

Investigação estrutural e eletroquímica de $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{M}_{0,02}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ou Ga^{3+}) produzidos pelo método dos precursores poliméricos.

Laiane K. Santana (IC)*¹, Carla P. Fonseca (PQ)², Sheila C. Canobre (PQ)¹ e Fábio A. Amaral (PQ)¹.

¹LAETE - Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de efluentes, Instituto de Química- UFU, MG.

*lksantana2011@yahoo.com.br

²IQX - Inove Qualyx, Campinas – SP.

Palavras Chave: Método Pechini, espinélio de manganês e lítio, cátodo de bateria, LiMn_2O_4 .

Introdução

Tendo em vista a recente preocupação dos países com a quantidade de resíduos gerados e com o grau de periculosidade destes; acredita-se que seja necessário investir na produção de fontes de energia mais limpas. Desse modo, seria conveniente substituir o LiCoO_2 presente nas baterias íons-lítio por um material menos prejudicial e mais barato como o LiMn_2O_4 que, além disso pode ser obtido por técnicas simples e baratas¹. Cabe ressaltar, no entanto que, a não utilização comercial deste material como eletrodos de baterias de íons lítio se deve a distorção estrutural denominada de Jan Teller, cujos efeitos podem ser minimizados pela dopagem do LiMn_2O_4 . Assim o objetivo deste trabalho foi a investigação estrutural e eletroquímica na obtenção de LiMn_2O_4 dopados utilizando o método Pechini que permite a obtenção de óxidos inorgânicos de excelente pureza e estequiometria controlada², sendo, por isso uma técnica interessante para obtenção de materiais com a finalidade de uso em baterias.

Resultados e Discussão

Para síntese dos óxidos, inicialmente foi adicionado ácido cítrico a uma mistura de acetato de lítio e acetato de manganês. O ácido formou um complexo com os metais e em seguida, quando foi adicionado o etilenoglicol, ocorreu uma reação de esterificação. A solução foi aquecida formando o gel precursor do LiMn_2O_4 . Em seguida os géis foram calcinados e os materiais obtidos foram caracterizados estruturalmente e eletroquimicamente. Os resultados destas análises encontram-se na Figura 1. Os difratogramas de Raios X obtidos evidenciam a obtenção do espinélio, visto que todos os gráficos apresentam concordância com a ficha JCPDS 35-0782 referente ao LiMn_2O_4 de fase cúbica pertencente ao grupo espacial F_{d3m} . Contudo, observa-se que as amostras calcinadas por tempos maiores apresentaram estruturas mais organizadas. O FWHM calculado para os difratogramas da Figura 1 forneceram valores entre 0,15 e 0,20, sendo forte evidência do elevado grau de cristalização das amostras obtidas. Os parâmetros de célula única calculados para as mesmas amostras resultaram valores próximos de 8,247 Å ressaltando a semelhança estrutural entre as amostras sintetizadas e o LiMn_2O_4

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

estequiométrico (35-0782). As amostras calcinadas a 600 °C e 700 °C por 120 minutos forneceram estruturas semelhantes à da ficha JCPDS 35-0782, contudo não apresentaram resposta eletroquímica estável. O gráfico da Figura 1 b) mostra as capacidades específicas calculadas para a amostra de $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_4$ com valores estáveis entre 90 e 100 mA h g⁻¹ ao longo de 10 ciclos consecutivos de carga e descarga. Para as amostras de $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_4$ e $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ não foram obtidos valores significativos de capacidade específica após 120 minutos calcinando à 750 °C, permanecendo esta entre 30 e 50 mA h g⁻¹.

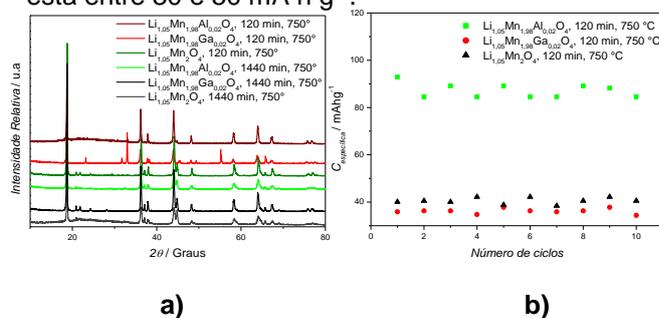


Figura 1. a) Difratogramas de Raios-X b) Capacidades específicas calculadas para as amostras calcinadas por 120 minutos à 750 °C.

O trabalho segue com a investigação do efeito da temperatura e do tempo de calcinação na atividade eletroquímica estável das amostras de LiMn_2O_4 não dopadas e dopadas.

Conclusões

A partir dos resultados é possível concluir que foi possível obter o LiMn_2O_4 , dopado e não dopado, pelo Método Pechini. Além disso, após 120 minutos de calcinação já foi possível obter estruturas cristalinas semelhantes ao do LiMn_2O_4 estequiométrico da ficha padrão 35-0782 (JCPDS). As amostras de $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_4$ foram as que obtiveram a melhor capacidade específica ao serem calcinadas por 120 minutos a 750 °C.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, UFU.

¹ Wu, X. M.; Li, X. H.; Xu, M. F.; Zhang, Y. H.; He, Q. H.; Wang, Z. *Material Research Bulletin, Amsterdam*. **2002**, 37, 2345.

² Gardes, B. J.L.; Alfaya, A. A. S.; Alfaya, R. V. S.; Urbano, A. e Scarmínio, J. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina*. **2009**, 30, 91.