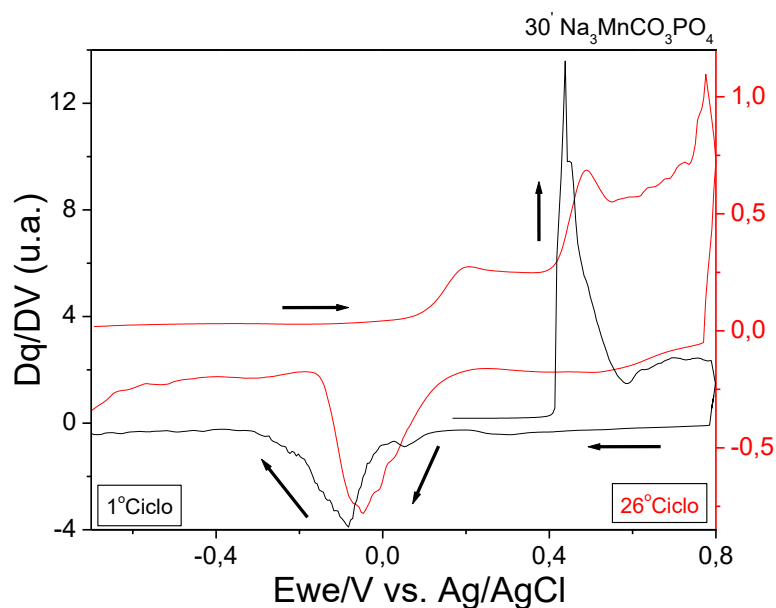


Figura V.33. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação dos dados de carga/descarga do primeiro e vigésimo sexto ciclos, realizados na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V em taxa C/20, para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido em 210°C por 30 minutos.

Também na Figura V.34 são observados os dois picos principais atribuídos ao par redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, desta vez nas curvas dQ/dV do $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$. No primeiro ciclo a oxidação ocorre em torno de 0,38V e a redução em -0,12V. Já no vigésimo sexto ciclo a oxidação ocorre em 0,10 V e 0,53V, e a redução em torno de -0,06V. Nota-se o deslocamento positivo de 0,18V em relação ao pico da oxidação e de 0,06V em relação ao pico de redução. Semelhantemente ao $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, é observada uma diminuição na intensidade dos picos, ou seja, a diminuição na transferência de carga para o $5'\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

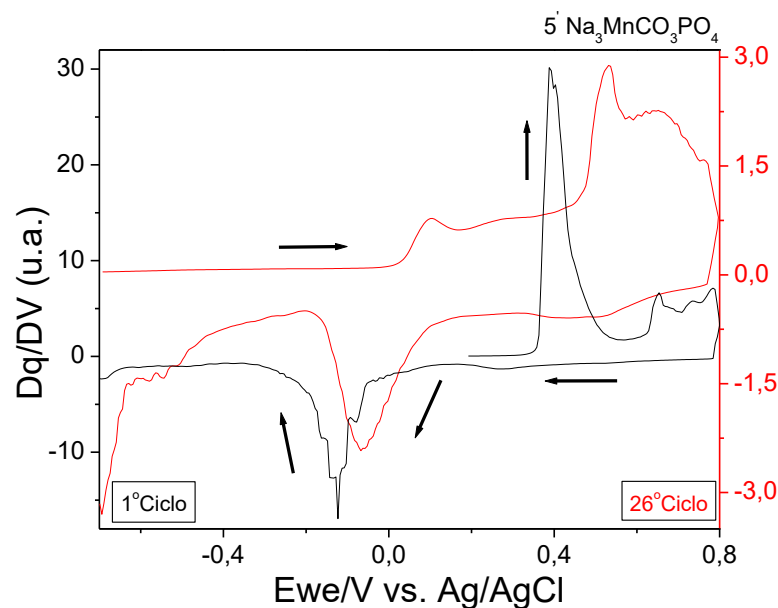


Figura V.34. Curvas de capacidade diferencial (dQ/dV) obtidas a partir da diferenciação dos dados de carga/descarga do primeiro e vigésimo sexto ciclos, realizados na faixa de potencial de -0,7 a 0,8V em taxa C/20, para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ obtido em 210°C por 5 minutos.

Os carbonatos fosfatos de sódio parecem ser ideais para aplicações onde não seja imprescindível um bom desempenho em densidades de correntes mais elevadas, já que apresentam considerável decaimento em sua capacidade nessas condições. No entanto, por apresentar boas capacidades em baixas densidades de corrente, por ser constituído de componentes de baixos custos e abundantes, caso do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, eles podem vir a ser uma opção interessante, principalmente se o seu tamanho de partícula for diminuído e também se sua condutividade eletrônica for melhorada. Mesmo assim, esse materiais não possuem desempenho comparável aos de inserção de íons lítio, a exemplo do $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$ e do $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]\text{O}_4$ estudados aqui. Já em relação aos compostos de inserção de íons sódio descritos na literatura, os carbonatos fosfatos de sódio estudados neste trabalho apresentaram desempenhos eletroquímicos inferiores ao observados na literatura (9), principalmente quando são comparados ao NaMn_3O_5 , que com sua capacidade de descarga de 219 mA.h/g em seu primeiro ciclo em taxa C/10 é considerado hoje o melhor material e aquele que está mais próximo de se tornar um componente catódico para baterias de inserção de íons sódio (79). A falta de dados disponíveis na literatura impossibilita a análise eletroquímica comparativa em meio aquoso dos materiais obtidos nesta pesquisa.

V.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi desenvolvido e apresentado um método de síntese hidrotérmico ultrarrápido com fonte de aquecimento por irradiação micro-ondas, para obtenção de carbonatos fosfatos análogos a Sidorenkita, $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, onde $\text{M}=\text{Mn}$, Fe , Co e Ni . O método desenvolvido leva à preparação de materiais com boa cristalinidade, reduzido tamanho de partícula e morfologia variada como placas, bastonetes, “carambolas” e placas hexagonais. Essas duas últimas ainda não haviam sido descritas na literatura para esta classe de materiais. Sendo também realizada a identificação dos intermediários formados para o composto de níquel, a fase lamelar $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Esses compostos foram testados como materiais catódicos para inserção/desinserção de íons sódio em meio aquoso. A curva da primeira carga indica uma transição de primeira ordem com uma mudança de fase, fenômeno que diminui a capacidade subsequente desses materiais. Nos demais ciclos, a inserção iônica decorre como modelo topotático reversível com formação de uma solução sólida. Contudo, os carbonatos fosfatos de manganês e de cobalto são capazes de operar reversivelmente com capacidades entre 40 e 50 mA.h/g em C/20 e em torno de 20 mA.h/g em taxa C, no caso do $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi desenvolvido um método de síntese solvotérmico/hidrotermal, com fonte de aquecimento por micro-ondas, para a produção de materiais catódicos de inserção baseados tanto em íons lítio, $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, quanto em íons sódio, $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$, que demanda um curto tempo de síntese. As condições do meio reacional foram estudadas e otimizadas de modo a controlar a obtenção de materiais cristalinos, puros, com tamanhos de cristalito reduzidos e com morfologias variadas, algumas delas inéditas.

O método demonstrou-se tão interessante que por meio dele foi possível sintetizar um óxido de manganês lítio ainda inédito, o $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$. E, ao mesmo tempo tão poderoso que, o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ produzido com apenas 5 minutos de síntese apresentou propriedades eletroquímicas e morfológicas equivalentes àquele feito com 30 minutos de reação.

Esses resultados indicam claramente que tanto o desenvolvimento do método quanto o estudo dos materiais obtidos merecem ter continuidade. Uma vertente já iniciada aqui são os compostos de inserção de íons sódio. Especificamente em relação aos análogos da sidorenkita, $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, é indicado abordagens que tentem aumentar a condutividade eletrônica desses compostos, como o recobrimento de suas partículas por uma fina camada de carbono amorfo ou a utilização de surfactantes em meio reacional para a diminuição do tamanho médio de partícula desses materiais. Já em relação ao $\text{Li}[\text{Li}_{0,145}\text{Mn}_{0,855}]\text{O}_2$, sua aplicação em meio não aquoso parece ser um grande ponto a ser investigado. Ainda, para esse material, a otimização de seu tratamento térmico, para a remoção de contaminantes residuais de síntese, pode ser apontado como o passo mais acessível neste momento para maximização de sua capacidade de armazenamento de carga.

REFERÊNCIAS

1. Renewables 2017 Global Status Report. Paris: REN21 Secretariat; 2017.
2. Goodenough JB, Park K-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(4):1167-76.
3. van Vliet OPR, Kruithof T, Turkenburg WC, Faaij APC. Techno-economic comparison of series hybrid, plug-in hybrid, fuel cell and regular cars. *J Power Sources*. 2010;195(19):6570-85.
4. Huang W, Zhou J, Li B, Ma J, Tao S, Xia D, et al. Detailed investigation of Na₂ 24FePO₄CO₃ as a cathode material for Na-ion batteries. *Scientific reports*. 2014;4.
5. Scrosati B. *La Chimica e L'Industria*. 1997;79:463.
6. Hannan MA, Lipu MSH, Hussain A, Mohamed A. A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;78:834-54.
7. Jaiswal A. Lithium-ion battery based renewable energy solution for off-grid electricity: A techno-economic analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;72:922-34.
8. Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 2001;414:359-67.
9. Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S. Research development on sodium-ion batteries. *Chemical reviews*. 2014;114(23):11636-82.
10. Ellis BL, Nazar LF. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2012;16(4):168-77.
11. Komaba S, Murata W, Ishikawa T, Yabuuchi N, Ozeki T, Nakayama T, et al. Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*. 2011 Oct 21;21(20):3859-67.
12. Ong SP, Chevrier VL, Hautier G, Jain A, Moore C, Kim S, et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. *Energy & Environmental Science*. 2011;4(9):3680-8.
13. Lee DH, Xu J, Meng YS. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(9):3304-12.
14. <https://nacoesunidas.org/conheca-os-novos-17-objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel-da-onu/> (Acessado em 09/05/2018).
15. Ewing B, Moore D, Goldfinger S, Oursler A, Reed A, Wackernagel M. *The Ecological Footprint Atlas 2010*. Oakland: Global Footprint Network; 2010.
16. Kundu D, Talaie E, Duffort V, Nazar LF. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(11):3431-48.
17. http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_EU/SmartGrid/EU-Smart-Grid/ (Acessado em 18/05/2018).
18. U.S. Geological Survey, 2010, Mineral commodity summaries. Washington, DC: U.S. Government; 2010.
19. Carmichael RS. *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*. Boca Raton: CRC Press; 1989.
20. <http://www.indmin.com> (Acessado em 09/05/2018).
21. <https://www.icis.com> (Acessado em 09/05/2018).
22. Raio de Shannon. Disponível em: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (Acessado em 17/05/2018).
23. Gerssen-Gondelach SJ, Faaij APC. Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term. *J Power Sources*. 2012;212:111-29.
24. Eftekhari A, Kim D-W. Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium. *J Power Sources*. 2018;395:336-48.
25. Gao J, Shi S-Q, Li H. Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries. *Chinese Physics B*. 2016;25(1):1821001-24.

26. Daniel C, Besenhard JO. Handbook of Battery Materials, 2 ed.: Wiley-VCH Verlag & Co.; 2011.
27. Linden D, Reddy TB. Handbook of Batteries, 3 ed New York: McGraw-Hill Companies, Inc.; 2002.
28. Mauger A, Julien CM. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? Ionics. 2017;23(8):1933-47.
29. Bruce PG, Scrosati B, Tarascon J-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. Angewandte Chemie International Edition. 2008;47(16):2930-46.
30. Decker F, Scrosati B. The Electronic and the Ionic Contribution to the Free Energy of Alkali Metals in Intercalation Compounds. J Electrochem Soc. 1994;141:2297-300.
31. Aydinol MK, Ceder G. First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxides of Secondary Li Batteries. J Electrochem Soc. 1997;144(11) 3832-5.
32. Chebiam RV, Prado F, Manthiram A. Soft Chemistry Synthesis and Characterization of Layered $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-a}$. Chemistry of Materials. 2001;13(9):2951-7.
33. Venkatraman S, Shin Y, Manthiram A. Phase Relationships and Structural and Chemical Stabilities of Charged $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2-a}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2-a}$ Cathodes. Electrochem Solid-State Lett. 2003;A9(1):A9-A12.
34. Rozier P, Tarascon JM. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. Journal of the Electrochemical Society. 2015;162(14):A2490-A9.
35. Dutta G, Manthiram A, Goodenough JB, Grenier JC. Chemical synthesis and properties of $\text{Li}_{1-a-x}\text{Ni}_{1+a}\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$. Journal of Solid State Chemistry. 1992;96(1):123-31.
36. Choi S, Manthiram A. Factors Influencing the Layered to Spinel-like Phase Transition in Layered Oxide Cathodes. J Electrochem Soc. 2002;149(9):1157-63.
37. Yabuuchi N, Kim YT, Li HH, Horn YS. Thermal Instability of Cycled $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Electrodes: An in Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study. Chemistry of Materials. 2008;20(15):4936-51.
38. Choi S, Manthiram A. Investigation of the Irreversible Capacity Loss in the Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cathodes. Electrochem Solid-State Lett. 2005;8(8):102-5.
39. Delmas C, Braconnier J-J, Fouassier C, Hagenmuller P. Electrochemical Intercalation of Sodium in Na_xCoO_2 Bronzes. Solid State Ionics. 1981;3/4:165-9.
40. Mendiboure A, Delmas C, Hagenmuller P. Electrochemical Intercalation and Deintercalation of Na_xMnO_2 Bronzes. J of Solid State Chemistry. 1985;57:323-31.
41. Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides. Physica B+C. 1980;99(1):81-5.
42. S. W. Lithium Batteries and Cathode Materials. Chemical Reviews. 2004;104(10):4271-301.
43. Mishra SK, Ceder G. Structural stability of lithium manganese oxides. Phys Rev B. 1999;59:6120 (1999).
44. Vitins G, West K. Lithium Intercalation into Layered LiMnO_2 . Journal of the Electrochemical Society. 1997;144(8):2587-92.
45. Lu Z, Chen Z, Dahn JR. Lack of Cation Clustering in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1/2$) and $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{1-x}/3\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1$). Chemistry of Materials. 2003;15((16)):3214-20.
46. Kim AS, Johnson CS, Vaughey JT, M. TM. Electrochemical and Structural Properties of $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ Electrodes for Lithium Batteries ($\text{M}' = \text{Ti, Mn, Zr}$; $0 \leq x \leq 0.3$). Chemistry of Materials. 2004;16 (10):1996-2006.
47. Kalyani P, Chitra S, Mohan T, Gopukumar S. Lithium metal rechargeable cells using Li_2MnO_3 as the positive electrode. Journal of the Power Sources. 1999;80(1):103-6.
48. Rossouw MH, Thackeray MM. Lithium manganese oxides from Li_2MnO_3 for rechargeable lithium battery applications. Materials Research Bulletin. 1991;26(6):463-73.
49. Robert R, Villevieille C, Novák P. Enhancement of the high potential specific charge in layered electrode materials for lithium-ion batteries. Journal of Materials Chemistry A. 2014;2(23):8589-98.
50. Jo M, Noh M, Kim Y, Cho J. A New High Power $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. Advanced Energy Materials. 2014;4(13).

51. Koga H, Croguennec L, Mannesiez P, Claude D. Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂ with Different Particle Sizes as Attractive Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Insights into Their Structure. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(25):13497-506.
52. Luo WB, Dahn JR. Comparative study of Li[Co_{1-z}Al_z]O₂ prepared by solid-state and co-precipitation methods. *Electrochimica Acta*. 2009;54:4655-61.
53. Boulineau A, Simonin L, Colin JF, Bourbon C, Patoux S. First Evidence of Manganese–Nickel Segregation and Densification upon Cycling in Li-Rich Layered Oxides for Lithium Batteries. *Nano Letters*. 2013;13(8):3857-63.
54. Thackeray MM, David WIF, Bruce PG, Goodenough JB. Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*. 1983;18(4):461-72.
55. Thackeray MM, Shao HY, Kahayan AJ, Kepler KD, Skinner E. Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4V) Li/LixMn₂O₄ cells. *Electrochem Solid-State Lett*. 1998;1:7.
56. Inoue T, Sano M. An Investigation of Capacity Fading of Manganese Spinel Stored at Elevated Temperature. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(11):3704-7.
57. Xia Y, Yoshio M. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996;143(3):825-33.
58. Kannan AM, Manthiram A. Surface/Chemically Modified LiMn₂O₄ Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem Solid-State Lett*. 2002;5(7):167-9.
59. Padhi AK, Nanjundaswamy KS, Masquelier C, Okada S, Goodenough JB. Effect of Structure on the Fe³⁺ / Fe²⁺ Redox Couple in Iron Phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997;144(5):1609-13.
60. Huang H, Yin SC, Nazar LF. Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates. *Electrochem Solid-State Lett*. 2001;4(10):170-2.
61. Yamada A, Chung SC, Hinokuma K. Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001;148(3):224-9.
62. Freire M, Kosova NV, Jordy C, Chateigner D, Lebedev OI, Maignan A, et al. A new active Li–Mn–O compound for high energy density Li-ion batteries. *Nature Materials*. 2015;15(2):173-7.
63. Hueso KB, Armand M, Rojo T. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy & Environmental Science*. 2013;6(3):734.
64. Kumar D, Rajouria SK, Kuhar SB, Kanchan DK. Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review. *Solid State Ionics*. 2017;312:8-16.
65. Coetzer J. A New High Energy Density Battery System *J Power Sources*. 1986;18:377-80.
66. Veneri O, Capasso C, Patalano S. Experimental study on the performance of a ZEBRA battery based propulsion system for urban commercial vehicles. *Applied Energy*. 2017;185:2005-18.
67. O'Sullivan TM, Bingham CM. Zebra Battery Technologies for the All Electric Smart Car. *International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion - SPEEDAM 2006; Italy2006*.
68. Nayak PK, Yang L, Brehm W, Adelhelm P. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018;57:102-20.
69. Wang L, Lu Y, Liu J, Xu M, Cheng J, Zhang D, et al. A Superior Low-Cost Cathode for a Na-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013;52(7):1964-7.
70. Whitacre JF, Wiley T, Shanbhag S, Wenzhuo Y, Mohamed A, Chun SE, et al. An aqueous electrolyte, sodium ion functional, large format energy storage device for stationary applications. *J Power Sources*. 2012;213:255-64.
71. Palomares V, Serras P, Villaluenga I, Hueso KB, González JC, Rojo T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*. 2012;5:5884-901.
72. Stevens DA, Dahn JR. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc*. 2000;147(4):1271-3.
73. Zubi G, Dufo-López R, Carvalho M, Pasaoglu G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;89:292-308.

74. Walczak K, Kulka A, Gedziorowski B, Gajewska M. Surface investigation of chemically delithiated FePO₄ as a cathode material for sodium ion batteries. *Solid State Ionics*. 2018;319:186-93.
75. Zhou Z, Li N, Zhang C, Chen X, Xu F, Peng C. Na₃V₂(PO₄)₃nanoparticles encapsulated in carbon nanofibers with excellent Na⁺ storage for sodium ions batteries. *Solid State Ionics*. 2018;326:77-81.
76. Zhu L, Li Y, Wang J, Zhu X. Sodium storage performance and mechanism of rGO-wrapped nanorodvanadium sulfide as an anode material for sodium ion batteries. *Solid State Ionics*. 2018;327:129-35.
77. Zhou D, Huang W, Zhao F. P2-type Na_{0.67}Fe_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.4}O₂cathodes for high-performance sodium-ionbatteries. *Solid State Ionics*. 2018;322:18-23.
78. Chu Z, Yue C. Core-shell structured Na₃V₂(PO₄)₃/C nanocrystals embedded in multi-walled carbon nanotubes: A high-performance cathode for sodium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 2016;287:36-41.
79. Guo S, Yu H, Jian Z, Liu P, Zhu Y, Guo X, et al. A High-Capacity, Low-Cost Layered Sodium Manganese Oxide Material as Cathode for Sodium-Ion Batteries. *ChemSusChem*. 2014;7(8):2115-9.
80. Zhang X, Hou Z, Li X, Liang J, Zhu Y, Qian Y. Na-birnessite with high capacity and long cycle life for rechargeable aqueous sodium-ion battery cathode electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4(3):856-60.
81. Yabuuchi N, Kajiyama M, Iwatate J, Nishikawa H, Hitomi S, Okuyama R, et al. P2-type Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nature Materials*. 2012;11(6):512-7.
82. Yabuuchi N, Hara R, Kubota K, Paulsen J, Kumakura S, Komaba S. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type Na_{2/3}[Mg_{0.28}Mn_{0.72}]O₂ with anomalously high reversible capacity. *J Mater Chem A*. 2014;2(40):16851-5.
83. Billaud J, Singh G, Armstrong AR, Gonzalo E, Roddatis V, Armand M, et al. Na_{0.67}Mn_{1-x}Mg_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.2): a high capacity cathode for sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci*. 2014;7(4):1387-91.
84. Guo S-P, Li J-C, Xu Q-T, Ma Z, Xue H-G. Recent achievements on polyanion-type compounds for sodium-ion batteries: Syntheses, crystal chemistry and electrochemical performance. *J Power Sources*. 2017;361:285-99.
85. Park Y-U, Seo D-H, Kwon H-S, Kim B, Kim J, Kim H, et al. A New High-Energy Cathode for a Na-Ion Battery with Ultrahigh Stability. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(37):13870-8.
86. Barpanda P, Oyama G, Nishimura S-i, Chung S-C, Yamada A. A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode. *Nature Communications*. 2014;5(1).
87. Chen H, Hautier G, Ceder G. Synthesis, Computed Stability, and Crystal Structure of a New Family of Inorganic Compounds: Carbonophosphates. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(48):19619-27.
88. Frost RL, Lopez A, Scholz R, Belotti FM, Xi YF. A vibrational spectroscopic study of the anhydrous phosphate mineral sidorenkite Na₃Mn(PO₄)(CO₃). *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015 Feb 25;137:930-4.
89. Wang C, Sawicki M, Kaduk JA, Shaw LL. Roles of Processing, Structural Defects and Ionic Conductivity in the Electrochemical Performance of Na₃MnCO₃PO₄ Cathode Material. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015;162(8):A1601-A9.
90. Hassanzadeh N, Sadrnezhad SK, Chen G. In-situ hydrothermal synthesis of Na₃MnCO₃PO₄/rGO hybrid as a cathode for Na-ion battery. *Electrochimica Acta*. 2016;208:188-94.
91. Chen H, Hao Q, Zivkovic O, Hautier G, Du L-S, Tang Y, et al. Sidorenkite (Na₃MnPO₄CO₃): A New Intercalation Cathode Material for Na-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*. 2013;25(14):2777-86.

92. Li Y, Lu Y, Zhao C, Hu Y-S, M.M. T, Li HH, et al. Recent advances of electrode materials for low-cost sodium ion batteries toward practical application for grid energy storage. *Energy Storage Materials*. 2017;7:130-51.
93. Wang CL, Sawicki M, Emani S, Liu CH, Shaw LL. Na₃MnCO₃PO₄ - A High Capacity, Multi-Electron Transfer Redox Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*. 2015 Apr 10;161:322-8.
94. Chen KF, Donahoe AC, Noh YD, Li KY, Komarneni S, Xue DF. Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄: Effect of synthesis on electrochemical energy storage performances. *Ceramics International*. 2014 Mar;40(2):3155-63.
95. Lin HY, Shih CY. Efficient One-Pot Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped TiO₂ for Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting. *Catalysis Surveys from Asia*. 2012 Dec;16(4):231-9.
96. Chen RR, Wang X, Kong XY. Electrochemical performances of nonstoichiometric Li_{1+x}FePO₄ microspheres by microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Materials Letters*. 2014 Apr 1;120:76-8.
97. Ji HM, Yang G, Ni H, Roy S, Pinto J, Jiang XF. General synthesis and morphology control of LiMnPO₄ nanocrystals via microwave-hydrothermal route. *Electrochimica Acta*. 2011 Mar 30;56(9):3093-100.
98. Liu CL, Chang KH, Hu CC, Wen WC. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Mn₃O₄/reduced graphene oxide composites for high power supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2012 Nov 1;217:184-92.
99. Li JM, Chang KH, Wu TH, Hu CC. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of vanadium oxides for Li-ion supercapacitors: The influences of Li-ion doping and crystallinity on the capacitive performances. *Journal of Power Sources*. 2013 Feb 15;224:59-65.
100. Ragupathy P, Vasan HN, Munichandraiah N. Microwave driven hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄ nanoparticles as cathode material for Li-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;124(1):870-5.
101. Strachowski T, Grzanka E, Palosz B, Presz B, Slusarski L, Lojkowski W. Microwave driven hydrothermal synthesis of zinc oxide nanopowders. *Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials*. 2003;94:189-92.
102. Pazik R, Hreniak D, Strek W. Microwave driven hydrothermal synthesis of Ba(1-x)Sr(x)TiO₃ nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 2007 Jul 3;42(7):1188-94.
103. Wang LN, Zhang X, Ma Y, Yang M, Qi YX. Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional MoO₃ nanobelts. *Materials Letters*. 2016 Feb 1;164:623-6.
104. Wang XF, Jiang HQ, Liu YD, Gao MD. Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of Sm, N, and P tridoped anatase-TiO₂ nanosheets from TiCl₄ hydrolysis. *Materials Letters*. 2015 May 15;147:72-4.
105. Phuruangrat A, Kuntalue B, Thongtem S, Thongtem T. Synthesis of cubic CuFe₂O₄ nanoparticles by microwave-hydrothermal method and their magnetic properties. *Materials Letters*. 2016 Mar 15;167:65-8.
106. Tang MX, Yuan AB, Xu JQ. Synthesis of highly crystalline LiMn₂O₄/multiwalled carbon nanotube composite material with high performance as lithium-ion battery cathode via an improved two-step approach. *Electrochimica Acta*. 2015 Jun 1;166:244-52.
107. Li L, Seng KH, Chen ZX, Liu HK, Nevirkovets IP, Guo ZP. Synthesis of Mn₃O₄-anchored graphene sheet nanocomposites via a facile, fast microwave hydrothermal method and their supercapacitive behavior. *Electrochimica Acta*. 2013 Jan 1;87:801-8.
108. Wang D, Wang X, Yu R, Bai Y, Wang G, Liu M, et al. The control and performance of Li₄Mn₅O₁₂ and Li₂MnO₃ phase ratios in the lithium-rich cathode materials. *Electrochimica Acta*. 2016;190:1142-9.
109. Miao XW, Yan Y, Wang CG, Cui LL, Fang JH, Yang G. Optimal microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized xLi₂MnO₃·(1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for lithium ion battery. *J Power Sources*. 2014;247:219-27.

110. The Development and Application of Microwave Heating. Cao W, editor: InTech; 2012.
111. Chen K, Donahoe AC, Noh YD, Li K, Komarneni S, Xue D. Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄: Effect of synthesis on electrochemical energy storage performances. *Ceramics International*. 2014;40(2):3155-63.
112. Yi T-F, Hao C-L, Yue C-B, Zhu R-S, Shu J. A literature review and test: Structure and physicochemical properties of spinel LiMn₂O₄ synthesized by different temperatures for lithium ion battery. *Synthetic Metals*. 2009;159(13):1255-60.
113. Lin H-y, Shih C-y. Efficient One-Pot Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped TiO₂ for Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting. *Catalysis Surveys from Asia*. [journal article]. 2012;16(4):231-9.
114. Wang L, Zhang X, Ma Y, Yang M, Qi Y. Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional MoO₃ nanobelts. *Materials Letters*. 2016;164:623-6.
115. Balaji S, Mutharasu D, Sankara Subramanian N, Ramanathan K. A review on microwave synthesis of electrode materials for lithium-ion batteries. *Ionics*. 2009 2009//;15(6):765.
116. Chen R, Wang X, Kong X. Electrochemical performances of nonstoichiometric Li_{1+x}FePO₄ microspheres by microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Materials Letters*. 2014;120(Complete):76-8.
117. Mendes JOS. Estudos Físico-Químicos da Eletroinserção de Íons em Hexacianoferratos Aplicados a Baterias Recarregáveis. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2017.
118. Boldt IS. Inserção iônica em hexacianoferratos de Cu-Fe: Um estudo aplicado à armazenagem de energia em baterias recarregáveis. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2015.
119. Jow TR, Shacklette LW. A Rechargeable Cell Based on a Conductive Polymer/Metal Alloy Composite Electrode. *J Electrochem Soc*. 1989;136:1-6.
120. Clauss CRA, Schweigart HELG. The Reduction of Manganese Dioxide in Leclanché-Type Dry Cells as Displayed by Derivative Discharge Functions. *J Electrochem Soc*. 1976;123:951-9.
121. WHITTINGHAM MS. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*. 1976;192(4244):1126-7.
122. Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. Li_xCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull*. 1980;15:783-9.
123. Vadivel M, Babu RR, Ramamurthi K, Arivanandhan M. CTAB cationic surfactant assisted synthesis of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Ceramics International*. 2016;42(16):19320-8.
124. Singh LP, Bhattacharyya SK, Mishra G, Ahalawat S. Functional role of cationic surfactant to control the nano size of silica powder. *Applied Nanoscience*. 2011;1(3):117-22.
125. Chen S, Chen Z, Cao C. Mesoporous Spinel LiMn₂O₄ Cathode Material by a Soft-templating Route. *Electrochimica Acta*. 2016;199:51-8.
126. Zheng F, Yang C, Ji X, Hu D, Chen Y, Liu M. Surfactants assisted synthesis and electrochemical properties of nano-LiFePO₄/C cathode materials for low temperature applications. *J Power Sources*. 2015;288:337-44.
127. Pileni M-P. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature Materials*. 2003;2:145-50.
128. Liu Z, Wang W, Liu X, Wu M, Zeng Z, Li D. Synthesis of nanostructured spinel LiMnO by hydrothermal method at 70°C. *Inorganic Chemistry Communications*. 2004;7:308-10.
129. Rietveld HM. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J Appl Cryst*. 1969;2:65-71.
130. Frontera C, R. C-J. FullProf as a new tool for flipping ratio analysis. *Physica B: Condensed Matter*. 2003;335(1-4):219-22.
131. Takada T, Hayakawa H, Akiba E. Preparation and Crystal Structure Refinement of Li₄Mn₅O₁₂ by the Rietveld Method. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;115:420-6.
132. Liu BS, Wang ZB, Zhang Y, Yu FD, Xue Y, Ke K, et al. Preparation of submicrocrystal LiMn₂O₄ used Mn₃O₄ as precursor and its electrochemical performance for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;622:902-7.

133. Guo D, Chang Z, Tang H, Li B, Xu X, Yuan XZ, et al. Electrochemical performance of solid sphere spinel LiMn₂O₄ with high tap density synthesized by porous spherical Mn₃O₄. *Electrochimica Acta*. 2014;123:254-9.
134. Shriver DF, Overton T, Rourke J, Weller M, Armstrong F, Hagerman M. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. 5 ed. New York: W. H. Freeman and Company; 2010.
135. Hung IM, Yang Y-C, Su H-J, Zhang J. Influences of the surfactant on the performance of nano-LiMn₂O₄ cathode material for lithium-ion battery. *Ceramics International*. 2015;41:S779-S86.
136. Wang Y, Chen L, Wang Y, Xia Y. Cycling Stability of Spinel LiMn₂O₄ with Different Particle Sizes in Aqueous Electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2015;173:178-83.
137. Bruce PG. *Solid state electrochemistry*. First ed. Cambridge.: Cambridge University Press; 1995.
138. Okubo M, Mizuno Y, Yamada H, Kim J, Hosono E, Zhou H, et al. Fast Li-Ion Insertion into Nanosized LiMn₂O₄ without domain boundaries. *American Chemical Society*. 2010;4(2):741-52.
139. Toby BH. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*. 2012;21(01):67-70.
140. Wang H-Q, Lai F-Y, Li Y, Zhang X-H, Huang Y-G, Hu S-J, et al. Excellent stability of spinel LiMn₂O₄-based cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2015;177:290-7.
141. Nakayama M. Grain size control of LiMn₂O₄ cathode material using microwave synthesis method. *Solid State Ionics*. 2003;164(1-2):35-42.
142. Rask JH, Miner BA, Buseck PR. Determination of Manganese Oxidation States in Solids by Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Ultramicroscopy*. 1987;21:321-6.
143. Wang ZL, Bentley J, Evans ND. Mapping the Valence States of Transition-Metal Using Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy. *J Phys Chem B*. 1999;103:751-3.
144. Liddle BJ, Collins SM, Bartlett BM. A new one-pot hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of Li_{1+x}Mn_{2-y}O₄ spinel structured compounds. *Energy & Environmental Science*. 2010;3(9):1339.
145. Julien C. 4-Volt Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries Wet-Chemistry Synthesis, Structure and Electrochemistry. *Ionics*. 2000;6:30-46.
146. Francis Amalraj S, Markovsky B, Sharon D, Talianker M, Zinigrad E, Persky R, et al. Study of the electrochemical behavior of the "inactive" Li₂MnO₃. *Electrochimica Acta*. 2012;78:32-9.
147. Shao-Horn Y, Hackney SA, Kahaian AJ, Kepler KD, Skinner E, Vaughey JT, et al. Structural fatigue in spinel electrodes in Li/Lix[Mn₂O₄] cells. *Journal of Power Sources*. 1999;81-82:496-9.
148. Jang DH, Shin YJ, Oh SM. Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V Li/LixMn₂O₄ Cells. *Journal of Electrochemical Society*. 1996;143(7):2204-11.
149. Wang X, Nakamura H, Yoshio M. Capacity fading mechanism for oxygen defect spinel as a 4 V cathode material in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2002;110:19-26.
150. Dupont L, Hervieu M, Rousse G, Masquelier C, Palacín MR, Chabre Y, et al. TEM Studies: The Key for Understanding the Origin of the 3.3 V and 4.5 V Steps Observed in LiMn₂O₄-based Spinel. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000;155(2):394-408.
151. Xia Y, Yoshio M. Studies on Li-Mn-O spinel system (obtained from melt-impregnation method) as a cathode for 4 V lithium batteries Part IV. High and low temperature performance of LiMn₂O₄. *Journal of Power Sources*. 1997;66:129-33.
152. Wang Y, Chen L, Wang Y, Xia Y. Cycling Stability of Spinel LiMn₂O₄ with Different Particle Sizes in Aqueous Electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2015;173:178-83.
153. Johnson CS, Li N, Vaughey JT, Hackney SA, Thackeray MM. Lithium-manganese oxide electrodes with layered-spinel composite structures xLi₂MnO₃·(1-x)Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄ (0<x<1, 0≤y≤0.33) for lithium batteries. *Electrochemistry Communications*. 2005;7(5):528-36.
154. West WC, Soler J, Ratnakumar BV. Preparation of high quality layered-layered composite Li₂MnO₃-LiMO₂ (M=Ni, Mn, Co) Li-ion cathodes by a ball milling-annealing process. *Journal of Power Sources*. 2012;204:200-4.

155. Singh G, West WC, Soler J, Katiyar RS. In situ Raman spectroscopy of layered solid solution $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ (M = Ni, Mn, Co). *Journal of Power Sources*. 2012;218:34-8.
156. Wu S-h, Yu M-t. Preparation and characterization of o- LiMnO_2 cathode materials. *Journal of Power Sources*. 2007;165(2):660-5.
157. Bagotsky VS. *Fundamentals of Electrochemistry*. Second ed. Moscow, Russia: A John Wiley & Sons Inc.; 2006.
158. Berg H, Rundlov H, Thomas JO. The LiMn_2O_4 to $\lambda\text{-MnO}_2$ phase transition studied by in situ neutron diffraction. *Solid State Ionics*. 2001;144:65-9.
159. Schipper F, Erickson EM, Erk C, Shin J-Y, Chesneau FF, Aurbach D. Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2016;164(1):A6220-A8.
160. Rajamathi M, Subbanna GN, Kamath PV. On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither alfa nor beta. *J Mater Chem*. 1997;7(11):2293-6.
161. Atkins P, Jones L, Laverman L. *Chemical Principles: The Quest for Insight*. 7a, editor. New York: W. H. Freeman and Company; 2016.
162. Huheey JE. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. New York: Harper & Row; 1975.
163. Krivovichev S, Chernyatieva A, Britvin S, Yakovenchuk V, Krivovichev V. Refinement of the crystal structure of bonshtedtite, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$. *Geology of Ore Deposits*. 2013;55(8):669-75.
164. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*: John Wiley & Sons; 2004.
165. Massachusetts Institute of Technology, Ceder et al, Carbophosphates and related compounds, US 8,999,282 B2, 2015.

ANEXO 1 – DRX ORIGINAIS DE ALGUNS DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS LÍTIO

(Correspondente à Figura IV.1)

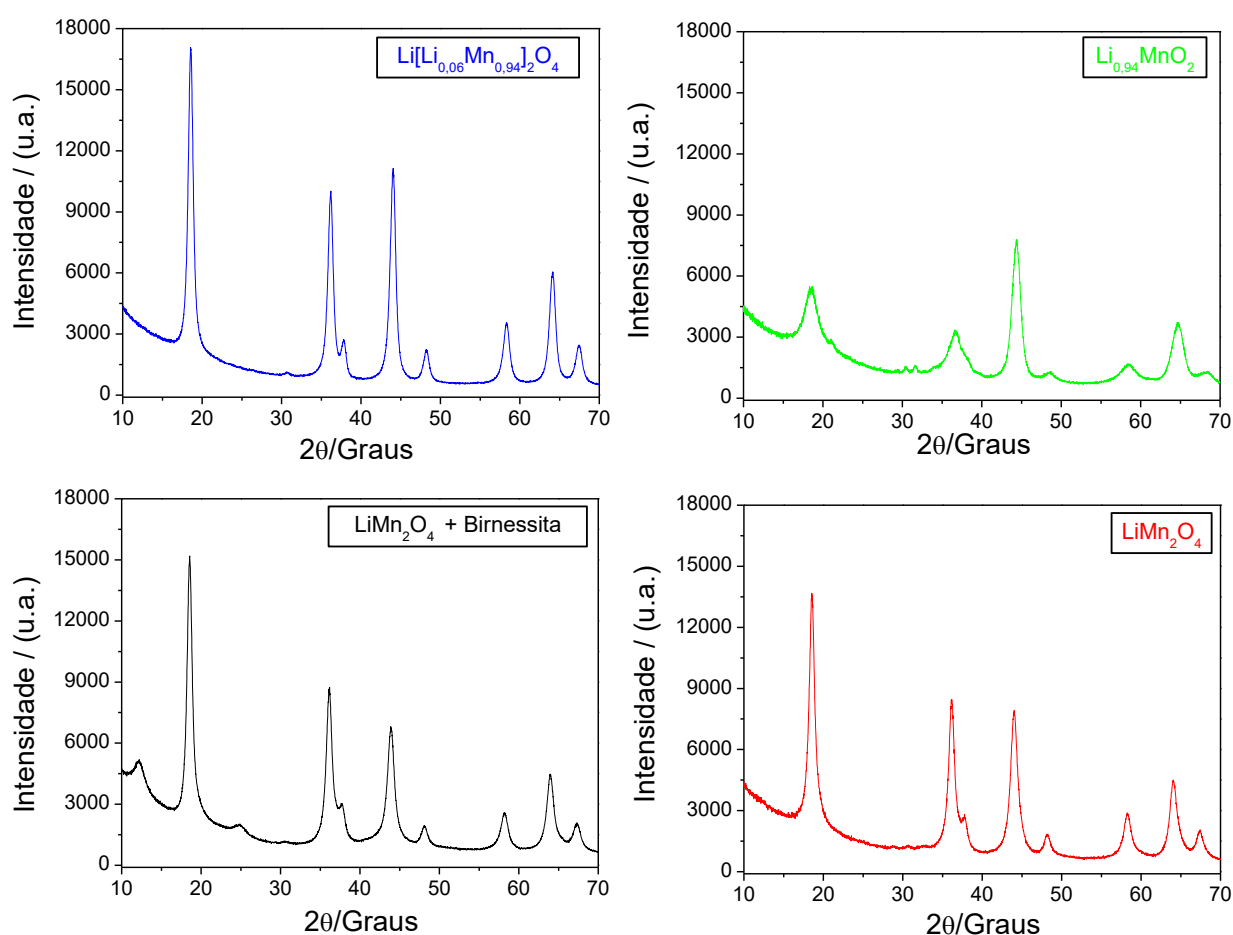


Figura Anexo 1. Padrões de DRX originais para os compostos $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Birnessita}$ (Li:Mn 1:2), LiMn_2O_4 (Li:Mn 2:2), $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ (Li:Mn 3:2) e $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$ (Li:Mn 10:2) obtidos na temperatura de 120°C por 30 minutos de processamento.

ANEXO 2 – DRX DE LUZ SÍNCROTON ORIGINAIS DE ALGUNS DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS LÍTIO

(Correspondente à Figura IV.2)

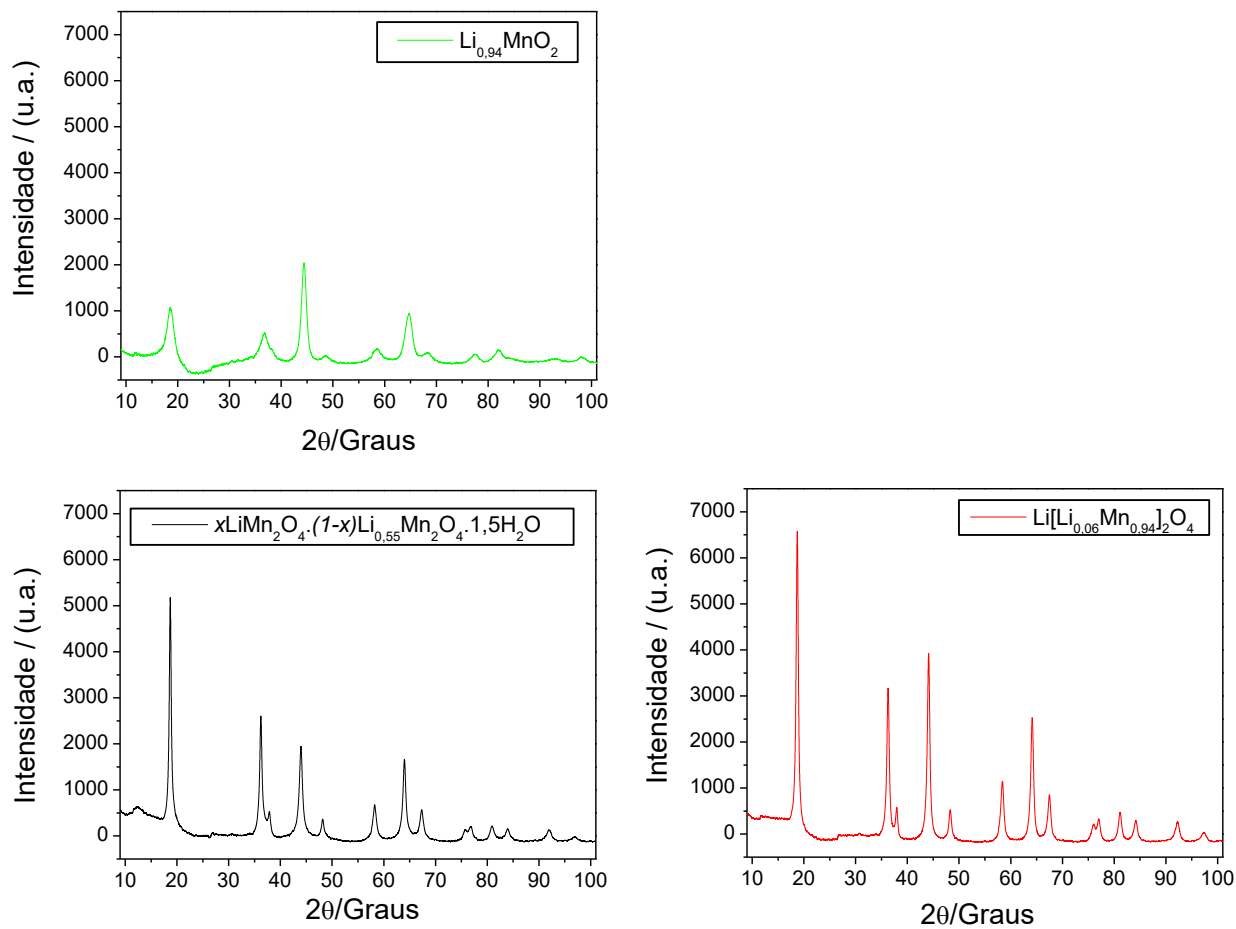


Figura Anexo 2. DRX de luz Síncroton originais para o $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$ e $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$.

ANEXO 3 – DRX ORIGINAIS DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS LÍTIO (Li:Mn 3:2)

(Correspondente à Figura IV.1)

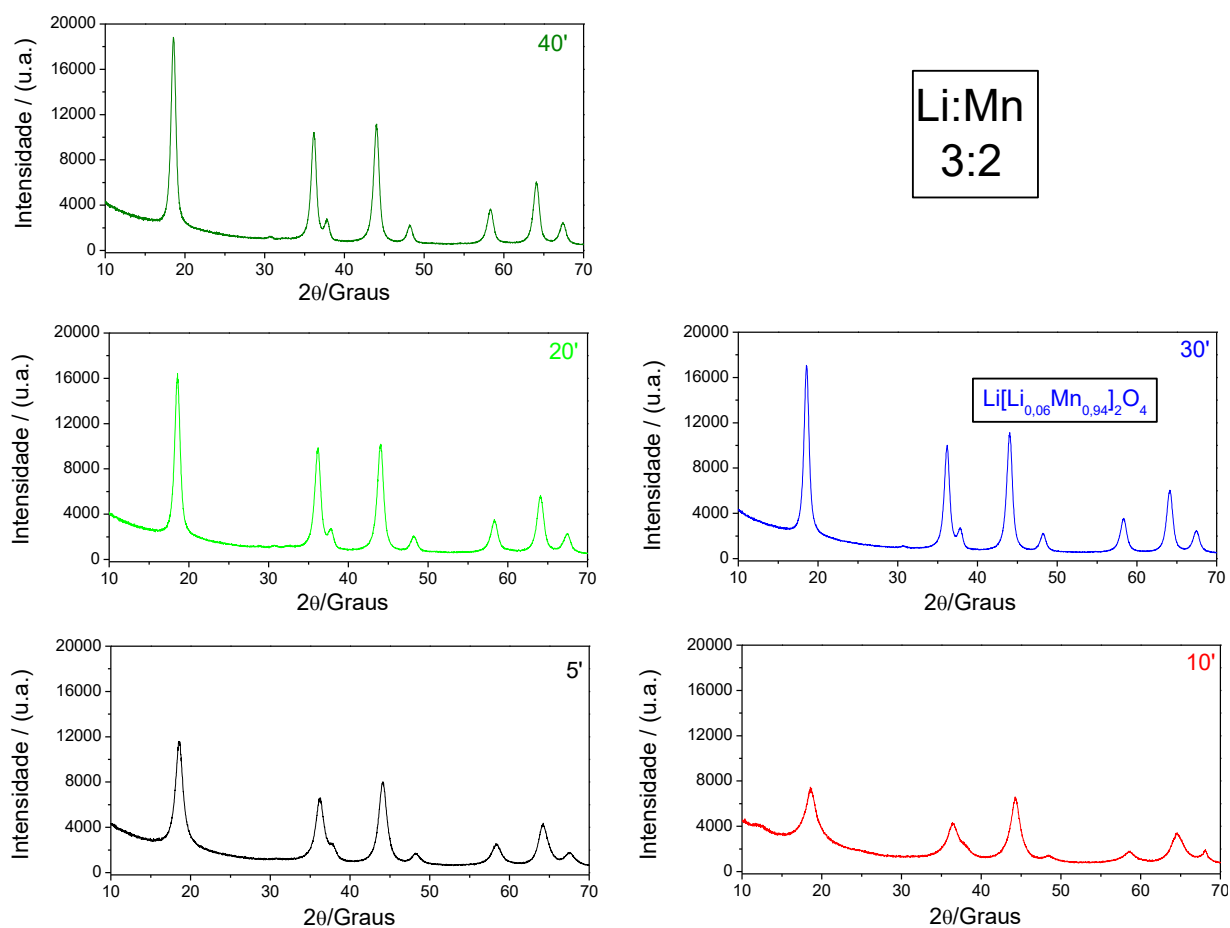


Figura Anexo 3. Padrões de DRX originais para os compostos Li:Mn (3:2), obtidos em 120°C por 5, 10, 20, 30 e 40 minutos de processamento.

**ANEXO 4 – CÉLULAS UNITÁRIAS E ALGUNS PARÂMETROS
OBTIDOS POR MEIO DO REFINAMENTO RIETVELD PARA OS
ÓXIDOS DE MANGANÊS LÍTIO**

- Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O₂

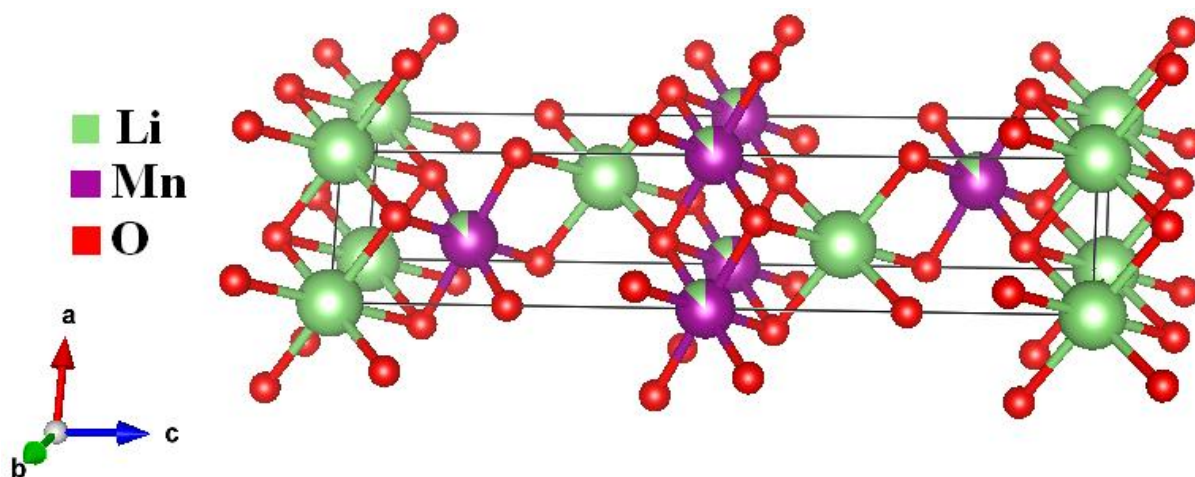


Figura Anexo 4.1. Célula Unitária do Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O₂.

Tabela Anexo 4.1: Parâmetros cristalográficos do Li[Li_{0,145}Mn_{0,855}]O₂.

	Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio
			x	y	z		
1	Li	Li1	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	3a
2	Mn	Mn1	0.00000	0.00000	0.50000	0.855	3b
3	Li	Li2	0.00000	0.00000	0.50000	0.145	3b
4	O	O1	0.00000	0.00000	0.23769	1.000	6c

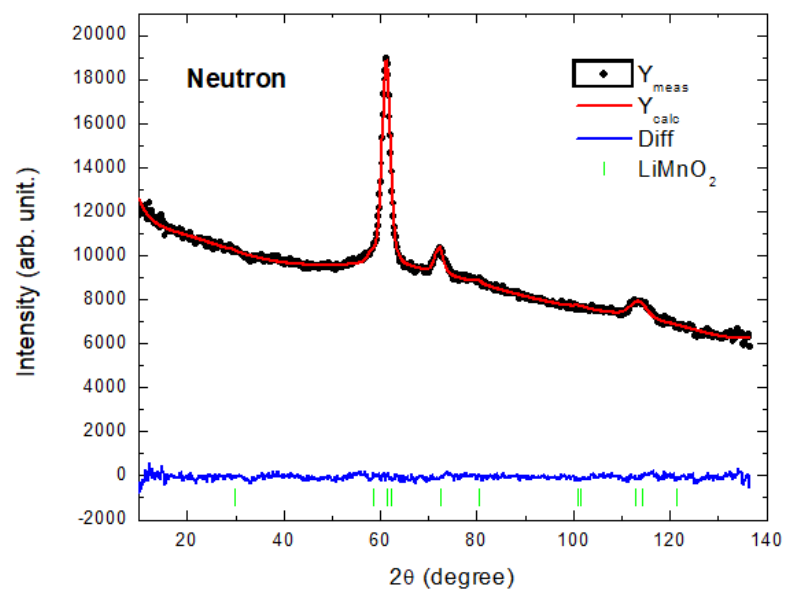


Figura Anexo 4.2. Difratoograma e refinamento de Nêutrons do $\text{Li}[\text{Li}_{0.145}\text{Mn}_{0.855}]\text{O}_2$.

- $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$

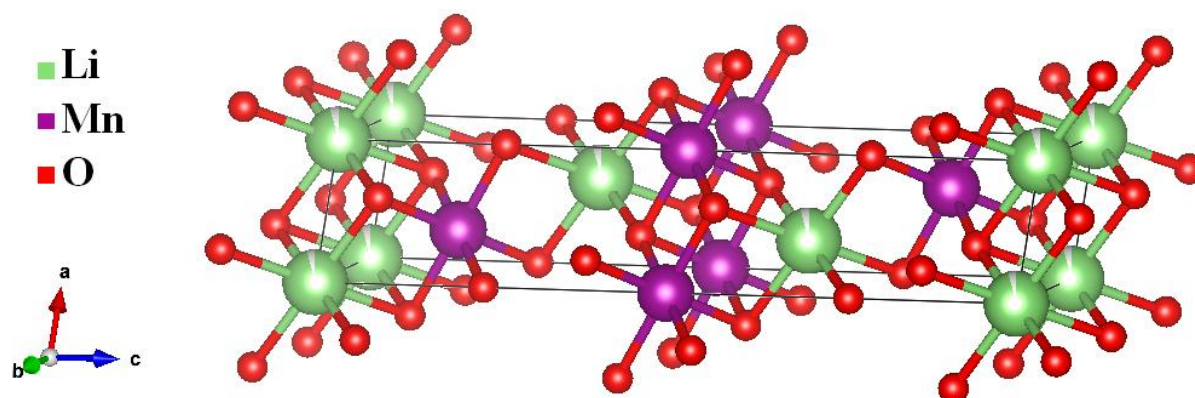


Figura Anexo 4.3. Célula Unitária do $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$.

Tabela Anexo 4.2: Parâmetros cristalográficos do $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$.

Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio	
		x	y	z			
1	Li	Li1	0.00000	0.00000	0.00000	0.938	3a
2	Mn	Mn1	0.00000	0.00000	0.50000	1.000	3b
3	O	O1	0.00000	0.00000	0.23947	1.000	6c

- $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$

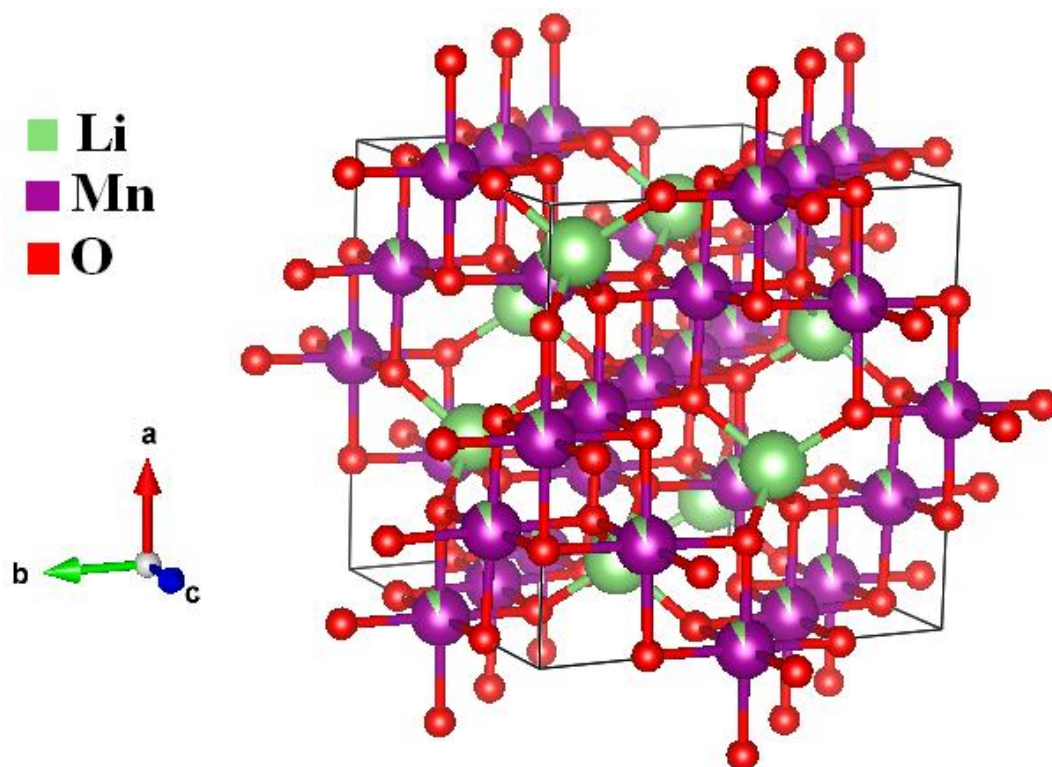


Figura Anexo 4.4. Célula Unitária do $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$.

Tabela Anexo 4.3: Parâmetros cristalográficos do $\text{Li}[\text{Li}_{0,06}\text{Mn}_{0,94}]_2\text{O}_4$.

Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio	
		x	y	z			
1	Li	Li1	0.12500	0.12500	0.12500	1.000	8a
2	Mn	Mn1	0.50000	0.50000	0.50000	0.940	16d
3	Li	Li2	0.50000	0.50000	0.50000	0.060	16d
4	O	O1	0.25748	0.25748	0.25748	1.000	32e

- LiMn_2O_4

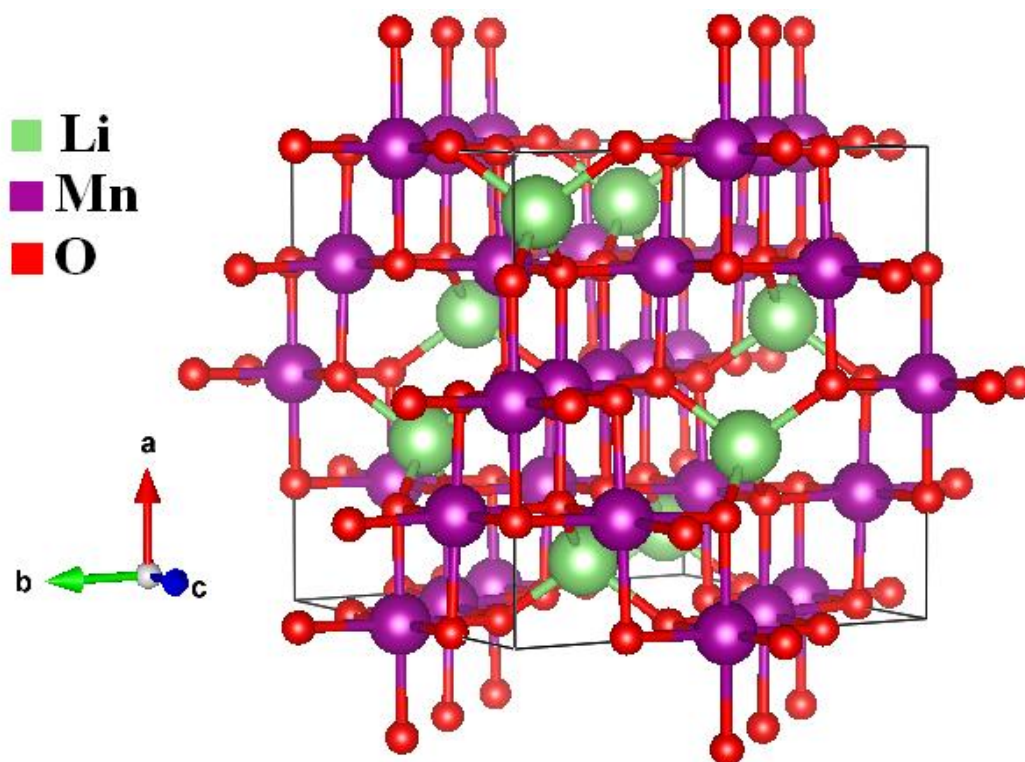


Figura Anexo 4.5. Célula Unitária do LiMn_2O_4 .

Tabela Anexo 4.4: Parâmetros cristalográficos do LiMn_2O_4 .

	Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio
			x	y	z		
1	Li	Li1	0.12500	0.12500	0.12500	1.000	8a
2	Mn	Mn1	0.50000	0.50000	0.50000	1.000	16d
3	O	O1	0.25737	0.25737	0.25737	1.000	32e

**ANEXO 5 – DRX ORIGINAIS DOS CARBONATOS FOSFATOS DE
SÓDIO – $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$**

- $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$

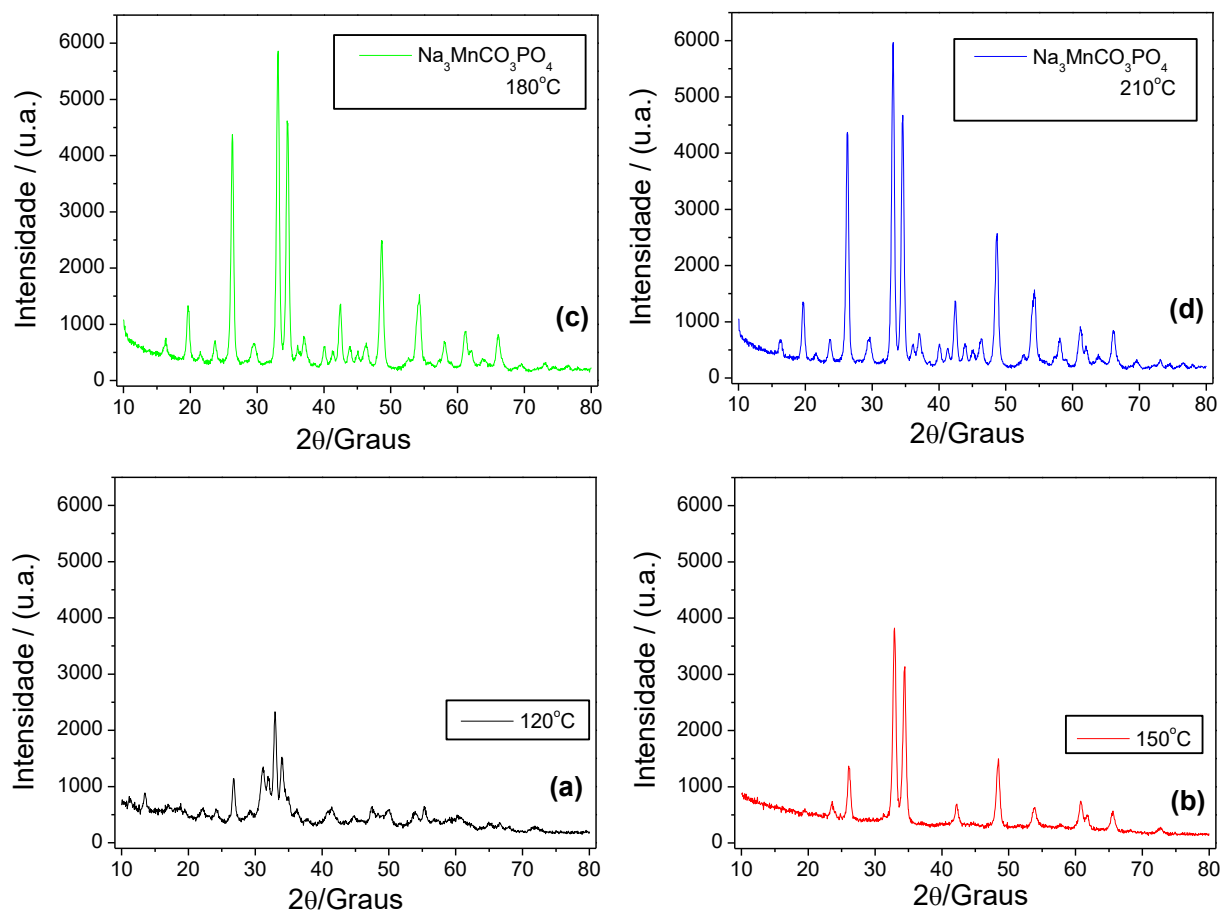


Figura Anexo 5.1. DRX originais para os $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ processados por 30 minutos em 120, 150, 180 e 210°C.

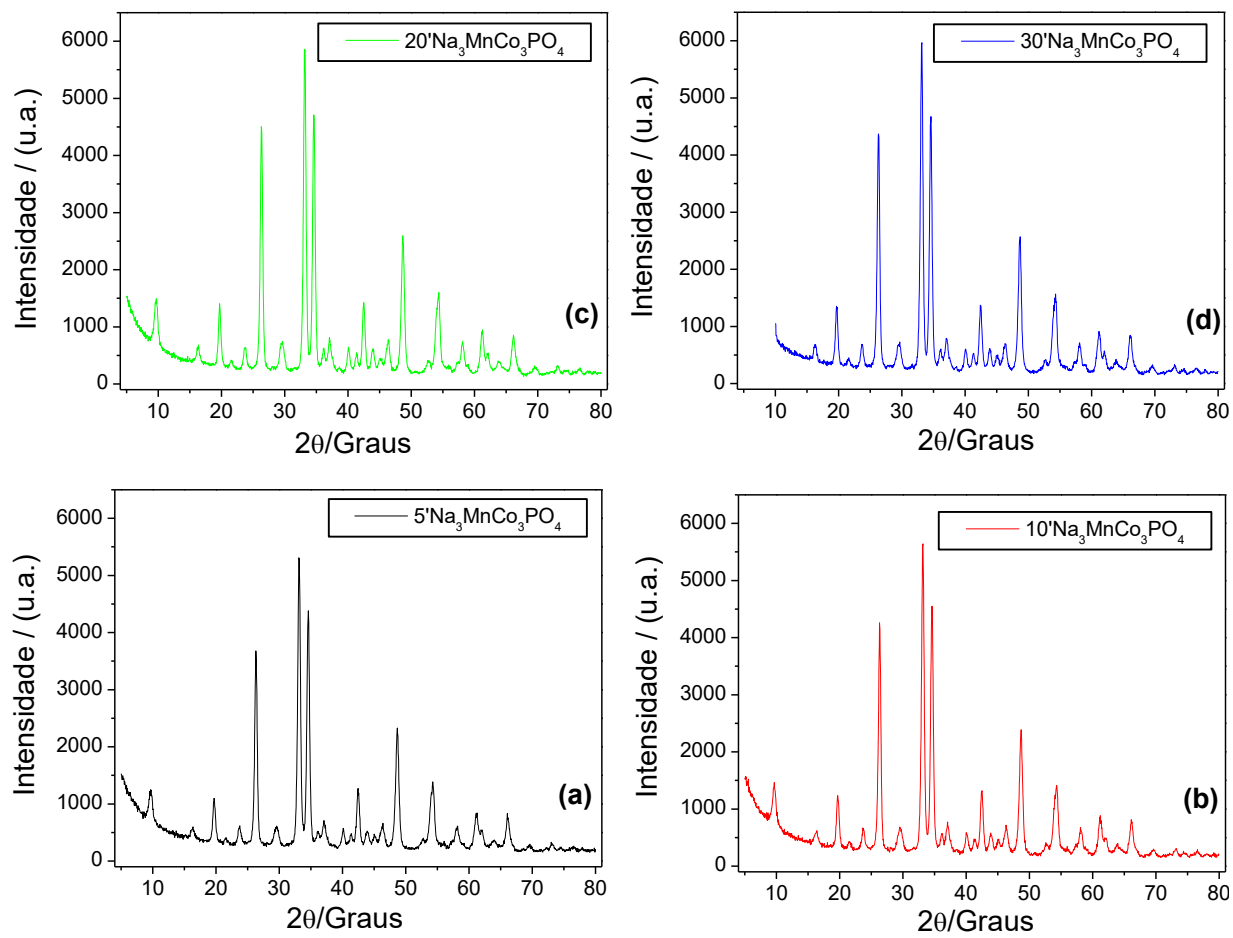


Figura Anexo 5.2. DRX originais para os $\text{Na}_3\text{MnCo}_3\text{PO}_4$ processados por 5, 10, 20 e 30 minutos em 210°C .

- $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$

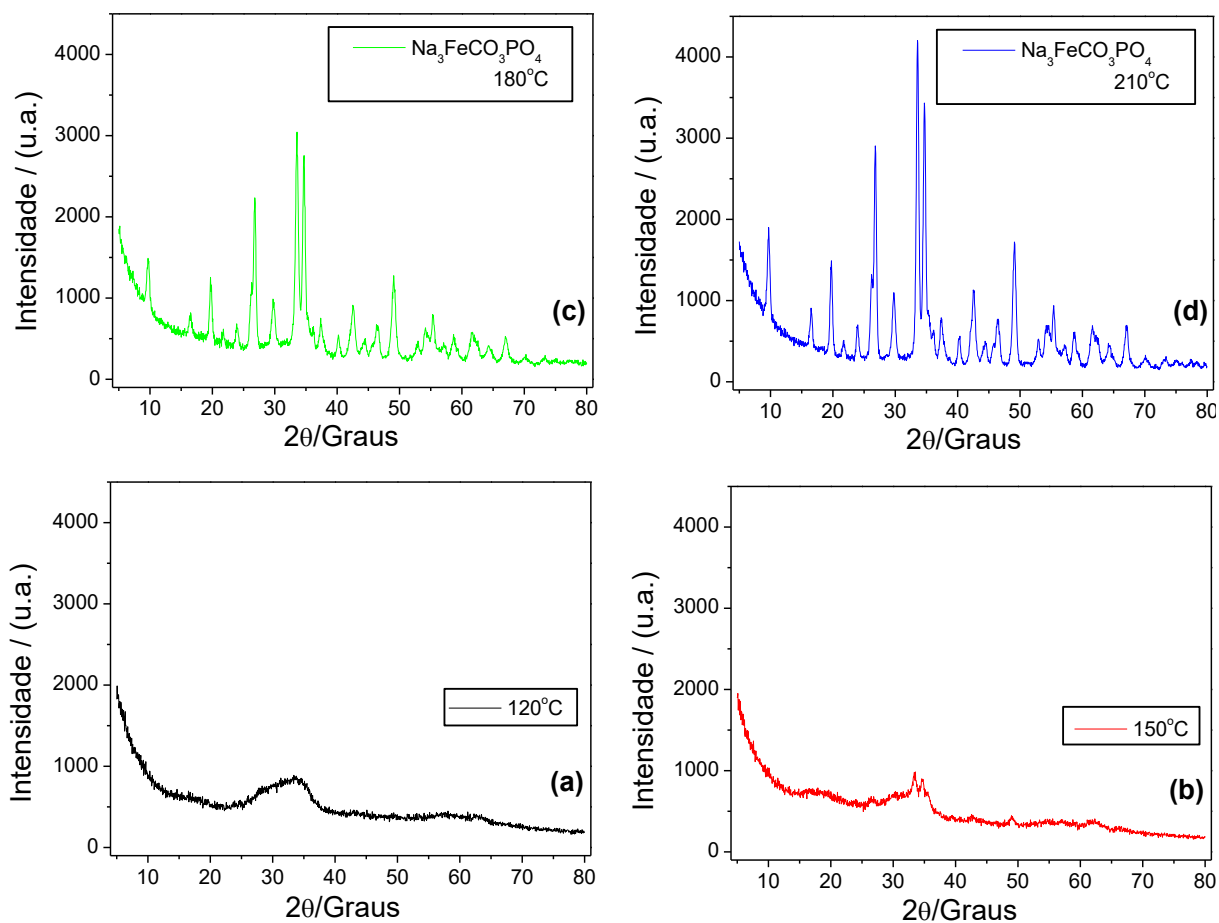


Figura Anexo 5.3. DRX originais para os $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ processados por 30 minutos em 120, 150, 180 e 210°C.

- $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$

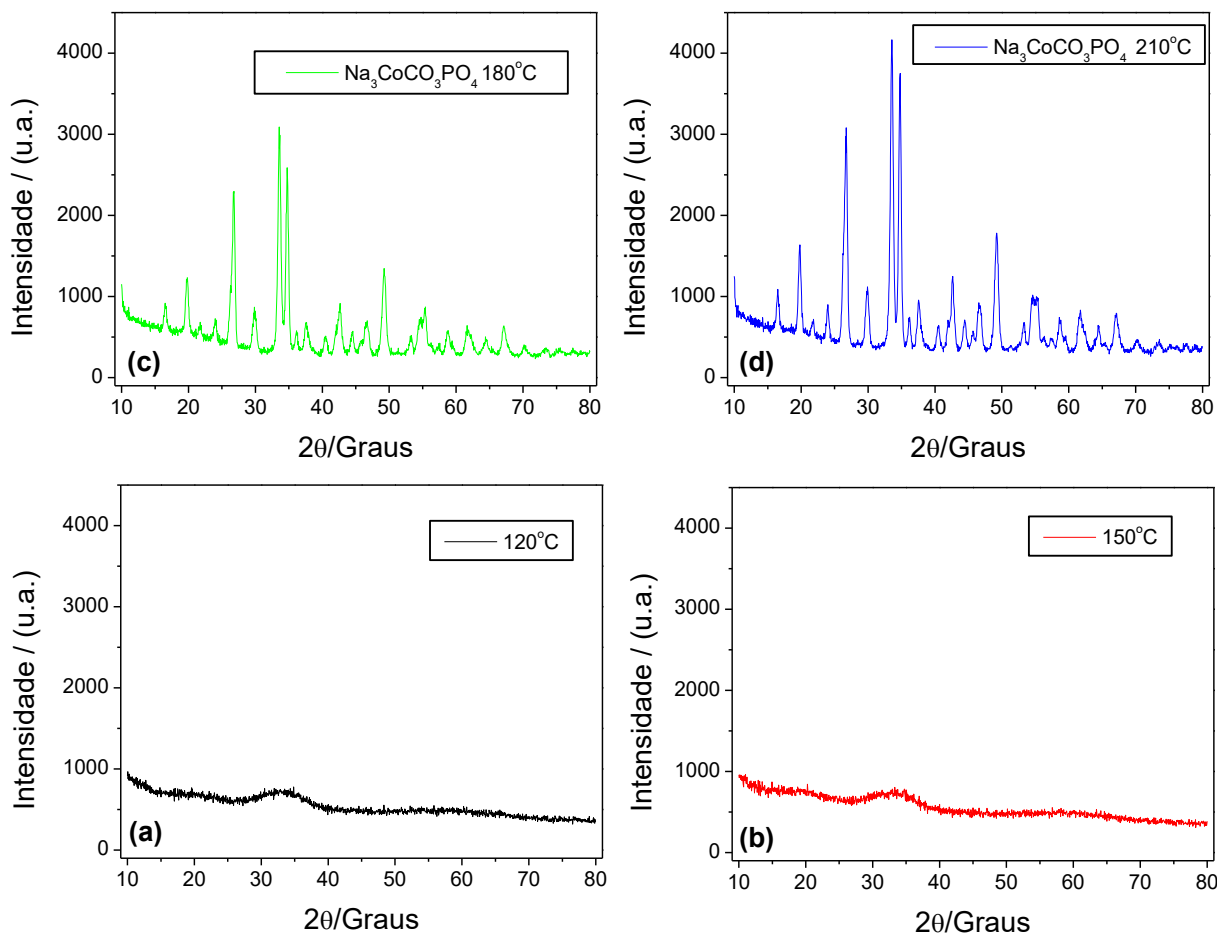


Figura Anexo 5.4. DRX originais para os $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ processados por 30 minutos em 120, 150, 180 e 210°C.

- $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$

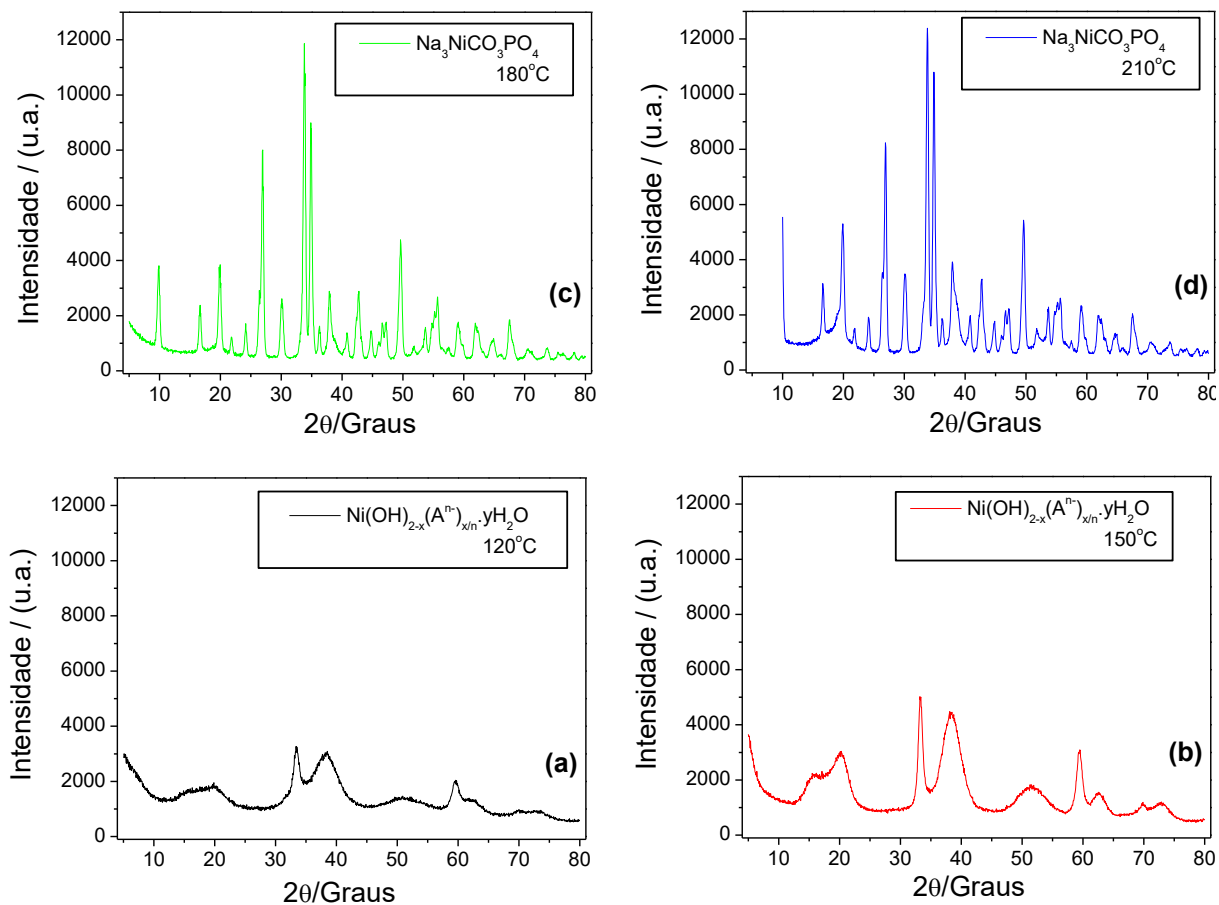


Figura Anexo 5.5. DRX originais para os $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ processados por 30 minutos em 120, 150, 180 e 210°C .

**ANEXO 6 – CÉLULAS UNITÁRIAS E ALGUNS PARÂMETROS
OBTIDOS POR MEIO DO REFINAMENTO RIETVELD PARA OS
Na₃MCO₃PO₄**

- 5'Na₃MnCO₃PO₄

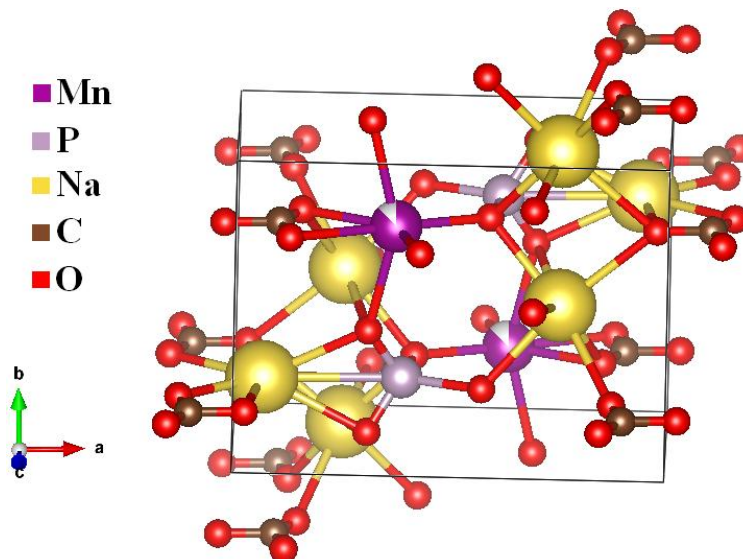


Figura Anexo 6.1. Célula Unitária do 5'Na₃MnCO₃PO₄.

Tabela Anexo 6.1: Parâmetros cristalográficos do 5'Na₃MnCO₃PO₄.

Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio	
		x	y	z			
1	Mn	Mn1	0.36876	0.75000	0.77171	0.910	2e
2	P	P1	0.40553	0.25000	0.67969	1.000	2e
3	Na	Na1	0.25152	0.49684	0.25096	1.000	4f
4	Na	Na2	0.06888	0.25000	0.72517	1.000	2e
5	C	C1	0.10000	0.75000	0.73855	1.000	2e
6	O	O1	0.12508	0.75000	0.96253	1.000	2e
7	O	O2	0.15030	0.75000	0.56251	1.000	2e
8	O	O3	0.00000	0.75000	0.76256	1.000	2e
9	O	O4	0.30929	0.41290	0.76485	1.000	4f
10	O	O5	0.57280	0.25000	0.84323	1.000	2e
11	O	O6	0.41510	0.25000	0.38333	1.000	2e

- $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$

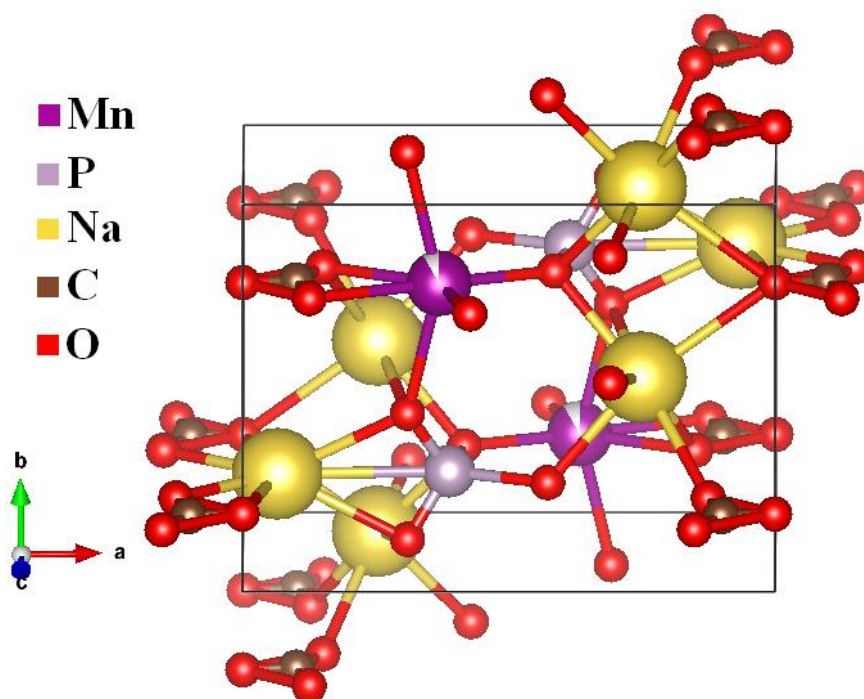


Figura Anexo 6.2. Célula Unitária do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

Tabela Anexo 6.2: Parâmetros cristalográficos do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$.

Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio	
		x	y	z			
1	Mn	Mn1	0.36876	0.75000	0.77171	0.910	2e
2	P	P1	0.38704	0.25000	0.69913	1.000	2e
3	Na	Na1	0.25152	0.49684	0.25096	1.000	4f
4	Na	Na2	0.06877	0.25000	0.73756	1.000	2e
5	C	C1	0.10000	0.75000	0.73855	1.000	2e
6	O	O1	0.12508	0.75000	0.96253	1.000	2e
7	O	O2	0.15030	0.75000	0.56251	1.000	2e
8	O	O3	0.00000	0.75000	0.76256	1.000	2e
9	O	O4	0.30929	0.41290	0.76485	1.000	4f
10	O	O5	0.57280	0.25000	0.84323	1.000	2e
11	O	O6	0.41510	0.25000	0.38333	1.000	2e

- $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$

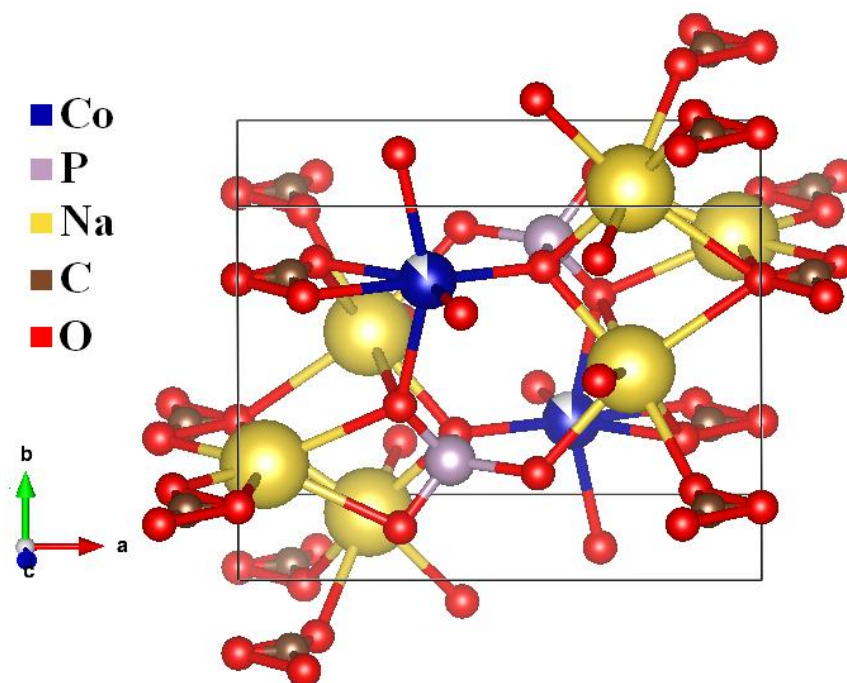


Figura Anexo 6.3. Célula Unitária do $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$.

Tabela Anexo 6.3: Parâmetros cristalográficos do $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$.

	Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio
			x	y	z		
1	Co	Co1	0.36281	0.75000	0.77589	0.890	2e
2	P	P1	0.40488	0.25000	0.69129	1.000	2e
3	Na	Na1	0.24910	0.49146	0.24374	1.000	4f
4	Na	Na2	0.04957	0.25000	0.74834	1.000	2e
5	C	C1	0.10050	0.75000	0.72855	1.000	2e
6	O	O1	0.12508	0.75000	0.96253	1.000	2e
7	O	O2	0.15030	0.75000	0.56251	1.000	2e
8	O	O3	0.00000	0.75000	0.56251	1.000	2e
9	O	O4	0.30929	0.41290	0.76485	1.000	4f
10	O	O5	0.57280	0.25000	0.84323	1.000	2e
11	O	O6	0.41510	0.25000	0.38333	1.000	2e

- $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$

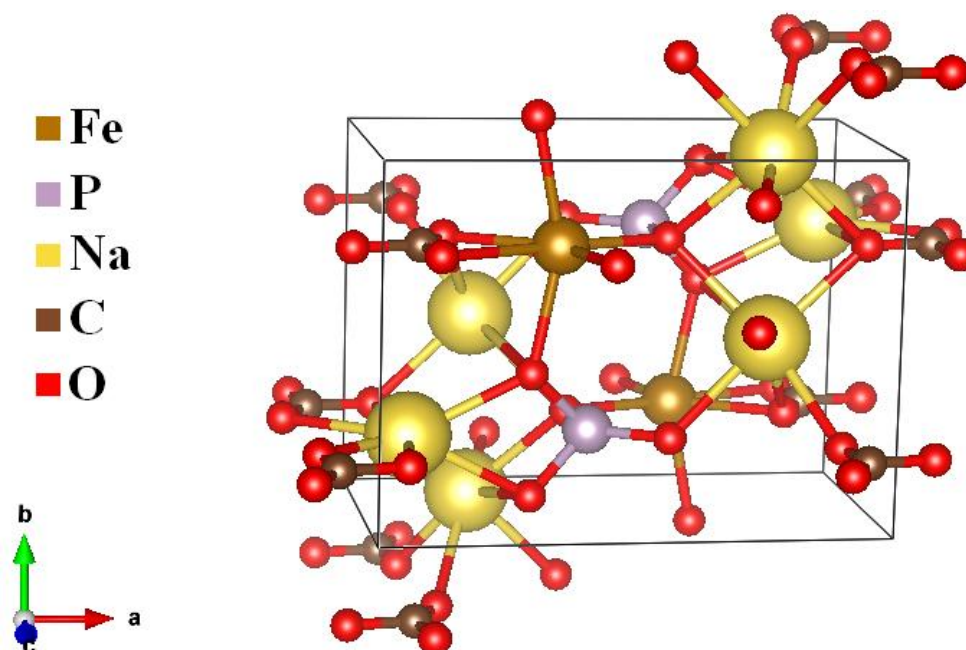


Figura Anexo 6.4. Célula Unitária do $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$.

Tabela Anexo 6.4: Parâmetros cristalográficos do $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$.

	Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio
			x	y	z		
1	Fe	Fe1	0.35853	0.75000	0.76815	1.000	2e
2	P	P1	0.42732	0.25000	0.68475	1.000	2e
3	Na	Na1	0.76661	0.99555	0.77812	1.000	4f
4	Na	Na2	0.07248	0.25000	0.74528	1.000	2e
5	C	C1	0.09280	0.75000	0.73962	1.000	2e
6	O	O1	0.11409	0.75000	0.96890	1.000	2e
7	O	O2	0.14995	0.75000	0.55440	1.000	2e
8	O	O3	0.95953	0.75000	0.77796	1.000	2e
9	O	O4	0.30929	0.41290	0.76485	1.000	4f
10	O	O5	0.57280	0.25000	0.84323	1.000	2e
11	O	O6	0.58490	0.75000	0.61667	1.000	2e

- $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$

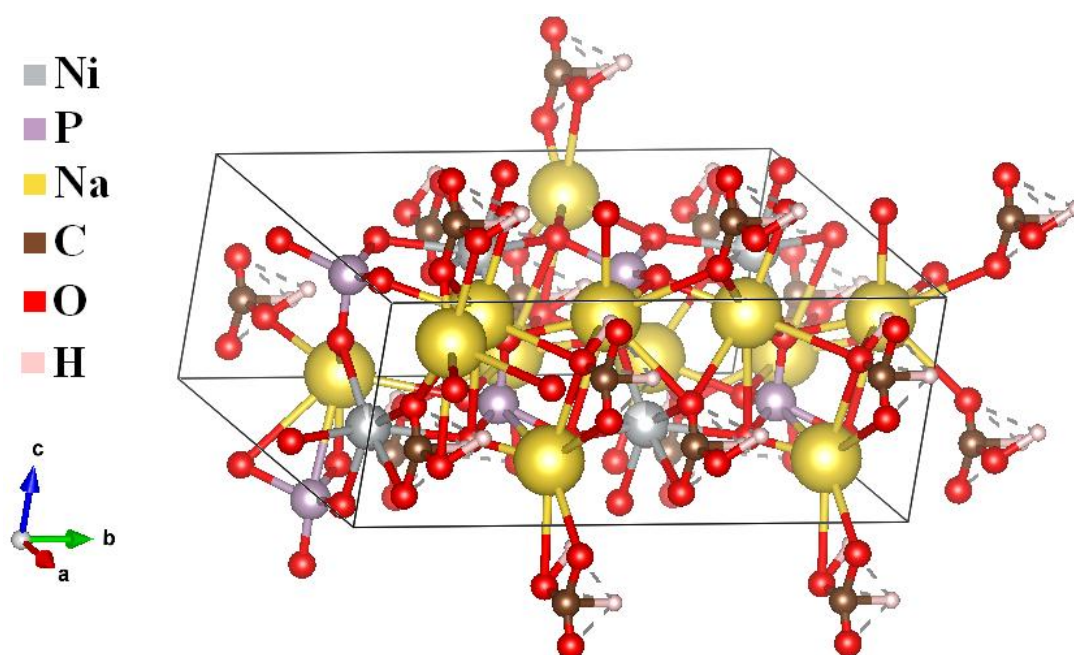


Figura Anexo 6.5. Célula Unitária do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado a 180°C .

Tabela Anexo 6.5: Parâmetros cristalográficos do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ sintetizado a 180°C .

	Elemento	Tipo	Posição Atômica			Ocupação	Sítio
			x	y	z		
1	O	O1	0.28342	0.21276	-0.19734	1.000	1a
2	Na	Na2	0.28292	0.18780	0.20647	1.000	1a
3	O	O3	0.71658	0.46276	0.19734	1.000	1a
4	Na	Na4	0.70894	0.49664	0.73563	1.000	1a
5	O	O5	0.71658	0.28724	0.19734	1.000	1a
6	Na	Na6	0.72243	0.26162	0.75329	1.000	1a
7	H	H7	0.90988	0.21118	0.28740	1.000	1a
8	O	O8	0.28342	0.03724	-0.19734	1.000	1a
9	Na	Na9	0.24259	-0.00316	0.25162	1.000	1a
10	H	H10	0.09012	0.46118	-0.28740	1.000	1a
11	Ni	Ni11	0.35631	0.37500	-0.20841	0.880	1a
12	C	C12	0.09012	0.37500	-0.28740	1.000	1a

13	O	O13	0.12006	0.37500	-0.05915	1.000	1a
14	O	O14	0.14912	0.37500	-0.43853	1.000	1a
15	O	O15	-0.03357	-0.37500	-0.29391	1.000	1a
16	Ni	Ni16	0.64369	0.12500	0.20841	0.960	1a
17	C	C17	0.90988	0.12500	0.28740	1.000	1a
18	O	O18	0.87994	0.12500	0.05915	1.000	1a
19	O	O19	0.85088	0.12500	0.43853	1.000	1a
20	O	O20	1.03357	0.12500	0.29391	1.000	1a
21	P	P21	0.41765	0.12500	-0.26423	1.000	1a
22	Na	Na22	-0.01516	0.12482	0.80757	1.000	1a
23	O	O23	0.58059	0.12500	-0.18151	1.000	1a
24	O	O24	0.43119	0.12500	-0.54609	1.000	1a
25	P	P25	0.58235	0.37500	0.26423	1.000	1a
26	Na	Na26	0.89316	0.37151	0.21764	1.000	1a
27	O	O27	0.41941	0.37500	0.18151	1.000	1a
28	O	O28	0.56881	0.37500	0.54609	1.000	1a
29	O	O29	0.28342	0.71276	-0.19734	1.000	1a
30	Na	Na30	0.24756	0.75563	0.23842	1.000	1a
31	O	O31	0.71658	0.96276	0.19734	1.000	1a
32	Na	Na32	0.72842	0.98485	0.73766	1.000	1a
33	O	O33	0.71658	0.78724	0.19734	1.000	1a
34	Na	Na34	0.72282	0.74429	0.75376	1.000	1a
35	H	H35	0.90988	0.71118	0.28740	1.000	1a
36	O	O36	0.28342	0.53724	-0.19734	1.000	1a
37	Na	Na37	0.24033	0.50090	0.25677	1.000	1a
38	H	H38	0.09012	0.96118	-0.28740	1.000	1a
39	Ni	Ni39	0.35631	0.87500	-0.20841	0.740	1a
40	C	C40	0.09012	0.87500	-0.28740	1.000	1a
41	O	O41	0.12006	0.87500	-0.05915	1.000	1a

42	O	O42	0.14912	0.87500	-0.43853	1.000	1a
43	O	O43	-0.03357	0.87500	-0.29391	1.000	1a
44	Ni	Ni44	0.64369	0.62500	0.20841	0.840	1a
45	C	C45	0.90988	0.62500	0.28740	1.000	1a
46	O	O46	0.87994	0.62500	0.05915	1.000	1a
47	O	O47	0.85088	0.62500	0.43853	1.000	1a
48	O	O48	1.03357	0.62500	0.29391	1.000	1a
49	P	P49	0.41765	0.62500	-0.26423	1.000	1a
50	Na	Na50	0.01476	0.63469	0.80923	1.000	1a
51	O	O51	0.58059	0.62500	-0.18151	1.000	1a
52	O	O52	0.43119	0.62500	-0.54609	1.000	1a
53	P	P53	0.58235	0.87500	0.26423	1.000	1a
54	Na	Na54	0.88600	0.87363	0.21272	1.000	1a
55	O	O55	0.41941	0.87500	0.18151	1.000	1a
56	O	O56	0.56881	0.87500	0.54609	1.000	1a
57	H	H57	-0.07892	0.43092	-0.15231	1.000	1a
58	H	H58	1.07173	0.18092	0.43991	1.000	1a
59	H	H59	-0.07892	0.93092	-0.15231	1.000	1a
60	H	H60	1.07173	0.68092	0.43991	1.000	1a
