

Síntese e caracterização de $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ e Ga^{3+}) obtidos pelo método Pechini.

Laiane Kálita de Santana (IC), Aline Gomes de Souza (IC), Sheila Canobre (PQ) e Fábio A. Amaral (PQ)

¹ LAETE - Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes – IQUFU- Uberlândia – SP.

* laianasantana@yahoo.com.br

Palavras Chave: espinélio, dopagem, catodos de baterias, método Pechini.

Introdução

O aumento do número de baterias recarregáveis de íons lítio introduzidas anualmente no mercado global mostra uma variação de 500 milhões de unidades em 2001 para uma estimativa 4,6 bilhões de unidades em 2010¹. Dentre os óxidos de intercalação utilizados como catodos, o espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, facilidade de síntese e menor custo. No entanto, apresenta como principal desvantagem a perda de capacidade contínua devido ao efeito Jahn-Teller. Para minimizar este efeito negativo faz-se necessário o controle preciso da estequiometria do material, em escala nanométrica substituindo parcialmente os íons Mn^{3+} por outros cátions dopantes trivalentes. Desta forma, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ e Ga^{3+}) obtido pelo método Pechini.

Resultados e Discussão

As razões molares dos precursores dos óxidos foram 1/1,98/0,02 dos acetatos de lítio (Aldrich), manganês (Aldrich) e trióxido de gálio (Aldrich) ou acetato de alumínio básico (Aldrich), respectivamente, e a razão 1/4 entre ácido cítrico (Synth) e etilenoglicol (Synth). A dopagem com gálio foi baseada na metodologia proposta por Gonçalves e colaboradores². Os géis foram obtidos pelo método Pechini e os óxidos de espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ e Ga^{3+}) foram obtidos por calcinação a 250 °C por 30 min, 550 °C por 30 min e 750 °C por 30, 60 ou 90 min, sendo apresentados seus respectivos difratogramas de raios X na Figura 1.

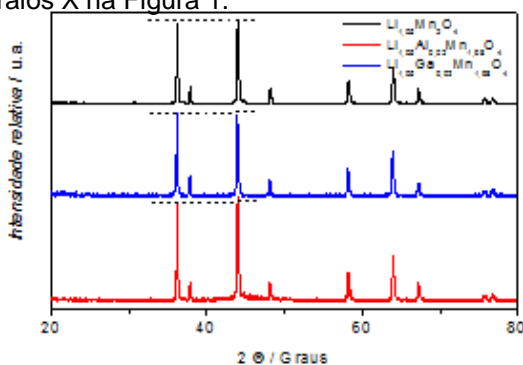


Figura 1: Difratogramas de raios X dos óxidos calcinados a 250 °C (30 min), 550 °C (30 min) e 750 °C (60 min).

Verifica-se em todos os difratogramas uma única fase, concordante com a ficha JCPDS

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

35-0782, referente ao espinélio de fase cúbica pertencente ao grupo espacial F_{d3m} . Para 30 min de calcinação, outras fases foram evidenciadas. Os parâmetros de célula unitária calculados para os óxidos dopados foram ligeiramente inferiores ao calculado para o óxido sem dopagem, concordando com os menores raios iônicos dos cátions dopantes em relação ao Mn^{3+} . A distribuição percentual de tamanho de partículas (granulômetro autosizer Malvern, modelo PCS5202) dos óxidos obtidos é mostrada na Tab. 1.

Tabela 1: Distribuição percentual de tamanho de partículas dos óxidos calcinados a 250 °C (30 min), 550 °C (30 min) e 750 °C (60 min).

AMOSTRAS	$d_{10\%}/\mu\text{m}$	$d_{50\%}/\mu\text{m}$	$d_{90\%}/\mu\text{m}$
$\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (método Pechini)	0,15	0,51	0,85
$\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ (método Pechini)	0,27	0,67	0,95
$\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ (método Pechini)	0,25	0,71	0,99
LiMn_2O_4 750 °C 24h (reação em estado sólido)	0,54	3,05	9,56

(*) d_x significa que x% das partículas que atravessaram o laser (detector) possuem diâmetro menor que o valor indicado na Tabela.

Verifica-se que os óxidos obtidos pelo método Pechini apresentaram uma distribuição mais uniforme, das partículas nanométricas, quando comparados ao obtido por reação em estado sólido. Os óxidos dopados com gálio e alumínio apresentaram valores de distribuição ligeiramente superiores ao óxido sem dopagem, sugerindo que os dopantes possuem um efeito de aglomeração maior na rede cristalina. O trabalho prossegue com a caracterização eletroquímica dos eletrodos.

Conclusões

A obtenção de óxidos de espinélio dopados com gálio e alumínio pelo método Pechini foi possível, sendo que a partir de 60 min de calcinação pode-se verificar uma única fase, isenta de impurezas com distribuição de partícula foi uniforme e nanométrica.

Agradecimentos

FAPEMIG, FAPESP e CNPq.

¹ Xu, J.; Thomas, H.R.; Francis, R.W.; Lum, K.R.; Wang, J.; Liang, B. *Journal of Power Sources* **2008**, 177,512.

² Gonçalves, A. S.; De Lima, S. A. M.; Davolos, M. R. Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método Pechini. *Eclét. Quím.* **2002**, 27.