

Investigação do efeito da adição de césio como dopante no desempenho eletroquímico de óxidos de manganês litiados

Garbas A. Santos Jr. (IC), Fábio A. Amaral (PQ), Carla Polo Fonseca (PQ), Silmara Neves* (PQ)

LCAM – Laboratório de Caracterização e Aplicação de Materiais – Universidade São Francisco, Itatiba – São Paulo
*silmara.neves@saofrancisco.edu.br

Palavras Chave: Óxidos; dopagem; conversão de energia.

Introdução

O espinélio de óxido de manganês litiado vem sendo muito estudado visando a utilização como catodo em baterias de íons lítio devido sua fácil obtenção, custo e toxicidade baixos, além de operar em um potencial de, aproximadamente, 4 V vs. Li. Porém, o óxido apresenta uma instabilidade estrutural devido à distorção do tipo Jahn Teller sofrida pelo Mn^{3+} com a ocupação desigual dos orbitais e_g durante as ciclagens, causando assim, uma queda na capacidade específica. Uma das soluções encontradas é a substituição de uma pequena quantidade de íons Mn^{3+} por dopantes. Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de óxidos de manganês litiados utilizando césio em diferentes concentrações como dopante.

Resultados e Discussão

A síntese dos óxidos foi realizada pelo método Pechini, com dopagem de césio a 1, 2 e 5% e sem dopagem, seguidas de tratamento térmico. Filmes foram preparados utilizando-se o óxido, negro de acetileno e PVDF sobre substratos de platina. Através da análise térmica das soluções precursoras observou-se picos endotérmicos em 100°C decorrentes da desidratação do material e entre 230 e 300°C relacionados a evaporação do excesso de etilenoglicol e decomposição de compostos orgânicos provenientes da solução precursora. Picos exotérmicos foram encontrados entre 310 e 560°C sendo relacionados à cristalização dos óxidos. Com isso, optou-se pela calcinação dos óxidos acima dessa faixa de temperatura. Verificou-se uma tendência de diminuição na temperatura de cristalização dos óxidos dopados quando comparados ao material precursor sem dopagem, sugerindo que o dopante facilitaria o processo de obtenção da fase espinélio.

A Figura 1a apresenta os valores de capacidade específica do 2º. ciclo de carga/descarga para todos os filmes investigados. É possível observar que a inserção de césio na estrutura do óxido de manganês litiado influencia na capacidade de acúmulo e liberação de carga dos óxidos. As curvas apresentam dois patamares bem definidos

indicando a presença de diferentes sítios de intercalação/deintercalação dos íons lítio. O desempenho dos catodos em função da ciclagem pode ser verificado na Figura 1b. Todos os materiais apresentaram elevada capacidade de retenção de carga (> 98% entre o 2º. e 10º. ciclos) embora, a eficiência coulômbica tenha diminuído consideravelmente em função do aumento da concentração do dopante.

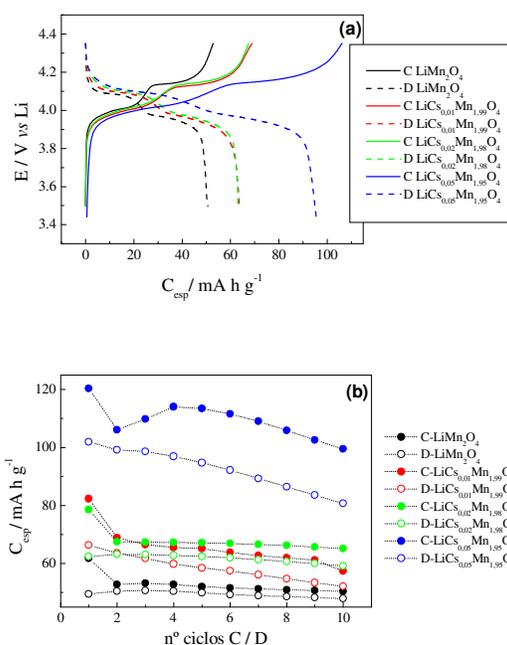


Figura 1. (a) 2º. ciclo de carga/descarga obtidos em solução 1 mol L⁻¹ LiClO₄ EC - DMC 1:1 (v/v); $j = \pm 100 \mu A cm^{-2}$. (b) Variação dos valores de capacidade específica em função do número de ciclos de carga/descarga.

Conclusões

A dopagem com Cs aumentou a capacidade de acúmulo e liberação de carga do LiMn₂O₄. O trabalho prossegue visando ampliar a caracterização dos materiais.

Agradecimentos

Probaic/USF, FAPESP e CNPq.