



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUCIANA GOMES CHAGAS

**ESTUDO DA RECICLAGEM DE CATODOS DE BATERIAS
DE ÍON-LÍTIO**

LUCIANA GOMES CHAGAS

**ESTUDO DA RECICLAGEM DE CATODOS DE BATERIAS
DE ÍON-LÍTIO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano
Co-Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina
2012

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C433e Chagas, Luciana Gomes.
Estudo da reciclagem de catodos de baterias de íon-lítio / Luciana Gomes
Chagas. – Londrina, 2012.
45 f. : il.

Orientador: Alexandre Urbano.
Tese (Mestrado em Física) –Universidade Estadual de Londrina, Centro de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.
Inclui bibliografia.

1. Bateria de íon-lítio – Teses. 2. Tratamento térmico – Teses. 3.
Capacidade de carga. – Teses. 4. Reciclagem. – Teses. I. Urbano, Alexandre.
II. Universidade Estadual de Londrina. III. Universidade Estadual de
Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física.
IV. Título.

CDU 539.2

LUCIANA GOMES CHAGAS

**ESTUDO DA RECICLAGEM DE CATODOS DE BATERIAS DE ÍON-
LÍTIO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Urbano
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
UEL – Londrina - PR

Londrina, 2 de março de 2012.

*À Deus, pela fé e pelas oportunidades
recebidas e força para vivê-las.*

*Aos meus pais José Carlos e Maria Nilda e meu irmão Danilo pelo amor
incondicional, exemplo, apoio e cobrança, escuta e ternura.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Alexandre Urbano e ao Prof. Dr. Jair Scarminio, pelo conhecimento e experiência de vida transmitidos de forma tão paciente e atenciosa. Em especial, ao Prof. Dr. Alexandre Urbano pelo incentivo durante todos esses anos.

Agradeço a meus amigos e colegas do Laboratório FILMAT (Prof. Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva, Antônio Carlos, Bianca, Larissa, Lucas, Luís Henrique, Roberto, Stephany e Talita) com os quais vivi alegremente dias de estudo e trabalho. Agradeço ao meu companheiro de todas as horas e aos meus amigos que tornaram os dias mais amáveis e agradáveis, apesar das dificuldades.

Agradeço a Chiara Lubich por me ajudar a conhecer mais meu Deus e assim viver em paz na construção constante do mundo unido.

Agradeço ainda à empresa Sercomtel Celular S.A. pelo apoio financeiro aos projetos de pesquisa do grupo FILMAT e pelo fornecimento de amostras; e à CAPES/CNPq pela bolsa-auxílio e suporte financeiro concedidos durante a realização do trabalho.

CHAGAS, Luciana G. **Estudo da Reciclagem de Catodos de Baterias de Íon-Lítio**. 2012. 45 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2012.

RESUMO

Neste trabalho está descrito o estudo sobre a recuperação da capacidade de carga de catodos de óxido de cobalto litiado extraídos de baterias comerciais de telefones celulares do tipo íon-lítio, tanto novas N como descartadas D e descarregadas ($3,6\text{ V vs. Li}_x\text{C}_6$). A reativação da capacidade de carga do catodo de LiCoO_2 foi o objetivo deste trabalho e para isso as amostras foram tratadas termicamente a 800 °C por 10 horas em atmosferas de argônio e de oxigênio; este tratamento possibilitou a eliminação dos elementos à base de carbono e a recristalização da estrutura cristalina do catodo. As fases cristalográficas presentes em cada amostra antes e após os tratamentos térmicos foram identificadas por DRX e refinadas pelo método Rietveld de refinamento de estruturas. Observou-se que ambas as amostras como abertas eram constituídas em 100 wt.% de LiCoO_2 , sem a identificação da fase de grafite. Já o tratamento em argônio resultou em diferentes fases e proporções de óxido de cobalto, dependendo da condição inicial da amostra. Nas duas amostras tratadas em O_2 identificou-se 25 wt.% de Co_3O_4 e 75 wt.% de LiCoO_2 , aproximadamente. O valor da capacidade de carga dos catodos foi medido por ciclos galvanostáticos de carga-descarga seguindo o protocolo CC-CV e, após tratamento em atmosfera de oxigênio, observou-se que a capacidade de carga do eletrodo NO aumentou de 2,82 para 103,8 mAh/g e para o catodo DO de 0,81 para 138,0 mAh/g. As imagens de MEV das amostras após o tratamento em atmosfera oxidante revelou a diminuição do material de aspecto polimérico que estava recobrando a superfície dos grãos dos catodos, sendo que na amostra descartada visualizou-se corrosão nos contornos de grãos. Os resultados mostram que a pretendida expulsão dos elementos de carbono, material ligante e condutor eletrônico foi atingida e a recuperação da capacidade de carga deveu-se à limpeza da superfície dos grãos.

Palavras-chave: Baterias de íon-lítio. Tratamento térmico. Capacidade de carga. Reciclagem.

CHAGAS, Luciana G. **Study of recycling of Lithium-ion batteries cathode**. 2012. 45 p. Dissertation (Master's Physics Dissertation) – State University of Londrina, Londrina. 2012.

ABSTRACT

This paper presents the study on the recovery of capacity of charge of lithiated cobalt oxide cathodes extracted from commercial cell phone batteries, new and spent discharged until 3.6 V vs. Li_xC_6 . The reactivation of the capacity of charge of LiCoO_2 cathode was the objective of this work and the samples were annealed at 800 °C for 10 hours in atmosphere of argon and oxygen. This treatment allowed the removal of carbon-based elements and recrystallization of the crystalline structure of the cathode. The crystallographic phases present in each sample - before and after heat treatments - were identified by XRD and refined by Rietveld structure refinement. It was observed that both samples as open were formed by 100 wt.% of LiCoO_2 , not identifying the phase of graphite. The treatment performed in argon showed different types and amounts of cobalt oxide, depending on the initial condition of the sample. In both samples treated in O_2 was identified 25 wt.% of Co_3O_4 and 75% wt.% of LiCoO_2 , approximately. The value of capacity of charge of each electrode constructed from the samples was measured by Galvanostatic charge-discharge cycles following the protocol CC-CV. It was observed that capacity of charge increased from 2.82 to 103.8 mAh/g for new electrode and from 0.81 to 138.0 mAh/g for spent electrode after treatment in oxygen atmosphere. The SEM images of samples after treatment in oxidizing atmosphere showed decrease in like-polymeric material that was coating the surface of cathode grains, revealing corrosion in grain boundaries. The results indicate that the expulsion of the carbon-containing elements, binder material and electronic conductor has been achieved and that process enable the recovering of capacity of charge for spent cell phone batteries cathodes.

Keywords: Lithium-ion batteries. Thermal Treatment. Capacity of Charge. Recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução da quantidade de celulares no mundo.....	10
Figura 2 - Comparação entre as tecnologias de baterias em função da densidade específica (Wh/kg) e volumétrica (Wh/L) de energia	11
Figura 3 - Representação da estrutura cristalográfica do catodo, com os octaedros de CoO ₆ e os íons de lítio em vermelho.....	15
Figura 4 - Ciclo de vida proposto para as baterias de íon-lítio.....	16
Figura 5 - Exemplo de curva de Peukert para determinação da capacidade de carga para tempo de descarga de 5 horas.....	18
Figura 6 - Bateria de íon-lítio na etapa de desmonte individualizado até extração do catodo em pó.....	19
Figura 7 - Pó extraído do catodo de uma bateria de íon-lítio (à esquerda) e mistura para confecção dos catodos a serem caracterizados (à direita).	21
Figura 8 - TGA e DTA realizados em catodos descarregados novo N e descartado D em atmosfera de N ₂ e O ₂	22
Figura 9 - Padrão de DRX para catodo descarregado extraído de bateria nova N como aberta (preto), tratado a 800 °C por 10 h em Ar (vermelho) e O ₂ (azul).	24
Figura 10 - Padrão de DRX para catodo descarregado extraído de bateria descartada D como aberta (preto), tratado a 800 °C por 10 h em Ar (vermelho) e O ₂ (azul).	25
Figura 11 - Microscopia das amostras N como aberta, tratada a 800 °C por 10 h em Ar e O ₂	28
Figura 12 - Microscopia das amostras D como aberta, tratada a 800 °C por 10 h em Ar e O ₂	29
Figura 13 - Curva de descarga (-300 □A) do catodo extraído de bateria comercial de íon-lítio descartada (D) e nova (N) antes do tratamento térmico, após tratamento em atmosfera de argônio e atmosfera de oxigênio, ambos a 800 °C por 10 h.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Relação de amostras de acordo com tratamentos térmicos.....	21
Tabela 2 -Intensidade do pico de índices de Miller (104) considerando a intensidade do pico (003) 100%	26
Tabela 3 -Composição em massa de cada composto nas amostras antes e após tratamentos térmicos a diferentes atmosferas, por 10 h a 800 °C.	26
Tabela 4 -Capacidade de carga (mAh/g) determinada pelo método de Peukert.	30
Tabela 5 -Capacidade de carga (mAh/g) obtida em descarga a 300 μ A até 3,6 V.....	31

SUMÁRIO

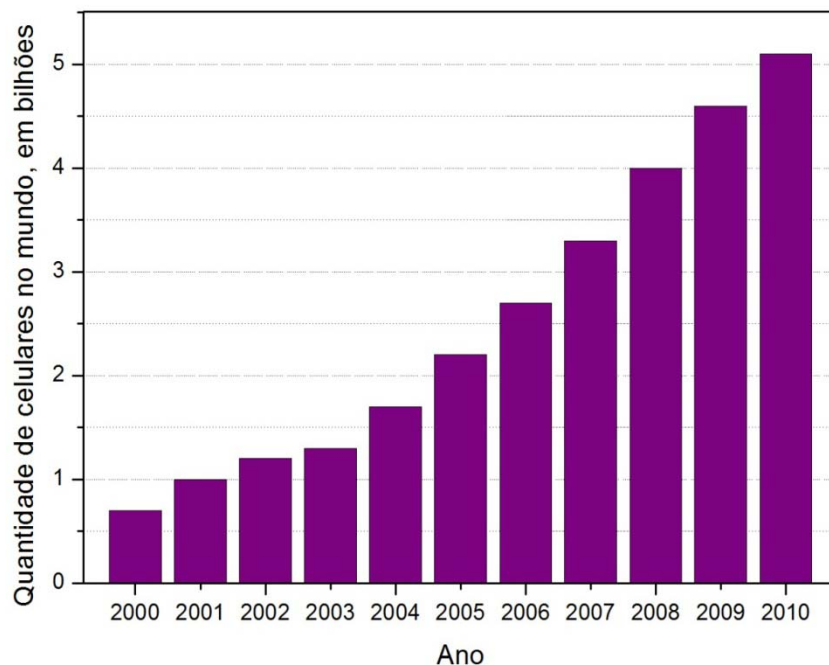
1	INTRODUÇÃO	10
2	DESCARTE E RECICLAGEM DE BATERIAS	12
3	ÓXIDO DE COBALTO LITIADO (LiCoO₂)	14
4	EXPERIMENTAL	17
4.1	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	17
4.1.1	Determinação do Estado de Saúde das Baterias (Soh).....	17
4.1.2	Abertura de Bateria.....	18
4.2	ANÁLISE TÉRMICA	19
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA CONTROLADA.....	19
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	20
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	20
4.6	ELETROQUÍMICA – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE CARGA	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1	DTA E TGA.....	22
5.1.1	Atmosfera Inerte	22
5.1.2	Atmosfera Oxidante	23
5.2	DRX	24
5.3	MORFOLOGIA.....	27
5.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	29
6	CONCLUSÕES	32
	REFERÊNCIAS	34
	ANEXOS	37
	ANEXO A - Componentes e Funcionamento da Bateria de Íon Lítio	38
	ANEXO B - Método Rietveld de refinamento de estruturas	42

1 INTRODUÇÃO

A mais revolucionária das baterias recarregáveis de pequeno porte foi lançada em 1989, pela empresa Sony: a bateria de íon-lítio (IL). As baterias de IL têm se destacado como fonte de energia de veículos elétricos (VE) e veículos elétricos híbridos (VEH), além de já terem conquistado o mercado dos dispositivos eletrônicos portáteis, como os telefones celulares (ILIC et al., 2006).

Segundo a Agência Nacional de Telecomunicações (Anatel), o Brasil terminou o ano de 2011 com cerca de 240 milhões de usuários de telefones celulares, numa razão de quase 124 linhas habilitadas para cada 100 habitantes. Com este número, sabe-se que o Brasil é o quinto maior mercado para aparelhos de telefones celulares do mundo, atrás da China, Índia, EUA e Rússia e a frente do Japão (TELECO, 2012). A Figura 1 ilustra a evolução do número de telefones celulares no mundo de 2000 a 2010 evidenciando o crescimento deste mercado, que em 2010 passou de 5 bilhões de celulares em circulação no mundo.

Figura 1 - Evolução da quantidade de celulares no mundo

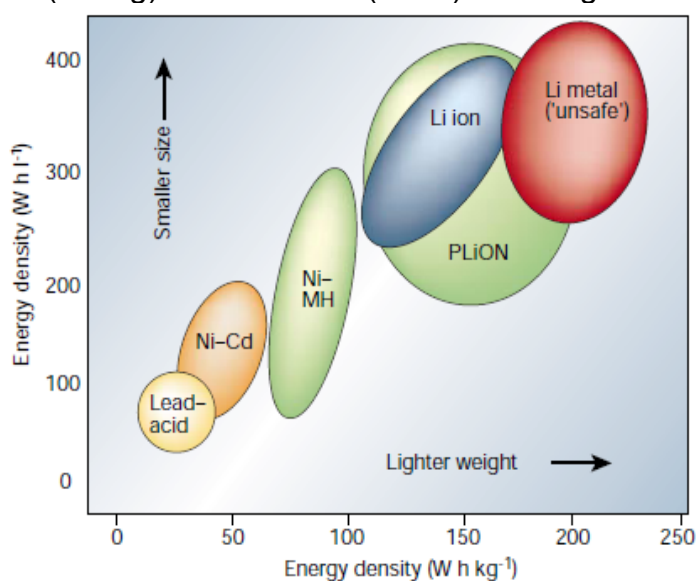


Fonte: (TELECO, 2012)

O grande sucesso do uso da bateria IL nos telefones celulares deve, primeiramente, pelo fato delas oferecerem a mais alta densidade específica (Wh/kg) e volumétrica (Wh/L) de energia, como consequência da alta tensão de cela (3,7 V vs. Li_xC_6), sendo que assim elas fornecem uma alta potência para os

aparelhos que as utilizam. A relação entre as diferentes tecnologias de baterias e suas densidades de energia está ilustrada na Figura 2. Pode-se observar que dentre as baterias portáteis viáveis, a tecnologia IL permite dispositivos menores e mais leves, sendo esta uma grande vantagem comercial que permitiu a miniaturização e portabilidade dos telefones celulares, difundindo-os amplamente por todo o mundo.

Figura 2 - Comparação entre as tecnologias de baterias em função da densidade específica (Wh/kg) e volumétrica (Wh/L) de energia



Fonte: (TARASCON; ARMAND, 2001).

Em segundo lugar, com relação às características elétricas, a bateria IL apresenta longa vida útil, com aproximadamente 1000 ciclos de carga e descarga, e alta taxa de corrente de operação (máximo de 1C). Além disso, a tecnologia IL baseia-se em uma química rica e versátil, permitindo uma grande variedade de opção de materiais para a confecção de eletrodos, desde óxidos metálicos de diversos metais de transição até materiais orgânicos (RECHAM et al., 2010; FURUSHIMA et al., 2011; LEE et al., 2010; WU; RAHM; HOLZE, 2002).

Na fabricação da bateria IL os compostos frequentemente utilizados como material eletroquimicamente ativo são o óxido de cobalto litiado (LiCoO_2), óxido de manganês litiado (LiMn_2O_4) e a mais recente alternativa, o LiFePO_4 , sendo que o LiCoO_2 compõe as baterias com mais alta densidade de energia (LINDEN, 1995; FENG, 2010; MIZUSHIMA et al., 1980; YING; JIANG; WAN, 2004). (Uma descrição mais completa das baterias IL encontra-se no Anexo A.)

2 DESCARTE E RECICLAGEM DE BATERIAS

O aumento do número de aparelhos de telefones celulares em circulação faz com que aumente também a quantidade de aparelhos periodicamente descartados, seja devido ao seu desgaste ou pela troca por modelos mais modernos. Suas baterias também são descartadas contendo elementos químicos escassos e/ou contaminantes. Tal descarte pode ser feito juntamente com o lixo comum tendo como destino aterros sanitários, de acordo com a atual legislação brasileira (BRASIL CONAMA nº 401, 2008).

Com relação ao aspecto financeiro, os componentes da bateria IL são elementos caros e de alto valor agregado; commodities como o cobalto, alumínio e cobre foram cotados em 29,50 US\$/kg, 1,98 US\$/kg e 7,19 US\$/kg, respectivamente, em novembro de 2011. A cotação do lítio é feita em forma de carbonato; o preço do carbonato de lítio era 5,20 US\$/kg na mesma data (INFOMINE, 2011; Ehren, 2011). Diante do exposto, a reciclagem de baterias do tipo íon-lítio é interessante tanto ambiental, social e financeiramente.

Novos processos de reciclagem de baterias IL descartadas não são muito explorados; na literatura encontra-se uma série de trabalhos descrevendo o desenvolvimento de novos componentes para os eletrodos, no entanto os componentes provenientes de baterias descartadas não possuem um lugar de destaque (PENG; CHEN, 2009; CHENG et al., 2008; CHENG et al. 2011; KIM; GOODENOUGH, 2008).

Atualmente existem métodos de reciclagem de baterias por processos químicos (hidrometalurgia) e físicos (pirometalurgia), ou a combinação de ambos.

O processo Toxco é um processo hidrometalúrgico que se dedica a qualquer tipo de sucata que contém lítio e se dá a baixíssimas temperaturas. O material a ser reciclado é mecanicamente retalhado e congelado em nitrogênio líquido. Essa sucata é misturada com água e o lítio reage formando o hidróxido de lítio, o qual é posteriormente convertido em carbonato de lítio para revenda, mas outros componentes também são recuperados quando há interesse, como o cobalto. (BERNARDES et al, 2003). Um exemplo de processo que combina a pirometalurgia e hidrometalurgia é o processo Sony, no qual as baterias são incineradas como primeira etapa. A seguir, a sucata metálica é submetida a processos

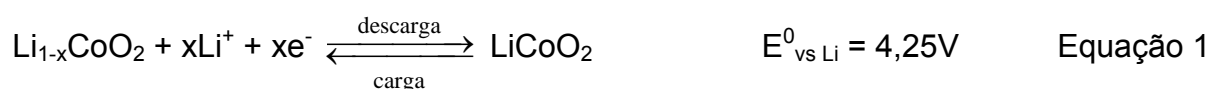
hidrometalúrgicos que recuperam o cobalto por meio de soluções químicas. Os componentes orgânicos, lítio e fluoretos são perdidos, apesar de um sistema de lavagem do incinerador evitar problemas com emissão de gases tóxicos (LEE; RHEE, 2002; SOUZA et al., 2005).

Tendo em vista os processos existentes, pode-se afirmar que há espaço para processos alternativos de reciclagem de baterias IL que recuperem mais componentes da cela e agridam o menos possível o meio ambiente (LAIN, 2001).

3 ÓXIDO DE COBALTO LITIADO (LiCoO₂)

A atividade eletroquímica do catodo de LiCoO₂, nas baterias de íon-lítio, se dá por intercalação/deintercalação iônica, ou seja, os íons de lítio juntamente com os elétrons intercalam/deintercalam da estrutura dos eletrodos sob aplicação de potencial elétrico em uma cela eletroquímica. No processo de descarga da bateria, o anodo (eletrodo negativo) é oxidado e o catodo (eletrodo positivo) é reduzido, e os íons Li⁺ deintercalam do anodo e seguem para o eletrólito, enquanto os elétrons se movem pelo circuito externo à cela fornecendo potência elétrica para o aparelho que utiliza a bateria; seguindo o balanço das reações de oxirredução, o processo inverso ocorre no catodo (LINDEN, 1995). Os processos citados seguem as seguintes reações químicas (FREITAS; GARCIA, 2007):

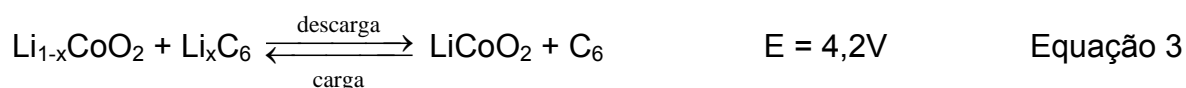
No catodo (+):



No anodo (-):

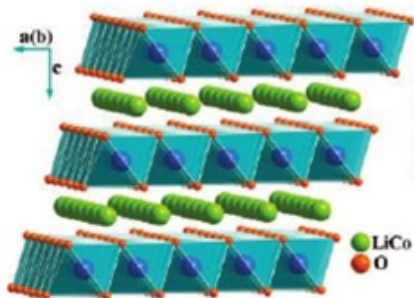


Geral:



Um método para sintetizar o óxido de cobalto litiado utilizado como eletrodo positivo nas baterias IL é feito a partir da mistura de nitrato de cobalto e hidróxido de lítio, existe a etapa de cristalização do composto, a qual ocorre por volta de 800 °C (YING; JIANG; WAN, 2004). O LiCoO₂ possui octaedros de CoO₆ separados por planos de íons de lítio que possuem a liberdade de difundirem pelas lamelas da estrutura, como pode ser visto na Figura 3. Existem dois fatores principais que levam à perda da capacidade de carga do catodo, um devido à transição de fase cristalográfica da estrutura virgem e outro devido à ocupação de sítios destinados ao lítio pelo cobalto, sendo este processo conhecido como troca catiônica.

Figura 3 - Representação da estrutura cristalográfica do catodo, com os octaedros de CoO_6 e os íons de lítio em vermelho



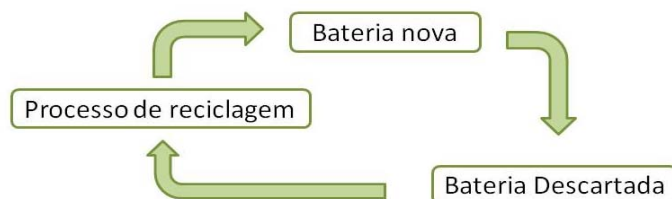
Fonte: (CHENG et al., 2008).

Para preservar a estrutura do óxido e, conseqüentemente, sua capacidade de carga, o potencial eletroquímico de uma cela de LiCoO_2 vs. Grafite não deve ultrapassar 4,20 V na carga, pois acima deste potencial o eletrólito utilizado em baterias comerciais entra em processo de degradação (GOODENOUGH; KIM, 2010). Isso significa que em baterias comerciais o valor de x em Li_xCoO_2 varia entre $0,5 \leq x \leq 1$. Entretanto, na prática não é possível preservar completamente a estrutura do catodo, pois com os sucessivos processos de carga e descarga (deintercalação e intercalação iônicas), átomos de cobalto migram das lamelas de octaedros para as lamelas disponíveis aos íons de lítio, aniquilando os sítios de intercalação e diminuindo a capacidade de carga do eletrodo e da bateria. Este fenômeno é conhecido como troca catiônica (FLORIANO, 2009; YOSHIO et al., 1992; JEONG et al., 1998). Enquanto o primeiro processo de perda de capacidade pode ser evitado se o potencial elétrico for controlado, o segundo é inevitável e, ciclo a ciclo, leva a bateria à morte.

Além desses fenômenos intrínsecos à estrutura do LiCoO_2 , o polímero ligante PVdF, que envolve os grãos do catodo aderindo-os coletor eletrônico, e os sais do eletrólito se dissolvem e podem permear todo material catódico, dificultando o transporte eletrônico e contribuindo para a perda da capacidade de carga da bateria (LI et al., 2010; WANG; CHEN, 2005). Assim sendo, o tratamento térmico dos eletrodos à base de LiCoO_2 na temperatura de sintetização – neste caso, 800 °C - pode eliminar os elementos que estejam envolvendo os grãos do catodo. A esta temperatura o tratamento térmico pode ainda dar a energia necessária para desencadear o reordenamento da estrutura cristalográfica do catodo, recuperando sua capacidade de carga.

Neste trabalho, o objetivo foi realizar um estudo sobre a recuperação da capacidade de carga do catodo de LiCoO_2 de baterias de telefone celular de íon-lítio aplicando-se um processo termo-físico de tratamento térmico sob atmosfera controlada para permitir a reutilização deste material como matéria-prima em novas baterias. Na Figura 4 é apresentado um esquema do objetivo deste projeto, que é fazer com que os catodos reciclados retornem à produção de novas baterias.

Figura 4 - Ciclo de vida proposto para as baterias de íon-lítio.



4 EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Vários ensaios foram realizados, mas aqui serão apresentados apenas os resultantes de duas baterias comerciais de íon-lítio de telefone celular, uma na condição Descartada e outra Nova. A bateria Descartada (nominada D) foi recolhida do almoxarifado da empresa Sercomtel Celular S.A., enquanto a Nova (nominada N) foi comprada no comércio especializado local. Ambas as baterias foram submetidas ao condicionamento elétrico de carga e descarga antes do seu desmonte individualizado para se conhecer o desempenho elétrico. Todos os estudos seguintes foram realizados com as baterias inicialmente no estado descarregado (3,60 V). A bateria nova foi utilizada como base de comparação para todas as análises realizadas neste trabalho.

4.1.1 Determinação do Estado de Saúde das Baterias (SOH)

A capacidade de carga das baterias antes dos seus desmontes foi determinada pelo método de Peukert. Este método utiliza o protocolo C5, o qual, basicamente, define o valor de corrente elétrica constante no qual a descarga de uma bateria ocorre em 5 horas entre potenciais elétricos pré-definidos. Neste caso os limites de potencial são 2,00 e 4,20 V.

As baterias foram cicladas com, no mínimo, quatro valores de corrente elétrica diferentes. A corrente elétrica (mA) foi graficada versus o intervalo de tempo de descarga (h). A partir daí, os pontos do gráfico foram ajustados seguindo uma função de decaimento exponencial de primeira ordem do tipo

$$i(t_1) = A \exp[-t_1/t] + i_0 \quad \text{Equação 4}$$

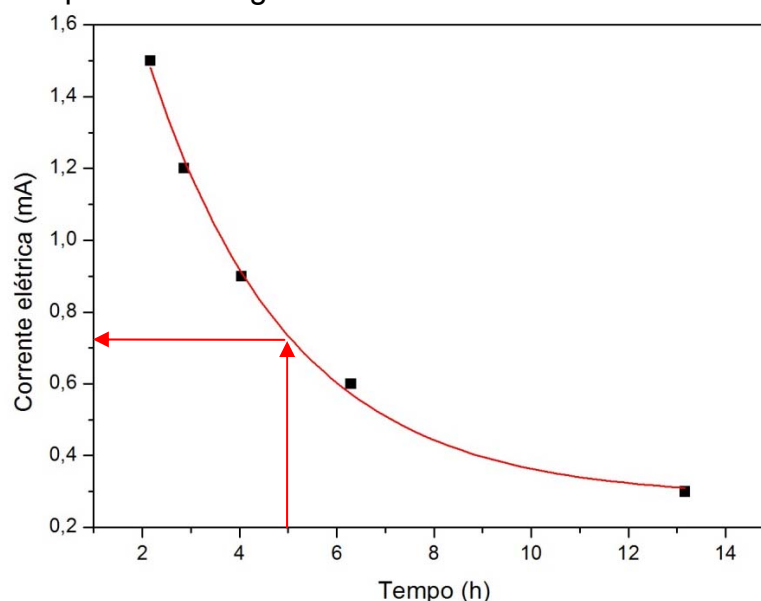
sendo A, t e i_0 parâmetros obtidos pelo ajuste da função pelo software e sem significado físico neste trabalho. Para obter o valor da corrente elétrica para uma descarga de 5 horas, $t_1 = 5$ h, e a Equação 4 se torna

$$i(5) = A \exp[-5/t] + i_0 \quad \text{Equação 5}$$

Na Figura 5 está um exemplo de determinação da corrente elétrica $i(5)$. A capacidade de carga C_{Peukert} das baterias pode ser então determinada pela Equação 6 abaixo:

$$C_{\text{Peukert}} = i(5) [\text{mA}] \times 5 [\text{h}] \quad \text{Equação 6}$$

Figura 5 - Exemplo de curva de Peukert para determinação da capacidade de carga para tempo de descarga de 5 horas.



Com o valor da C_{Peukert} (mAh) foi possível determinar o estado de saúde SOH (*State of Health*) de cada bateria entre 4,20 e 3,60 V, dado por

$$\text{SOH (3,60 V)} = (C_{\text{Peukert}} / C_{\text{nominal}}) \cdot 100\% \quad \text{Equação 7}$$

na qual C_{nominal} é o valor da capacidade de carga nominal informado pelo fabricante no rótulo da bateria. Para a amostra descartada, o SOH (3,60 V) obtido foi de 19 % enquanto para a bateria nova o SOH (3,60 V) foi de 103%.

4.1.2 Abertura de Baterias

A abertura das baterias foi feita seguindo o processo de Desmonte Individualizado de baterias desenvolvido no Laboratório FILMAT, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (CHAGAS, 2009). Após a abertura do invólucro metálico das baterias, a célula espiralada foi extraída, secada a vácuo e os componentes das baterias foram separados (ANEXO A). O desmonte individualizado permitiu coletar o catodo sem que fosse alterada sua condição química (LiCoO_2 + ligante polimérico + condutor eletrônico). O ligante mais utilizado comercialmente é o PVdF e o condutor eletrônico é o carbono tipo Black (carbon Black). A Figura 6 mostra o processo de desmonte individualizado até a extração do catodo em pó das baterias estudadas.

Figura 6 - Bateria de íon-lítio na etapa de desmonte individualizado até extração do catodo em pó.



4.2 ANÁLISE TÉRMICA

Como a proposta deste trabalho é avaliar o resultado de tratamentos térmicos nos catodos em pó extraídos das baterias com relação à recuperação da sua capacidade de carga, foram realizadas Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA) e Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* - TGA) em atmosferas de O₂ e N₂. O intervalo de temperatura foi de 30 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, no equipamento da marca Mettler Toledo TGA/SDTA851^o do Laboratório de Análise de Minerais e Rocha (LAMIR) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA CONTROLADA

Com o objetivo de avaliar a influência do tipo de atmosfera na purificação do catodo e na sua recristalização, as amostras foram tratadas termicamente a 800 °C por 10 horas sob fluxo controlado de argônio e de oxigênio. No Laboratório de Filmes Finos e Materiais (FILMAT) da Universidade Estadual de Londrina foi utilizado um forno tubular horizontal com controlador de temperatura da marca Flyever FE50RP com controle de temperatura microprocessado e termopar localizado próximo à amostra. A atmosfera do forno foi previamente purificada bombeando o sistema com bomba de vácuo mecânica até a pressão de 1x10⁻¹ mbar e injetando-se posteriormente o gás de trabalho.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para avaliar o estado cristalográfico dos catodos (com ou sem tratamento térmico) foi utilizada a técnica de Difração de Raio X (DRX) com difratômetro X'Pert Pro MPD (Panalytical) do Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Estadual de Londrina. O intervalo de varredura em ângulo foi desde 15 até 80°, numa taxa de 0,01°/s, tensão e corrente de geração de raios X de 40 kV e 50 mA, respectivamente. A análise de dados foi realizada pelo software X'Pert High Score Plus, o qual permite tanto a identificação dos compostos quanto o refinamento da estrutura pelo Método Rietveld de refinamento de estruturas. (Encontra-se uma descrição do Método Rietveld de refinamento de estruturas no Anexo B.)

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As características morfológicas das amostras foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizada com o pó recoberto com ouro no equipamento FEI QUANTA 200 (Oregon – EUA), com tensão de aceleração de elétrons de 30 kV, pressão de 1×10^{-6} mbar, no Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Londrina.

4.6 ELETROQUÍMICA – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE CARGA

Com o objetivo de avaliar a recuperação da capacidade de carga dos catodos foram realizadas as caracterizações eletroquímicas nos eletrodos extraídos das baterias N e D, antes e após tratamento térmico. O eletrodo foi construído adicionando-se ao catodo em pó fluoreto de polivinilideno (PVdF), que tem a função de aglutinar os grãos e aderi-los no coletor eletrônico, e o condutor eletrônico *carbon Black* para melhorar a condutividade elétrica do material. A proporção em massa utilizada foi de 85% de catodo em pó, 10% de *carbon Black* e 5% de PVdF (WANG; CHEN, 2005; YANG et al., 2010).

Estes materiais foram dissolvidos em dimetilformamida (DMF) e a mistura foi pintada sobre folhas de alumínio. Na Figura 7 está uma fotografia do catodo em pó e da mistura de compostos dissolvidos em DMF. Para finalizar a confecção do eletrodo, a folha de alumínio com o pó aderido foi prensada

manualmente rolando-se sobre ela um cilindro de aço inox e secada à 120 °C em atmosfera ambiente. No total, 6 amostras foram confeccionadas e estão listadas na Tabela 1.

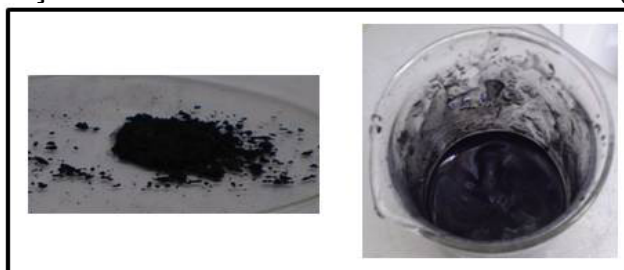
Tabela 1 - Relação de amostras de acordo com tratamentos térmicos.

Tratamento térmico (TT)	Amostra	
	Nova	Descartada
Como aberta	NCA	DCA
Ar - 800 °C - 10 h	NAr	DAr
O ₂ - 800 °C - 10 h	NO	DO

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em cela eletroquímica de três eletrodos, sendo o contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (RE) de lítio metálico e o eletrólito de perclorato de lítio (LiClO₄) dissolvido em carbonato de propileno (PC) a concentração de 1M. As celas eletroquímicas foram montadas numa câmara seca MBRAUN, e após um período de repouso para estabilização do potencial eletroquímico foram submetidas a voltametria cíclica numa taxa de 10 mV/s entre os potenciais de 2,00 e 4,20 V.

A avaliação da capacidade de carga foi realizada por meio de ciclos de carga e descarga seguindo o protocolo CC-CV (CC = cronopotenciometria, CV = cronoamperimetria). O limite de potencial no processo CC, na carga, foi de 4,20 V e o estado carregado foi obtido em CV quando a corrente atingiu 50 µA. Na descarga, o limite de potencial em CC foi de 2,0 V e o estado descarregado foi obtido em CV quando a corrente era de -50 µA.

Figura 7 - Pó extraído do catodo de uma bateria de íon-lítio (à esquerda) e mistura para confecção dos catodos a serem caracterizados (à direita).

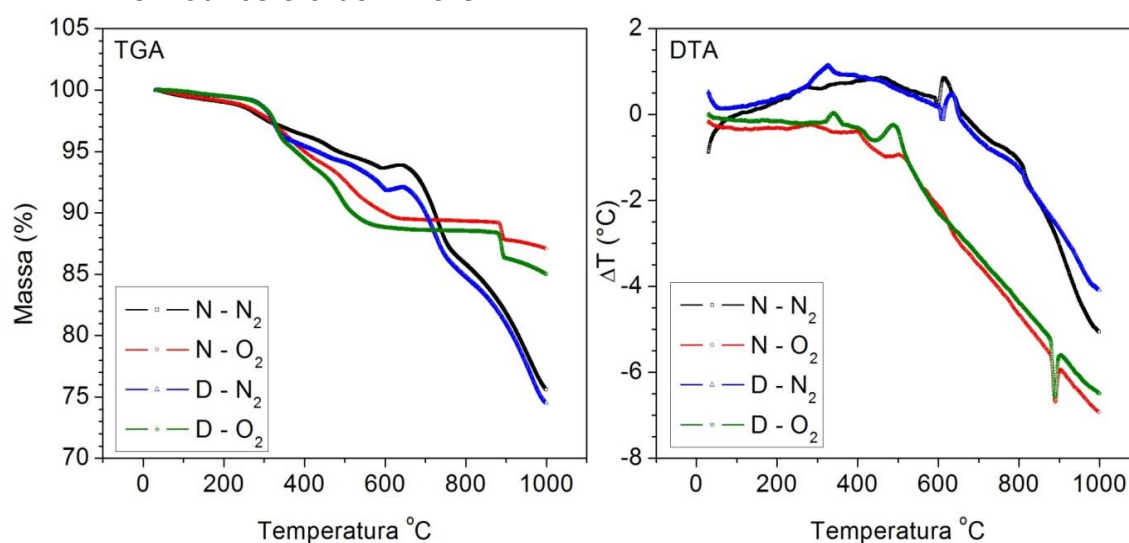


5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DTA E TGA

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos pelas análises DTA e TGA nos catodos N e D em atmosfera inerte de N_2 e oxidante de O_2 .

Figura 8 - TGA e DTA realizados em catodos descarregados novo N e descartado D em atmosfera de N_2 e O_2 .



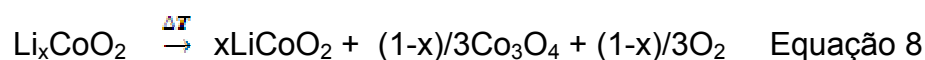
5.1.1 Atmosfera Inerte

Os resultados de TGA em atmosfera inerte N_2 mostram uma leve perda de massa até 250 °C, aproximadamente, para ambas as amostras. Essa perda está relacionada com a decomposição do óxido de cobalto litiado descarregado $Li_{1-x}CoO_2$ em $LiCoO_2$, Co_3O_4 e O_2 . (HE et al., 2008; FURUSHIMA et al., 2011; LEE et al., 2010). Observa-se uma perda contínua e suave de massa até 600°C, atribuída à degradação térmica do PVdF e a decomposição de parte de catodo (IONASHIRO; GIOLITO, 2005; MALMONGE et al., 2010).

Em 600 °C é observada uma reação exotérmica tanto na amostra N como D, acompanhada de abrupta diminuição de massa, que pode ser atribuída à mudança de fase do catodo da estrutura cristalográfica hexagonal de camadas $LiCoO_2$ (R-3m) para uma estrutura spinel Co_3O_4 (Fd-3m) ou CoO (Fm-3m). Ao atingir 1000 °C a massa resultante é cerca de 75% da massa inicial de ambos os catodos.

As decomposições de compostos em atmosfera inerte se dão de acordo com as equações 8 e 9 a seguir

a) decomposição térmica do catodo

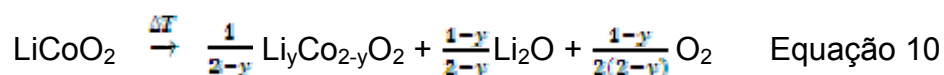


b) combustão do carbono



Da literatura sabe-se que para temperaturas tão altas quanto 900 °C, a decomposição do LiCoO_2 pode ocorrer também de acordo com a seguinte reação

c) decomposição térmica do catodo



sendo $y < 1$ e $\text{Li}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_2$ a solução sólida do CoO em LiCoO_2 (ANTOLINI, 1998). Na atmosfera inerte, quando o óxido CoO não é totalmente decomposto, pelo fato de não haver uma grande quantidade de O_2 livre, pode ocorrer ainda a seguinte reação



sendo $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ uma solução sólida de $\text{Li}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_2$ em CoO .

5.1.2 Atmosfera Oxidante

Para o tratamento dos catodos N e D em O_2 , observa-se que no intervalo de 300 a 600 °C ocorre a maior perda de massa de ambos os catodos acompanhada de três reações exotérmicas: a decomposição do catodo, a degradação térmica do PVdF e a combustão de carbono. Como as reações de eliminação do carbono com as moléculas de O_2 ocorrem até 600 °C, observa-se que a partir dessa temperatura a massa permanece quase constante. Somente por volta

de 900 °C ocorre uma abrupta perda de massa acompanhada de uma reação endotérmica.

Na atmosfera oxidante ocorrem reações devido à existência da fase $\text{Li}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_2$ e de uma grande quantidade de moléculas de O_2 livres, segundo a Equação 12

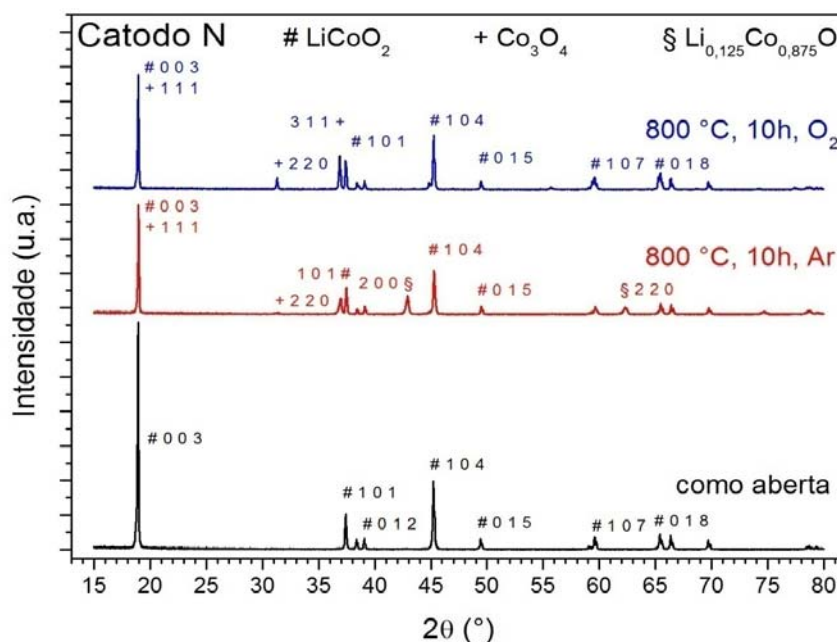


A perda de massa da amostra N, em atmosfera de O_2 , é um pouco menor (13 % da massa inicial) quando comparada à amostra D (15 % da massa inicial). Para ambas as amostras tratadas em O_2 a massa final é cerca de 85% da massa inicial.

5.2 DRX

A Figura 9 apresenta o difratograma do catodo N como extraído da bateria e após os diferentes tratamentos térmicos, com a identificação dos picos de difração de cada composto.

Figura 9 - Padrão de DRX para catodo descarregado extraído de bateria nova N como aberta (preto), tratado a 800 °C por 10 h em Ar (vermelho) e O_2 (azul).



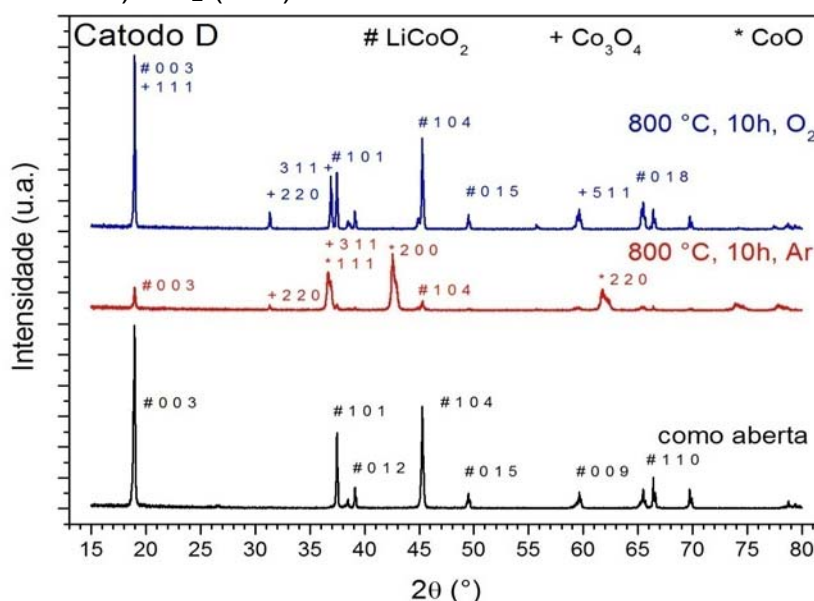
Para a amostra N como aberta (NCA) foi indexado um padrão com única fase de LiCoO_2 (código ICSD: 029225), sem indícios da fase de grafite.

A amostra N tratada em Argônio (NAr) apresentou três fases de óxido de cobalto: a LiCoO_2 , a $\text{Li}_{0,125}\text{Co}_{0,875}\text{O}$ e a Co_3O_4 (código ICSD: 048103, 029230 e 069365, respectivamente). No tratamento em O_2 existem picos de difração referente às fases LiCoO_2 e Co_3O_4 (código ICSD: 029225 e 069365, respectivamente). A presença dessas fases está de acordo com as reações descritas nas análises DTA/TGA (Equações 11 e 12).

Os difratogramas da Figura 10 foram obtidos do catodo D. A amostra DCA foi indexada como uma única fase de LiCoO_2 , sem indícios da fase de grafite (código ICSD: 029225). Para a amostra DAr, foram identificados picos de difração referente às fases LiCoO_2 , Co_3O_4 e CoO (código ICSD: 029225, 036256 e 029049, respectivamente). Estas fases estão de acordo com as reações descritas nas análises DTA/TGA (Equações 9 e 12).

A amostra D tratada em O_2 (DO) foi indexada com os mesmos padrões referentes aos picos de difração das fases do catodo N, LiCoO_2 e Co_3O_4 . Para ambos os catodos, N ou D, tratados termicamente é evidente o aumento de intensidade do pico (311) e (220) em relação à amostra CA, sendo que estes são, respectivamente, o primeiro e segundo mais intensos (100 e 35%, aproximadamente) para o óxido de cobalto Co_3O_4 .

Figura 10 - Padrão de DRX para catodo descarregado extraído de bateria descartada D como aberta (preto), tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h em Ar (vermelho) e O_2 (azul).



Yoshio et.al. (1992) e Jeong, Won e Shim (1998), identificaram e descrevem a troca catiônica entre átomos de Co e Li em difratogramas de amostras de LiCoO_2 após extensivos ciclos de carga e descarga. As intensidades dos picos cujos índices de Miller são (003) e (104) são uma assinatura da qualidade eletroquímica dos catodos de LiCoO_2 . A diminuição da intensidade do pico de Bragg (003) é devida ao fenômeno de troca catiônica e tal diminuição indica que a posição dos íons Co^+ tornam-se desordenadas e uma porção de sítios de lítio no catodo tornam-se inativos.

Considerando a intensidade do pico (003) como 100%, a intensidade relativa do pico (104) de cada difratograma está na Tabela 2. Os difratogramas da amostra NCA revelaram que o pico (003) é em torno de 70% mais intenso do que o pico (104), o que é esperado para o LiCoO_2 novo, enquanto na amostra DCA a diferença diminui para 44%, evidenciando possíveis alterações estruturais e mostrando que a amostra DCA está de fato degradada.

Para as amostras tratadas em argônio, o pico (104) tem, aproximadamente, 40% da intensidade do (003) tanto para a amostra N como para a amostra D.

Para ambas amostras, N e D, tratadas em oxigênio a intensidade relativa é de aproximadamente 50%, sendo este valor menor do que encontrado para o catodo extraído da bateria nova.

Tabela 2 - Intensidade do pico de índices de Miller (104) considerando a intensidade do pico (003) 100%

Amostra	N	Amostra	D
	Intensidade do pico (104) (%)		Intensidade do pico (104) (%)
NCA	29	DCA	56
NAr	40	DAr	38
NO	50	DO	51

Tabela 3 - Composição em massa de cada composto nas amostras antes e após tratamentos térmicos a diferentes atmosferas, por 10 h a 800 °C.

	D		N	
	Composto	Proporção wt. %	Composto	Proporção wt. %
Como aberta (CA)	LiCoO_2	100,0	LiCoO_2	100,0
Ar	LiCoO_2	29,1	LiCoO_2	71,6
	CoO	67,7	$\text{Li}_{0,125}\text{Co}_{0,875}\text{O}$	26,9
	Co_3O_4	3,2	Co_3O_4	1,5
O₂	LiCoO_2	72,5	LiCoO_2	73,7
	Co_3O_4	27,5	Co_3O_4	26,3

A Tabela 3 apresenta os valores das porcentagens (em massa) das fases cristalográficas presentes em cada catodo antes e após o tratamento térmico obtidos pelo Método Rietveld de refinamento de estruturas. Com estas informações conclui-se que a composição do catodo como aberto é apontada como exclusivamente LiCoO_2 , tanto na amostra nova como descartada (NCA e DCA). As fases cristalográficas das amostras tratadas em atmosfera de argônio estão previstas pela literatura (HE et al., 2008; FURUSHIMA et al., 2011; LEE et al, 2010; ANTOLINI, 1998). O catodo NAr apresentou LiCoO_2 , Co_3O_4 e 26,9 wt.% de $\text{Li}_{0,125}\text{Co}_{0,875}\text{O}$, já o catodo DAr apresentou LiCoO_2 , Co_3O_4 e 67,7 wt.% de CoO .

Nas amostras tratadas em atmosfera de O_2 (NO e DO) foram identificadas as fases LiCoO_2 e Co_3O_4 , com proporções de, aproximadamente, 75% de LiCoO_2 e 25% de Co_3O_4 .

A formação de cada fase pode ser acompanhada nos resultados das análises DTA e TGA. A perda de massa está em completa coerência com a literatura que prevê a eliminação de compostos a base de carbono - como o grafite e o material ligante PVdF - pelo tratamento térmico a temperaturas próximas de 600 °C. Além disso, as reações endo-exotérmicas evidenciam a ocorrência das transições de fase cristalográfica que ocorrem pela existência de diferentes compostos do catodo.

5.3 MORFOLOGIA

A morfologia dos catodos pode ser vista nas microscopias das amostras como aberta e após tratamentos térmicos (Figuras 11 e 12). A Figura 11 é referente à amostra N e para as amostras NCA e NAr observa-se que os grãos estão envoltos por algum material que os aglutina, podendo ser o PVdF e/ou sais de lítio provenientes do eletrólito. Comparando as imagens, observa-se que o pó tratado em O_2 possui uma superfície mais polida, com os grãos limpos e com contornos muito bem definidos. O aspecto dos grãos é cristalino e as imagens evidenciam a estrutura lamelar do material.

Nas imagens da Figura 12 é mostrada a morfologia da amostra D. Não é verificada uma grande mudança de aparência após o tratamento em Ar, pois os grãos permanecem aglutinados e recobertos por algum material. No entanto, o tratamento em O_2 resulta em grãos muito mais definidos, sem estarem aglutinados,

podendo ser equiparada com a morfologia do catodo N após o mesmo tratamento, exceto pelo fato de que os contornos de grãos apresentam corrosão.

Figura 11 - Microscopia das amostras N como aberta, tratada a 800 °C por 10 h em Ar e O₂.

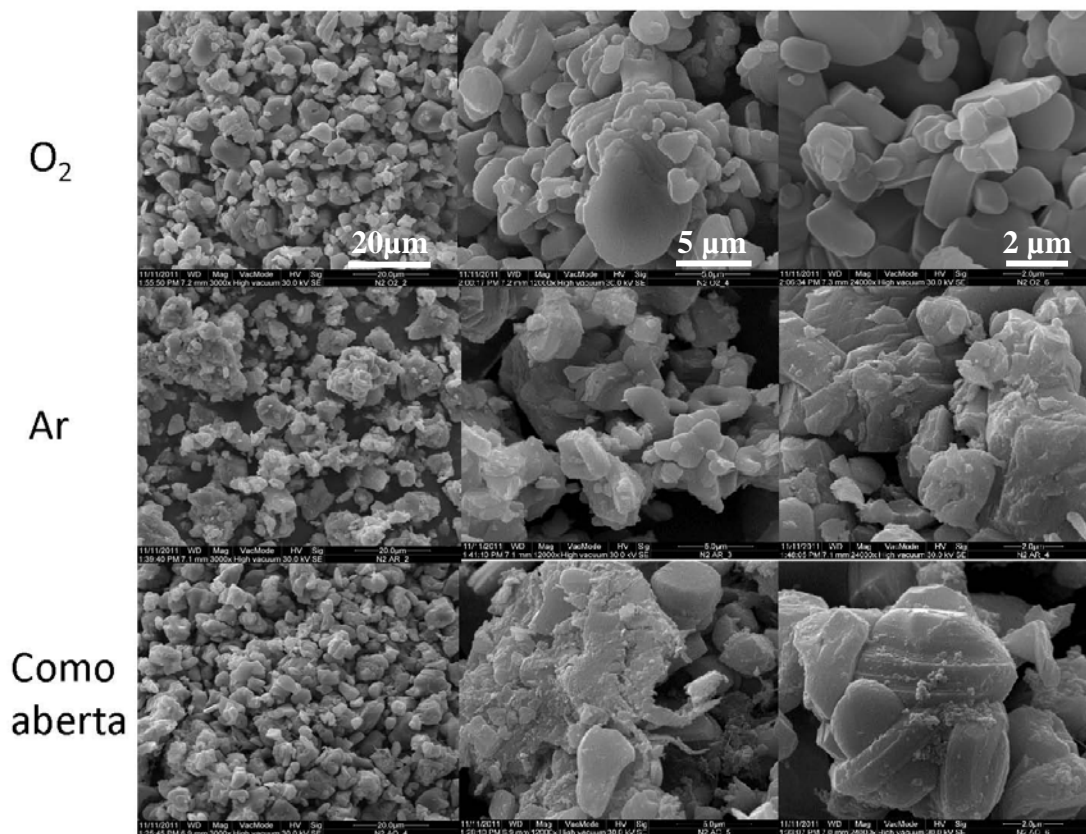
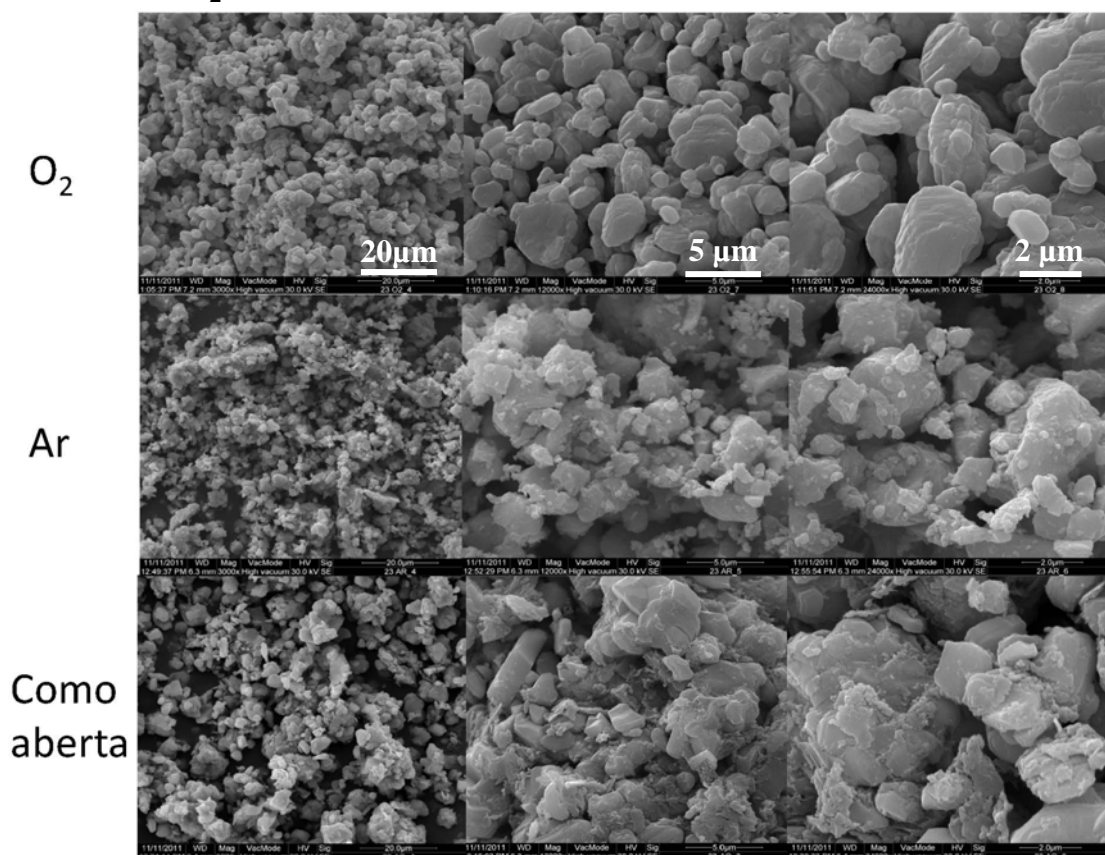


Figura 12 - Microscopia das amostras D como aberta, tratada a 800 °C por 10 h em Ar e O₂.



A corrosão dos contornos de grãos é prevista para catodos de baterias cicladas até a exaustão, pois na interface eletrólito-eletrodos pode ocorrer a dissolução de material ativo do catodo, fenômeno que está diretamente associado à perda da capacidade de carga da bateria (LI et al, 2010).

5.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A capacidade de carga real (C_r) dos eletrodos foi medida a partir de uma curva cronopotenciométrica em corrente elétrica de valor igual a C5, seguindo o mesmo procedimento da determinação da capacidade de carga $C_{Peukert}$ para determinar o valor da capacidade de carga real das celas eletroquímicas montadas com os catodos em estudo. Os valores de C_r são calculados de forma análoga à Equação 6 e estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Capacidade de carga C_r (mAh/g) determinada pelo método de Peukert.

	Nova	Capacidade de carga (mAh/g)	Descartada	Capacidade de carga (mAh/g)
Como aberta	NCA	56,7	DCA	51,2
Ar, 800 °C, 10 h	NAr	77,7	DAr	12,7
O ₂ , 800 °C, 10 h	NO	96,0	DO	102,5

Para fins de comparação de desempenho, os catodos foram ciclados pelo protocolo CC-CV com corrente constante de 300 μ A, de 4,20 a 2,00 V. O intervalo da curva de descarga à corrente constante até 3,60 V está na Figura 13 do lado esquerdo para o catodo extraído da bateria D e do lado direito para o catodo da bateria N. Os valores das capacidades de carga medidos nessa descarga estão na Tabela 5.

A resposta eletroquímica dos catodos CA apresenta uma elevada queda de potencial para ambas as amostras. A diminuição de intensidade do pico (003 ou 104) para a amostra D concorda com o baixo desempenho eletroquímico obtido para esta amostra.

O tratamento em argônio fez com que a curva de descarga da amostra D se desse a potenciais levemente mais elevados, entretanto o valor da capacidade de carga até 3,60 V foi de apenas 7,8 mAh/g. Para a amostra N, este tratamento modificou o perfil da curva de descarga do catodo, apresentando um longo perfil em patamar acima de 3,60 V. A capacidade de carga obtida foi de 89,3 mAh/g, enquanto que por C5 a capacidade calculada foi de 77,7 mAh/g.

O desempenho eletroquímico antagônico entre as amostras NAr e DAr, apesar dos percentuais de intensidade relativa serem próximos, pode ser explicado por outras propriedades do material. De acordo com Antolini (1998), sabe-se que o óxido CoO é isolante elétrico e o $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ é uma solução sólida semicondutora; como na amostra NAr foi identificada a fase de $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, então é esperada uma alta resposta eletroquímica quando comparada à amostra DAr que contém CoO.

Os resultados das amostras tratadas em O₂, seja para catodo N ou D, mostraram uma melhora significativa na resposta eletroquímica, apresentando um perfil de potencial acima de 3,6 V durante toda a descarga e capacidades de carga de 103,8 mAh/g para o catodo N e 138,0 mAh/g para o D até 3,60 V. Estes catodos exibiram excelente desempenho, apesar da intensidade relativa do pico (104) ser

50% do pico (003), valor menor do que encontrado para o catodo extraído da bateria nova.

Figura 13 - Curva de descarga (-300 μ A) do catodo extraído de bateria comercial de íon-lítio descartada (D) e nova (N) antes do tratamento térmico, após tratamento em atmosfera de argônio e atmosfera de oxigênio, ambos a 800 °C por 10 h.

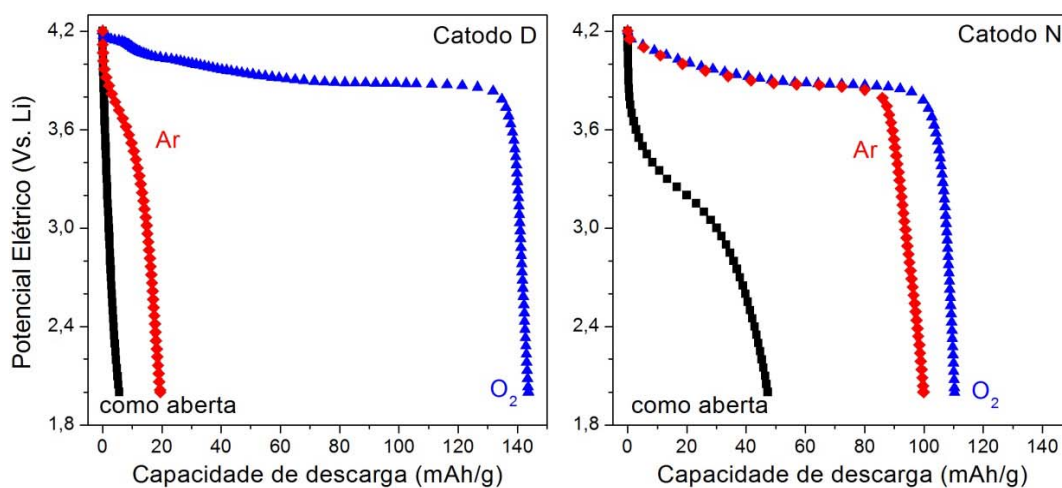


Tabela 5 - Capacidade de carga (mAh/g) obtida em descarga a 300 μ A até 3,6 V.

	Nova	Capacidade de carga (mAh/g)	Descartada	Capacidade de carga (mAh/g)
Como aberta	NCA	2,82	DCA	0,81
Ar, 800 °C, 10 h	NAr	89,3	DAr	7,8
O ₂ , 800 °C, 10 h	NO	103,8	DO	138,0

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho eletrodos de LiCoO_2 extraídos de baterias de íon-lítio descartadas e com baixo SOH (19 %) foram tratados termicamente, em diferentes atmosferas, com o objetivo de se investigar a influência na reativação das suas propriedades eletroquímicas. Para comparação e controle, os mesmos ensaios foram realizados em eletrodos extraídos de baterias de íon-lítio novas, com alto SOH (103%).

No difratograma obtido dos catodos das baterias nova e descartada como aberta, NCA e DCA, em ambas foi identificada a fase única de LiCoO_2 . A intensidade do pico (104) da amostra NCA é em torno de 29% do pico (003); para a amostra DCA, este valor é de 56%. Este aumento de intensidade indica que a amostra DCA estava de fato degradada devido à troca catiônica entre átomos de Co e Li na estrutura desse material. A caracterização eletroquímica apresentou uma elevada queda de potencial para ambas as amostras e uma hipótese para explicar esse baixo desempenho são os sais do eletrólito depositaram-se na superfície dos grãos de LiCoO_2 , misturados ao PVdF e ao carbon Black, diminuindo assim a condutividade elétrica do eletrodo.

As amostras tratadas em atmosfera de argônio apresentaram fases cristalográficas diferentes, todavia todas previstas pela literatura. O catodo NAr apresentou LiCoO_2 , Co_3O_4 e 26,9 wt.% de $\text{Li}_{0,125}\text{Co}_{0,875}\text{O}$, já o catodo DAr apresentou LiCoO_2 , Co_3O_4 e 67,7 wt.% de CoO , sendo que tais proporções foram calculadas pelo método Rietveld de refinamento de estruturas. A influência das diferentes fases cristalográficas ficou explícita na caracterização eletroquímica, pois o catodo com CoO teve um baixo desempenho, por se tratar de um material isolante, e o catodo com $\text{Li}_{0,125}\text{Co}_{0,875}\text{O}$ apresentou um alto desempenho, já que este óxido possui propriedade semicondutora, além de conter neste catodo maior proporção em massa de LiCoO_2 (71,6 wt%) frente ao catodo DAr (29 wt.%).

As amostras tratadas em atmosfera de O_2 (NO e DO) foram indexadas com os padrões referentes aos picos de difração das fases LiCoO_2 e Co_3O_4 . A quantificação de fases pelo método Rietveld de refinamento de estruturas mostrou que a proporção em massa de tais fases independe da condição inicial do eletrodo, revelando uma fração muito próxima entre as amostras descartadas e nova de 75% de LiCoO_2 e 25% de Co_3O_4 . Para ambos os catodos, N ou D, tratados

termicamente é evidente por DRX o aumento de intensidade dos picos (311) e (220) - que são, respectivamente, o primeiro e segundo mais intensos do Co_3O_4 - em relação à amostra CA.

Apesar dos catodos NO e DO não serem puramente compostos de LiCoO_2 e da intensidade relativa do pico (104) ser aproximadamente 50% da intensidade do pico (003) os eletrodos apresentam uma boa resposta eletroquímica. Pelas análises das imagens obtidas por MEV é evidente que os grãos após tratamento em O_2 estão com a superfície mais polida e com contornos muito bem definidos. No caso do catodo DO, os grãos corroem em seus contornos e isso aumenta a superfície de contato, o que pode facilitar as reações de intercalação/deintercalação e explicar a maior capacidade de carga deste eletrodo.

O perfil de descarga dos catodos N e D após tratamento térmico em O_2 são muito semelhantes ao de uma bateria IL comercial e isto significa que este tratamento, com a limpeza dos grãos, recupera a capacidade de carga do catodo extraído de bateria descartada. A diferença entre o valor da capacidade de carga entre as amostras DAr e DO pode ser entendida como influência da recristalização estrutural do óxido pelo tratamento térmico em atmosfera de O_2 . Pode-se afirmar que este processo possibilita a reutilização dos eletrodos e define assim um novo processo de recuperação do LiCoO_2 extraído de bateria IL comerciais.

REFERÊNCIAS

- ANTOLINI, E. Preparation and properties of Li-Co-O compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1405-1411, 1998.
- BERNARDES, A. M. et al. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. *Journal of Power Sources*, v. 124, p. 586–592, 2003.
- BRASIL. *Resolução CONAMA*, nº 401, de 4 de novembro de 2008. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. 5 nov. 2008. Seção 1 p. 108-109.
- CHAGAS, L. G. *Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica de Catodos de LiCoO₂ de Baterias de Telefones Celulares*. 2009. 34 f. Trabalho de Conclusão Curso (Bacharelado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- CHENG, F. et al. Template-Directed Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, v. 20, p. 667–681, 2008.
- CHENG et al. Functional Materials for Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*, v. 23, p. 1695–1715, 2011.
- EHREN, P. Chilean Lithium Carbonate Export. *The Lithium Site*. Disponível em: <http://www.lithiumsite.com/Lithium_Market.html>. Acesso em: 16 dez. 2011.
- FENG, Y. The preparation and electrochemical performances of LiFePO₄-multiwalled nanotubes composite cathode materials for lithium ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, v. 121, p. 302–307, 2010.
- FLORIANO, R. *Caracterização de baterias de Níquel-Hidreto Metálico (Ni-HM) e de Íon-Lítio de telefone celular*. 2009. 125 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- FREITAS, M.B.J.G.; GARCIA, E. M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 953–959, 2007.
- FURUSHIMA, Y. et al. Thermal stability and kinetics of delithiated LiCoO₂. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 2260–2263, 2011.
- GOODENOUGH, J. B.; KIM, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 587–603, 2010.
- HE, Y. B. et al. The thermal stability of fully charged and discharged LiCoO₂ cathode and graphite anode in nitrogen and air atmospheres. *Thermochimica Acta*, v. 480, p. 15–21, 2008.
- ILIC, D. et al. Fuel cells and batteries: Competition or separate paths? *Journal of Power Sources*, v. 155, p. 72–76, 2006.

INFOMINE. Commodity Mine. Disponível em:

<<http://www.infomine.com/commodities/>>. Acesso em: 10 out. 2011.

IONASHIRO, M., GIOLITO. *Fundamentos de Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. 1 ed., v. 1, p. 80. São Paulo: Giz Editorial e Livraria Ltda – EPP, 2005

JEONG, E. D.; WON, M. S.; SHIM, Y. B. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO_2 prepared by a complex formation reaction. *Journal of Power Sources*, v. 70, p. 70-77, 1998.

KIM, Y.; GOODENOUGH, J.B. Lithium Insertion into Transition-Metal Monosulfides: Tuning the Position of the Metal 4s Band. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 15060–15064, 2008.

LAIN, M. J. Recycling of lithium ion cells and batteries. *Journal of Power Sources*, v. 97-98, p. 736-738, 2001.

LEE, C. K.; RHEE, K. I. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 109, p. 17–21, 2002.

LEE, S. H. et al. Thermal studies of charged cathode material (Li_xCoO_2) with temperature-programmed decomposition–mass spectrometry. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 5049–5051, 2010.

LI, J. et al. Study of the storage performance of a Li-ion cell at elevated temperature. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 927–934, 2010.

LINDEN, D. *Handbook of batteries*, New York: MC Grawll, Inc, 1995.

MALMONGE, L. F. Thermal and Mechanical Properties of PVDF/PANI Blends. *Materials Research*, v. 13, n. 4, p. 465-470, 2010.

MIZUSHIMA, k. et al. Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, v. 15, p. 783-789, 1980.

PENG, B.; CHEN, J. Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253, p. 2805–2813, 2009.

RECHAM, N. ARMAND, M. TARASCON, J.-M. Novel low temperature approaches for the eco-efficient synthesis of electrode materials for secondary Li-ion batteries. *C. R. Chimie*, v. 13, p. 106–116, 2010.

SOUZA, R. M. at al. Remoção de metais pesados em resíduos sólidos: o caso das baterias de celular. *R. Esc. Minas*, v. 58, n. 4, p. 375-379, 2005.

TARASCON, J. M., ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *NATURE*, v. 414, p. 359 – 367, 2001.

TELECO Inteligência em Telecomunicações. Celulares no mundo. Disponível em: <<http://www.teleco.com.br/ncel.asp>>. Acesso em: 20 jan. 2012.

WANG, Z., CHEN, L. Solvent storage-induced structural degradation of LiCoO₂ for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 146, p. 254–258, 2005.

WU, Y. P., RAHM, E., HOLZE, R. Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3491-3507, 2002.

YANG, W. D. et al. Preparation and characterization of nanometric-sized LiCoO₂ cathode materials for lithium batteries by a novel sol–gel method. *Ceramics International*, v. 36 p. 135–140, 2010.

YING, J., JIANG, C., WAN, C. Preparation and characterization of high-density spherical LiCoO₂ cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 129, p. 264–269, 2004.

YOSHIO, M. et al. Synthesis of LiCoO₂, from cobalt-organic acid complexes and its electrode behaviour in a lithium secondary battery. *Journal of Power Sources*, v. 40, p. 347-353, 1992.

ANEXOS

ANEXO A

Componentes e Funcionamento da Bateria de Íon Lítio

A unidade básica de uma bateria de íon-lítio é uma cela eletroquímica padrão, composta por dois materiais eletroquimicamente ativos (nos quais ocorrem as reações eletroquímicas) que são ainda condutores elétricos, formando os eletrodos positivo e negativo ou anodo e catodo, respectivamente. Entre esses eletrodos há um material separador (isolante elétrico, mas condutor iônico) embebido do eletrólito, que contém os íons eletroativos (no caso Li^+). Ao se conectar eletricamente os dois eletrodos a diferença de tensão entre eles gera uma corrente elétrica, ou seja, a bateria opera como um gerador de energia elétrica para uma carga externa, conectada entre os dois eletrodos.

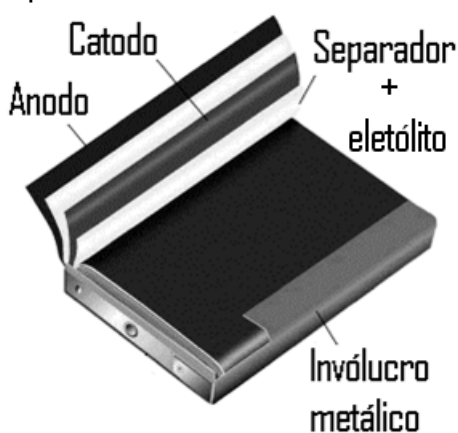
O material eletroquimicamente ativo são o óxido de cobalto litiado (LiCoO_2), óxido de manganês litiado (LiMn_2O_4) e a mais recente alternativa, o LiFePO_4 , sendo que o LiCoO_2 compõe as baterias com mais alta densidade de energia; o anodo é um material carbonáceo como o grafite litiado (LINDEN, 1995; FENG, 2010; MIZUSHIMA et al., 1980; YING; JIANG; WAN, 2004).

Tanto o anodo quanto o catodo são fabricados com os materiais na forma de pós, que são imobilizados sobre tiras metálicas (cobre para o anodo e alumínio para o catodo), denominadas condutores eletrônicos da bateria. Esta imobilização é feita através de um ligante polimérico (PVDF - polifluoreto de vinilideno) que é misturado ao óxido em pó com adição de grafite, para melhorar a condutividade. Como eletrólito são usados sais de lítio, por exemplo o LiClO_4 , dissolvidos em solventes orgânicos. Uma tira polimérica é utilizada como material separador dos eletrodos, atuando ainda como suporte do eletrólito, tendo microporos de dimensões uniformes (entre 0,03 a 0,1 μm de diâmetro), boa condutividade ao transporte iônico e boa capacidade de ser umedecido pelo eletrólito. A Tabela 1 mostra os principais componentes usados nas baterias de íon-lítio.

Em relação à disposição espacial, o conjunto anodo-separador-catodo é enrolado como um “rocambolê”, formando do uma célula espiralada em forma cilíndrica ou prismática (retangular), com os eletrodos conectados com o circuito externo por meio de tiras metálicas. A Figura 1 representa um esquema da disposição dos componentes da bateria recarregável de íon lítio.

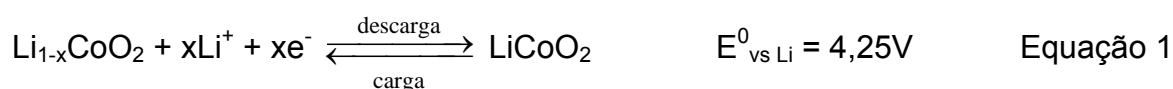
Tabela 1 – Componentes da bateria de íon lítio.

Componente	Material Utilizado
Invólucro externo (capa)	Material plástico, adesivo
Caixa de acondicionamento	Aço, Alumínio
Coletor do anodo	Cu
Coletor do catodo	Al
Catodo (+)	LiCoO ₂ , LiCo _x Ni _{1-x} O ₂ , LiMn ₂ O ₄
Anodo (-)	C-grafite
Separador	PVC, PVdF, PP outros polímeros
Eletrólito – sais	LiPF ₆ , LiClO ₄ , LiAsF ₆ , LiBF ₄
Eletrólito - solvente	PC, DMC, BL, THF, 1,3-D
Ligantes (<i>binder</i>)	PVdF
Dopantes/Aditivos do catodo	grafite
Componentes eletrônicos	Sensores, integrados, processadores, etc,
Isolantes	PVC, PP e outros polímeros
Conectores, cabos	Al, Cu

Figura 1 - Representação da disposição dos componentes de uma bateria recarregável do tipo íon lítio

As reações primárias de carga e descarga nos eletrodos destas baterias de íon-lítio, tendo como catodo o óxido de cobalto litiado são:

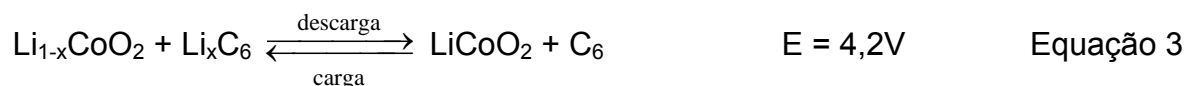
No catodo (+):



No anodo (-):



Geral:



No processo de descarga da bateria, isto é, quando ela está sendo utilizada em um dispositivo, o catodo sofre reações de redução (Equação 1) e os elétrons que estão sendo gerados na oxidação do anodo são transferidos pelo circuito externo da bateria (Equação 2). Ainda no anodo (Equação 2), íons de lítio são deintercalados do interior deste eletrodo em direção ao eletrólito. Estes íons deintercalados são então intercalados na estrutura do composto $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. O anodo funciona então como o agente oxidante, gerando os elétrons para o circuito externo, deintercalando os íons Li^+ de sua estrutura e liberando-os para o eletrólito.

No carregamento da bateria de íon-lítio as reações ocorrem no sentido inverso, com o catodo liberando elétrons (oxidação), que reduzem o anodo, e liberando íon Li^+ para o eletrólito, que são intercalados no anodo de grafite.

A quantidade de íons de lítio x que podem intercalar e deintercalar das estruturas é $0,5 \leq x \leq 1$. Este intervalo se dá pelo fato de que o eletrólito utilizado nessas baterias possui uma janela de estabilidade química e eletroquímica entre os potenciais elétricos 2,0 e 4,2 V e as reações que ocorrem nesse intervalo permitem saída (e por consequência a entrada) desta quantidade de íons de lítio.

A capacidade de carga de uma cela eletroquímica é uma função da quantidade de material ativo dos eletrodos, suas condutividades eletrônica e iônica e da janela de estabilidade química e eletroquímica do eletrólito. Esta capacidade é expressa pela quantidade total de elétrons envolvidos nas reações eletroquímicas das Equações 1 a 3, calculada entre os limites de potenciais de estabilidade e reversibilidade das reações parciais (Equações 1 e 2), que é regulado pela janela de tensão de e da estabilidade do eletrólito. A capacidade de carga específica expressa a capacidade de carga da cela em função da massa do eletrodo. A unidade, normalizada na massa, é Ampére-hora por grama (Ah/g) ou miliampére-hora por grama (mAh/g) para baterias portáteis, sendo esta última a mais usada. Em alguns modelos de baterias, a capacidade de carga é indicada pelo fabricante no seu rótulo.

REFERÊNCIAS

FREITAS, M.B.J.G.; GARCIA, E. M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 953–959, 2007.

LINDEN, D. *Handbook of batteries*, New York: MC Grawll, Inc, 1995.

ANEXO B

Método Rietveld de refinamento de estruturas

Os materiais podem ser caracterizados por uma série de técnicas, como Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Difração de Raios X (DRX), entre outras, dependendo do que se deseja investigar. A DRX permite caracterizar as propriedades cristalinas de um material desde que seus átomos estejam arranados em uma estrutura cristalina, ou seja, os átomos do cristal devem estar dispostos em camadas atômicas que se repetem organizadamente, também conhecidas como planos cristalográficos (PAIVA-SANTOS, 2012).

Se um feixe colimado de raios X incide sobre os planos cristalográficos num ângulo θ , o feixe será refletido especularmente formando o mesmo ângulo θ com os planos atômicos. A DRX é utilizada quando a diferença entre os caminhos óticos percorridos pelo feixe difratado nos vários planos atômicos paralelos é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente ($n\lambda$) e o espaçamento entre os planos é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda do feixe de raios X incidente. Além disso, os centros de espalhamento devem estar espacialmente distribuídos de uma maneira regular no plano em que estão contidos (CALLISTER, 2002).

A equação que descreve a condição de difração do feixe de raios X é a Lei de Bragg (1912), dada por

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

sendo n um número inteiro referente ao comprimento de onda λ , d representa a distância interplanar dos átomos do cristal e θ é o ângulo de incidência do feixe.

O difratograma do material policristalino fornece interessantes informações sobre sua estrutura cristalina e permite realizar uma análise das fases presentes no material utilizando o Método Rietveld de refinamento de estruturas. Esse método também permite determinar o tamanho de cristalito e obter informações sobre microdeformação de rede e orientação preferencial das fases cristalinas (SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN, I. C., 2006).

O Método Rietveld de refinamento de estruturas refina os parâmetros de cada fase cristalina pelo método de mínimos quadrados até obter a melhor

concordância possível entre os perfis do difratograma obtido experimentalmente e o calculado (YOUNG, 1993). Para que o programa de refinamento execute os cálculos é preciso informar quais as fases a serem consideradas para cada amostra. O resíduo do refinamento S_y é o valor minimizado pela somatória das diferenças de intensidades sobre todos os pontos observados e calculados. Matematicamente, temos que

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad \text{Equação 2}$$

sendo $w_i = 1/y_{oi}$, y_{oi} a intensidade observada no i -ésimo pico, y_{ci} a intensidade calculada no i -ésimo ponto.

A intensidade calculada y_{ci} é dada por

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_i \sum_{k=N_i}^{N_i^*} G_{ik}^p I_k \quad \text{Equação 3}$$

sendo y_{bi} a intensidade do background do difratograma no i -ésimo pico, G_{ik}^p a função normalizada do perfil de pico e I_k a intensidade da k -ésima reflexão de Bragg. O índice p representa cada fase cristalina presente na amostra. A intensidade de Bragg I_k é calculada pela equação

$$I_k = S L_k |F_k|^2 P_k A \quad \text{Equação 4}$$

sendo S o fator de escala, L_k o fator de polarização de Lorentz, F_k o fator de estrutura, P_k o fator relacionado aos efeitos de orientação preferencial e A o fator de absorção.

O fator F_k da Equação 4 está relacionado com o espalhamento do raio X incidente pelos elétrons de um átomo e os efeitos da variação de temperatura sobre as posições de tais átomos na estrutura cristalina. A reflexão hkl do k -ésimo átomo na célula unitária define o fator F_k pela Equação 5, tal que

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp \left[\frac{-B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \exp [2\pi i (h X_j + k Y_j + l Z_j)] \quad \text{Equação 5}$$

na qual N_j é o fator de ocupação, f_j é o fator de espalhamento pelos elétrons, h , k e l são os índices de Miller e X_j , Y_j e Z_j são as coordenadas atômicas. B_j é o parâmetro térmico e o fator $\frac{-B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}$ é conhecido como fator de *Debye-Waller*.

No perfil do difratograma, a largura total a meia altura dos picos (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) varia com o ângulo de difração 2θ para dados de ângulo dispersivo. Essa variação depende das características físicas do material e pode ser descrita pela função H , tal que

$$H = (U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 13}$$

Os parâmetros U, V e W são ajustáveis no refinamento Rietveld e podem estar relacionados com os tamanhos de grãos da amostra. Assim sendo, o usuário do software de refinamento pode introduzir outra fase do mesmo composto com diferentes parâmetros de FWHM representando diferentes tamanhos de cristalito.

Para acompanhar o bom andamento do refinamento existem valores a serem observado. Os fatores de confiança dados pelo programa que executa o refinamento permitem definir o quão real e confiável está sendo o ajuste; são os fatores R_p (relacionado ao perfil), R_{wp} (perfil ponderado) e R_{exp} (esperado) dados, respectivamente, pelas seguintes equações

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{oi}|} \quad \text{Equação 14}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |y_{oi}|^2}} \quad \text{Equação 15}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i |y_{oi}|^2}} \quad \text{Equação 16}$$

sendo N o número total de pontos observados e P o número de parâmetros ajustados. A relação entre R_{wp} e R_{exp} , conhecida como GOF (*goodness of fit*), é o valor que deve ser acompanhando durante todo o refinamento, pois indica o quão bom está o refinamento. Esta relação é dada por

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Equação 17}$$

para a qual valores abaixo de 5,0 indicam um bom refinamento, sendo o resultado ideal igual a 1,0 (FLORIANO, 2009). Matematicamente, o parâmetro R_{wp} é o mais significativo já que seu numerador é minimizado pela técnica de mínimos quadrados, tornando-o um importante indicativo do progresso do refinamento.

REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5 ed. São Paulo: LTC, 2002.

FLORIANO, R. *Caracterização de baterias de Níquel-Hidreto Metálico (Ni-HM) e de Íon-Lítio de telefone celular*. 2009. 125 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

PAIVA-SANTOS, C. O. *Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen*. Disponível em: <
http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf
>. Acesso em 12 jan. 2012.

SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN, I. C., Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffraction*, v. 21, n. 4, p. 278-284, 2006

YOUNG, R.A. *The Rietveld Method*, Oxford: University Press, 1993.