

INFLUÊNCIA DAS TEMPERATURAS E TEMPOS DE CALCINAÇÃO NA SÍNTESE TEMPLATE DE LiMn_2O_4 OBTIDO EM ACETATO DE CELULOSE

Fábio A. Amaral (PQ)*, Mariane Bellei (PG), Silmara Neves (PQ) e Carla Polo Fonseca (PQ).

LCAM - Laboratório de Caracterização e Aplicação de Materiais Universidade São Francisco, Itatiba – SP.

fabioamaral@saofrancisco.edu.br;

Palavras Chave: catodos, síntese template, óxido espinélio e acetato de celulose.

Introdução

Um dos métodos mais explorados nas últimas décadas, a *síntese template* oferece a possibilidade de confinamento de estruturas em espaços vazios pré-estabelecidos em materiais porosos "hospedeiros". Este confinamento permite um melhor ordenamento da estrutura de óxidos obtidos. Sendo o óxido espinélio LiMn_2O_4 um dos materiais mais promissores para catodos de baterias de lítio (pelo baixo custo, facilidade de obtenção, não toxicidade) o objetivo foi a obtenção do óxido LiMn_2O_4 poroso e ordenado, associando a *síntese template* com o método Pechini (sol gel).

Procedimento Experimental

Síntese sol-gel do óxido $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{:Cs}2\%$: a solução constituída por 1 mol de acetato de lítio, 2 mols de acetato de manganês e 1 mol de ácido cítrico em 4 mols de etilenoglicol foi aquecida, sob agitação, a 60 °C. O gel de $\text{LiMn}_x\text{O}_y\text{Cs}2\%$ foi depositado sobre a membrana de acetato de celulose (AC), após esta sofrer inversão de fase em H_2O . Em seguida, estas amostras foram calcinadas a 250 °C por 15 min e 550 °C ou 750 °C, por 30 min ou 60 min, a 1 °C min^{-1} , respectivamente. Os filmes finos porosos foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos óxidos porosos obtidos com restrição espacial revelaram estruturas cristalinas concordantes com as do espinélio LiMn_2O_4 . Para os óxidos obtidos sem restrição espacial não se verificou tal cristalização em 550 °C. As micrografias de MEV revelaram estruturas porosas e uniformes, favoráveis à intercalação de íons lítio. A Fig. 1 mostra os voltamogramas cíclicos dos filmes LiMn_2O_4 com e sem restrição espacial, realizados em carbonato de etileno e carbonato de metileno, EC/DMC 1 mol L^{-1} LiClO_4 . Verifica-se que os óxidos obtidos com restrição espacial apresentaram os processos redox de extração e inserção de íons lítio nas regiões de 3 e 4 V, característicos de estrutura espinélio LiMn_2O_4 , para ambas as temperaturas de calcinação, sendo estes processos bem definidos no óxido calcinado a 750 °C (curva azul), o que sugere maior ordenamento da estrutura. Já os óxidos obtidos sem restrição

espacial não apresentaram tais processos redox quando calcinados em 550 °C (curva preta).

Na Fig. 2 são apresentados os diagramas de Nyquist dos óxidos obtidos com restrição espacial após calcinação em ambas as temperaturas.

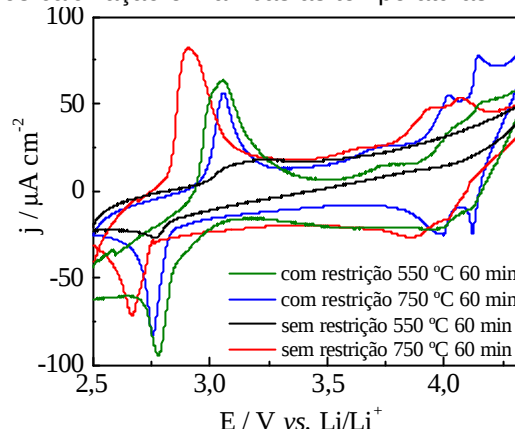


Figura 1. Voltamogramas cíclicos dos óxidos realizados no sistema $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{:Cs}2\%| \text{EC/DMC } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4|\text{Li}$; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Comparando-se as temperaturas de calcinação, verifica-se uma diminuição nos valores de impedância dos óxidos calcinados a 750 °C, sugerindo menores resistências à transferência de carga. Já em relação ao tempo de calcinação, parece não haver grande influência nos valores de impedância, o que sugere que os menores tempos de calcinação seriam suficientes para uma boa cristalização dos óxidos.

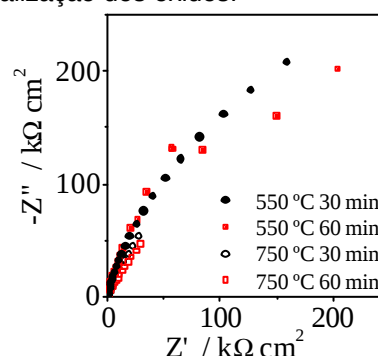


Figura 2. Diagramas de Nyquist dos óxidos realizados no sistema $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{:Cs}2\%| \text{EC/DMC } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4|\text{Li}$.

Conclusões

Os óxidos obtidos com restrição espacial apresentaram melhor cristalização que os obtidos sem restrição espacial. As impedâncias diminuíram com aumento da temperatura de calcinação, mas mantiveram-se constantes com o aumento no tempo

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

de calcinação, indicando boa cristalização em menores tempos de calcinação.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e ao LNLS.