VII EAITI 2017
ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO TECNOLÓGICA E INOVAÇÃO
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
09 e 10 de novembro de 2017

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA DE $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ PARA BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

Maria Gabriella Detone Guaita (PIBITI/CNPq)[1], Alexandre Urbano (Orientador)[2], aurbano69@gmail.com
[1] Universidade Estadual de Londrina/Departamento de Química
[2] Universidade Estadual de Londrina/Departamento de Física

Física, Física da Matéria Condensada, Estrutura de líquidos e sólidos, Cristalografia.

Palavras Chave: *Baterias de íon-lítio, catodo, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, sol-gel, difração de raios-X.*

Resumo

A demanda por baterias de íon-lítio com melhores desempenhos e maiores capacidades de carga vem promovendo o desenvolvimento de novos materiais, como $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$. Neste trabalho realizou-se a síntese deste composto via sol-gel sob diferentes temperaturas de calcinação. Os resultados da difração de raios-X obtidos mostraram que mesmo a 450 e 550ºC há a formação de $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ e com a elevação da temperatura de calcinação tem-se a diminuição da troca de posição na estrutura dos íons lítio e níquel. Através da microscopia eletrônica de varredura observou-se a desagregação dos grãos com o aumento da temperatura de calcinação.

Introdução

As baterias de íon-lítio são empregadas em diversos aparelhos portáteis, como celulares, laptops e veículos elétricos. [1, 2] Desde o lançamento da primeira bateria de íon-lítio comercial o $LiCoO_2$ vem sendo amplamente usado como material ativo do catado destas baterias e atualmente tem se intensificado a busca por compostos que possam substituí-lo.[2, 3] Um destes compostos é $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ que apresenta uma elevada capacidade carga (200 mAh/g na janela de potencial de 2,8 a 4,6 V), entretanto seu desempenho eletroquímico e sua morfologia dependem da via de síntese utilizada. [2, 3] Assim, este trabalho teve por objetivo caracterizar cristalográfica e morfologicamente $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ sintetizado por sol-gel sob diferentes temperaturas de calcinação com baixa taxa de aquecimento.

Material e Métodos

Uma solução aquosa contendo $LiCH_3COO.2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ e $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ foi misturada com uma solução saturada de ácido cítrico a 80ºC, em uma razão de 1:1. A solução obtida foi deixada sob agitação e aquecimento a 80ºC até se originar um gel rosa. Este gel resultante foi pré-calcinado ao ar em uma mufla por 6 horas a 450ºC, dando origem a um material escuro, que foi triturado e separado em 7 partes. Uma parte do material pré-calcinado foi separada e cada uma das outras partes foram calcinadas ao ar em uma mufla por 1 hora em uma temperatura diferente, sendo estas de 550, 650, 700, 750, 800 e 850ºC. Todas as amostras foram analisadas por difração de raios-X (DRX), refinadas pelo método de Rietveld, e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Resultados Obtidos

Todas as amostras apresentaram $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (Figura 1 a) e apenas a amostra pré-calcinada continha uma impureza de 20,6% de Li_2CO_3, assim de 550 a 850ºC a fase cristalina é única. Pelo refinamento dos difratogramas observou-se que as amostras apresentam diferentes parâmetros de rede, diâmetros de cristalito e tensão mecânica. A razão das intensidades dos picos (003)/(104) mostrou que com a elevação da temperatura de calcinação há uma diminuição da troca catiônica.

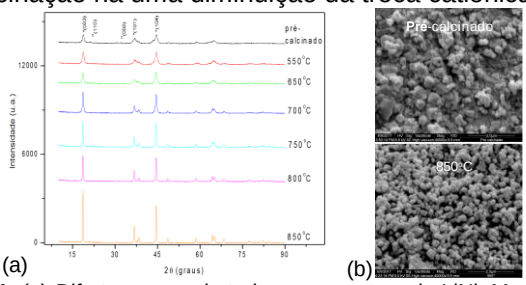


Figura 1. (a) Difratogramas de todas as amostras de $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$. Os picos indexados com planos com * correspondem à fase de Li_2CO_3 e os com º à fase de $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$. (b) Micrografias da amostra pré-calcinada e da amostra calcinada à 850ºC de $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$.

Por MEV (Figura 1 b) observou-se que os materiais são bastante homogêneos, esféricos, porosos e possuem partículas muito pequenas, com diâmetro de cerca de 200 nm, e que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma desagregação dos grãos.

Conclusão

O composto $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ foi obtido pelo método sol-gel mesmo em baixa temperatura de síntese (450ºC). A troca catiônica entre os íons de níquel e de lítio diminui com o aumento da temperatura de calcinação, indicando que este fenômeno pode ser controlado pelas condições de síntese. As micrografias mostraram que os grãos são muito pequenos, o que é desejado para aplicação em baterias de íon-lítio.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM) pelas análises de MEV.

PESQUERO, N. C. et al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons-lítio. **Cerâmica**, p. 233-244, 2008.

[2] SINGH, G. et al. Effect of citric acid content on synthesis of $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ and its electrochemical characteristics. **Ceramics International**, v. 36, n. 6, p. 1831-1836, 2010.

[3] IDEMOTO, Y.; MATSUI, T. Thermodynamic stability, crystal structure, and cathodic performance of $Li_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ depend on the synthetic process and Li content. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 17, p. 625-635, 2008.