



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUCAS EVANGELISTA SITA

**RESSÍNTESE DOS COMPOSTOS LiCoO_2 E
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ A PARTIR DE CATODOS DE BATERIAS
DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO E SUA
CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Londrina
2020

LUCAS EVANGELISTA SITA

**RESSÍNTESE DOS COMPOSTOS LiCoO_2 E
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ A PARTIR DE CATODOS DE BATERIAS
DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO E SUA
CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

S623r Sita, Lucas Evangelista.
Ressíntese dos compostos LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir de catodos de baterias descartadas de íons de lítio e sua caracterização eletroquímica / Lucas Evangelista Sita. - Londrina, 2020.
104 f.

Orientador: Jair Scarminio.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Baterias de íons de lítio - Tese. 2. Reciclagem - Tese. 3. Ressíntese - Tese. 4. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ - Tese. I. Scarminio, Jair. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

LUCAS EVANGELISTA SITA

**RESSÍNTESE DOS COMPOSTOS LiCoO_2 E
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ A PARTIR DE CATODOS DE BATERIAS
DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO E SUA
CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. João Carlos Alves
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 05 de junho de 2020

Dedico este trabalho aos meus pais Solange e Luiz Carlos que não mediram esforços para que eu conquistasse mais esta etapa importante da minha vida. A minha irmã Daniele por todo apoio. A minha namorada e melhor amiga Stephany por toda confiança depositada em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por todas as conquistas até aqui alcançadas.

Agradeço a minha família por estarem sempre ao meu lado nos momentos bons e ruins. Agradeço em especial meus pais por todo amor, carinho, compreensão, confiança e por estarem sempre me apoiando, incentivando e acreditando em mim, até mesmo nos momentos em que nem eu mesmo acreditava.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Jair Scarminio pela orientação desde meus primeiros passos na universidade e a oportunidade de realização deste trabalho.

Agradeço também a todos os colegas do Laboratório de Filmes Finos e Materiais, pelo apoio e conversas que não me deixaram desanimar ao longo deste trabalho.

Agradeço a minha namorada, companheira e melhor amiga Stephany Pires por todo amor e carinho ao longo desses anos. Agradeço também toda confiança depositada em mim e em meu trabalho, por toda sabedoria e conselhos transmitidos ao longo desses anos, que me foram essenciais e não me deixaram desistir nos momentos de fraqueza.

Agradeço a Empresa de Telefonia Sercomtel Celular S. A., pelo fornecimento das baterias de telefone celular usadas como amostras neste trabalho, e pela parceria e apoio nos projetos de pesquisa realizados juntos ao laboratório.

Agradeço também a CAPES pela bolsa de apoio cedida durante a realização deste trabalho.

“A man who has no imagination has no wings.”

- Muhammad Ali

SITA, Lucas. E. **Ressíntese dos compostos LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir de catodos de baterias descartadas de íons de lítio e sua caracterização eletroquímica.** 2020. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

Baterias de íons de lítio (BILs) contêm em sua composição elementos e compostos químicos como Li, Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Al e solventes orgânicos que, se descartadas de forma inadequada ao fim da vida útil, são prejudiciais a saúde de seres vivos e geram grandes impactos ambientais. A reciclagem dos componentes das BILs se apresenta como uma das soluções mais adequada e processos para a ressíntese dos compostos do catodo têm sido particularmente propostos, devido ao alto valor agregado do material desses compostos. Neste trabalho apresentamos uma nova rota para a ressíntese dos compostos LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pelo método sol-gel e por reação em estado sólido, usando como matéria prima a mistura do material extraído de 30 catodos de composição LiCoO_2 (Mistura A-CE), e a mistura de 4 outros catodos de composições LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.51}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.27}\text{O}_2$ e o catodo misto $\text{LiNi}_{0.51}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$ (Mistura B-CE). Ambas as misturas foram calcinadas em $750\text{ }^\circ\text{C}$ e lixiviadas em ácido cítrico na concentração $1,5\text{ mol.L}^{-1}$, usando-se H_2O_2 com agente redutor e filtradas, resultando no composto Co_3O_4 como resíduo da lixiviação do produto da calcinação da mistura A-CE e nos compostos Co_3O_4 e Ni_6MnO_8 , como resíduos da mistura B-CE. Usando o resíduo Co_3O_4 e o carbonato comercial Li_2CO_3 o composto LiCoO_2 foi ressintetizado por reação em estado sólido. Já as soluções lixiviadas provenientes das misturas A-CE e B-CE foram completadas estequiometricamente com soluções de acetatos de Li, Ni e Mn e o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pôde ser ressintetizado pelo método sol-gel a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas. Análises por difração de raios X confirmaram a formação da fase única $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ proveniente da ressíntese da mistura A-CE e as fases $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ resultante da mistura B-CE. Através do refinamento pelo método de Rietveld, foi observado que ambos os compostos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ressintetizados possuem alta cristalinidade, alto ordenamento cristalográfico e baixa troca catiônica. Micrografias por MEV mostraram grãos de tamanhos entre 160 e 700 nm para ambas as ressínteses e todos com aglomerações tipo esponja. Eletrodos preparados com os pós de LiCoO_2 e de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ mostraram capacidades de carga específica (mAh/g) ligeiramente abaixo de valores relatados na literatura (140 mAh/g).

Palavras chaves: baterias de íons de lítio; LiCoO_2 ; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; reciclagem; ressíntese em estado sólido; sol-gel.

SITA, Lucas. E. **Resynthesis of LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ compounds from discarded lithium-ion battery cathodes and its electrochemical characterization.** 2020. 99 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

ABSTRACT

Lithium ion batteries (BILs) contain chemical elements and compounds such as Li, Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Al and organic solvents that if improperly disposed of at the end of their life, are harmful to the health of living beings and generate major environmental impacts. The recycling of the components of BILs presents itself as one of the most adequate solutions and processes for the resynthesis of the cathode compounds have been particularly proposed, due to the high added value of the material of these compounds. In this work we present a new route for the resynthesis of the compounds LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by the sol-gel method and by solid state reaction, using as a raw material the mixture of the extracted material from 30 LiCoO_2 cathodes (Mixture A -CE), and the mixture of 4 other cathodes of compositions LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.51}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.27}\text{O}_2$ and the mixed cathode $\text{LiNi}_{0.51}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$ (Mixture B-CE). Both mixtures were calcined at 750 °C and leached in 1.5 M citric acid, using H_2O_2 with reducing agent and filtered, resulting in the compound Co_3O_4 as a residue from the leaching of the calcination product of the A-CE mixture and in Co_3O_4 and Ni_6MnO_8 compounds, as residues of the B-CE mixture. Using the Co_3O_4 residue and the commercial carbonate Li_2CO_3 , the LiCoO_2 compound was resynthesized by solid state reaction. The leached solutions from mixtures A-CE and B-CE were stoichiometrically completed with solutions of Li, Ni and Mn acetates and the compound $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ could be resynthesized by the sol-gel method at 850 °C for 16 hours. X-ray diffraction analyzes confirmed the formation of the single $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ phase from the resynthesis of the A-CE mixture and the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ phases resulting from the B-CE mixture. Through refinement by the Rietveld method, it was observed that both resinsized $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ compounds have high crystallinity, high crystallographic ordering and low cation exchange. SEM micrographs showed grains of sizes between 160 nm and 700 nm for both resynthesis and all with sponge-like agglomerations. Electrodes prepared with LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders showed specific charge capacities (mAh / g) slightly below values reported in the literature.

Key-Words: lithium ion batteries; LiCoO_2 ; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; recycling; solid state resynthesis; sol-gel.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Esquema de uma bateria de íons de lítio: (a) carregada, (b) descarregando, (c) descarregada e (d) carregando22
- Figura 2** – Representação dos componentes de uma bateria de íons de lítio de telefones celular.....24
- Figura 3** – Estrutura lamelar hexagonal do LiCoO_225
- Figura 4** – Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel.32
- Figura 5** – Sistema para extração do eletrólito à vácuo: (a) balão contendo o “rocambole” de eletrodos, (b) armadilha de nitrogênio, (c) medidor de vácuo e (d) bomba de vácuo mecânica.....35
- Figura 6** – Componentes de uma típica bateria de telefone celular: (a) catodo, (b) anodo, (c) separador e (d) eletrólito36
- Figura 7** – Montagem experimental para o tratamento térmico das misturas de pós de material de catodos, composta por (a) borbulhador, (b) bomba de vácuo mecânica, (c) forno tubular, (d) programador digital do forno, (e) termopar, (f) válvula reguladora de gás e (g) cilindro de gás oxigênio.....38
- Figura 8** – (a) Sistema de filtração a vácuo, (b) resíduo da solução lixiviada sobre o filtro (Co_3O_4) e (c) solução aquosa lixiviada contendo os complexos metálicos de lítio e cobalto38
- Figura 9** – Fluxograma do processo de síntese do óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 40
- Figura 10** – Fluxograma do processo desenvolvido para a ressíntese dos compostos Li_xCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir do catodo Li_xCoO_2 extraído de baterias descartadas41
- Figura 11** – Representação da estrutura cristalina do LiCoO_2 e seus planos de difração (003) e (104).....43
- Figura 12** – Difratorômetro de raios X do Lab DRX com: (a) fonte de raios X, (b) porta amostra, (c) detector de raios X, (d) trocador de amostra e (e) suporte de amostras auxiliar44
- Figura 13** – Princípio de geração da fluorescência de raios X, com a transição de elétrons entre as camadas eletrônicas do átomo45

Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Varredura usado obtenção de micrografias dos pós empregados no processo de ressíntese	48
Figura 15 – Pasta de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ espalhada sobre folha de alumínio e eletrodos cortados em discos de 11 mm.....	50
Figura 16 – Cella eletroquímica tipo botão utilizada na caracterização do eletrodo de LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados ou ressintetizados.	51
Figura 17 – (a) Catodo, anodo e separador de uma BIL descartada antes da extração do pó (material do catodo), (b) coletor de alumínio após a extração do material eletroativo e (c) pó extraído do catodo	52
Figura 18 – Difratoograma de raios X da Mistura A-CE antes e após sua calcinação a 700 °C por 10 horas (Mistura A-700).....	55
Figura 19 – Morfologia dos grãos da Mistura A-CE sob diferentes ampliações	57
Figura 20 – Morfologia dos grãos da Mistura A-700 sob diferentes ampliações	58
Figura 21 – Difratoogramas de raios X para os pós dos catodos da Tabela 3.....	59
Figura 22 – Difratoogramas de raios X da mistura dos pós como extraídos descritos na Tabela 3 (Mistura B-CE) e após seu tratamento térmico de queima a 700 °C (Mistura B-700)	61
Figura 23 – Morfologia dos grãos da Mistura B-CE.....	62
Figura 24 – Morfologia dos grãos da amostra Mistura B-700.....	63
Figura 25 – Difratoograma de raios X do resíduo da lixiviação da Mistura A-700, identificado como Co_3O_4	64
Figura 26 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de Co_3O_4 obtido por filtração da solução lixiviada. Observa-se a formação de partículas ocas	65
Figura 27 – Difratoograma de raios X do resíduo da lixiviação da Mistura B-700, identificado como Co_3O_4 e Ni_6MnO_8	68
Figura 28 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de Co_3O_4 e Ni_6MnO_8 obtido por filtração da solução lixiviada.	69

Figura 29 – Difratoograma de raios X do LiCoO ₂ ressintetizado via reação em estado sólido a partir do Co ₃ O ₄ recuperado e Li ₂ CO ₃ comercial.....	70
Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV mostrando a morfologia dos grãos de LiCoO ₂ ressintetizado via reação em estado sólido.....	71
Figura 31 – Difratoogramas de raios X dos pós de LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ sintetizados sob as temperaturas de 750, 800 e 850 °C na taxa de aquecimento de 5 °C/min por 16 horas	72
Figura 32 – Difratoogramas de raios X dos pós de LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ sintetizados sob as temperaturas de 750, 800 e 850 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min por 16 horas	73
Figura 33 – Detalhes dos pares de picos (006) / (102) e (108) / (110) dos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas sob a taxa de 5 °C/min, Figura 31	74
Figura 34 – Detalhes dos pares de picos (006) / (102) e (108) / (110) dos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas sob a taxa de 10 °C/min	74
Figura 35 – Espectro de difração de raios X medido, calculado pelo refinamento e a diferença entre eles para a amostra 850 °C - 10°C/min	75
Figura 36 – Parâmetros de rede a=b dos compostos LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ obtidos pela síntese nas temperaturas 750, 800 e 850 °C.....	77
Figura 37 – Parâmetros de rede c dos compostos LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ obtidos pela síntese sob as temperaturas 750, 800 e 850 °C.....	77
Figura 38 – Evolução das intensidades relativas I ₀₀₃ /I ₁₀₄ e o valor da troca catiônica em função das temperaturas de síntese	80
Figura 39 – Morfologia dos grãos do pó sintetizado por sol-gel a 850 °C por 15 horas sob taxa de aquecimento de 5 °C/min nos aumentos (a) 5000x e (b) 20000x.....	82
Figura 40 – Morfologia dos grãos do pó sintetizado a 850 °C por 15 horas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min nos aumentos (a) 5000x e (b) 20000x.....	83
Figura 41 – Difratoograma de raios X do gel calcinado a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C (Ressíntese A).....	86

Figura 42 – Difratoograma de raios X do gel pré calcinado a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C (Ressíntese B-1)	87
Figura 43 – Difratoograma de raios X do gel pré calcinado a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C (Ressíntese B-2)	89
Figura 44 – Morfologia das partículas do produto da Ressíntese A	91
Figura 45 – Morfologia das partículas proveniente da Ressíntese B-1	91
Figura 46 – Morfologia das partículas proveniente da Ressíntese B-2	92
Figura 47 – Capacidade específica de carga de eletrodos confeccionados com os compostos ressintetizados LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, com a mistura 20-80% desses dois compostos e com o composto sintetizado $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, em função do número de ciclos de carga e descarga	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Óxidos presentes nos catodos de baterias de íons de lítio e duas das suas características	25
Tabela 2 – Concentração do elemento químico Co identificado por FRX nos pós dos catodos de 30 baterias estudadas contendo apenas esse elemento, organizada por intervalos de SOH. A mistura mecânica desses pós formará a amostra A-CE	53
Tabela 3 – Concentração dos elementos químicos identificado por FRX nos pós dos catodos de quatro baterias analisadas contendo Co, Ni e Mn e com SOH menor que 50%. A mistura mecânica desses pós formará a amostra B-CE	53
Tabela 4 – Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões I_{003}/I_{104} e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld para a Mistura A-CE e a Mistura A-700.....	56
Tabela 5 – Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões I_{003}/I_{104} e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas da Figura 21	60
Tabela 6 – Proporções em massa do Li_1CoO_2 e de Co_3O_4 , obtidos por refinamento Rietveld e por medidas da massa do resíduo e do pó lixiviado	67
Tabela 7 – Concentrações dos elementos presentes na solução filtrada resultante da lixiviação da Mistura B-700.....	69
Tabela 8 – Concentrações em massas relativas das fases cristalinas presentes nas amostras dos difratogramas das Figuras 27 e 28.....	76
Tabela 9 – Parâmetros cristalinos obtidos do refinamento Rietveld nos difratogramas das amostras sintetizadas sob diferentes temperaturas e taxas de aquecimento	79
Tabela 10 – Elementos químicos identificados pela técnica de EDS nos grãos do pó sintetizado a 850 °C por 15 horas sob taxa de aquecimento de 5 °C/min.....	82
Tabela 11 – Elementos químicos identificados pela técnica de EDS nos grãos do pó sintetizado a 850 °C por 15 horas sob taxa e aquecimento de 10 °C/min.....	84

Tabela 12 – Fases cristalinas, parâmetros de rede, troca catiônica (Li/Ni) e razões I_{003}/I_{104} e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas da Figura 42.....	88
Tabela 13 – Fases cristalinas, parâmetros de rede, troca catiônica (Li/Ni) e razões I_{003}/I_{104} e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas da Figura 38.....	89
Tabela 14 – Área superficial específica do LiCoO_2 e do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ resintetizados e sintetizado	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

θ	Ângulo entre a radiação incidente e os planos <i>hkl</i>
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
χ^2	<i>Goodnes of fit</i> (Qualidade de ajuste)
Al	Alumínio
BILs	Baterias de íons de lítio
C	Carbono
C ³⁺	Íon Cobalto (III)
C ₅	Capacidade de carga medida na bateria
C ₆ H ₈ O ₇	Ácido cítrico
CC	Constant Current (Corrente Costante)
CE	Como extraído(a)
C _N	Capacidade nominal da bateria
Co	Cobalto
Co ²⁺	Íon cobalto (II)
Co ₃ O ₄	Óxido de cobalto
Cu	Cobre
CV	<i>Constant Voltage</i> (Potencial Constante)
DEC	Carbonato de dietileno
DMC	Dimetil Carbonato
DRX	Difração de raios X
EC	Carbonato de etileno
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
eV	Elétron Volt
FRX	Fluorescência de raios X
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
I ₀₀₃	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (003)
I ₀₀₆	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (006)
I ₁₀₂	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (102)
I ₁₀₄	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (104)
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de raios X
Li	Lítio

Li ⁺	Íon de lítio
Li ₂ CO ₃	Carbonato de lítio
Li ₂ FePO ₄	Óxido fosfato de ferro litiado
LiClO ₄	Perclorato de lítio
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Óxido de níquel-cobalto-manganês litiado
LiCoO ₂	Óxido de cobalto litiado
LiMn ₂ O ₄	Óxido de manganês litiado
LiNiO ₂	Óxido de níquel litiado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIP-OES	Espectroscopia óptica de emissão com plasma induzido por micro-ondas
Mn	Manganês
n	Número inteiro
Ni	Níquel
Ni ₆ MnO ₈	Óxido de níquel-manganês
NiO	Óxido de níquel
O ₂	Gás oxigênio
O ²⁻	Íon de oxigênio
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> (Potencial de Circuito Aberto)
PC	Carbonato de propileno
PDF	Powder Diffraction File
PVC	Policloreto de Vinila
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> (Interfase de Eletrólito Sólido)
SOH	<i>State of Health</i> (Estado de Saúde)

SUMÁRIO

1.	MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	19
1.1.	OBJETIVO DO TRABALHO	20
2	INTRODUÇÃO	21
2.1	FUNCIONAMENTO DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO	21
2.2	COMPONENTES DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO.....	23
2.3	MATERIAIS CATÓDICOS	24
2.4	MATERIAIS ANÓDICOS	26
2.5	ELETRÓLITO	27
2.6	CENÁRIO DO DESCARTE DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO.....	27
2.7	PROCESSOS DE RECICLAGEM.....	29
2.8	RESSÍNTESE EM ESTADO SÓLIDO.....	30
2.9	SÍNTESE POR SOL-GEL	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE SAÚDE (SOH) DAS BATERIAS	34
3.2	DESMONTE DAS BATERIAS, ELETRÓLITO E MATERIAL DOS CATODOS	35
3.3	DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS PÓS.....	37
3.4	LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	37
3.5	PARÂMETROS DE SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL.....	39
3.6	RESSÍNTESE DO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ POR SOL-GEL.....	40
3.7	RESSÍNTESE DO COMPOSTO Li_1CoO_2 VIA ESTADO SÓLIDO	42
3.8	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ELETROATIVO.....	42
3.8.1	Difração De Raios X E Refinamento Rietveld.....	42
3.8.2	Fluorescência De Raios X (FRX).....	44
3.8.3	Espectrometria De Emissão Óptica Com Plasma Induzido Por Microondas (MIP-OES).....	46
3.8.4	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) E Espectroscopia Por Energia Dispersiva (EDS).....	47
3.8.5	Análise Da Área Superficial Pelo Método BET	48
3.8.6	Eletrodos E Caracterização Eletroquímica	49

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	DESMONTE DAS BATERIAS, EXTRAÇÃO DO MATERIAL DOS CATODOS E 'FORMAÇÃO DAS MISTURAS.....	52
4.2	DRX DAS MISTURAS COMO EXTRAÍDAS E CALCINADAS A 700 °C	54
4.2.1	Mistura A-CE e Calcinada	54
4.2.2	Mistura B-CE e Clacinada	58
4.3	LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E SEUS PRODUTOS	63
4.3.1	Para a Mistura A-700.....	63
4.3.2	Para a Mistura B-700.....	67
4.4	RESSÍNTESE DOS COMPOSTOS LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	69
4.4.1	Ressíntese Do LiCoO_2 Por Estado Sólido	69
4.4.2	Síntese e Ressíntese Do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Por Sol-Gel.....	71
4.5	CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	92
4.6	ANÁLISE PELO MÉTODO BET.....	95
5	CONCLUSÕES	96
	REFERÊNCIAS	98

1. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Baterias de íons de lítio (BILs) são atualmente as mais utilizadas como fonte de energia elétrica para dispositivos móveis portáteis e em veículos elétricos e híbridos [1]. Dentre as vantagens frente a outras tecnologias de baterias, pode-se citar o seu alto potencial, alta densidade de energia, longos ciclos de vida, baixa razão massa-volume e serem recarregáveis [2]. Após cerca de mil a dois mil ciclos de carga e descarga, em média, as baterias não conseguem fornecer as correntes e potência exigidas pelos dispositivos e são então descartadas [3]. Como na sua constituição química são empregados compostos químicos de média e alta toxicidade, se descartadas de forma inadequada podem gerar grandes impactos ambientais e à saúde dos seres vivos [3].

Desta forma, tem sido desenvolvido processos de reciclagem visando tanto a retirada de compostos químicos dessas baterias para usos secundários, como também a ressíntese do material original do catodo das BILs descartadas, para utilização em catodos de novas baterias [4, 5]. A razão de extrair compostos do catodo das BILs descartadas é que sua composição contém metais de alto valor agregado e relativamente escassos na natureza, como o Li, Co, Ni e Mn, encontrados nos catodos de composições LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 e outros. Além disso, há a questão da sustentabilidade desses minerais, já que eles são obtidos a partir de minérios extraídos da natureza, o que significa a exploração mineral em áreas naturais, com efeitos na biodiversidade e no equilíbrio ambiental da região explorada [4].

Com a necessidade de se fabricar BILs com maiores capacidades de carga e correntes e com custos menores, tem havido uma evolução contínua na composição química do material eletroativo desses catodos [6,7]. Mais recentemente, o composto LiCoO_2 vem sendo progressivamente substituído por óxidos ternários de composição $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, como uma alternativa de baixar o custo do catodo da bateria, diminuir sua toxicidade e melhorar a performance eletroquímica [8]. No momento as BILs com catodos de LiCoO_2 são as mais fabricadas e ainda dominam o mercado.

Dessa forma, o trabalho aqui proposto tem como finalidade desenvolver processos químicos e físicos para a recuperação e ressíntese de compostos de Li, Co, Ni e Mn, partindo do material extraído de catodos de BILs descartadas, com as mais diferentes composições, sejam as de baterias com catodos de óxidos simples de Li, como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , sejam óxidos binários de Li, como $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ou óxidos ternários de Li de composição $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$.

No desenvolvimento destes processos serão utilizadas técnicas pirometalúrgicas, ressínteses via sol-gel e por estado sólido e técnicas analíticas padrões como filtração, calcinação e precipitação seletiva, entre outras.

1.1. OBJETIVO DO TRABALHO

Considerando os aspectos ambientais e de sustentabilidade relacionados às baterias de íons de lítio descartadas, os objetivos deste trabalho são:

- 1) Coletar BILs de diferentes marcas e modelos com os mais diversos estados de saúde (SOH) para validar o processo de ressíntese proposto.
- 2) Desenvolver um processo utilizando técnicas químicas e metalúrgicas para ressintetizar os óxidos litiados $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir de uma mistura de pós formadas apenas pelo composto Li_xCoO_2 extraído do catodo de BILs descartadas mais acetados comerciais (chamaremos de Mistura A).
- 3) Ressintetizar o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir de uma mistura de óxidos litiados do tipo LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 e $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ extraídos de catodos de BIL's descartadas (chamaremos de Mistura B).
- 4) Caracterizar os compostos ressintetizados estruturalmente, morfologicamente e eletroquimicamente para reutilizá-los em catodos de novas baterias.

2. INTRODUÇÃO

Baterias são dispositivos eletroquímicos que transformam energia química em energia elétrica, através de reações de oxidação e redução que ocorrem em seus eletrodos, com mecanismos de transferência de cargas iônicas (dispersas no eletrólito da bateria) e eletrônica (dos átomos livres dos eletrodos, via circuito externo à bateria). As baterias recarregáveis à base de íons de lítio surgiram em 1991, fabricadas e comercializadas pela empresa *Sony Corporation* [9].

2.1 FUNCIONAMENTO DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO

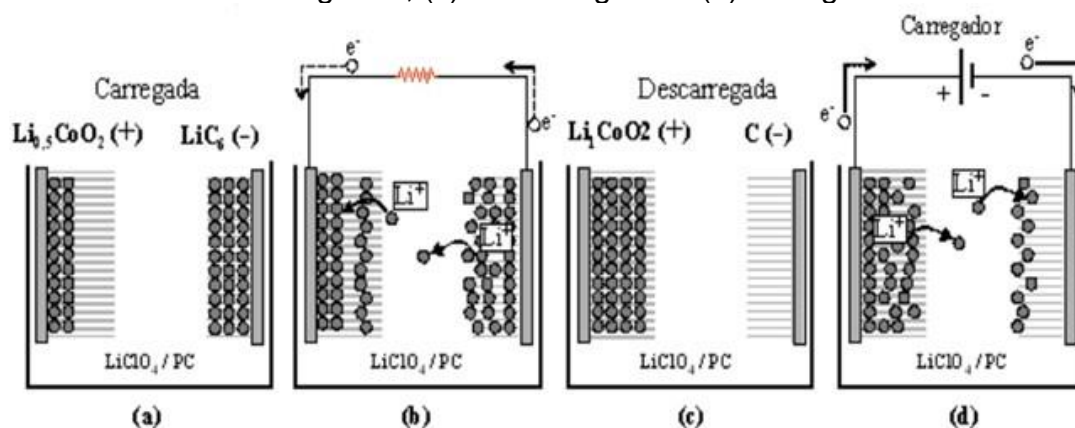
Baterias podem ser classificadas como: i) primárias, quando não são recarregáveis, pois suas reações eletroquímicas não são reversíveis, sendo popularmente chamadas de pilhas e ii) secundárias, que são celas onde as reações eletroquímicas de oxidação e redução podem ser revertidas com a aplicação de um potencial elétrico externo. Desta forma, nas baterias secundárias podem ocorrer dois processos: o de carregamento, com consumo e armazenamento de energia e o descarregamento, com fornecimento da energia armazenada.

As baterias de íons de lítio, são formadas por uma cela eletroquímica padrão, composta por dois eletrodos, cada um deles acompanhado por seus coletores elétricos metálicos. Nesse tipo de bateria, os eletrodos são formados revestindo-se as duas faces de uma tira do coletor por um material eletroquimicamente ativo. Nas baterias de íons de lítio o catodo e o anodo são isolados eletricamente entre si por um separador polimérico (poroso e isolante elétrico) embebido pelo eletrólito, composto por sais de Li dissolvidos em solventes orgânicos. Nas baterias comerciais, circuitos eletrônicos externos são usados para controle da temperatura da bateria, limitação e interrupção das correntes no carregamento e descarregamento e outras funções de controle e segurança.

No processo de descarga (espontânea), íons de lítio que se encontram no interior do material eletroativo do anodo (geralmente carbono-grafite), são de-intercalados (extraídos) e movimentam-se para o eletrólito, ao

mesmo tempo que elétrons são liberados dos átomos de C (reação de oxidação no anodo) e, pelo circuito externo do dispositivo em operação, são injetados no material do catodo, onde uma reação de redução ocorre em conjunto com a intercalação (inserção) de íons de Li^+ do eletrólito na estrutura do material eletroativo do catodo (como o LiCoO_2 , por exemplo). A corrente iônica no eletrólito é contrabalaneada por um fluxo de elétrons que se movem através de um circuito eletrônico externo do anodo para o catodo no descarregamento da bateria. Na Figura 1 é apresentado o esquema de funcionamento deste tipo de bateria. As reações redox ocorrem na estrutura internas dos eletrodos e não apenas como troca de cargas na superfície eletrodo-eletrólito, daí a denominação eletrodos de intercalação.

Figura 1 - Esquema de uma bateria de íons de lítio: (a) carregada, (b) descarregando, (c) descarregada e (d) carregando



Fonte: Handbook of batteries [10]

Ao se conectar os dois eletrodos através de um circuito eletrônico externo, a diferença de potencial existente entre eles gera uma corrente elétrica, ou seja, a bateria opera como um gerador de energia elétrica para o aparelho eletrônico [11].

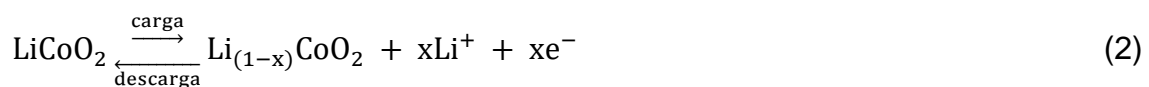
O processo de carregamento (não-espontâneo) da bateria só ocorre sob a aplicação de um potencial externo entre os eletrodos da bateria, para que as reações ocorram no sentido contrário ao descrito acima para o descarregamento e a energia química seja restaurada novamente [10].

As reações químicas em cada eletrodo e a reação global entre os mesmos, são descritas pelas Equações 1, 2 e 3, a seguir, juntamente com os valores dos potenciais de equilíbrio das correspondentes reações redox.

- No eletrodo negativo de C (ânodo):



- No eletrodo positivo de $LiCoO_2$ (catodo):



- Reação global (carregamento no sentido da direita e descarregamento no sentido da esquerda):



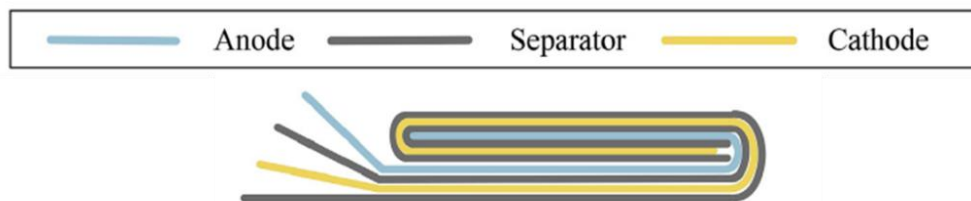
onde a direção das reações para a direita é referente ao carregamento da bateria e o sentido inverso descrevem as reações de descarregamento [12]. Além disso, durante o carregamento e o descarregamento da bateria o composto Li_xCoO_2 do catodo altera a estequiometria do Li para valores entre 0,5 e 1,0 ¹³.

2.2 COMPONENTES DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO

As baterias de íons de lítio são formadas basicamente por dois eletrodos (anodo e catodo), um separador, eletrólito, circuitos e componentes eletrônicos de controle e seu invólucro metálico (alumínio ou aço inoxidável).

No caso das baterias de telefones celulares e de notebooks, os eletrodos e o separador estão dispostos na forma de tiras que são enrolados entre si na forma de um “rocambolé”, como é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Representação dos componentes de uma bateria de íons de lítio de telefones celular



Fonte: Adaptado de [14]

2.3 MATERIAIS CATÓDICOS

Os materiais do eletrodo positivo das baterias de íons de lítio (catodo) são compostos metálicos lamelares ou com estruturas cristalinas abertas, como por exemplo óxidos metálicos litiado e outros materiais eletroquimicamente ativos sob a intercalação-deintercalação de íons de Li.

Pesquisas em materiais que possam vir a ser utilizados como catodos de baterias de íons de Li têm se intensificadas de maneira substancial nos últimos anos. A performance destes materiais como catodos depende de características específicas baseadas nas suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo, do coeficiente de difusão dos íons Li^+ nos processos de intercalação-deintercalação, que por sua vez, depende dos sítios da estrutura cristalina do material disponíveis para a difusão iônica, da voltagem em circuito aberto entre os dois eletrodos e da estabilidade estrutural do material sob centenas ou milhares de ciclos de carregamento e descarregamento. Além destas características deve ser levado em conta o custo, toxicidade e facilidade de síntese desses compostos [15].

Os principais óxidos utilizados na confecção de catodos são o LiCoO_2 (óxido de cobalto litiado), LiMn_2O_4 (óxido de manganês litiado) e o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (óxido ternário), além de outros, menos empregados em baterias comerciais, como mostrado na Tabela 1 [10].

Tabela 1 – Óxidos presentes nos catodos de baterias de íons de lítio e duas das suas características

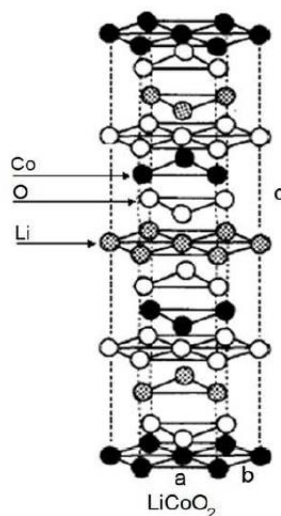
Óxidos	Capacidade específica (mAh/g)	Voltagem média de operação (V)
LiCoO ₂	155	3,88
LiMn ₂ O ₄	120	3,55
LiNiO ₂	200	3,3
LiFePO ₄	150	3,6
Li ₂ FePO ₄	115	3,6
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	200	4,10

Fonte: Handbook of batteries [10]

Dentre estes óxidos, o LiCoO₂ tem sido o mais utilizado nos catodos de baterias comerciais desde 1990, devido suas propriedades eletroquímicas, como alta capacidade de carga específica, ciclabilidade e estabilidade térmica. Já o LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ vem substituindo gradativamente o LiCoO₂ devido ao custo da sua matéria prima e altas capacidades de carga (>150 mAh/g).

Os compostos LiCoO₂ e LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ possuem estruturas cristalinas do tipo lamelar, formado por planos paralelos de átomos de Co, O e Li para o LiCoO₂ e Co-Ni-Mn, O e Li para o óxido ternário. A Figura 3 mostra a representação da estrutura do LiCoO₂ e seus planos cristalinos.

Figura 3 - Estrutura lamelar hexagonal do LiCoO₂



Fonte: Handbook of batteries [10]

Atualmente, a quase totalidade da produção dos pós de LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ provém de sínteses industriais de minérios que são extraídos da natureza [16]. No entanto, pesquisas mostram que a reciclagem dos materiais eletroativos extraído de baterias descartadas pode diminuir em até 70% o custo de produção dos catodos (valor acumulado desde a obtenção da matéria prima até a produção do catodo) [17, 18], indicando uma possível tendência de mercado.

2.4 MATERIAIS ANÓDICOS

O eletrodo negativo (anodo) normalmente é formado por uma camada de carbono-grafite aderido nas faces do coletor metálico de Cu. O desenvolvimento de novos materiais utilizados nesses anodos vem sendo primordial para o avanço e melhoria das baterias de íons de lítio, e os materiais a base de carbono tem se mostrado viável e de grande aplicabilidade, como por exemplo o grafite ordenado, que possui alta capacidade de intercalação dos íons de lítio em sua estrutura [19], nanotubos de C [20] e grafenos [21].

O grafite ordenado possui estrutura hexagonal lamelar de forma que a intercalação dos íons de lítio entre as camadas lamelares ocasiona uma leve expansão da estrutura cristalina desse material. A intercalação de íon de lítio possui alta reversibilidade, cerca de 99%, mas vários fenômenos podem levar a perda de parte da capacidade de inserção e extração de íons Li^+ , como por exemplo a formação da SEI (*solid electrolyte interface*) na superfície das partículas de carbono, resultando na instabilidade de alguns eletrólitos utilizados nas baterias [19, 22]. Os eletrodos à base de grafite apresentam capacidade específica equivalente a 300 mAh/g.

Com o avanço da tecnologia, novos materiais vêm sendo estudados como anodos de alta capacidade de carga específica. Atualmente materiais a base de silício tem se mostrado como fortes candidatos a substituição dos vários tipos de compostos de carbono, mas que têm apresentado problemas de estabilidade mecânica, devido à grande expansão volumétrica destes materiais sob a intercalação iônica [23, 24].

2.5 ELETRÓLITO

Quatro formas de eletrólitos têm sido usadas em baterias de íons de lítio: como líquidos, em gel, cerâmicos e poliméricos [16].

Os eletrólitos cerâmicos são os menos utilizados nas baterias comerciais, pois suas aplicações ainda são objetos de estudos. Os eletrólitos na forma de géis, assim como os poliméricos, são usados nas baterias de íon-polímero e o eletrólito polimérico, que dá nome a este tipo de bateria, é formado por sais de lítio dissolvidos em um polímero de alto peso molecular, sem a presença de solventes. [25]

Comercialmente, os eletrólitos mais utilizados são formados por sais de lítio dissolvidos em uma mistura de solventes orgânicos, sendo carbonatos em sua maioria, devido à alta condutividade iônica destes líquidos. Solventes como o carbonato de etileno (EC), de propileno (PC), de dimetileno (DMC), de dietileno (DEC) e suas misturas, são os compostos orgânicos mais usados como solventes de sais de lítio para a formação do eletrólito. Estes compostos possuem além da alta condutividade iônica um baixo ponto de congelamento, permitindo operações em baixas temperaturas [14].

2.6 CENÁRIO DO DESCARTE DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

O uso das BILs como fonte de energia elétrica vem aumentando constantemente desde seu lançamento na década 90 e têm dominado o mercado de dispositivos portáteis desde então. Mais recentemente as BILs vem sendo também empregadas em carros elétricos e híbridos. Porém, como as BILs têm uma vida útil limitada, o descarte destas baterias esgotadas tem, igualmente, aumentado sistematicamente ao longo dos anos.

Embora o Brasil conte com uma boa legislação sobre o manejo de resíduos sólidos, como baterias e pilhas, por exemplo [26], o sistema de coleta, armazenamento e reciclagem de baterias de íons de lítio ainda não está operacionalmente estabelecido, de forma que apenas uma pequena parte das baterias descartadas é coletada e retornada aos fabricantes, que, legalmente, devem providenciar direta ou indiretamente sua reciclagem.

Para dimensionar o volume de baterias descartadas, sabe-se que no Japão, cerca de 6 bilhões de baterias foram produzidas somente em 2004 enquanto que no Brasil, são consumidas cerca de 1 bilhão de unidades a cada ano. Em 2000, a produção mundial de baterias secundárias de íons de lítio foi da ordem de 500 milhões de unidades. A partir daí, estima-se que a geração de resíduos de baterias usadas estará entre 200 mil a 500 mil toneladas por ano, com teores (em peso) de cobalto entre 5% e 15% e entre 2% a 7% de lítio [27, 28].

Dados estatísticos do Brasil mostram um uso intensivo de BILs em telefones celulares, já que em fevereiro de 2020 foram habilitados 227,1 milhões telefones, gerando uma densidade de 1,08 celulares para cada 1 habitante [29]. Como cada aparelho utiliza uma bateria com duração em média de 1000 ciclos de carga e descarga (duração de 2 anos em média), até o ano de 2022 serão descartadas cerca de 220 milhões de baterias, sendo que menos de 50% serão coletadas para reciclagem.

Em um cenário atual, com a chegada dos carros elétricos, estima-se que, em 2040, no mundo estarão rodando cerca de 500 milhões de veículos elétricos. Sabe-se que um veículo precisa de 40 kWh de energia, o que é possível com uma bateria de íons de lítios de aproximadamente 250 kg, sendo que cerca de 80-100 kg correspondem à massa do catodo [30].

O descarte das BILs de forma inadequada (em lixões a céu aberto ou em aterros sanitários) pode produzir grandes impactos ambientais e à saúde dos seres vivos em geral, devido à alta toxicidade dos seus componentes, em especial, do eletrólito, que contém lítio iônico e do catodo que possui óxido de cobalto. Deve-se também considerar que alguns materiais são provenientes de minerais escassos na natureza e, portanto, de alto custo. Assim, é altamente desejável que sejam desenvolvidos processos de recuperação dos componentes deste tipo de bateria. Além disto, o processo de recuperação pode se mostrar viável economicamente, devido ao alto custo de mercado do Li e Co, em especial [31].

2.7 PROCESSOS DE RECICLAGEM

Devido ao constante crescimento da produção de baterias de íons de lítio, especialmente no setor automotivo de carros elétricos e híbridos e também devido ao alto custo dos minérios que são empregados na fabricação dos catodos dessas baterias, tais como Li, Co, Ni, Mn e Cu, processos de reciclagem vem se tornando atrativos economicamente. A reciclagem tem como objetivo a reutilização dos minérios em novas baterias ou até mesmo para usos secundários. No Brasil, algumas empresas já realizam em pequena escala a reciclagem de pilhas e baterias de íons de lítio, como por exemplo a empresa *Suzaquim*. [32].

A reciclagem das baterias de íons de lítio é relativamente complexa devido principalmente a grande variedade de composições químicas dos materiais empregados particularmente na confecção dos catodos. Além disso, os diferentes formatos das BILs portáteis, dificultam a automação do processo de desmonte, de forma que os processos industriais de reciclagem invariavelmente empregam a trituração das BILs, nas etapas iniciais.

De um modo geral, os métodos atuais de reciclagem das BILs utilizam-se basicamente de três processos: mecânico, hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos.

O processamento mecânico consiste na separação dos diferentes componentes das baterias de acordo com suas características físicas, como por exemplo, tamanho das partículas do material triturado, densidade, propriedades magnéticas e condutividade. Todos estes processos são realizados após a trituração de um grande lote de baterias.

A rota hidrometalúrgica é amplamente empregada em reciclagem de baterias, e consiste na lixiviação ácida ou básica para a dissolução dos componentes metálicos (Li e Co dos eletrodos, Fe do invólucro e Al e Cu dos coletores metálicos) e posterior extração química destes metais na forma de óxidos [33]. Algumas das etapas destes processos químicos geram efluentes, exigindo tratamento posterior para sua recuperação ou neutralização, ocasionando aumento nos custos da aplicação deste processo [34, 35]. Os processos hidrometalúrgicos são muitas vezes realizados após um pré-tratamento térmico das baterias, com o objetivo de remover seus compostos

orgânicos (eletrólito e PVDF do catodo) e o grafite, que podem comprometer a eficiência de dissolução.

Os processos pirometalúrgicos são conhecidos por não gerarem efluentes líquidos, devido a não utilização de reagentes químicos. Neste processo, as baterias são colocadas diretamente em um forno sem qualquer tipo de pré tratamento e são aquecidas até altas temperaturas. Estes processos necessitam de um sistema de tratamento gasoso, devido a emissão dos gases produzidos na queima, que pode torná-lo mais caro que o processo hidrometalúrgico [34].

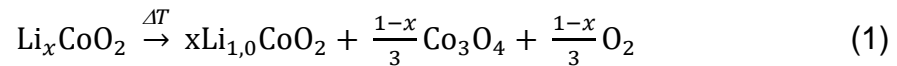
Vale ressaltar que nos últimos anos tem sido desenvolvidos processos de reciclagem visando tanto a retirada de compostos químicos dessas baterias para usos secundários, como também a reativação eletroquímica do material do catodo das BILs descartadas para utilização em catodos de novas baterias [36, 37]. A razão de se extrair compostos do catodo e reativá-los eletroquimicamente é que a sua composição contém elementos de alto custo e relativamente escassos, como o lítio e o cobalto [38].

2.8 RESSÍNTESE EM ESTADO SÓLIDO

Dentre os processos de reciclagem dos catodos das BILs, pode-se destacar a ressíntese em estado sólido, pela qual compostos químicos extraídos do material do catodo de baterias descartadas são usados para sintetizar novos catodos, sejam de mesma composição química ou com outras composições. A reação de ressíntese pode então ser processada pela técnica de rações em estado sólido.

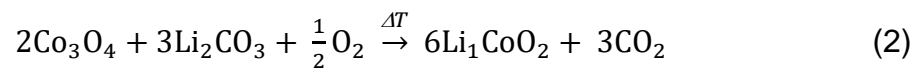
Dentre várias estratégias, a ressíntese em estado sólido do catodo de LiCoO_2 pode ser realizada usando-se os produtos da decomposição térmica desse óxido em altas temperaturas. Deve-se ter em mente que ao ser extraído do catodo de uma bateria descartada o LiCoO_2 apresenta-se subestequiométrico em Li (Li_xCoO_2 com $0,5 < x < 1$) e com a estrutura cristalina desordenada [39, 40].

A decomposição térmica em temperaturas acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ do composto subestequiométrico Li_xCoO_2 em atmosfera de O_2 , resulta no composto estequiométrico $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$ e no óxido Co_3O_4 , conforme a reação 1, [41]:



Se a decomposição é realizada em altas temperaturas (acima de 700°C) o composto Li_1CoO_2 torna-se altamente cristalino e estruturalmente ordenado.

Na ressíntese em estado sólido, também em alta temperatura, os produtos da reação acima são misturados com carbonato de lítio (Li_2CO_3) para reagir com o composto Co_3O_4 transformando-o em Li_1CoO_2 , conforme a reação 2 [42], já que o composto estequiométrico Li_1CoO_2 não se decompõe termicamente durante o processo de ressíntese, realizada sob ativação térmica a 750 °C em atmosfera de O_2 [43, 44, 45].



Através da reação 2 é possível obter como produto final apenas o Li_1CoO_2 estequiométrico com estrutura ordenada, a fim de reutilizá-lo na confecção de novas baterias.

Embora a ressíntese por decomposição térmica seja tecnicamente simples para baterias com catodos de LiCoO_2 , nos processos industriais de reciclagem de BILs são utilizados lotes com milhares de baterias de diferentes marcas e modelos e, conseqüentemente, com catodos de diferentes composições químicas, de forma que o processo de ressíntese por decomposição térmica do material do catodo se torna impraticável.

2.9 SÍNTESE POR SOL-GEL

O método sol-gel é um processo químico de síntese que usa uma solução líquida que é transformada em sol, e subsequente é convertida em uma rede chamada gel.

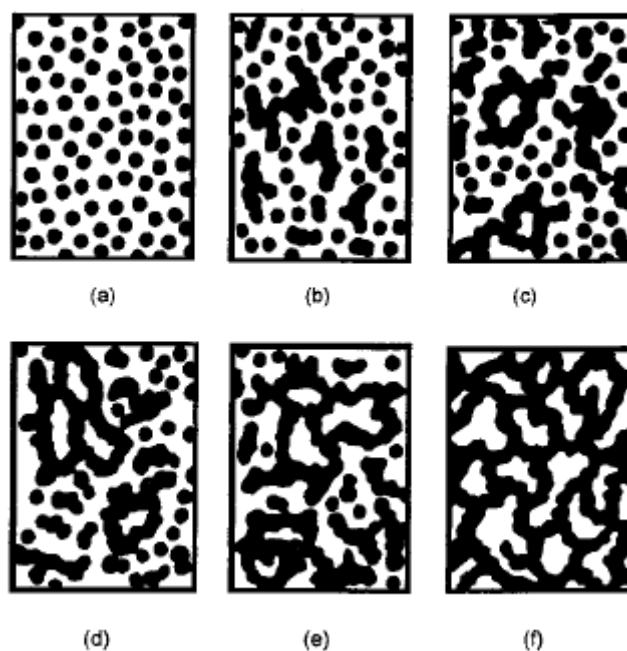
O sol é definido como uma suspensão de partículas coloidais de tamanhos entre 1nm e 1µm (nano partículas sólidas) em um líquido. Quando o solvente líquido é removido, o gel úmido resultante é transformado em um xerogel através de secagem a pressão ambiente. É importante destacar que o

gel pode ser preparado de diferentes maneiras o que leva à possibilidade de formação de diferentes materiais com a mudança de um simples parâmetro [46].

As soluções precursoras, que consistem de um metal ou um elemento metaloide rodeado por várias ligações, incluindo sais inorgânicos ou compostos orgânicos, passam por duas reações químicas na preparação do sol, a hidrólise e condensação ou polimerização, tipicamente com um ácido ou base como catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou “cluster” em um líquido [46].

A transição sol-gel, da solução líquida para a forma gelatinosa, chamada de gelificação, começa com a formação de fragmentos sólidos isolados que progressivamente se agregam entre si e crescem até que se estendam por todo o sol. Este processo de agregação é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel.



Fonte: retirado de [47].

Podemos observar na Figura 4 que o sistema é constituído inicialmente por partículas coloidais dispersas (a) que se ligam entre si formando pequenas cadeias ramificadas (b) e (c). Após a formação de um grande número de cadeias, o sistema começa a apresentar um comportamento elástico, que

ocorre quando a região dessas estruturas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a solução sol alcança o ponto de gelificação gel (d). Em seguida, as regiões estruturadas crescem conjuntamente, resultando na formação de uma rede que ocupada todo o volume do sistema (e) e (f).

A grande vantagem desse método de síntese está fundamentada na produção de um material sólido a partir de um precursor bastante homogêneo. Isso ocorre, pois, a mistura dos componentes tanto no estado líquido quanto no gel ocorre a nível atômico, o que permite a síntese de compostos metálicos complexos, como óxidos ternários e quaternários [48].

Atualmente, a síntese pelo método sol-gel vem sendo amplamente utilizada na preparação do material eletroativo (LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) do catodo das baterias de íons de lítio [49, 50, 51]. Para isso, são utilizados acetatos de lítio, de cobalto, de níquel e manganês, misturados em uma determinada razão molar (Li:Co:Ni:Mn), que são dissolvidos em água destilada e então adicionado em uma solução de ácido cítrico, que tem o papel de agente quelante. Após a formação do gel, o mesmo é pré calcinado em temperaturas médias (~ 450 °C) para a queima do material orgânico e em seguida é calcinado sob altas temperaturas (~ 850 °C) para a formação do óxido metálico litiado estruturalmente organizado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As BILs descartadas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foram fornecidas pela empresa de telefonia Sercomtel Celular S. A. Foram utilizadas no total 34 baterias de telefone celular e notebook de diferentes marcas e modelos.

3.1 DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE SAÚDE (SOH) DAS BATERIAS

As etapas prévias ao processo de ressíntese foram a coleta e determinação do estado de saúde (SOH) das baterias descartadas. O SOH corresponde a carga remanescente da bateria (medida na descarga plena) após ela ter sido recarregada ao seu máximo, sendo dado como a razão percentual entre a carga máxima extraída na descarga e a carga nominal da correspondente bateria nova, valor fornecido pelo fabricante.

Para a determinação do SOH cada uma das 34 baterias foi ciclada individualmente em um multipotenciostato/galvanostato (Arbin Instruments - MSTAT 8000, BT2000), com as cargas das baterias e os respectivos valores do SOH medidos nos três últimos ciclos de carga e descarga. Os carregamentos das baterias foram realizados pelo protocolo CC-CV, no qual aplica-se uma corrente constante de intensidade de 200 mA até o potencial de 4,2 V, mantem-se este potencial até a corrente decair para 1,0 mA. Para o processo de descarga, foi aplicada uma corrente constante (CC), denominada taxa 0,2C (ou i_5), onde C é a capacidade de carga nominal da bateria em mAh, até o potencial de 3,6 V, mantendo-se nesse potencial até a corrente decair para 1 mA. A capacidade de carga da bateria C_5 é então obtida no ciclo de descarga (CC) sob a corrente 0,2C pela Equação 4:

$$C_5 = i_5(mA) \cdot 5 (h) \quad (4)$$

Com o resultado de C_5 obtido, o SOH foi determinado pela razão entre a carga fornecida no descarregamento e a capacidade nominal da bateria, C_N , vide Equação (5).

$$SOH = \frac{C_5}{C_N} \cdot 100\% \quad (5)$$

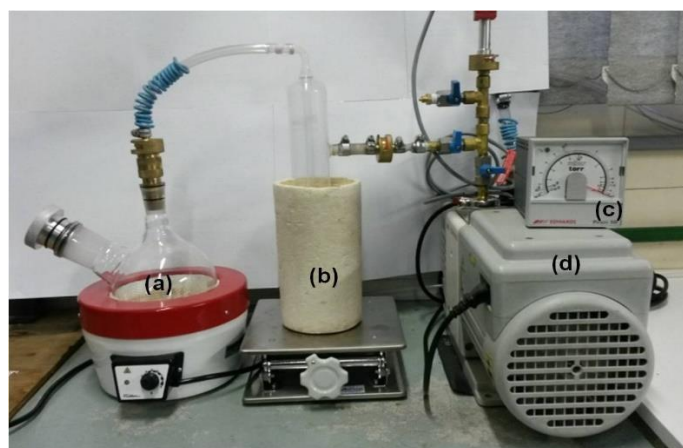
Após a determinação do SOH, as baterias são agrupadas de acordo com seus respectivos valores entre $100\% < \text{SOH} < 75\%$, $74\% < \text{SOH} < 50\%$ e $49\% < \text{SOH} < 1\%$.

3.2 DESMONTE DAS BATERIAS, ELETRÓLITO E MATERIAL DOS CATODOS

Após a determinação do SOH e sua classificação em grupos por faixa de valores (como será mostrado no item 2.1), as baterias foram desmontadas individualmente, onde foram retirados manualmente os adesivos e quaisquer tipos de plásticos sobre o invólucro (caixa) das baterias. Em seguida as baterias foram imersas em nitrogênio líquido a fim de congelar o eletrólito, permitindo que cortes laterais no invólucro metálico fossem realizados com segurança, utilizando uma serra circular da marca Dremel MultiPro, modelo 395 T6.

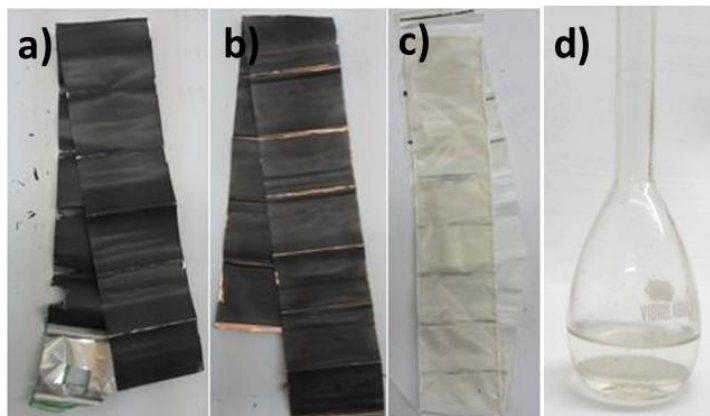
Desta forma pode-se acessar o “rocambolé achatado” de eletrodos-separador que, na sequência, era colocado em um balão para a extração do eletrólito por evaporação térmica a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ em vácuo, e condensação em armadilha de nitrogênio líquido, Figura 5. Após a extração do eletrólito, o “rocambolé” permanecia em capela sob exaustão por aproximadamente 24 horas, para evaporação do eletrólito remanescente. Após isso, o rocambolé era desenrolado retirando-se o catodo, o anodo e o separador polimérico.

Figura 5 - Sistema para extração do eletrólito à vácuo: (a) balão contendo o “rocambolé” de eletrodos, (b) armadilha de nitrogênio, (c) medidor de vácuo e (d) bomba de vácuo mecânica



Fonte: do autor

Figura 6 - Componentes de uma típica bateria de telefone celular: (a) catodo, (b) anodo, (c) separador e (d) eletrólito



Fonte: do autor

A etapa seguinte do processo foi a extração do material eletroativo do catodo das baterias (o material de estudo), realizado de forma mecânica, por raspagem manual da superfície do catodo. O pó extraído foi triturado manualmente em um almofariz e passado por uma peneira vibratória de malha de 170 mesh (abertura de 0,088 mm), em 3 sessões de 25 minutos cada uma, totalizando 75 minutos de peneiramento. Ao término das sessões todo o pó extraído ficava desagregado.

Após estes procedimentos de preparo do material do catodo como extraído (CE), os pós foram separados de acordo com suas composições químicas, nas quais foram determinadas por fluorescência de raios X (FRX). Os pós que possuíam apenas o metal cobalto em sua composição deram origem a mistura A-CE. Já os pós que possuíam cobalto, níquel e/ou manganês na composição química deram origem a mistura B-CE. Para formar as misturas, os pós foram homogeneizados em moinho de bolas (Fritsch, modelo Pulverisette 6), com velocidade de rotação de 100 rpm durante 10 minutos, juntamente com 50 bolas metálicas de aço de 5 mm de diâmetro.

Os pós de cada um dos 34 catodos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) seguido de refinamento pelo método Rietveld e as misturas A-CE e B-CE, além da análise por DRX + Rietveld, foram também caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS PÓS

A ressíntese de óxidos litiados via sol-gel e estado sólido emprega como matéria prima o material extraído de catodos de baterias descartadas após sua decomposição térmica, que foi realizada a 700 °C, durante 10 horas em atmosfera de O₂, em um forno elétrico tubular (Maitec, modelo FT-1200, controlador FE-50RP, Flyever), sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, sob fluxo de O₂ de 2 mL/min, Figura 7.

A decomposição térmica tem como objetivo a queima do ligante orgânico PVDF (fluoreto de polivinilideno) e do carbono grafite, ambos presentes no material dos catodos. Para o caso particular do catodo Li_xCoO₂ a decomposição térmica resulta nos produtos Li₁CoO₂ e Co₃O₄ em temperaturas acima de 300 °C, conforme a reação (1). Para catodos da mistura B-CE que tem outras composições, a reação de decomposição térmica é mais complexa como será mostrado no item 4.2.2.

Após a decomposição térmica, as misturas passaram a ser denominadas de mistura A-700 e mistura B-700. A massa de cada mistura decomposta termicamente foi medida em uma balança analítica e os produtos da decomposição foram caracterizados por DRX e por MEV. As fases cristalinas resultantes da mistura A-700 foram identificadas e seus parâmetros cristalográficos determinados pelo método de refinamento Rietveld dos correspondentes difratogramas de raios X. A decomposição da mistura B-CE resultou em um difratograma da mistura B-700 bastante complexo e de difícil indentificação dos compostos constituintes, de forma que não foi feito um refinamento Rietveld no correspondente difratograma.

3.4 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Após as decomposições térmicas, as misturas A-700 e B-700 foram lixiviadas em solução de ácido cítrico (C₆H₈O₇) 1,5 mol.L⁻¹ e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 2% (v/v), sob uma razão de sólido/líquido igual a 10 g.L⁻¹, a 90 °C durante 30 min. A solução lixiviada foi filtrada a vácuo em um sistema de filtração, Figura 8a, utilizando um filtro membrana de éster de celulose com 0,45 µm de poro. O resíduo, Figura 8b, foi seco e separado para identificação através

da técnica de DRX e refinamento Rietveld. Já as soluções aquosas filtradas, Figura 8c, foram utilizadas para obtenção do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ via ressíntese sol-gel.

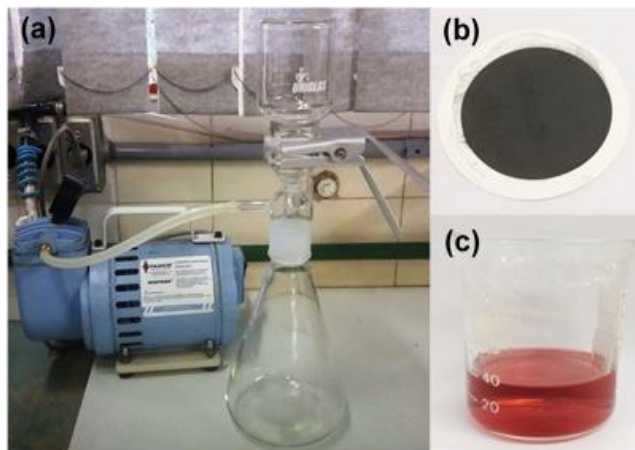
Como será mostrado nos Resultados e Discussões, o pó separado por filtração, de composição Co_3O_4 , será utilizado para a obtenção do composto Li_1CoO_2 via reação em estado sólido com o composto Li_2CO_3 comercial.

Figura 7 - Montagem experimental para o tratamento térmico das misturas de pós de material de catodos, composta por (a) borbulhador, (b) bomba de vácuo mecânica, (c) forno tubular, (d) programador digital do forno, (e) termopar, (f) válvula reguladora de gás e (g) cilindro de gás oxigênio



Fonte: do autor

Figura 8 - (a) Sistema de filtração a vácuo, (b) resíduo da solução lixiviada sobre o filtro (Co_3O_4) e (c) solução aquosa lixiviada contendo os complexos metálicos de lítio e cobalto



Fonte: do autor

3.5 PARÂMETROS DE SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL

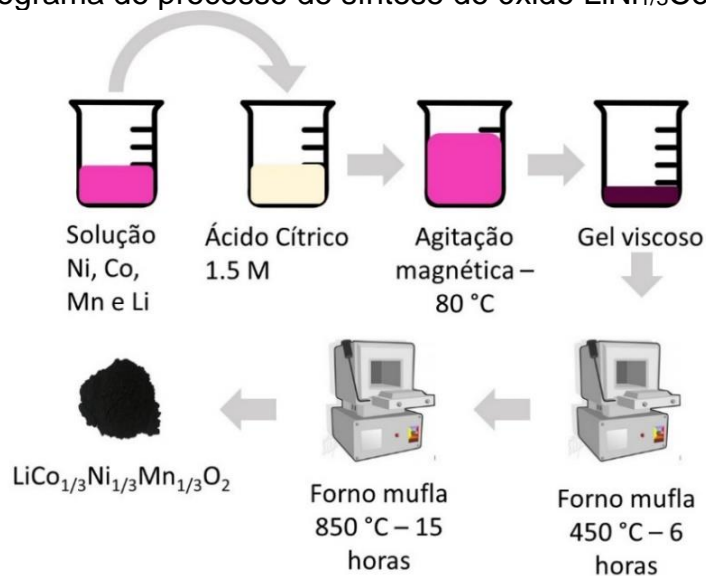
Para se determinar os parâmetros e procedimentos a serem utilizados na ressíntese do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pelo método sol-gel e, ao mesmo tempo, se obter uma amostra padrão desse ternário, foram realizados ensaios para sua síntese usando acetatos comerciais como reagentes precursores, sob diferentes temperaturas e taxas de aquecimentos.

Para a síntese do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foram utilizados os acetatos de lítio, de Cobalto, de Manganês e de Níquel, misturados na razão molar $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{Mn}=1,15:1:1:1$. Os acetatos foram dissolvidos individualmente em água destilada e então misturados sob agitação magnética. À mistura foi adicionada lentamente em uma solução de ácido cítrico $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação magnética constante a fim de se obter uma solução homogênea. O processo de aquecimento e agitação continuou até a obtenção de um gel de coloração rosa, que foi então seco em forno mufla por cerca de 12 horas em $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e então calcinado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas para proceder a reação de formação do óxido ternário e, ao mesmo tempo, a queima do material orgânico.

Após calcinação a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ foram realizados os tratamentos térmicos nas temperaturas de 750 , 800 e $850 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 horas. Para cada temperatura foram utilizadas duas rampas de aquecimento, 5 e $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, totalizando seis tratamentos térmicos. O processo de síntese via sol-gel é descrito no fluxograma da Figura 9.

Os compostos obtidos nos diferentes tratamentos térmicos foram submetidos a análises por DRX seguido de refinamento Rietveld e imagens do pó por MEV. A amostra de maior cristalinidade, julgada pelos resultados de DRX, foi caracterizada por análise textural por BET. Em seguida, eletrodos foram fabricados e caracterizados eletroquimicamente em ciclos de carga e descarga, em uma célula eletroquímica a ser descrita.

Figura 9 - Fluxograma do processo de síntese do óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$



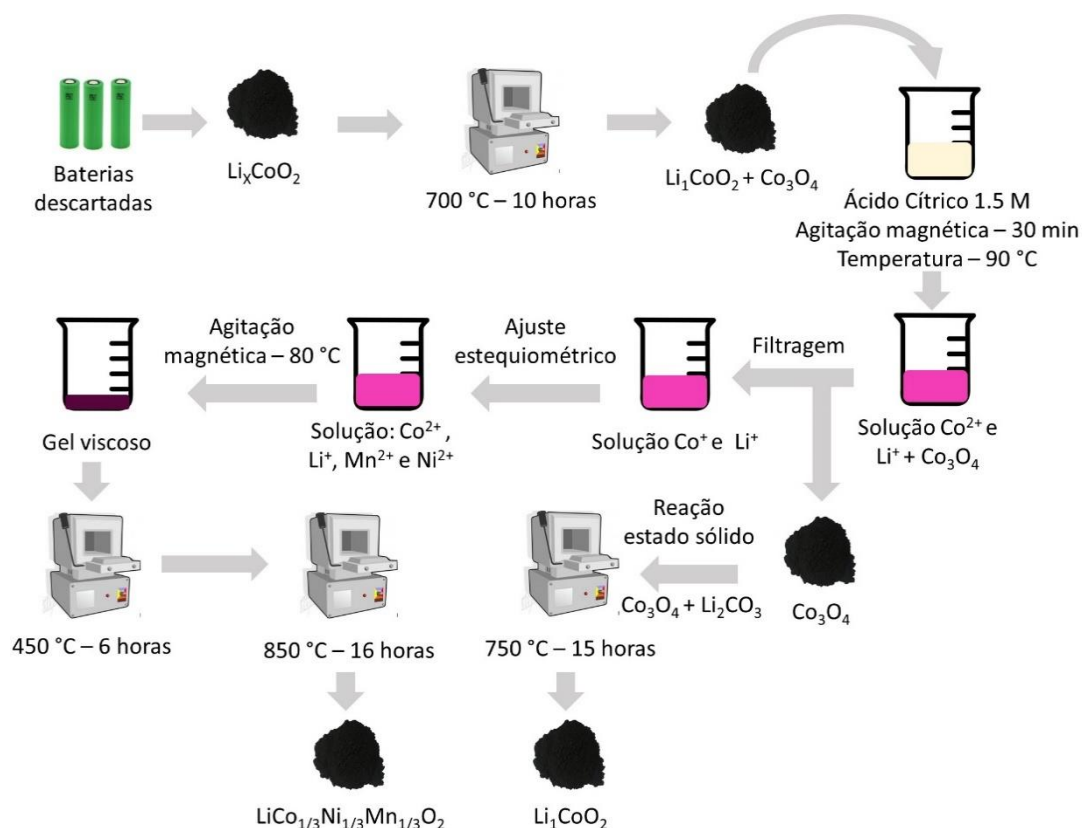
Fonte: do autor

3.6 RESSÍNTESE DO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ POR SOL-GEL

Com a solução aquosa filtrada proveniente da mistura A-700 lixiviada, as massas de lítio, níquel e cobalto a serem adicionadas para o ajuste molar, Li:Co:Ni:Mn = 1,15:1:1:1 foram calculadas em função da massa inicial do pó da mistura A-700, como será descrito nos Resultados e Discussões.

Antes do ajuste molar, os acetatos de lítio, níquel e manganês foram dissolvidos individualmente em água destilada e misturados através de agitação magnética. A mistura foi gotejada na solução filtrada a 90 °C sob agitação magnética constante. O aquecimento sob agitação magnética prosseguiu até a obtenção de um gel de coloração rosa, o gel foi seco em forno mufla por 12 horas a 100 °C e então calcinado a 450 °C por 6 horas com finalidade de queimar o material orgânico proveniente do ácido cítrico. Na sequência foi realizado o tratamento de calcinação sob a temperatura de 850 °C por 16 horas. O pó ressinetizado obtido após este último tratamento foi denominado Ressíntese A, e este foi submetido as análises de DRX, MEV, Análise Textural (BET) e eletrodos fabricados com esse pó foram caracterizados eletroquimicamente. O fluxograma do processo desenvolvido é mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma do processo desenvolvido para a ressíntese dos compostos Li_1CoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir do catodo Li_xCoO_2 extraído de baterias descartadas



Fonte: do autor

O fluxograma da Figura 10 também será utilizado no processo de ressíntese do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, via sol-gel, a partir de óxidos do tipo Li_2MnO_4 , LiNiO_2 e $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ bem como à partir de misturas desses óxidos (mistura B-CE). Para tanto, foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (MIP – OES) para determinar a concentração dos elementos Ni, Co, Mn e Li contidos na solução lixiviada da mistura B-700 e assim realizar o ajuste correto da estequiometria. A ressíntese desse ternário partindo da mistura B-700 foi denominada Ressíntese B-RE1. Como será mostrado, essa ressíntese gerou como produtos o ternário $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e o composto Co_3O_4 . Uma nova ressíntese, Ressíntese B-RE2, realizada em temperatura de queima do gel mais baixa ($350\text{ }^\circ\text{C}$), que resultou no ternário e no óxido NiO. Mais detalhes serão descritos no item Resultados e Discussões.

3.7 RESSÍNTESE DO COMPOSTO Li_1CoO_2 VIA ESTADO SÓLIDO

Com o objetivo de se obter o composto Li_1CoO_2 pela técnica de síntese de reação em estado sólido, o pó do óxido Co_3O_4 , recuperado por filtragem, foi submetido a uma reação com pó do composto Li_2CO_3 para, de acordo com a reação (2) [52], transformar o composto Co_3O_4 no composto Li_1CoO_2 .

A massa de pó de Li_2CO_3 a ser misturada à amostra de Co_3O_4 foi calculada utilizando uma relação atômica de Li e Co na razão $\text{Li}:\text{Co} = 1,05:1$.

A mistura dos pós foi homogeneizada em moinho de bolas a 300 rpm, durante 10 minutos, com 4 esferas metálicas de aço de 10 mm de diâmetro. Após homogeneizados, os pós foram prensados em pastilhas de 9 mm de diâmetro, sob pressão de 4 toneladas por 10 minutos.

As pastilhas foram submetidas a uma calcinação de ressíntese, realizada em um forno tubular a $750\text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 horas em atmosfera de O_2 . Ao fim da ressíntese, as pastilhas foram pulverizadas manualmente em almofariz e a amostra foi caracterizada por DRX e MEV. Além disso, foram confeccionados eletrodos para se realizar o teste eletroquímico.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ELETROATIVO

Conforme descrito nos itens anteriores, os pós obtidos durante as várias etapas do processo de ressíntese foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (MIP-OES), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural por fisissorção de nitrogênio. Os eletrodos confeccionados com os pós ressintetizados foram caracterizados eletroquimicamente por meio de curvas de carga e descarga em uma cela tipo botão.

3.8.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO RIETVELD

A difração de raios X é uma técnica de análise não destrutiva amplamente utilizada no estudo do arranjo espacial e posições relativas dos átomos de materiais cristalinos ou parcialmente cristalizados.

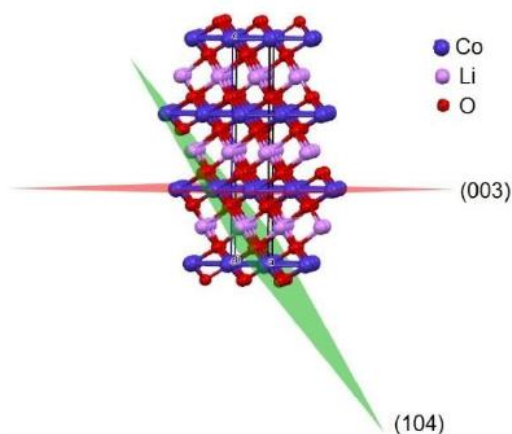
No experimento de difração de raios X, um feixe colimado da radiação ao incidir com um ângulo Θ sobre os planos de um material cristalino, é refletido specularmente sob o mesmo ângulo Θ com estes planos. Nas reflexões da radiação, podem ocorrer interferências construtivas entre a radiação espalhada nos diferentes planos atômicos se a diferença de caminho percorridos por eles dentro do cristal forem múltiplos do comprimento de onda do raio X incidente, conforme a Equação 6.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\Theta) \quad (6)$$

A Equação 6 é conhecida como a Lei de Bragg, onde n é um número inteiro que representa a ordem da interferência, d é a distância entre um conjunto de planos cristalinos paralelos entre si, identificados pelos índices de Miller (h, k, l) , λ é o comprimento de onda dos raios X incidente e Θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X com os planos (h, k, l) . Alterando-se o ângulo de incidência, Θ , é possível varrer os diferentes conjuntos de planos cristalinos que compõem o cristal, resultando em um espectro de difração, também conhecido como difratograma de raios X.

A representação da estrutura cristalina do LiCoO_2 e dos seus planos de difração é apresentado a seguir na Figura 11. O composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ possui estrutura semelhante ao do LiCoO_2 , com as posições do cátion Co na rede cristalina parcialmente substituídas por cátions de Ni e Mn.

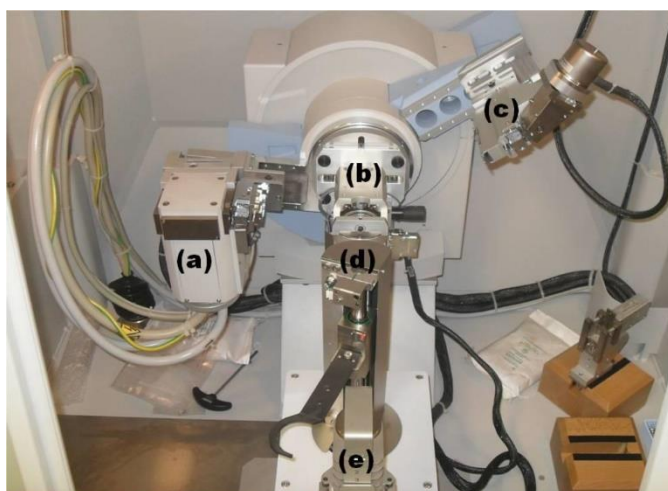
Figura 11 – Representação da estrutura cristalina do LiCoO_2 e seus planos de difração (003) e (104)



Fonte: do autor

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Lab DRX, pertencente ao laboratório multiusuário Lab LARX, da Universidade Estadual de Londrina, em um difratômetro da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro MPD, operando sob tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente. As varreduras em 2Θ foram realizadas no intervalo de 15° a 90° , com passo angular de $0,03^\circ$ e tempo de contagem de 3 segundos por ponto.

Figura 12 - Difratômetro de raios X do Lab DRX com: (a) fonte de raios X, (b) porta amostra, (c) detector de raios X, (d) trocador de amostra e (e) suporte de amostras auxiliar



Fonte: do autor

Para aplicação do método de refinamento Rietveld dos difratogramas foi utilizado o programa computacional *X'Pert HighScore Plus*, na qual foi possível determinar e analisar as fases cristalinas presentes nos pós e seus correspondentes parâmetros de rede. A qualidade do refinamento Rietveld foi estimada através do parâmetro GOF (Goodness of Fit: x^2), sendo considerado um bom ajuste para valores de x^2 inferiores a 5 [53, 54]. Informações sobre os procedimentos de refinamento Rietveld são mais especificados em [55].

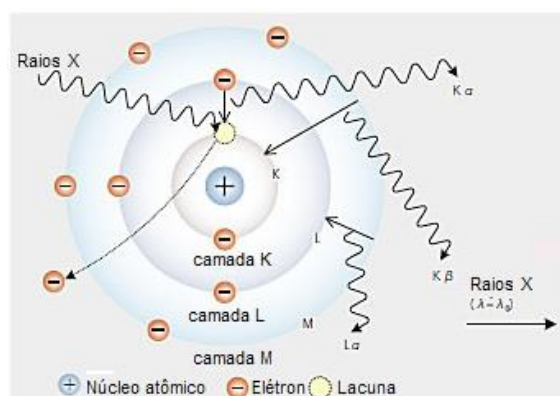
3.8.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica multielementar não destrutiva, usada para se obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está

baseada na produção e detecção dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra [56].

Para que ocorram as transições eletrônicas que originarão os raios X característicos dos átomos (Figura 13), os elétrons das camadas mais internas K, L, M do caroço dos átomos são extraídos, através do efeito fotoelétrico, pela incidência da radiação de raios X de uma fonte externa. Dessa forma, um sistema de fluorescência de raios X é constituído de uma fonte de raios X para a ionização dos átomos das amostras, um detector e uma unidade eletrônica para registro do espectro da radiação de fluorescência emitida pela amostra.

Figura 13 - Princípio de geração da fluorescência de raios X, com a transição de elétrons entre as camadas eletrônicas do átomo



Fonte: Shimadzu [56].

As análises por FRX em amostras deste trabalho foram realizadas no Lab FRX pertencente ao Lab LARX da UEL, em um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-720, que possui uma fonte de ródio com energia de feixe de 20,216 KeV, operando com tensão e corrente de 15 kV e 100 μ A, respectivamente, com colimador de 10 mm em atmosfera ambiente, com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nas amostras dos pós, com massa atômica superior ao do elemento químico alumínio, permitido pela resolução do equipamento. Foram analisadas amostras dos pós como-extraídos dos catodos, ou seja, antes de serem submetidos aos tratamentos térmicos, considerando que os tratamentos não geram ou extraem novos elementos químicos às amostras.

3.8.3 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICROONDAS (MIP-OES)

O MIP-OES é uma técnica de emissão óptica que utiliza o plasma de nitrogênio como fonte de excitação para a análise espectral dos elementos presentes em um material.

Quando uma fonte de energia promove uma descarga elétrica em um gás, este fica altamente ionizado, formando um plasma. Aumentando-se a energia da fonte, os elétrons produzidos são acelerados de forma que a energia cinética é elevada. Através de colisões esta energia é transferida a outros átomos, produzindo mais íons do gás e também elétrons. Neste processo, a temperatura do plasma pode chegar a 10.000 K [57].

De forma simplificada, a amostra líquida quando introduzida no equipamento passa por um nebulizador, que converte a amostra em pequenos aerossóis e separa as gotas transportando apenas as mais finas até o plasma. Este transporte ocorre através de um gás de nebulização [57].

Quando os aerossóis chegam no plasma, os átomos são excitados e emitem radiação com o comprimento de onda característico do seu elemento químico, e após a separação da radiação por frequências ou por comprimentos de onda por meio de redes e grades de difração, as intensidades são medidas através de detectores de radiação. As intensidades medidas são correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas de calibração obtidas previamente para cada elemento [57].

As determinações dos elementos químicos Li, Ni, Co e Mn foram realizadas através de um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por microondas (4100 MP-AES, Agilent). Os parâmetros operacionais para cada elemento analisado, como comprimento de onda e fluxo de nebulizador, foram respectivamente: Li: 610,365 nm – 0,9 L.min⁻¹; Ni: 352,545 nm – 0,65 L.min⁻¹; Co: 340,512 nm – 0,75 L.min⁻¹ e Mn: 403,307 nm – 1,0 L.min⁻¹.

3.8.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A técnica de MEV foi utilizada para estudar as características morfológicas dos pós durante o processo de ressíntese. O princípio de funcionamento da MEV consiste na utilização de um feixe de elétrons para gerar imagens da superfície de uma amostra. Os elétrons (primários) que compõe o feixe eletrônico são gerados por emissão termiônica pela aplicação de uma corrente a um filamento de tungstênio e são posteriormente acelerados, na direção da amostra, por uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo do equipamento. O feixe de elétrons passa por lentes condensadoras, na qual seu diâmetro é reduzido, e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Este feixe varre a amostra através de bobinas eletromagnéticas localizadas acima da lente objetiva, e essa incidência na amostra irá gerar os sinais (elétrons e/ou ondas eletromagnéticas) que serão detectados e utilizados na formação da imagem [58].

Além da MEV, foi utilizada a técnica de microanálise por EDS que possibilita a determinação da composição de amostras, a partir de emissão de raios X característicos [58]. O feixe de elétrons ao colidir com os átomos da amostra pode arrancar elétrons da mesma, deixando o átomo em um estado de maior energia (estado excitado). Para o átomo retornar ao estado fundamental, este libera energia na forma de raios X característico. Estes raios X são detectados por um sistema EDS (Energy Dispersive System) acoplado na câmara de vácuo do equipamento formando um histograma do número de fótons recebidos por segundo. Como a energia é característica do átomo que a emitiu, é possível determinar a composição qualitativa ou semi-qualitativa da amostra.

As imagens por MEV e as microanálises dos pós foram obtidas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina. Utilizando um microscópio da marca FEI, modelo Quanta 200 (Oregon EUA), com aumento de 1000 vezes, energia de feixe de 30 KeV e pressão de $1,6 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Figura 14 - Microscópio Eletrônico de Varredura usado obtenção de micrografias dos pós empregados no processo de ressíntese



Fonte: do autor

3.8.5 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET

Medidas de adsorção de gás são amplamente utilizadas para determinar a área superficial e a distribuição do tamanho dos poros de uma variedade de materiais sólidos, como por exemplo catalisadores, cerâmicas, materiais de construção e mais recentemente dos grãos do material ativo dos catodos de baterias de íons de lítio [59, 60].

O método de BET é um modelo matemático formulado por Brunauer, Emmett, e Teller para descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida porosa, que serve de base para a medição da área superficial específica de um material [61].

Este método foi utilizado com o objetivo de medir a área superficial específica das partículas do composto sintetizado $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e dos resintetizados. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química Analítica, do Departamento de Química da UEL, em um analisador de área superficial específica e tamanho de poros da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e.

Para a realização das medidas, os pós dos compostos foram secos em 120 °C durante 2 horas em vácuo. Em seguida, o tubo de quartzo porta amostra do pó é transferido para um compartimento onde é colocado em contato com nitrogênio líquido (para manter a temperatura da amostra constante) e então

o gás de nitrogênio é inserido no tubo de quartzo entrando em contato com os grãos da amostra. Durante o processo de inserção e remoção de gás de nitrogênio no tubo, ocorre a adsorção e dessorção do gás de N_2 pelo pó e quanto maior a área superficial da amostra, maior a área disponível para a ocorrência dos processos de adsorção/dessorção do nitrogênio.

3.8.6 ELETRODOS E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Foram confeccionados eletrodos utilizando os pós obtidos das ressínteses A, B-RE1, B-RE2, e também com o pó dos compostos sintetizados $LiCoO_2$ (a partir do Co_3O_4 obtido por filtragem) e $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$. A performance eletroquímica desses eletrodos foi determinada através da medida da capacidade de carga específica em uma cela eletroquímica do tipo botão, através de ciclos de carga e descarga.

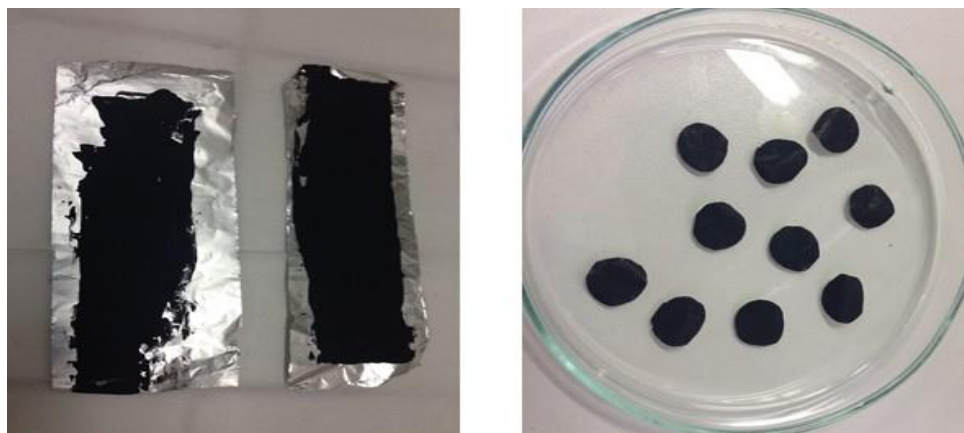
A preparação do material dos eletrodos consistiu na mistura do pó do composto ressíntetizado ou sintetizado com *carbon black* e com o aglutinante PVDF nas proporções em massa de: 80%, 10% e 10%, respectivamente. A mistura foi homogeneizada em moinho de bolas (Fritsch, modelo Pulverisette 6) na configuração de 100 rpm, durante 12 minutos, com 4 esferas metálicas de aço de 5 mm de diâmetro. Ao término da homogeneização observa-se a formação de uma pasta escura (slurry), que foi utilizada como o material eletroativo do eletrodo.

Para confeccionar os eletrodos, a pasta foi espalhada sobre uma folha de alumínio com o auxílio de um espalhador *Doctor Blade*, com o intuito de formar uma camada de espessura uniforme sobre a folha de alumínio, de aproximadamente 0,3 mm de espessura. Em seguida, a folha de alumínio recoberta com a pasta era colocada em uma estufa por 24 horas a temperatura de aproximadamente 80 °C, para sua secagem.

Os eletrodos a serem utilizados na cela eletroquímica foram discos de 11 mm de diâmetro cortados da folha alumínio recoberta com a pasta já seca. Após o corte, os eletrodos são prensados sob 8 toneladas durante 10 segundos, suas massas são medidas e são então levados a um forno à vácuo com bomba turbo por 5 horas na temperatura de 100 °C, a fim de retirar toda umidade residual dos mesmos. Por fim, são transferidos para dentro de uma

glove box (marca MBRAUN, modelo Unilab), onde serão montadas as celas eletroquímicas de análises.

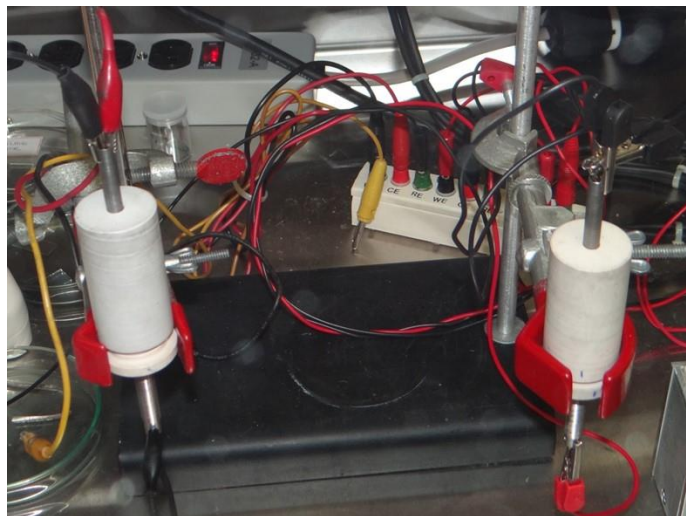
Figura 15 - Pasta de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ espalhada sobre folha de alumínio e eletrodos cortados em discos de 11 mm



Fonte: do autor

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente em uma cela eletroquímica tipo botão, formada por dois eletrodos, a camada do óxido de Li sobre Al como catodo e um disco de lítio metálico como anodo e eletrodo de referência. Discos de fibra de vidro da marca Whatman-GE foram embebidos em eletrólito formado por LiClO_4 dissolvido em EC:DMC na concentração molar de 1mol.L^{-1} , e utilizados como separador entre o catodo e anodo da cela. Os contatos elétricos da cela são constituídos de aço inox e seu invólucro de PVC, como é mostrado na Figura 16. Após montada, o eletrodo permaneceu cerca de 48 horas em circuito aberto (OCV – *open circuit voltage*) para a estabilização eletroquímica, alcançada quando o potencial da cela se mantinha estável.

Figura 16 – Cella eletroquímica tipo botão utilizada na caracterização do eletrodo de LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados ou resintetizados.



Fonte: do autor

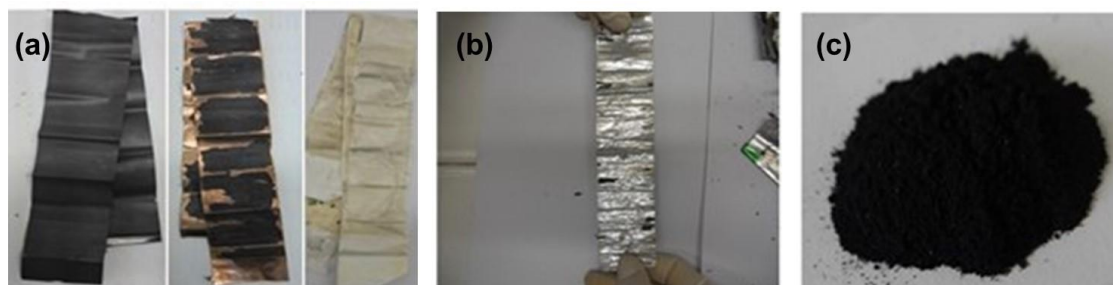
Após a estabilização do potencial elétrico da cela eletroquímica, foram aplicados ciclos de carga e descarga sob o protocolo CC-CV, entre os potenciais de 3.0 V e 4.2 V (Li^+/Li). A corrente CC foi calculada para densidade de $0,2\text{C} = 28 \text{ mA}$ para uma capacidade de carga nominal de 140 mAh. Os ensaios de carga e descarga foram realizados em um multipotenciostato/galvanostato da marca Arbin Instruments (MSTAT 8000/BT2000). A capacidade de carga específica (mAh/g) foi obtida medindo-se a carga extraída no ramo CC do descarregamento da cela e a massa dos compostos sintetizados ou resintetizados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DESMONTE DAS BATERIAS, EXTRAÇÃO DO MATERIAL DOS CATODOS E FORMAÇÃO DAS MISTURAS

Observa-se que o processo mecânico de extração do pó do catodo foi eficiente, deixando a fita de alumínio visualmente livre do pó, embora o processo possa fragilizar a fita.

Figura 17 - (a) Catodo, anodo e separador de uma BIL descartada antes da extração do pó (material do catodo), (b) coletor de alumínio após a extração do material eletroativo e (c) pó extraído do catodo



Fonte: do autor

A camada de carbono grafite, material ativo do anodo, geralmente se descola facilmente do coletor metálico de cobre liberando “placas” de grafite apenas com o desenrolar do “rocambole” de eletrodos, não sendo necessário o processo de raspagem.

Após a extração do material eletroativo dos catodos das 34 baterias usadas no trabalho, o pó de cada catodo foi analisado pela técnica de FRX e, em função dos resultados obtidos, separados em duas tabelas: Tabela 2 – catodos que apresentam apenas o elemento metálico Co; Tabela 3 – catodos que apresentam os elementos metálicos Co, Ni e/ou Mn em sua composição química. Além disso, para mostrar a diversidade de baterias selecionadas os catodos foram organizados por intervalos de SOH. Deve-se ter em mente que o elemento Li não é identificado pelo equipamento de FRX empregado.

Nenhuma análise por FRX foi realizada após o tratamento térmico, considerando que este procedimento não introduz ou elimina novos elementos químicos aos compostos.

Tabela 2 – Concentração do elemento químico Co identificado por FRX nos pós dos catodos de 30 baterias estudadas contendo apenas esse elemento, organizada por intervalos de SOH. A mistura mecânica desses pós formará a amostra A-CE

76,0 < SOH (%) < 100,0			51,0 < SOH (%) < 75,0			1,0 < SOH (%) < 50,0		
Catodo	Co (%)	Outros (%)	Catodo	Co (%)	Outros (%)	Catodo	Co (%)	Outros (%)
1	99,94	0,06	11	99,80	0,20	21	99,88	0,12
2	100,0	--	12	99,75	0,15	22	99,95	0,05
3	100,0	--	13	100	--	23	99,88	0,12
4	99,82	0,18	14	99,83	0,17	24	99,94	0,06
5	99,85	0,15	15	99,75	0,25	25	99,92	0,08
6	99,86	0,14	16	100	--	26	100	--
7	99,88	0,12	17	99,66	0,34	27	99,76	0,24
8	99,92	0,08	18	99,71	0,29	28	100	--
9	99,65	0,25	19	100	--	29	100	--
10	99,88	0,12	20	99,80	0,20	30	100	--

Fonte: do autor

Tabela 3 - Concentração dos elementos químicos identificado por FRX nos pós dos catodos de quatro baterias analisadas contendo Co, Ni e Mn e com SOH menor que 50%. A mistura mecânica desses pós formará a amostra B-CE

1,0 < SOH (%) < 50,0				
Catodo	Co (%)	Ni (%)	Mn (%)	Outros (%)
31	99,96	--	0,04	--
32	0,76	--	97,51	1,73
33	21,59	51,38	27,03	--
34	4,55	12,08	81,21	2,16

Fonte: do autor

Na Tabela 2, o elemento cobalto aparece em uma concentração maior que 99,6% em todos os pós, indicando que o material eletroativo destas baterias é o composto LiCoO_2 . Já na Tabela 3, a presença dos metais Co, Ni

e/ou Mn indica que os catodos destas baterias podem ter sido fabricados com uma mistura de óxidos destes metais ou por um óxido composto pelos três metais, como por exemplo o ternário $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$.

Como já descrito em Materiais e Métodos, os pós como extraídos (CE) dos 30 catodos descritos na Tabela 2 foram misturados e homogeneizados, dando origem a Mistura A-CE e os pós como extraídos descritos na Tabela 3, também foram misturados e homogeneizados, originando a Mistura B-CE.

4.2 DRX DAS MISTURAS COMO EXTRAÍDAS E CALCINADAS A 700 °C

Para se identificar os compostos a serem utilizados na ressíntese do óxido litiado $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as misturas como extraídas e tratadas termicamente (calcinadas) foram analisadas pelas técnicas de DRX + refinamento Rietveld e também por MEV.

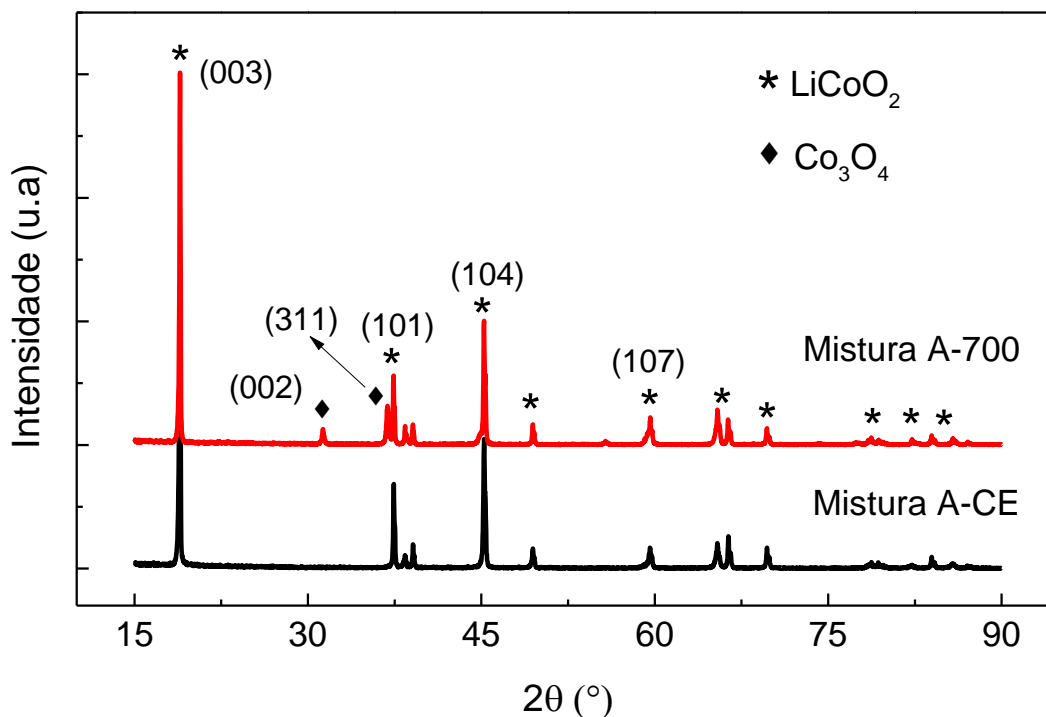
4.2.1 MISTURA A-CE E CALCINADA

Na mistura A-CE, apenas a fase Li_xCoO_2 deve ser considerada no refinamento Rietveld no difratograma da Figura 18, já que nesta mistura o material eletroativo dos catodos das 30 baterias é apenas o composto Li_xCoO_2 .

Para a mistura A-700, o refinamento do difratograma mostrou a formação do composto estequiométrico Li_1CoO_2 (PDF n° 01-00701370) e do óxido Co_3O_4 (PDF n° 01-080-1531), conforme já esperado pela reação (1), de decomposição térmica do composto Li_xCoO_2 visto na página 30 [52].

Embora a temperatura de 300 °C já seja suficiente para decompor o composto Li_xCoO_2 ($x < 1,0$) [62], a mistura A-CE foi calcinada a 700 °C por 10 horas para queimar o ligante PVDF e carbono grafite, além de garantir a decomposição completa do composto Li_xCoO_2 inicial [52].

Figura 18 - Difratoograma de raios X da Mistura A-CE antes e após sua calcinação a 700 °C por 10 horas (Mistura A-700)



Fonte: do autor

A Tabela 4 mostra as porcentagens em massa dos compostos resultantes da calcinação a 700 °C e também traz os parâmetros de rede a , b e c da célula unitária hexagonal, juntamente com as razões entre as intensidades dos picos de difração I_{003}/I_{104} e entre os parâmetros de rede c/a , bem como o parâmetro da qualidade do refinamento χ^2 , todos estes determinados pelo refinamento Rietveld realizado nos correspondentes difratogramas.

As razões I_{003}/I_{104} e c/a são uma forma indireta de se analisar a ocupação dos sítios atômicos na estrutura cristalina do óxido litiado LiCoO_2 . Em um composto com a estrutura cristalina ordenada, ou seja, onde átomos de Co, Li e O que estejam em suas posições correspondentes, a razão c/a assume o valor de 4,99. Já para a razão I_{003}/I_{104} de valores menores que 1,6 há indícios da ocorrência de troca catiônica, isto é, as posições de Li (3a) na estrutura cristalina do Li_xCoO_2 são ocupadas pelos átomos de Co [59].

Tabela 4 - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões I_{003}/I_{104} e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld para a Mistura A-CE e a Mistura A-700

Mistura A	Fase cristalina (wt%)	Parâmetros de rede (Å)		c/a	I_{003}/I_{104}	χ^2
		$a=b$	c			
Como extraída (Mistura A-CE)	Li_xCoO_2 (100 wt%)	2,8144	14,0701	5,00	2,20	2,53
Calcinada a 700 °C (Mistura A-700)	Li_1CoO_2 (78,1 wt%)	2,8149	14,0500	4,99	2,98	2,52
	Co_3O_4 (21,9 wt%)	8,0748		--	--	

Fonte: do autor

Como mostrado na Tabela 4, a Mistura A-CE possui a razão $c/a=5,00$, indicando leve ocorrência de troca catiônica neste material. Este efeito pode ser atribuído a grande quantidade de pós extraídos de catodo de baterias com os mais diversos estados de saúde que foram combinados para formar a Mistura A-CE. Desta forma, o ajuste foi realizado utilizando apenas uma fase de Li_xCoO_2 , trazendo apenas uma aproximação dos valores de parâmetro de rede desta mistura.

Após a calcinação a 700 °C, há a formação do Li_1CoO_2 que apresenta estrutura mais ordenada no sentido de ocupação das posições dos átomos na estrutura cristalina, com razões c/a e I_{003}/I_{104} iguais a 4,99 e 2,98, respectivamente.

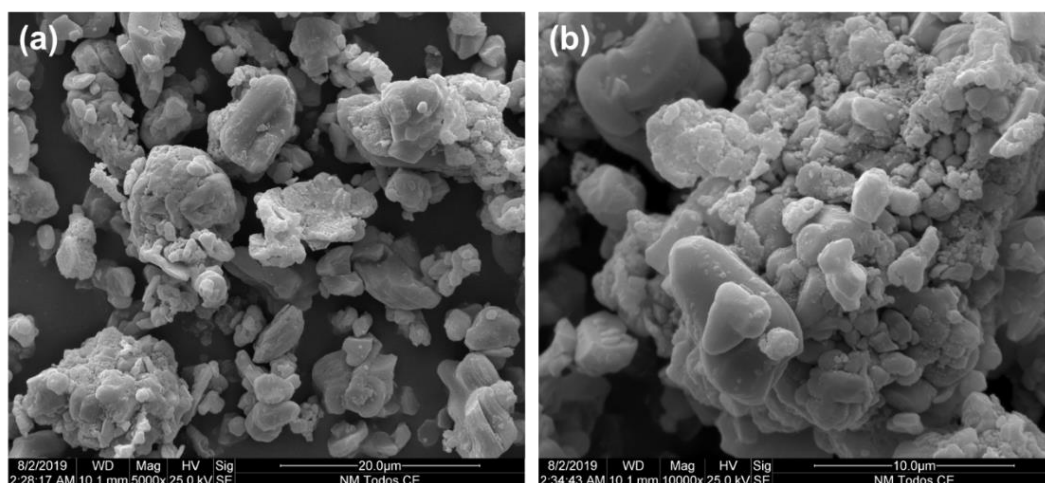
A variação dos parâmetros de rede da estrutura cristalina do Li_xCoO_2 com o Li_1CoO_2 , ocorrem em decorrência da variação da quantidade de íons de lítio presentes na estrutura cristalina desses compostos. No pó como extraído há uma grande deficiência de íons de lítio na estrutura, fazendo com que os planos de O^{2-} fiquem mais afastados. Quando há a formação do Li_1CoO_2 com estrutura altamente ordenada, os íons de lítio estão nos seus respectivos sítios, 3a, de forma a diminuir a distância entre os planos de O^{2-} , causando a diminuição do parâmetro de rede c . Já o parâmetro de rede a , está relacionado com os átomos que coexistem no mesmo plano.

Imagens obtidas por MEV da Mistura A-CE apresentadas na Figura 19 mostram que as partículas possuem formas arredondadas e estão envoltas por um aglomerado granuloso, que pode ser atribuído ao ligante PVDF cristalizado. Além dos grãos do PVDF, observa-se ainda grãos muito pequenos de LiCoO_2 junto aos grãos maiores, fato que pode ser atribuído a grande variedade de baterias com diferentes SOH nesta mistura, e conseqüentemente, uma larga distribuição de tamanhos de grãos, como observado em medidas realizadas em nosso laboratório [63].

Análises por EDS realizadas na Mistura A-CE na região mostrada na Figura-19(b) identificaram os elementos químicos C, O, F e Co nas porcentagens atômicas 40,92%, 18,98%, 4,08% e 36,02%, respectivamente. A presença do elemento flúor mesmo em pequena quantidade confirma a presença do ligante orgânico PVDF ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$) na amostra como extraída. Já a grande quantidade do elemento carbono pode ser atribuída à fita adesiva de carbono em que a amostra é aderida para se realizar a análise.

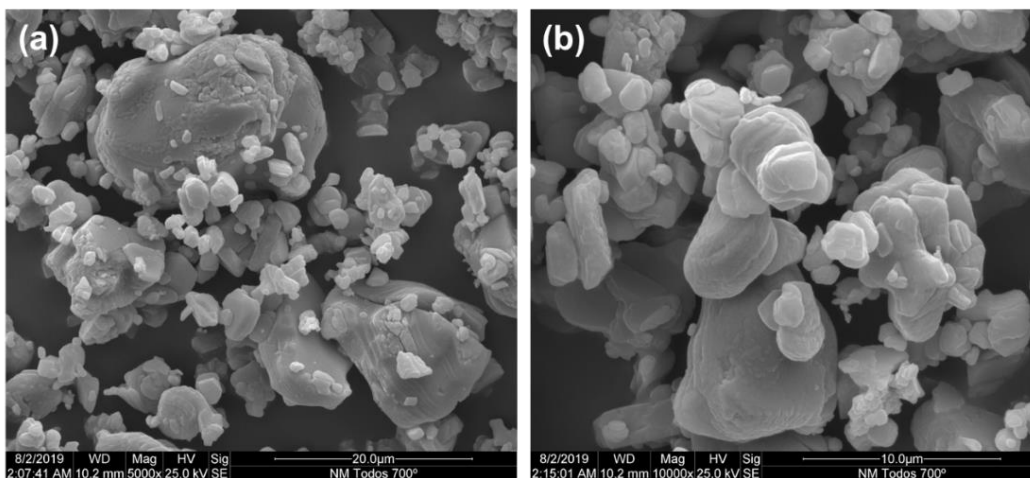
A Figura 20 mostra a morfologia dos grãos da Mistura A-700. É possível observar os grãos arredondados mostrados na Figura 19 para a amostra não calcinada, mas sem a presença do material orgânico, já que o PVDF é eliminado durante a queima da amostra a 700 °C por 10 horas. Este resultado foi confirmado pela técnica de EDS realizada na região da Figura-20(b), na qual foram identificados apenas os elementos C, O e Co nas porcentagens atômicas 21,51%, 39,80% e 38,69%, respectivamente.

Figura 19 - Morfologia dos grãos da Mistura A-CE sob diferentes ampliações



Fonte: do autor

Figura 20 - Morfologia dos grãos da Mistura A-700 sob diferentes ampliações



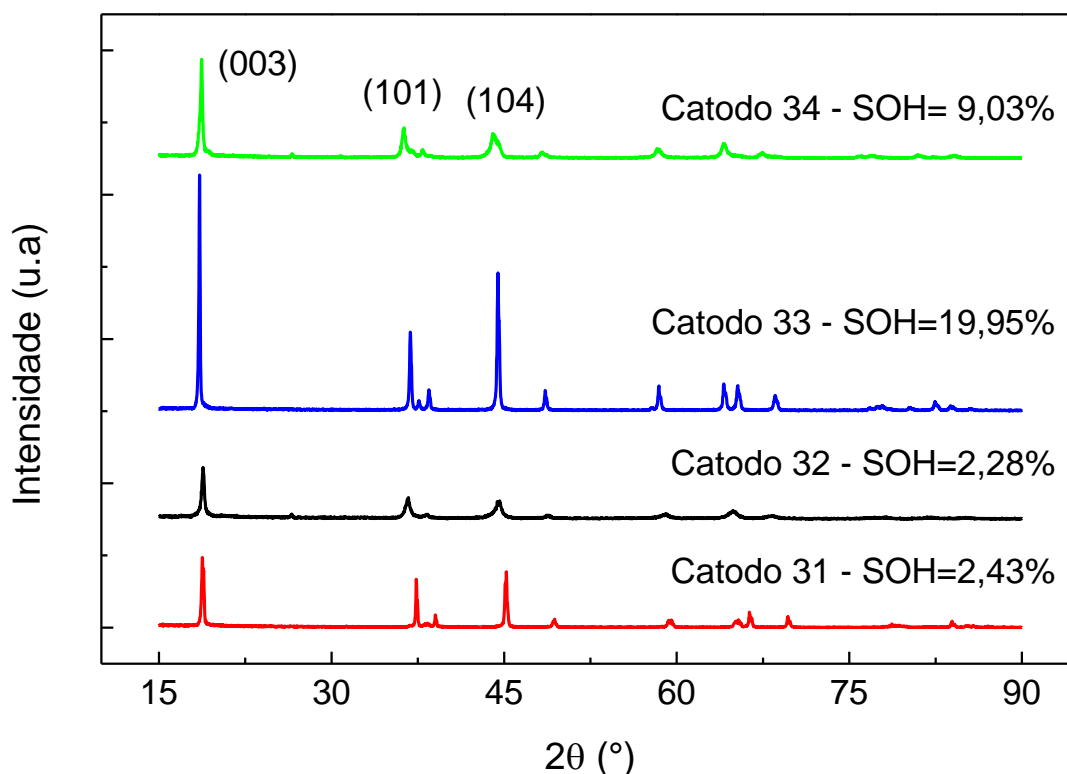
Fonte: do autor

4.2.2 MISTURA B-CE E CALCINADA

A Figura 21 mostra os difratogramas de raios X dos pós extraídos dos catodos de quatro baterias, como descritos na Tabela 3. Na

Tabela 5 são mostradas as massas relativas dos compostos encontrados em cada pó, e os correspondentes valores dos parâmetros de rede a , b e c da célula unitária, as razões entre os parâmetros de rede c/a e os picos l_{003}/l_{104} bem como o parâmetro da qualidade do refinamento χ^2 , todos estes determinados pelo método de refinamento Rietveld nos respectivos difratogramas.

Figura 21 - Difratomogramas de raios X para os pós dos catodos da Tabela 3



Fonte: do autor

Como previsto pelos resultados de FRX da Tabela 3, na análise dos difratogramas de raios X da Figura 21 foram identificados os óxidos ternários (Ni-Co-Mn) nos catodos 33 e 34 e óxidos simples à base de Co e Mn nos catodos 31 e 32, respectivamente. Além disso, observou-se que o catodo 34 é formado por uma mistura dos óxidos $\text{LiNi}_{0.51}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ e LiMn_2O_4 , além do carbono grafite. Os valores das concentrações dos metais (x, y e z) no óxido $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ das amostras 33 e 34 foram determinados analisando-se os dados obtidos das medidas de FRX e DRX+refinamento Rietveld, por um método desenvolvidos por nós, mas estes resultados não serão discutidos neste trabalho pois o artigo contendo a metodologia foi recentemente submetido à publicação.

Para determinar as fases cristalinas presentes nos compostos Li_xCoO_2 do pó do catodo 31, foi utilizado o diagrama de Reimers e Dahan [64], para o qual compostos com $0,93 \leq x < 1,0$ são formados por uma única fase cristalina, denominada Fase I. Naqueles com a composição de Li no intervalo $0,75 < x < 0,93$, o óxido Li_xCoO_2 é composto por uma mistura de duas fases

crystalinas, a Fase I mais uma Fase II. Já para $0,30 < x < 0,75$ o óxido é composto por uma fase de Li_xCoO_2 , mas com estrutura monoclinica.

Como esperado, devido ao baixo valor do SOH da bateria do catodo 31 (2,43%), foram encontradas duas fases cristalinas para o composto Li_xCoO_2 : a Fase I de composição $\text{Li}_{0,96}\text{CoO}_2$ e massa relativa de 39,7% e a fase monoclinica de composição $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ em uma concentração relativa em massa de 57,7%, além do óxido de cobalto Co_3O_4 com massa relativa de 2,6%. A presença do Co_3O_4 em amostras como extraídas dos catodos de BIL's é raramente observada. Pode-se supor que ele seja originário da matéria prima de baixa qualidade usada na confecção do eletrodo.

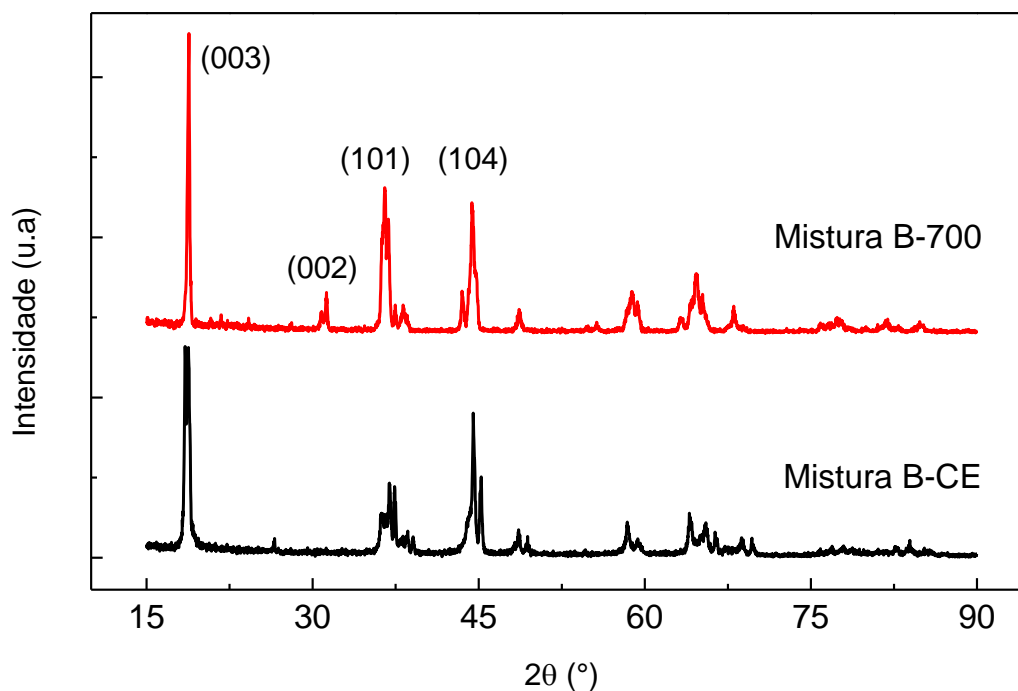
Tabela 5 - Fases cristalinas, parâmetros de rede, razões I_{003}/I_{104} e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas da Figura 21

Catodo	Fase cristalina	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede (Å)		c/a	I_{003}/I_{104}	χ^2
			$a=b$	c			
31	$\text{Li}_{0,96}\text{CoO}_2$ (Fase 1)	39,7	2,1438	14,0537	6,55	2,74	1,95
	$\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ (monoclinico)	57,7	2,8139	14,1483	5,03	3,61	
	Co_3O_4	2,6	8,0840	--	--	--	
32	LiMn_2O_4 (cúbico/spinel)	93,6	8,1240	--	--	--	1,57
	Grafite	6,4	2,4655	6,6985	--	--	
33	$\text{LiNi}_{0,51}\text{Co}_{0,22}\text{Mn}_{0,27}\text{O}_2$	100	2,8542	14,3356	5.02	1.70	2.4540
34	$\text{LiNi}_{0,51}\text{Co}_{0,19}\text{Mn}_{0,30}\text{O}_2$	21.2	2.8544	14.3443	5.02	3,34	1,7537
	LiMn_2O_4 (cubico/spinel)	76.3	8.2157	--	--	--	
	Grafite	2.5	2.4601	6.7002	--	--	

Fonte: do autor

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios X da Mistura B-CE e após sua calcinação a 700 °C por 10 horas em atmosfera de O₂ (Mistura B-700).

Figura 22 - Difratogramas de raios X da mistura dos pós como extraídos descritos na Tabela 3 (Mistura B-CE) e após seu tratamento térmico de queima a 700 °C (Mistura B-700)



Fonte: do autor

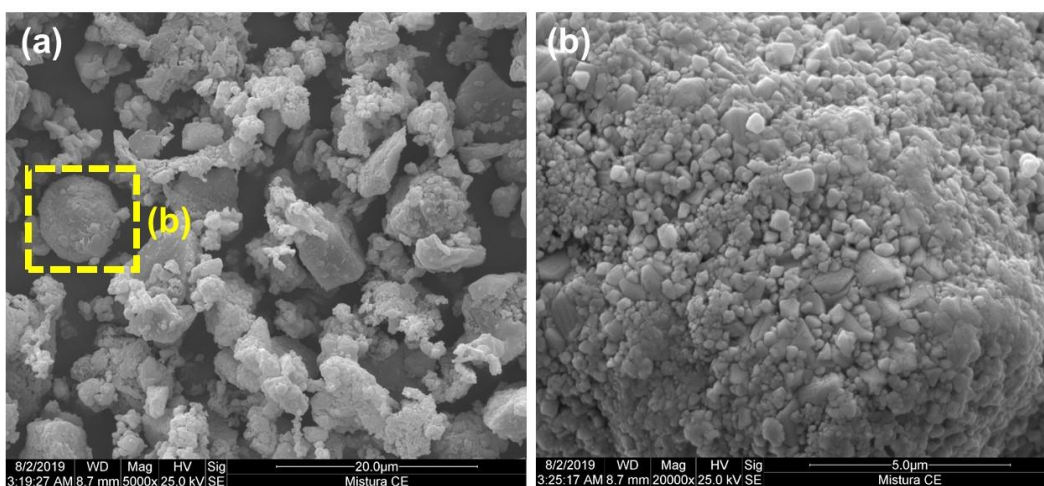
O difratograma da Mistura B-CE mostra a sobreposição dos difratogramas da Figura 21, uma vez que foi realizado apenas a homogeneização mecânica da mistura dos pós dos quatro catodo descritos na Tabela 3. No entanto, analisando o difratograma da Mistura B-700, é possível observar que após a calcinação sob 700 °C por 10 horas dessa mistura, houve a formação de novos compostos. Devido à complexidade do difratograma, podemos apenas ter uma ideia das fases formadas após o tratamento térmico, e as possíveis são: Li₁CoO₂, Co₃O₄, Li₂MnO₃, LiNiO₂, NiO, LiMn_{1,96}O₄ e LiNi_xCo_yMn_zO₂. Neste pó, nenhum refinamento Rietveld foi realizado para este trabalho.

As Figura 23 e Figura 24 mostram as morfologias dos grãos da Mistura B-CE e Mistura B-700, respectivamente. As imagens das micrografias

mostram que os grãos estão envoltos por grânulos de um material que novamente pode ser atribuído ao ligante PVDF. Além disso, verifica-se visualmente que a amostra possui grãos muito pequenos ($\sim 0,3 \mu$), aglomerados em formatos esféricos (destaque na Figura 23a amplificado na Figura 23b), possivelmente devido ao processo de homogeneização em moinho de bolas, que devido ao atrito entre as bolas metálicas e o material do catodo, são geradas forças eletrostáticas que promovem o agrupamento das partículas muito pequenas. Morfologias parecidas já foram observadas por nós em outras amostras homogeneizadas em moinho de bolas.

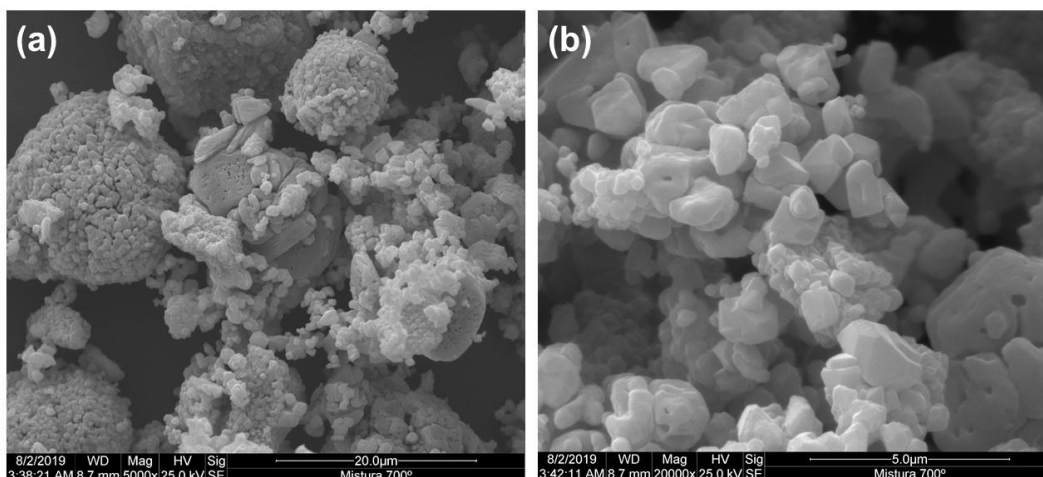
Através da análise visual do pó da Mistura B-700 (Figura 24) é possível observar que o efeito calcinação nas amostras é a queima do material granular (PVDF) sobre os grãos das amostras sem tratamento, que se apresentam agora mais limpos e mais definidos (Figura 24-b). A variedade de tamanhos e formatos dos grãos observados nessa figura reflete as diferentes composições dos catodos da mistura e a diversidade do SOH das correspondentes baterias.

Figura 23 - Morfologia dos grãos da Mistura B-CE



Fonte: do autor

Figura 24 - Morfologia dos grãos da amostra Mistura B-700



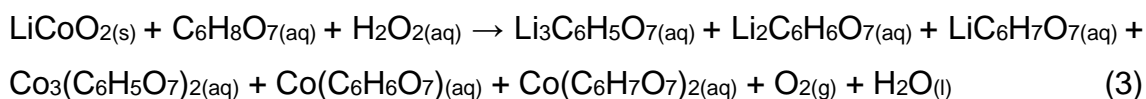
Fonte: do autor

4.3 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E SEUS PRODUTOS

4.3.1 PARA A MISTURA A-700

Como apresentado na Figura 10, uma das etapas da ressíntese via sol-gel é o processamento dos compostos Li_1CoO_2 e Co_3O_4 , ambos produtos da decomposição térmica do Li_xCoO_2 extraído dos catodos das baterias descartadas.

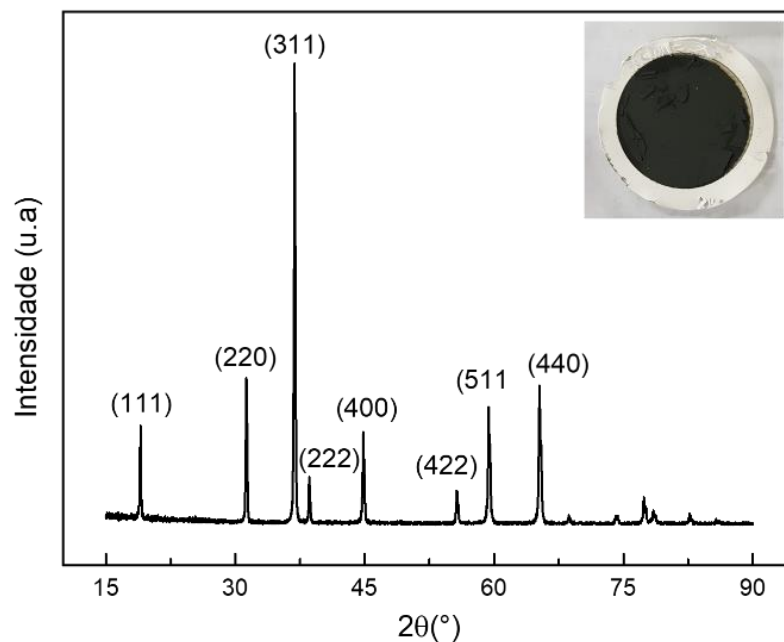
A ressíntese do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir do composto Li_xCoO_2 é iniciada pela lixiviação da Mistura A-700, que contém os óxidos Li_1CoO_2 e Co_3O_4 , em solução de ácido cítrico $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A reação de dissolução tem como possíveis produtos da dissolução os complexos de citrato de cobalto e citrato de lítio [65]. Estes complexos são formados devido a reação de ligação reversível entre o ligante citrato e os metais envolvidos, conforme a reação (3). O H_2O_2 2,0 vol% é adicionado na solução para reduzir o Co^{3+} presente no pó do catodo para Co^{2+} na fase aquosa, mudando a cinética de lixiviação do LiCoO_2 e melhorando sua eficiência [65].



Após a dissolução da Mistura A-700 um resíduo preto e uma solução rosa são obtidos por filtração. O resíduo separado por filtração foi seco e analisado por DRX.

A Figura 25 mostra o difratograma de raios X do resíduo da dissolução do pó da Mistura A-700 identificado como o composto Co_3O_4 , a única fase cristalina presente no resíduo, confirmando a baixa dissolução desse composto, já presente na Mistura A-700, sob ação do ácido cítrico [65]. Através da análise por refinamento Rietveld do difratograma da Figura 25, foi obtido o valor de 8,0782 Å para os parâmetros de rede $a=b=c$ da cela unitária cúbica deste composto.

Figura 25 - Difratograma de raios X do resíduo da lixiviação da Mistura A-700, identificado como Co_3O_4



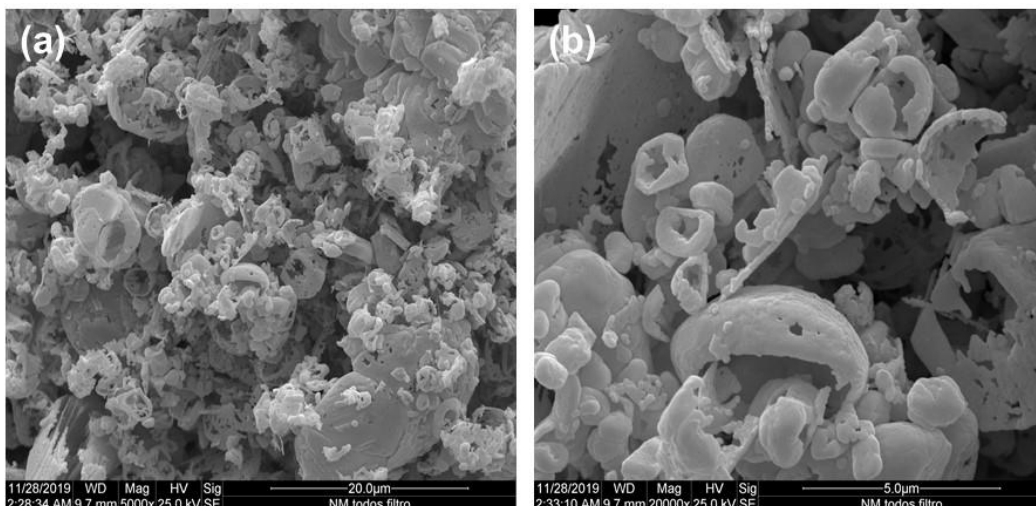
Fonte: do autor

Trabalhos realizados no Laboratório FILMAT da UEL mostram que o pó de Li_xCoO_2 calcinado a 700 °C contém na mesma partícula os compostos Li_1CoO_2 e Co_3O_4 , mas em proporções diferentes em massa [59]. Desta forma, podemos concluir que o ácido cítrico dissolve apenas o composto Li_1CoO_2 das partículas, mas não é capaz de romper as ligações do Co_3O_4 , de forma que após a filtração, a solução lixiviada é constituída apenas de citratos

de Li^+ e Co^{2+} provenientes da dissolução do Li_1CoO_2 , ou seja, do óxido de cobalto litiado e estequiométrico.

A Figura 26 mostra as micrografias obtidas por MEV do resíduo após a lixiviação. Observa-se que o Co_3O_4 filtrado se apresenta como “cascas” esféricas, indicando que o composto LiCoO_2 foi dissolvido de seu interior, reforçando a ideia de que os compostos LiCoO_2 e Co_3O_4 coexistem no mesmo grão e mais, com a fase rica em lítio Li_1CoO_2 residindo na parte interna (caroço) da partícula e o óxido Co_3O_4 na parte externa, na casca.

Figura 26 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de Co_3O_4 obtido por filtração da solução lixiviada. Observa-se a formação de partículas ocas



Fonte: do autor

Antes de se realizar o processo de lixiviação ácida a massa do pó da Mistura A-700, contendo os compostos Li_1CoO_2 e Co_3O_4 , é medida. Desta forma, torna-se possível estimar a quantidade de Li^+ e Co^{2+} em mols e em gramas na solução filtrada, como é mostrado nas equações abaixo.

Quantidade de Li em g e mol, (x), na massa lixiviada:

$$97,87 \frac{g}{mol} (\text{massa molar do } \text{LiCoO}_2) \rightarrow 6,94 \frac{g}{mol} (\text{massa molar do Li})$$

$$\text{Massa Lixiviada (g)} \rightarrow x (\text{g de lítio})$$

$$x(\text{g de lítio}) = \text{Massa Lixiviada (g)} \cdot \frac{6,94 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{97,87 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = \text{massa Lixiviada} \cdot 0,0709 \text{ g}$$

Para o resultado em mol, temos:

$$x(\text{mol de lítio}) = \frac{[\text{Massa Lixiviada (g)} \cdot 0,0709]}{6,94 \text{ (g/mol)}}$$

Quantidade de Co em g e mol, y, na massa lixiviada:

$$97,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ (massa molar LiCoO}_2\text{)} \rightarrow 58,93 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ (massa molar de 1 cobalto)}$$

$$\text{Massa Lixiviada (g)} \rightarrow y \text{ (g de cobalto)}$$

$$y(\text{g de cobalto}) = \text{Massa Lixiviada (g)} \cdot \frac{58,93 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{97,87 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}$$

$$= \text{massa lixiviada} \cdot 0,6021 \text{ g}$$

Para o resultado em mol, temos:

$$y(\text{mol de cobalto}) = \frac{[\text{Massa Lixiviada (g)} \cdot 0,6021]}{58,93 \text{ (g/mol)}}$$

Neste trabalho, a massa inicial da Mistura A-700 foi de 1,0998 g e após a lixiviação foi obtido o valor de 0,2267 g para a massa retida no filtro, que corresponde a 20,6% da massa inicial. Utilizando as equações acima para x e y, e a massa de 0,8731 g que restou como solução lixiviada obtivemos o valor de 0,0089 mol de lítio e de cobalto na solução filtrada, como era de se esperar, já que o material lixiviado foi o composto estequiométrico Li_1CoO_2 , ou seja com o Co e Li na proporção molar de 1:1. Usando esse valor, foram realizados novos cálculos para se saber exatamente as quantidades de Li, Mn e Ni a serem adicionados na solução para se respeitar a relação de molaridade $\text{Li:Ni:Co:Mn}=1,15:1:1:1$, quando da síntese do ternário $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

A Tabela 6 mostra as massas relativas de Co_3O_4 e Li_1CoO_2 determinadas pelo refinamento Rietveld do difratograma do pó calcinado, Figura 22 e por pesagens das massas do pó calcinado e do resíduo Co_3O_4 do filtro. Observa-se que os valores obtidos pelas duas técnicas são exatamente iguais, mostrando a qualidade dos dados obtidos pelos refinamentos Rietveld.

Tabela 6 - Proporções em massa do Li_1CoO_2 e de Co_3O_4 , obtidos por refinamento Rietveld e por medidas da massa do resíduo e do pó lixiviado

Massa relativas	Li_1CoO_2 (%wt)	Co_3O_4 (%wt)
Rietveld	78,1	21,9
Medidas (balança)	79,4	20,6

Fonte: do autor

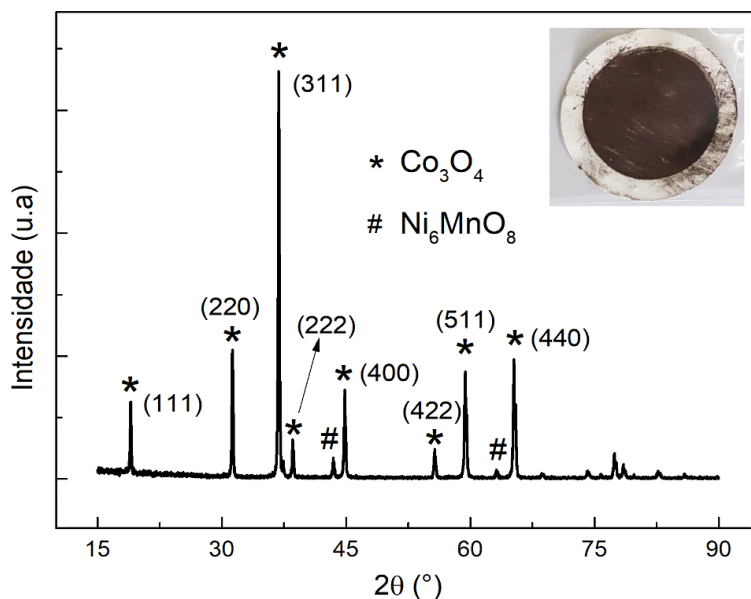
4.3.2 PARA A MISTURA B-700

A ressíntese do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ usando a mistura formada por catodos com diferentes composições (Tabela 3) é iniciada através da lixiviação da mistura já calcinada a 700 °C por 10 horas (Mistura B-700) em solução de ácido cítrico 1,5 mol.L⁻¹.

Após a lixiviação foram separados por filtração um resíduo de coloração marrom e uma solução alaranjada. O resíduo foi seco em estufa, macerado em almofariz e analisado por DRX.

A Figura 27 mostra o difratograma de raios X do resíduo da lixiviação da Mistura B-700. Foram identificados os compostos Co_3O_4 e Ni_6MnO_8 , e através do método de Rietveld suas massas relativas foram quantificadas em 94,5 e 5,5%, respectivamente. Além disso, foram obtidos os valores de 8,0773 Å para os parâmetros de rede $a=b=c$ do Co_3O_4 e 8,3183 Å para o Ni_6MnO_8 , ambos com cela unitária cúbica.

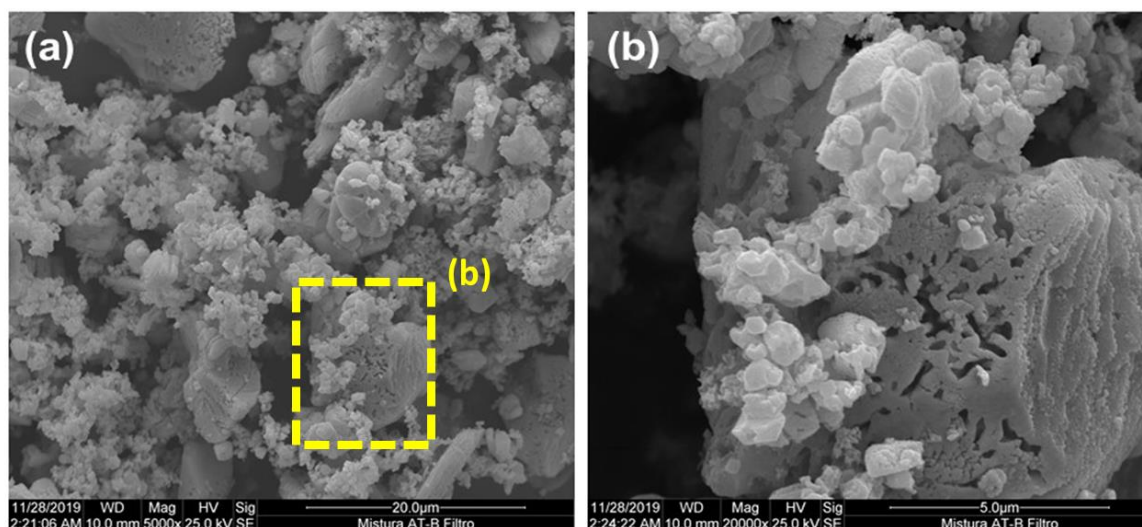
Figura 27 - Difratoograma de raios X do resíduo da lixiviação da Mistura B-700, identificado como Co_3O_4 e Ni_6MnO_8



Fonte: do autor

A Figura 28 mostra as micrografias obtidas por MEV do resíduo de Co_3O_4 e Ni_6MnO_8 após a lixiviação ácida. Verifica-se na Figura 24-(a) a presença de grãos pequenos ($\sim 1,0 \mu\text{m}$) e grandes ($\sim 10,0 \mu\text{m}$). Além disso, é possível ver “aberturas” nos grãos maiores, Figura 28(b), sugerindo que algum composto foi dissolvido de seu interior. Podemos igualmente supor que as partículas com aberturas são resultadas da lixiviação de partículas de composição mista $\text{LiCoO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$, certamente presente na mistura B-700, já que na mistura B-CE o composto LiCoO_2 estava presente, como indicado na Tabela 5.

Figura 28 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de Co_3O_4 e Ni_6MnO_8 obtido por filtração da solução lixiviada.



Fonte: do autor

A técnica de MIP-OES foi utilizada para quantificar os elementos Li, Co, Ni e Mn presentes na solução filtrada e as medidas das suas concentrações são mostradas na Tabela 7. Esses dados serão usados na preparação do ternário $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pela técnica sol-gel, como descrito a seguir.

Tabela 7 – Concentrações dos elementos presentes na solução filtrada resultante da lixiviação da Mistura B-700

Mistura B-700	Ni [mol.L ⁻¹]	Co [mol.L ⁻¹]	Mn [mol.L ⁻¹]	Li [mol.L ⁻¹]
	0,0009	0,012	0,047	0,049

Fonte: do autor

4.4 RESSÍNTESE DOS COMPOSTOS LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

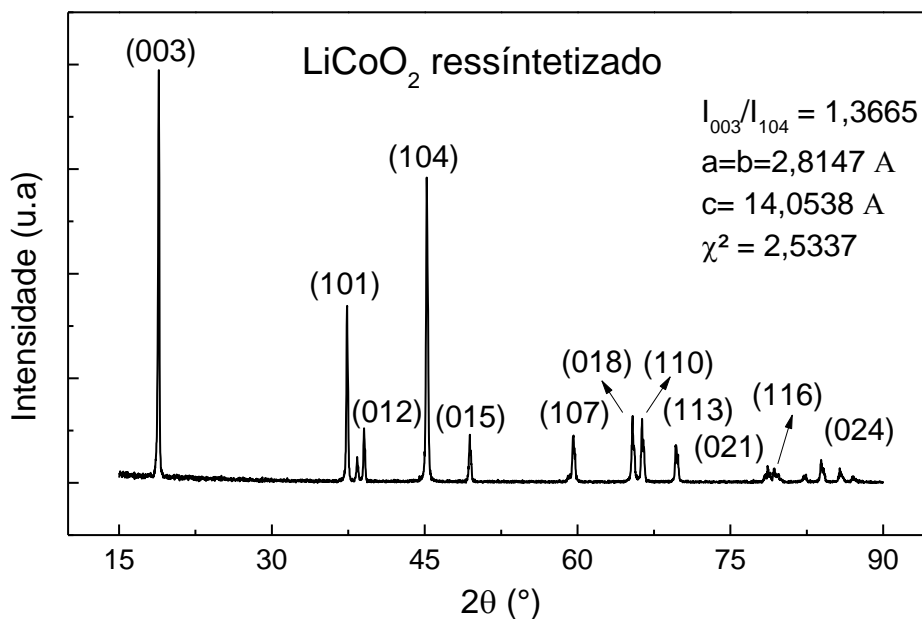
4.4.1 RESSÍNTESE DO LiCoO_2 POR ESTADO SÓLIDO

Após a recuperação do composto Co_3O_4 por filtragem, a ressíntese do LiCoO_2 foi realizada através de uma reação em estado sólido, misturando-se: 0,1983 g de Co_3O_4 recuperado na filtragem com 0,0958 g de Li_2CO_3 comercial na razão molar Li:Co=1,05:1,0. Os procedimentos utilizados

foram os mesmos descritos na publicação de Lucas E. Sita et al. [52]. A reação de ressíntese é descrita na reação (2) da página 30 [52].

A Figura 29 mostra o difratograma do composto obtido após a ressíntese via estado sólido. Observa-se a presença apenas da fase cristalina LiCoO_2 , ou seja, o composto Co_3O_4 foi totalmente transformado em LiCoO_2 após a reação com Li_2CO_3 .

Figura 29 - Difratograma de raios X do LiCoO_2 ressintetizado via reação em estado sólido a partir do Co_3O_4 recuperado e Li_2CO_3 comercial.

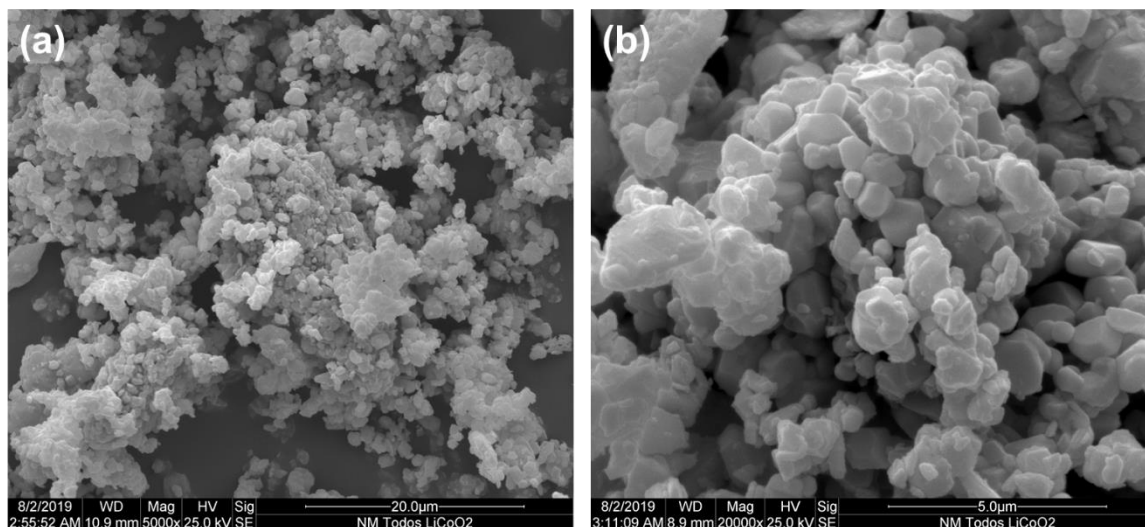


Fonte: do autor

A análise por refinamento Rietveld do difratograma da Figura 29 confirmou o composto estequiométrico LiCoO_2 com parâmetros de rede $a=b=2,8147 \text{ \AA}$ e $c=14,0538 \text{ \AA}$ da célula unitária hexagonal, e razões das intensidades dos picos de difração $I_{(003)}/I_{(104)}$ e da razão c/a , com valores iguais a 1,36 e 4,99, respectivamente, que são indicativos de que o composto cristalino LiCoO_2 obtido na ressíntese é estequiométrico e tem alto ordenamento cristalográfico.

Imagens dos pós da amostra de LiCoO_2 ressintetizado via reação de estado sólido são mostradas na Figura 30. Observa-se nas micrografias que o material apresenta um grande aglomerado formado de grãos arredondados e de superfície lisa, mas muito pequenos em tamanho, por volta de $2,0 \mu\text{m}$.

Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV mostrando a morfologia dos grãos de LiCoO_2 ressintetizado via reação em estado sólido



Fonte: do autor

Até o momento não foram realizados testes para se verificar a possibilidade da síntese do ternário $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ por reação em estado sólido, usando-se como matéria prima o resíduo da filtração Co_3O_4 e Ni_6MnO_8 , como foi feito com o resíduo Co_3O_4 proveniente da filtração da solução lixiviada Mistura A-700, para a ressíntese do LiCoO_2 .

4.4.2 SÍNTESE E RESSÍNTESE DO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ POR SOL-GEL

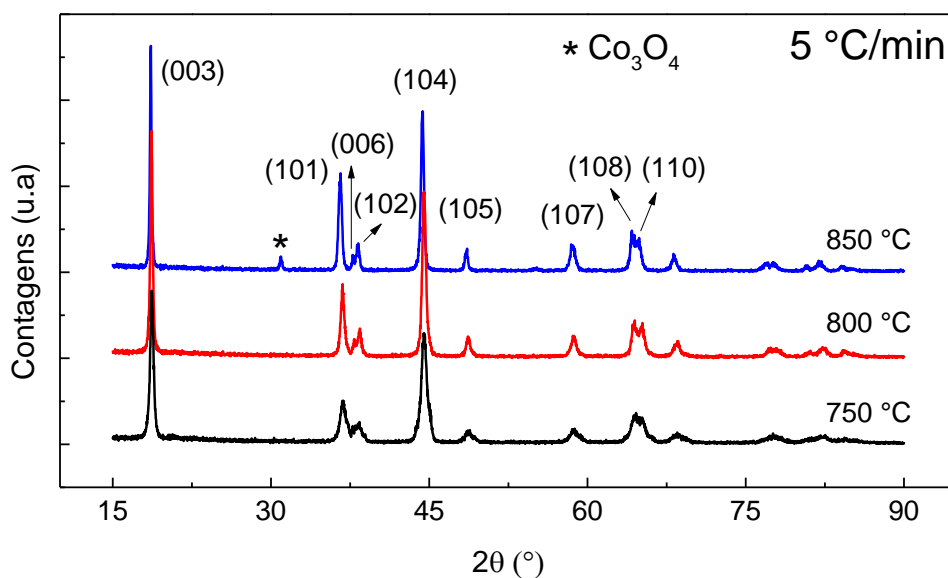
4.4.2.1 SÍNTESE DO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

A síntese do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi realizada conforme os procedimentos descritos na Figura 9, do item 3.5 tendo como matéria prima os seguintes acetatos comerciais: 1,8281 g de acetato de lítio, 2 g de acetato de cobalto, 1,9680 g de acetato de manganês e 1,9982 de níquel, misturados na razão $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{Mn}=1,15:1:1:1$ e adicionados em 100 mL de ácido cítrico (1,5 molar). Após o gel ser calcinado a 450 °C, foram realizados os tratamentos térmicos nas temperaturas de 750, 800 e 850 °C por 16 horas, utilizando duas rampas de aquecimento para cada temperatura de calcinação, de 5 e 10 °C/min. Os pós obtidos foram submetidos as análises de DRX+refinamento Rietveld e MEV.

4.4.2.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

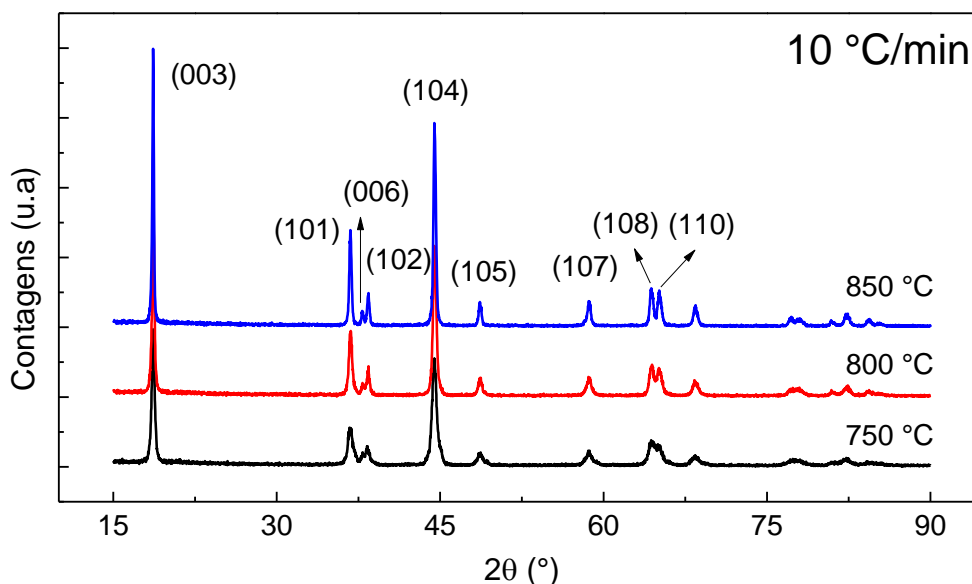
As Figura 31 e 32 mostram os difratogramas de raios X dos pós de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados a partir dos sais de acetatos comerciais via o método sol-gel sob diferentes temperaturas de calcinação, nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 10 °C/min, durante 16 horas.

Figura 31 – Difratogramas de raios X dos pós de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados sob as temperaturas de 750, 800 e 850 °C na taxa de aquecimento de 5 °C/min por 16 horas



Fonte: do autor

Figura 32 - Difratomogramas de raios X dos pós de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados sob as temperaturas de 750, 800 e 850 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min por 16 horas



Fonte: do autor

Os difratogramas de raio X das amostras sintetizadas sob a taxa de aquecimento de 5 °C/min mostraram apenas o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (PDF n° 96-400-2444) nas sínteses realizadas a 750 e 800 °C e para a amostra calcinada a 850 °C o difratograma mostrou a formação do óxido Co_3O_4 (PDF n° 01-080-1532) além do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, nas concentrações em massa relativas de 16,9% e 83,1%, respectivamente.

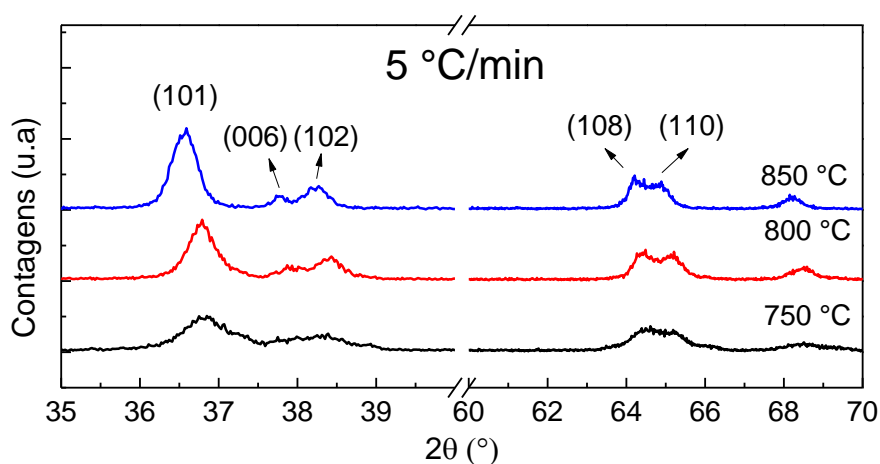
A formação do óxido Co_3O_4 durante a síntese do ternário pode ter ocorrido devido a evaporação do lítio sob a temperatura de 850 °C e ao aquecimento sob uma baixa taxa, tendo em vista que são necessários 15% ou mais de lítio em excesso para que não haja a formação de outras fases não litiadas, que são resultado da extensa perda de lítio em tratamentos térmicos sob altas temperaturas [66].

Na Figura 32, é possível observar que para as amostras sintetizadas sob a taxa de aquecimento de 10 °C/min houve apenas a formação do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (PDF n° 96-400-2444) em todas as temperaturas de síntese, 750, 800 e 850 °C, sem a formação do Co_3O_4 , que reforça o efeito da taxa de aquecimento na formação dos produtos da reação. Além disso, observa-se que nesta taxa de aquecimento os picos de difração se

tornam mais intensos e mais estreitos que os resultantes sob a taxa de 5 °C/min, indicando melhor cristalinidade do óxido sintetizado sob aquela taxa. Como esperado, com o aumento da temperatura de síntese a cristalinidade também aumenta, independentemente da taxa de aquecimento. As Figura 33 e Figura 34 mostram em detalhes os pares de picos (006)/(102) e (108)/(110), que são indicadores de cristalinidade dos óxidos LiCoO_2 , LiNiO_2 e também o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [67].

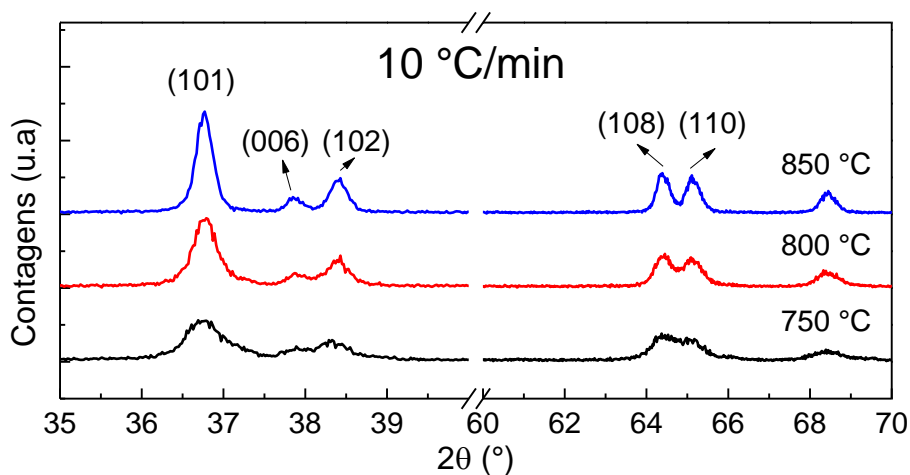
Figura 33 – Detalhes dos pares de picos (006) / (102) e (108) / (110) dos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas sob a taxa de 5 °C/min,

Figura 31



Fonte: do autor

Figura 34 - Detalhes dos pares de picos (006) / (102) e (108) / (110) dos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas sob a taxa de 10 °C/min

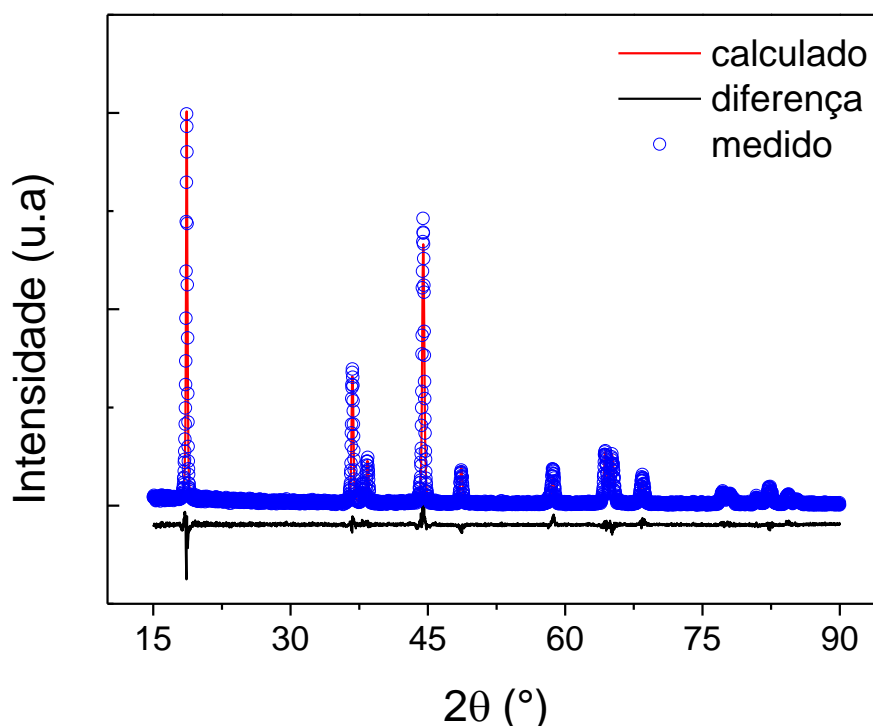


Fonte: do autor

4.4.2.1.2 REFINAMENTO RIETVELD

A Figura 35 mostra para a amostra sintetizada sob a temperatura de 850 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min, o espectro de difração de raios X medido, o calculado pelo refinamento e a diferença entre eles. Espectros semelhantes foram obtidos para as outras amostras.

Figura 35 – Espectro de difração de raios X medido, calculado pelo refinamento e a diferença entre eles para a amostra 850 °C - 10°C/min



Fonte: do autor

Para todas as amostras foram encontrados bons ajustes entre o difratograma medido e o calculado, já que para eles o parâmetro χ^2 assumiu valores abaixo de 3, como mostrado na Tabela 8. Nas seis amostras sintetizadas a fase única $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi obtida em cinco sínteses e somente na síntese sob a temperatura de 850 °C na taxa de aquecimento de 5 °C houve a formação do óxido Co_3O_4 , além do ternário. A Tabela 8 mostra as concentrações relativas em massa das fases cristalinas presentes em todas as amostras, obtidas dos refinamentos nos difratogramas das Figura 31 e Figura 32.

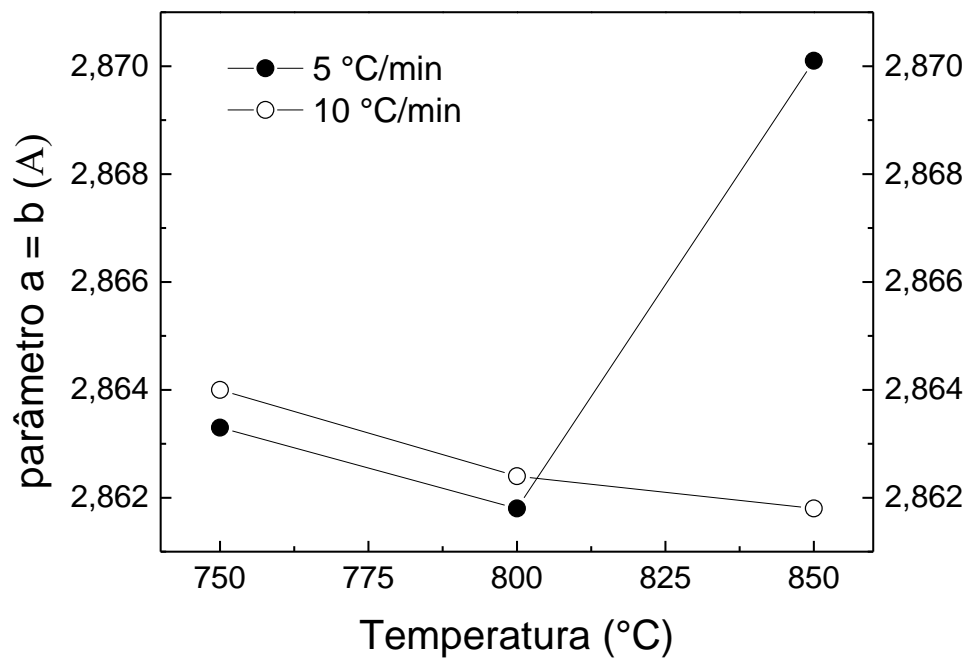
Tabela 8 – Concentrações em massas relativas das fases cristalinas presentes nas amostras dos difratogramas das Figuras 27 e 28

Taxa de Aquecimento: 5 °C/min			
Temperatura (°C)	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ (wt%)	Co ₃ O ₄ (wt%)	χ^2
850	83,1	16,9	1,88
800	100	--	1,77
750	100	--	2,01
Taxa de Aquecimento: 10 °C/min			
850	100	--	1,83
800	100	--	1,85
750	100	--	2,00

Fonte: do autor

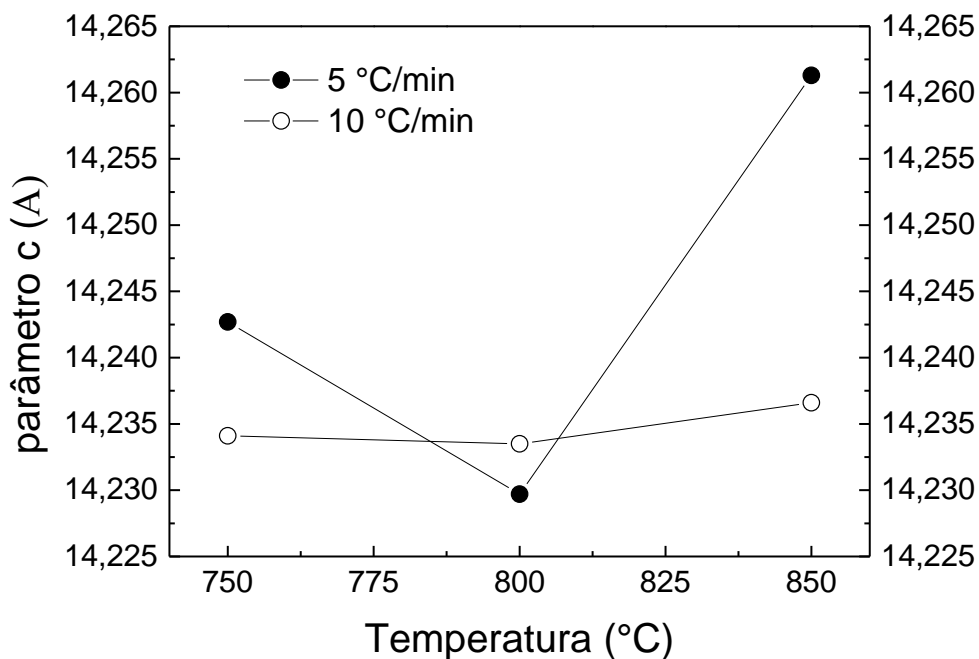
Como resultado do refinamento Rietveld, foram também obtidos os parâmetros de rede $a=b$ e c da estrutura cristalina hexagonal do composto LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ sintetizado, possibilitando o cálculo da razão c/a , que fornece um indicativo da cristalinidade da estrutura cristalina lamelar relacionando ao alongamento ou achatamento da célula unitária. As Figura 36 e Figura 37 mostram os gráficos da evolução dos parâmetros de rede $a=b$ e c dos compostos identificados nas amostras da Tabela 8 conforme se aumenta a temperatura de síntese.

Figura 36 –Parâmetros de rede $a=b$ dos compostos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtidos pela síntese nas temperaturas 750, 800 e 850 °C.



Fonte: do autor

Figura 37 - Parâmetros de rede c dos compostos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtidos pela síntese sob as temperaturas 750, 800 e 850 °C.



Fonte: do autor

Nas Figura 36 e Figura 37 observa-se que na síntese sob a taxa de aquecimento de 5 °C/min os parâmetros de rede $a=b$ e c decrescem quando a temperatura de síntese aumenta de 750 para 800 °C, de maneira que os parâmetros de rede atinjam o menor valor em 800 °C ($a=b=2,862$ Å e $c=14,230$ Å) mas os três parâmetros de rede voltam a aumentar sob a síntese em 850 °C ($a=b=2,871$ Å e $c=14,261$ Å), certamente decorrentes da coexistência dessa fase com o óxido Co_3O_4 em cada partícula do pó.

Para a síntese sob a taxa de aquecimento de 10 °C/min observa-se um decréscimo constante no parâmetro de rede $a=b$ com a temperatura e um leve aumento no parâmetro de rede c , sendo que em 850 °C os valores obtidos foram $a=b=2,862$ Å e $c=14,236$ Å, muito semelhantes aos valores teóricos para o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (PDF n° 96-400-2444) que são $a=b=2,8600$ Å e $c=14,2270$ Å.

Outros parâmetros obtidos do refinamento Rietveld frequentemente utilizados para caracterizar o ordenamento cristalino do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ são a intensidade relativa entre os picos (003) e (104), I_{003}/I_{104} , a razão dos parâmetros de rede c/a , o fator $R=(I_{102}+I_{006})/I_{101}$ e também o nível de ocupação dos átomos de níquel nos sítios 3b do átomo de lítio (troca catiônica Li/Ni) [68]. A Tabela 9 e a Figura 38 mostram os valores das razões c/a , as intensidades relativas I_{003}/I_{104} , o volume V da cela unitária e também o valor do fator R , em função das temperaturas de síntese e taxas de aquecimento.

Observa-se na Tabela 9 que o valor da razão c/a se mantém em 4,97 exceto para uma amostra sintetizada a 850 °C sob a taxa de 5 °C/min, indicando que estruturas cristalinas ordenadas foram obtidas em ambas as taxas de aquecimento, mesmo nas mais baixas temperaturas de síntese. Sabe-se da literatura que o valor de 4,97 é encontrado para o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ altamente cristalino [68].

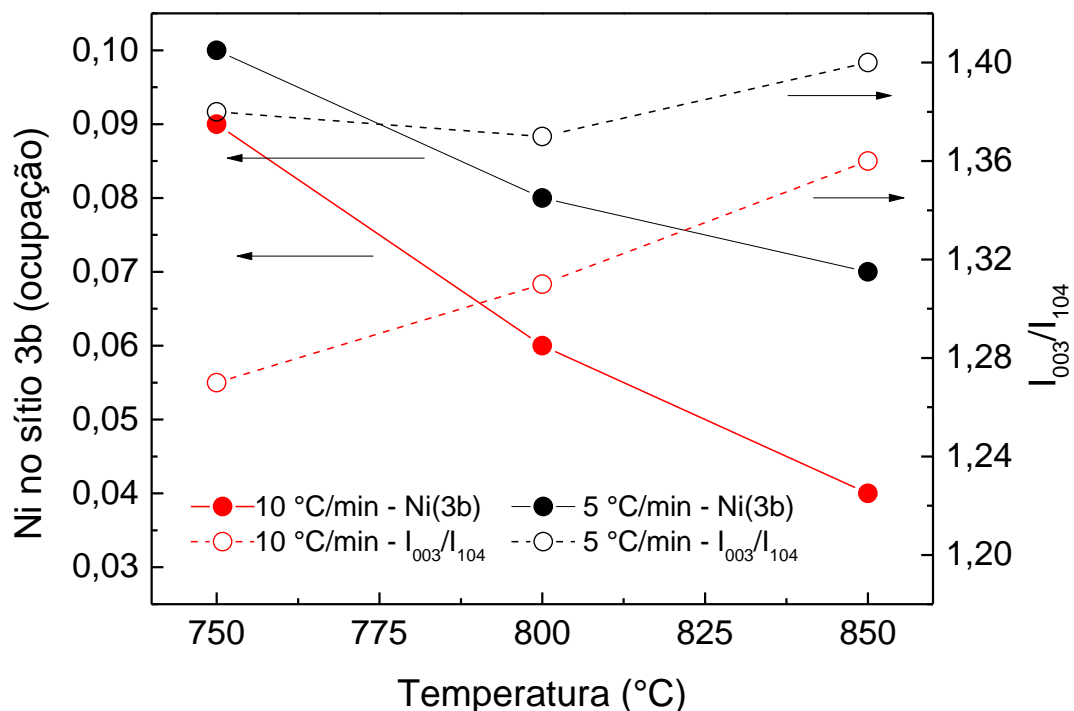
Tabela 9 – Parâmetros cristalinos obtidos do refinamento Rietveld nos difratogramas das amostras sintetizadas sob diferentes temperaturas e taxas de aquecimento

Taxa de Aquecimento: 5 °C/min					
Temperatura (°C)	c/a	V/Å ³	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	R=(I ₁₀₂ +I ₀₀₆)/I ₁₀₁	χ ²
850	4,96	101,74	1,40	0,45	1,88
800	4,97	100,92	1,37	0,64	1,77
750	4,97	101,06	1,38	0,91	2,01
Taxa de Aquecimento: 10 °C/min					
Temperatura (°C)	c/a	V/Å ³	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	R=(I ₁₀₂ +I ₀₀₆)/I ₁₀₁	χ ²
850	4,97	100,98	1,36	0,49	1,83
800	4,97	100,99	1,31	0,66	1,85
750	4,97	101,07	1,27	0,88	2,00

Fonte: do autor

A Figura 38 mostra a evolução das intensidades relativas entre os picos dos planos (003) e (104), I₀₀₃/I₁₀₄, e o valor de troca catiônica conforme aumenta-se a temperatura de síntese, fenômeno que descreve a ocupação do sítio 3b dos átomos de Li, por átomos de Ni da estrutura cristalina do LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂.

Figura 38 – Evolução das intensidades relativas I_{003}/I_{104} e o valor da troca catiônica em função das temperaturas de síntese



Fonte: do autor

É possível observar que para ambas as taxas de aquecimento, 5 °C/min e 10 °C/min, conforme aumenta-se a temperatura de síntese, a ocupação dos átomos de níquel no sítio 3b do lítio diminui, e isso ocorre devido ao fato de quando o precursor da síntese do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (gel tratado em 450 °C) é submetido a tratamentos térmicos em maiores temperaturas de calcinação, maior é a mobilidade dos átomos desse composto, de forma que os átomos dos metais de transição ocupem em quase sua totalidade os sítios 3a, deixando a estrutura cristalina do material cada vez mais ordenada [69]. Estudos mostram que mesmo após tratamentos térmicos em altas temperaturas pode ocorrer o fenômeno da troca catiônica entre íons de lítio e níquel no sítio cristalográfico 3b da estrutura do óxido, que ocorre devido ao raio iônico do Li^+ (0,76 Å) ser próximo ao do Ni^{2+} (0,69 Å) [70]. Além disso, observa-se que com o aumento da temperatura há o aumento das intensidades relativas dos picos (003) e (104), indicando uma melhor ordenação na estrutura cristalina dos compostos. Sabe-se da literatura que valores de I_{003}/I_{104} acima de 1,2 são indicativos de um composto com estrutura cristalina ordenada, portanto, mesmo

em 750 °C já é possível se obter o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cristalino com excelente ordenação.

De uma forma geral, os parâmetros de ocupação e a intensidade relativa I_{003}/I_{104} têm o mesmo comportamento com o aumento da temperatura de síntese, mas com diferentes valores. Sob a taxa de aquecimento de 10 °C/min os resultados das trocas entre os cátions Ni e Li são melhores, já que menos átomos de Ni trocaram suas posições com átomos de Li (ocupação=0,04 em 850 °C), quando comparado às trocas catiônicas sob a taxa de aquecimento de 5 °C.

A Figura 38 mostra que a razão I_{003}/I_{104} é sempre maior que 1,2 para todas as sínteses, indicando óxidos com boa cristalinidade. Observa-se ainda que a maior variação na cristalinidade com a temperatura ocorre para o ternário sintetizado sob a taxa de aquecimento de 10 °C.

Além das intensidades relativas dos picos de difração, o fator R também pode ser utilizado para indicar a cristalinidade e a troca catiônica nos ternários do tipo $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, e valores menores que 0,49 são desejados para um composto altamente cristalino [68]. Na Tabela 8 observa-se que os compostos sintetizados sob a temperatura de 850 °C mostraram valores de R iguais a 0,45 e 0,49 sob as taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min, respectivamente, indicando sob outra análise, a baixa troca catiônica e alta cristalinidade, do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado nessa temperatura.

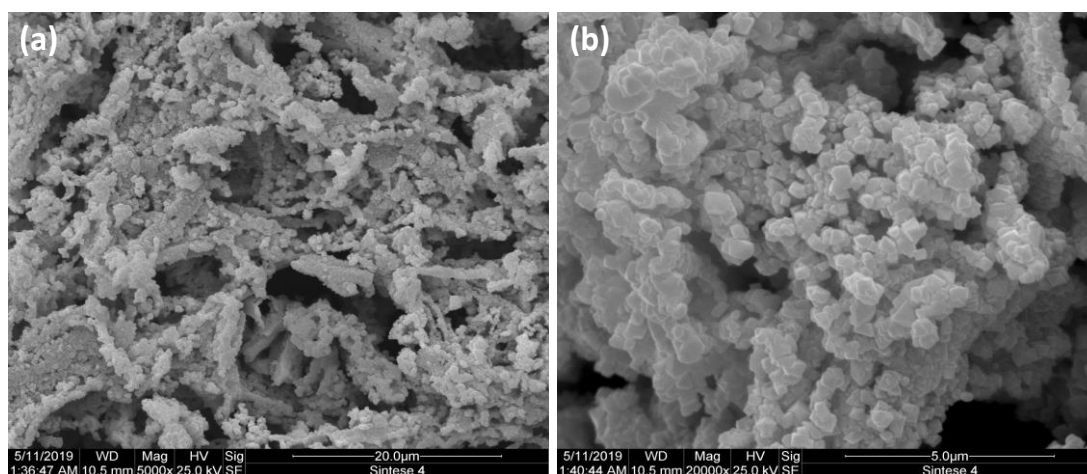
4.4.2.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As Figura 39 e Figura 40 mostram as micrografias obtidas por MEV dos pós sintetizados a 850 °C por 16 horas sob as taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min, respectivamente. Em conjunto, as Tabela 10 e 11 mostram os elementos químicos obtidos pela técnica de EDS nas regiões mostradas Figuras 39 (b) e 40 (b).

Na Figura 39 (a), observa-se que o composto resultante tem o formato de uma malha ou esponja, formada por partículas da ordem de décimos de microns, como mostrado na Figura 39 (b), com formato geométrico, efeito que pode ser atribuído à lenta taxa de aquecimento (5°C/min) até o tratamento em 850 °C. A Tabela 10 mostra as porcentagens em massa e atômica dos elementos

químicos obtidos pela técnica de EDS, realizada na região da imagem da Figura 39 (b), indicando a presença dos metais Ni, Co e Mn em porcentagens atômicas próximas entre si (15,8 a 18%), como esperado para a composição simétrica do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, com os três elementos na composição molar nominal de 1/3 cada.

Figura 39 – Morfologia dos grãos do pó sintetizado por sol-gel a 850 °C por 15 horas sob taxa de aquecimento de 5 °C/min nos aumentos (a) 5000x e (b) 20000x.



Fonte: do autor

Tabela 10 – Elementos químicos identificados pela técnica de EDS nos grãos do pó sintetizado a 850 °C por 15 horas sob taxa de aquecimento de 5 °C/min

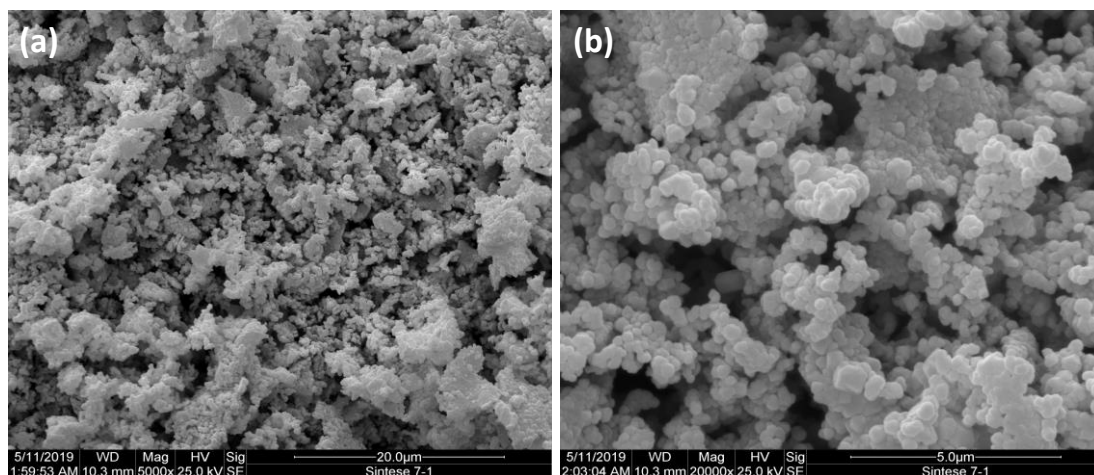
Elemento	Porcentagem em massa (%)	Porcentagem atômica (%)
O	21,96 ± 0,29	50,30
Mn	23,60 ± 0,15	15,75
Co	25,42 ± 0,21	15,82
Ni	29,02 ± 0,23	18,13
Total	100,00	100,00

Fonte: do autor

Pela Figura 40 verifica-se que a estrutura do pó resultante da síntese sob a taxa de 10 °C/min é formada por aglomerados de menores

dimensões que os formados na taxa de aquecimento de 5 °C, Figura 39 (a), e com os grãos de formatos mais arredondados, também contrastando com os de formato mais geométrico da Figura 39 (b). As figuras 39 e 40, mostram que em ambas as sínteses os tamanhos dos grãos têm dimensões entre 190 e 700 nm. É conhecido da literatura que partículas pequenas e com distribuição uniforme permitem a migração mais rápida dos íons de Li^+ para seu interior, portanto, espera-se destas amostras bons resultados eletroquímicos. Os resultados da medida de EDS, Tabela 11, realizada no produto da síntese sob taxa de 10 °C/min na região da Figura 40 (b), também confirmam a formação do ternário $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Figura 40 – Morfologia dos grãos do pó sintetizado a 850 °C por 15 horas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min nos aumentos (a) 5000x e (b) 20000x.



Fonte: do autor

Tabela 11 - Elementos químicos identificados pela técnica de EDS nos grãos do pó sintetizado a 850 °C por 15 horas sob taxa e aquecimento de 10 °C/min

Elemento	Porcentagem em massa (%)	Porcentagem atômica (%)
O	21,18 ± 0,34	49,12
Mn	25,25 ± 0,20	16,97
Co	27,65 ± 0,26	17,43
Ni	25,92 ± 0,27	16,48
Total	100,00	100,00

Fonte: do autor

Dos resultados obtidos até momento, podemos concluir que a síntese do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ com parâmetros cristalográficos mais próximos aos indicados na literatura foi a realizada sob um tratamento térmico em 850 °C por 16 horas, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até essa temperatura, em atmosfera de ar. Esta configuração experimental foi então utilizada para realizar a ressíntese do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a partir do material dos catodos extraídos de baterias descartadas.

4.4.2.2 RESSÍNTESE DO $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

A ressíntese do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pela técnica sol-gel foi realizada conforme os procedimentos descritos na Figura 10, do item 3.6 tendo como matéria prima as soluções filtradas provenientes da dissolução das Misturas A-700 e B-700.

Para a solução lixiviada e filtrada da Mistura A-700 foi realizado um cálculos simples para se determinar a quantidade de acetatos de lítio, de manganês e de níquel a serem adicionados para se respeitar o ajuste molar $\text{Li:Co:Ni:Mn} = 1,15:1:1:1$, já que a concentração de Li e Co é facilmente determinada nessa solução, como descrito no item 4.3.1.

Já na Mistura B-700 foi utilizada a técnica de MIP-OES para determinar a concentração dos elementos Ni, Co, Mn e Li contidos na solução lixiviada e filtrada e assim realizar o ajuste correto da estequiometria.

Nas ressínteses realizadas com as duas misturas os correspondentes géis foram calcinados a 450 °C por 6 horas, seguido de um tratamento térmico a 850 °C por 16 horas, sob um aquecimento até 850 °C a uma taxa de 10 °C/min. Os pós assim obtidos foram submetidos as análises de DRX+refinamento Rietveld e MEV.

4.4.2.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO RIETVELD

A Figura 41 mostra os difratogramas do gel calcinado a 450 °C por 6 horas (pré calcinação) e após a calcinação (ou tratamento térmico) de ressíntese a 850 °C por 16 horas, para o gel proveniente da solução filtrada da dissolução da Misturas A-700. O pó obtido após a calcinação de ressíntese foi denominado Ressíntese A.

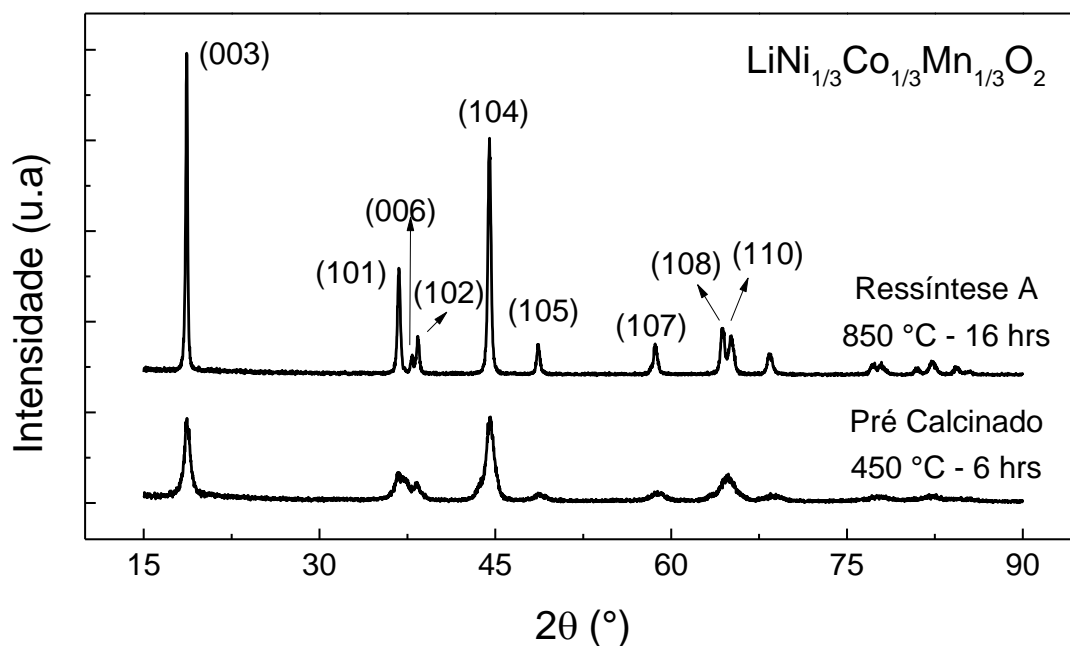
Em ambos os difratogramas de raios X da Figura 41 foi identificada unicamente a fase $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (PDF n° 96-400-2444). Desta forma, podemos afirmar que este composto já é formado mesmo na pré calcinação a 450 °C, mas possui baixa cristalinidade como se observa pela baixa resolução e intensidade dos espalhamentos nos planos (101), (006) e (102) e também (108) e (110).

A análise por refinamento Rietveld do difratograma do pó resultante da pré calcinação, mostrou parâmetros de rede $a=b= 2,8624 \text{ \AA}$ e $c= 14,2321 \text{ \AA}$ da célula unitária hexagonal, e razões das intensidades dos picos de difração $I_{(003)}/I_{(104)}$ e da razão c/a , com valores iguais a 0,98 e 4,97, respectivamente, que confirmam a baixa cristalinidade e pouco ordenamento cristalográfico do composto obtido. Além disso, foi encontrado o valor de 27,3% para a troca catiônica (Li/Ni), resultando em uma alta desordem na estrutura cristalina deste composto.

Ainda na Figura 41, na Ressíntese A, observa-se picos mais intensos e mais estreitos. A análise por refinamento Rietveld do difratograma mostrou parâmetros de rede $a=b= 2,8628 \text{ \AA}$ e $c= 14,2259 \text{ \AA}$ da célula unitária hexagonal, e razões das intensidades dos picos de difração $I_{(003)}/I_{(104)}$ e da razão

c/a , com valores iguais a 1,36 e 4,97, respectivamente. O valor da troca catiônica (Li/Ni) passou de 27,3% para 9,1%. Esses resultados indicam que a ressíntese resultou na formação do ternário $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ com alta cristalinidade, alto ordenamento cristalográfico e média/baixa troca catiônica.

Figura 41 - Difratoograma de raios X do gel calcinado a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C (Ressíntese A)



Fonte: do autor

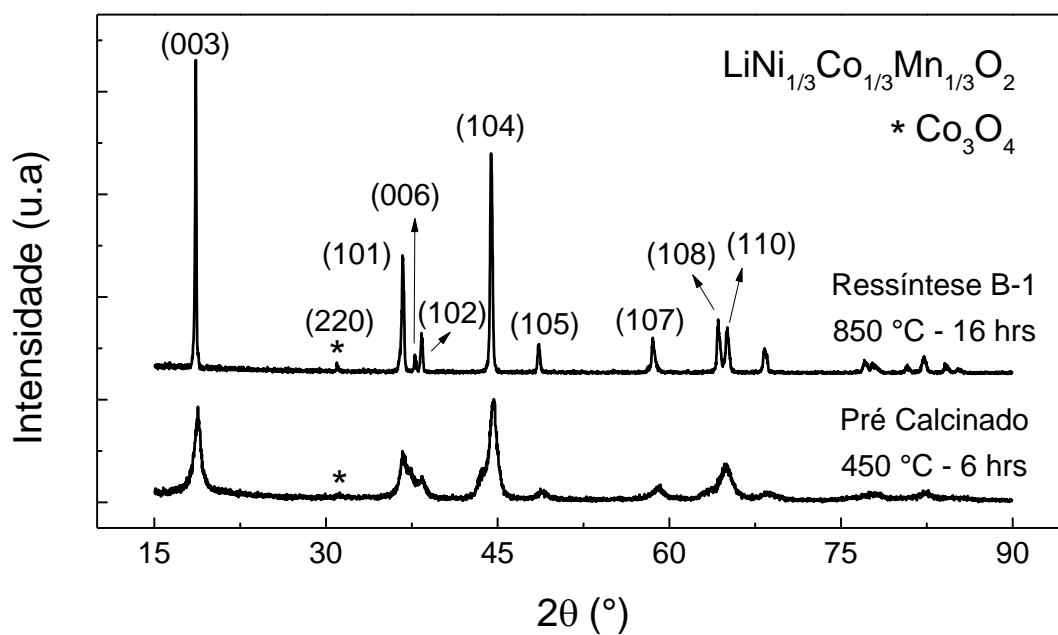
A Figura 42 mostra os difratogramas do pó pré calcinado e do calcinado a 850 °C por 16 horas, do gel proveniente da solução filtrada da dissolução da Mistura B-700. O pó obtido após a calcinação de ressíntese foi denominado Ressíntese B-1.

Na Tabela 12 estão descritas as massas relativas dos compostos encontrados, os valores dos parâmetros de rede a , b e c da célula unitária, as razões entre os parâmetros de rede c/a e os picos I_{003}/I_{104} , o valor da troca catiônica Li/Ni para o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, bem como o parâmetro da qualidade do refinamento χ^2 , todos estes determinados por refinamento Rietveld dos difratogramas da Figura 42.

Na Figura 42, observa-se que além do óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ houve a presença do composto Co_3O_4 , nas duas calcinações, formado durante

a queima do gel em proporção em massa de 2,0% que aumenta para 5,4%, quando submetido a tratamento em 850 °C por 16 horas, Tabela 12, supostamente devido a evaporação do lítio nesta temperatura. Além disso, houve uma redução significativa no valor da troca catiônica, passando de 20% para 11% após o tratamento térmico de ressíntese.

Figura 42 - Difratoograma de raios X do gel pré calcinado a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C (Ressíntese B-1)



Fonte: do autor

Tabela 12 - Fases cristalinas, parâmetros de rede, troca catiônica (Li/Ni) e razões I_{003}/I_{104} e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas da Figura 42

Pré calcinação a 450 °C por 6 h							
Fase cristalina	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede (Å)		c/a	I_{003}/I_{104}	Li/Ni (%)	χ^2
		$a=b$	c				
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	98,0	2,8655	14,2208	4,96	--	20,0	2,07
Co ₃ O ₄	2,0	8,1295	--	--	--	--	
Ressíntese B-1 a 850 °C por 16 h							
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	94,6	2,8635	14,2586	4,97	1,25	11%	1,67
Co ₃ O ₄	5,4	8,1340	--	--	--	--	

Fonte: do autor

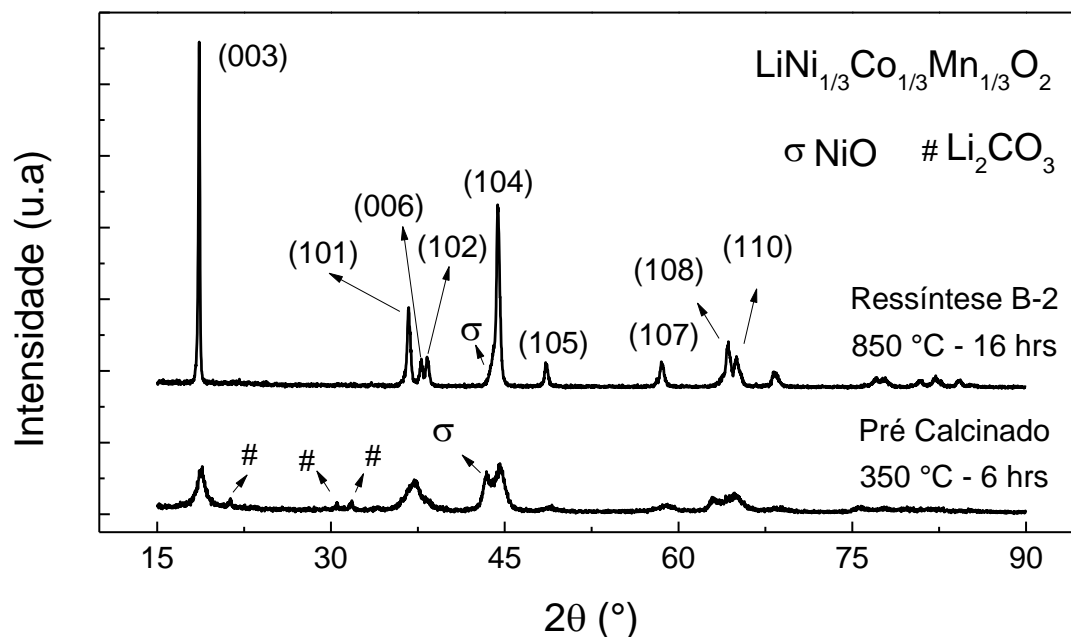
Como o óxido Co₃O₄ não é eletroquimicamente ativo na janela de potencial em que as baterias de íons de lítio operam (3-4.2V), a presença dele se torna indesejável, mesmo em pequenas quantidades.

É conhecido da literatura que o Co₃O₄ pode ser formado em temperaturas acima de 350 °C e este possui ligações fortes formadas pelos íons de Co⁺³ e O⁻² contribuindo significativamente para sua estabilidade [62].

Como tentativa de se evitar a formação do Co₃O₄, foi preparada uma nova ressíntese, pré calcinando o gel preparado da Mistura B-700 sob uma temperatura mais baixa de 350 °C por 6 horas, e então calcinando-o a 850 °C por 16 horas, pelo procedimento padrão.

A Figura 43 contém os difratogramas do gel pré calcinado a 350 °C e após a calcinação de ressíntese. O pó obtido após o tratamento térmico em 850 °C foi denominado Ressíntese B-2. Na Tabela 13 são mostrados os valores de diversos parâmetros cristalinos obtidos do refinamento Rietveld aplicado nos difratogramas da Figura 43.

Figura 43 - Difratoograma de raios X do gel pré calcinado a 450 °C por 6 horas e após a calcinação de ressíntese a 850 °C (Ressíntese B-2)



Fonte: do autor

Tabela 13 - Fases cristalinas, parâmetros de rede, troca catiônica (Li/Ni) e razões I_{003}/I_{104} e c/a obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas da Figura 38

Pré calcinação a 350 °C por 6 horas						
Fase cristalina	Massa relativa (%)	Parâmetros de rede (Å)		c/a	I_{003}/I_{104}	Li/Ni (%)
		$a-b$	c			
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	63,1	2,8649	14,1845	4,95	--	30,3
NiO	15,1	4,1596		--	--	--
Li_2CO_3	21,8	8,4834	4,9676	6,2007	--	--
Ressíntese B-2						
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	91,3	2,8648	14,2572	4,97	1,87	15,1
NiO	8,7	4,1142		--	--	--

Fonte: do autor

Através da Figura 43 e da Tabela 13 verifica-se que o pó pré calcinado contém em sua composição os compostos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, NiO e Li_2CO_3 nas proporções em massa 56,7%, 16% e 27,3%, respectivamente. Após a calcinação de ressíntese apenas os compostos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e NiO continuam no pó. O efeito de se baixar a temperatura de pré calcinação de 450 para 350 °C foi mudar a fases cristalina secundária Co_3O_4 para as fases NiO e Li_2CO_3 , todas de baixa cristalinidade. Após o tratamento térmico a 850 °C a concentração em massa o óxido do NiO diminui de 15,1% para 8,7%.

Os valores das razões c/a e I_{003}/I_{104} da Tabela 13 mostram que o óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtido nas condições acima possui estrutura cristalina bastante ordenada mas sob uma grande troca catiônica, como indicam os altos valores calculados e mostrados nessa Tabela.

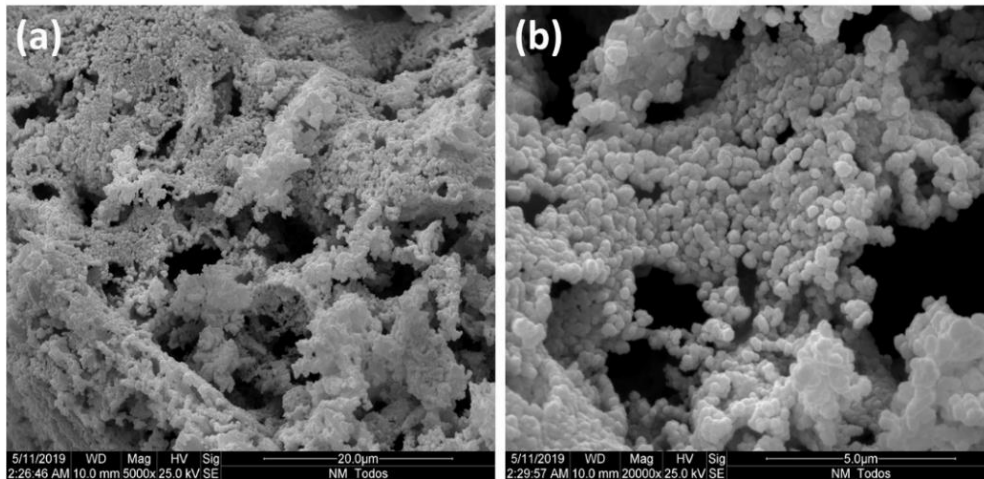
4.4.2.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figura 44, Figura 45 e 46 mostram as micrografias obtidas por MEV das ressínteses A, B-1 e B-2, respectivamente.

A morfologia dos pós obtidos nas três ressínteses são muito diferentes entre si. A ressíntese A resultou em uma estrutura tipo malha, quase contínua, formada por partículas nanométricas ligadas entre si (~250 nm). Por outro lado, ambas as ressínteses B resultaram em um pó formado por partículas isoladas e por aglomerados de partículas. Além disso, as geometrias e dimensões dessas partículas são também diferentes entre si: a ressíntese B-1 deu origem a partículas cristalinas de formatos geométricos. A ampliação na Figura 45 (b) mostra que as partículas são pirâmide tetragonais isoladas completas ou parciais ou aglomerados dessas pirâmides, com dimensões distribuídas em uma ampla faixa. Nessa figura pode-se ver maiores partículas tem arestas piramidais de 2 μm . Ao se observar as partículas do pó resultante da ressíntese B-2 pela micrografia da Figura 46, verifica-se que ele é formado por aglomerados de partículas ou partículas isoladas com formatos esféricos e outras com bordas geométricas. Pode-se interpretar como sendo um estágio anterior à formação das partículas piramidais observadas na Figura 45, decorrentes da menor temperatura empregada nessa pré calcinação (350 °C) [71]. Um “zoom” na Figura 46 (b) mostrará, na região central, uma partícula

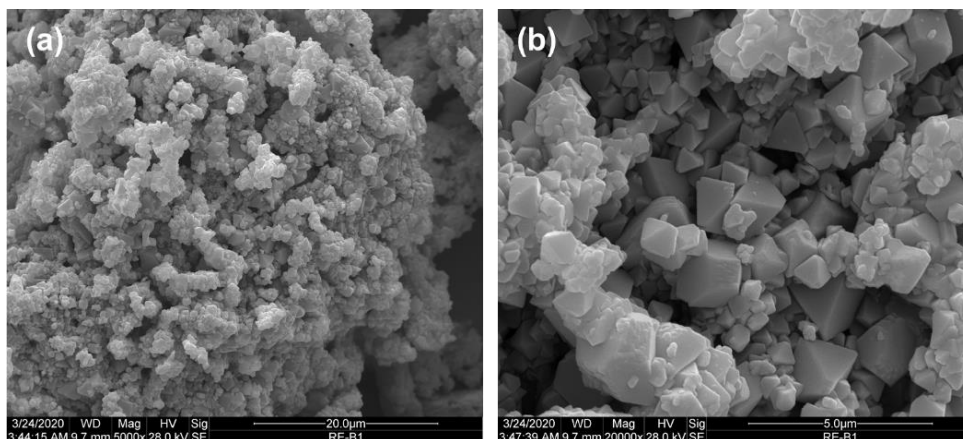
piramidal isolada com cerca de 0,7 μm de base, rodeada por partículas de formatos geométricos irregulares.

Figura 44 – Morfologia das partículas do produto da Ressíntese A



Fonte: do autor

Figura 45 - Morfologia das partículas proveniente da Ressíntese B-1

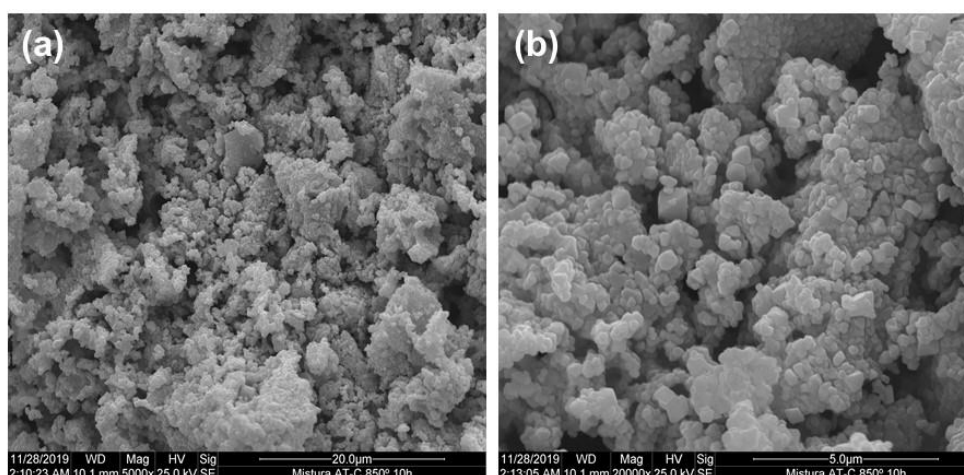


Fonte: do autor

Os parâmetros das ressínteses B-1 e B-2 diferem entre si apenas na temperatura empregada na etapa de pré-calcinação do gel, 450 e 350 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. No entanto, as Tabelas 12 e 13 e as Figuras 45 e 46 mostram que os resultados obtidos foram muito diferentes entre si. Pode-se concluir então que a temperatura de pré-calcinação é um parâmetro fundamental no processo da ressíntese, determinando previamente as fases cristalinas, a cristalinidade e tamanho das partículas que serão obtidas na etapa final de tratamento térmico em alta temperatura. Esses resultados podem ser entendidos

quando consideramos que a temperatura de pré-calcinação do gel é um parâmetro termodinâmico diretamente ligado à cinética de transição entre as partículas pré-existentes no gel e do pó que será formado a partir delas, por evaporação da fase líquida do sol-gel.

Figura 46 - Morfologia das partículas proveniente da Ressíntese B-2



Fonte: do autor

4.5 CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

O desempenho eletroquímico dos compostos ressintetizados LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi avaliado pela confecção de eletrodos, conforme descritos no item 3.8.6, através de medidas da capacidade específica de carga (mAh/g), sob ciclos de carga e descarga à taxa de 0,2C, no intervalo de potencial de 3,0 a 4,2 V vs. Li/Li^+ . A Figura 47 mostra as capacidades específicas dos compostos LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ressintetizados. Para comparação é também mostrada a capacidade de carga do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado a partir de acetatos comerciais, como descrito no item 3.8.6.

Para o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado (850 °C por 16 horas sob a taxa de aquecimento de 10 °C/min) observou-se que a capacidade específica de carga é instável durante os primeiros ciclos de carga/descarga, iniciando com capacidade de carga de 121,61 mAh/g e após vinte ciclos o valor passou para 104,47 mAh/g, perdendo 14,09% de capacidade da carga inicial. A diminuição na capacidade de carga após os primeiros ciclos decorre pela

formação da SEI no anodo, que consome parte dos íons de Li da reação eletroquímica, como descrito no item 4.2. A capacidade de carga desse eletrodo é menor que as encontradas na literatura para o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, que é cerca de 140 mAh/g para varreduras de potencial entre 2,5 a 4,5 V [66, 68].

O eletrodo de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ montado com o produto da Ressíntese A (material do catodo de LiCoO_2 descartado como fonte), apresentou uma capacidade específica de 114,16 mAh/g no primeiro ciclo, mas se mostrou pouco estável ao longo de 20 ciclos, com uma perda de 7,1% da capacidade de carga inicial e média de 104,97 mAh/g.

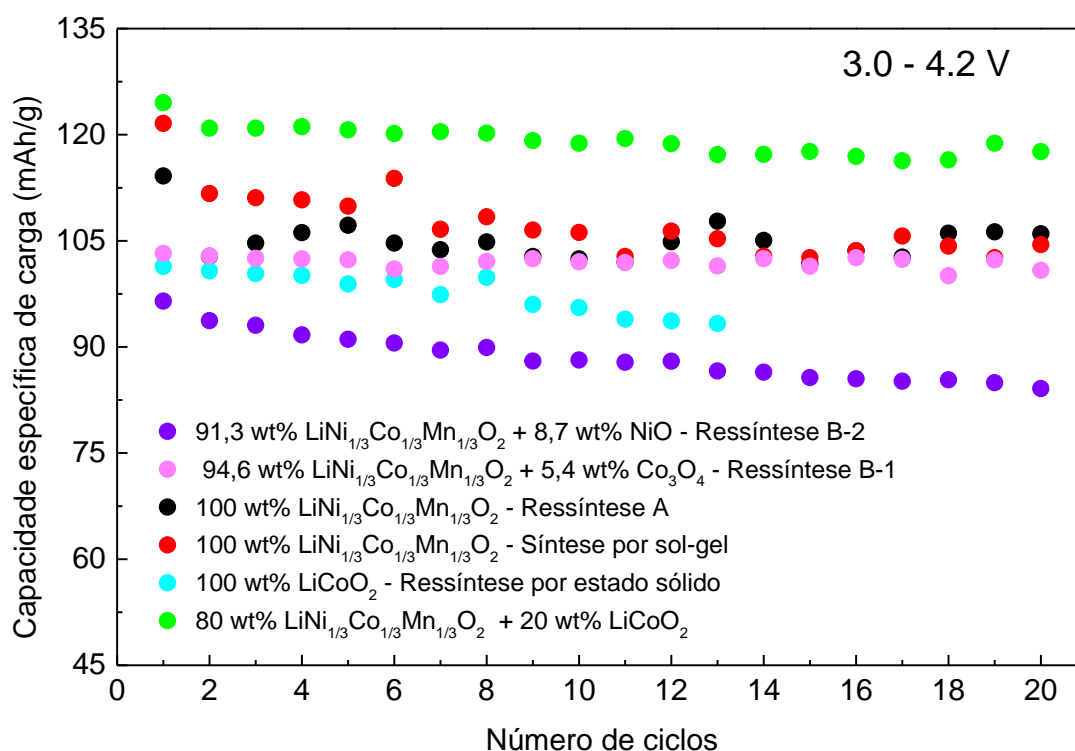
O eletrodo confeccionado com o produto da ressíntese B-1 forneceu 103,24 mAh/g no primeiro ciclo e se mostrou estável ao longo das ciclagens, perdendo apenas 2,32% da capacidade de carga inicial e 102,04 mAh/g de média. Já o eletrodo resultante da ressíntese B-2 iniciou com 96,48 mAh/g e perdeu 12,81% de capacidade de carga ao longo dos 20 ciclos, ficando na média com 88,59 mAh/g.

O eletrodo confeccionado com o produto da ressíntese do LiCoO_2 (ressíntese da mistura A-700) apresentou capacidade específica de carga de 101,16 mAh/g e se mostrou pouco estável até o 14º ciclo, na qual houve uma queda brusca irreversível de potencial e o eletrodo deixou de operar. Ao término destes ciclos, houve perda de 7,9% da capacidade de carga inicial, com média de 97,75 mAh/g. Valor esse também abaixo dos 130 mAh/g tipicamente encontrados para eletrodos de LiCoO_2 e, como esperado, abaixo do valor teórico que é de 137 mAh/g [59, 52].

Nos últimos anos, devido à alta demanda de baterias com grandes capacidades de carga, tem sido fabricado catodos com misturas de diferentes óxidos à base de Co, Ni e Mn, como alternativa para baixar o custo de fabricação das baterias e aprimorar os resultados eletroquímicos [8]. Com essa proposta em mente, utilizando o composto ressintetizado LiCoO_2 , da ressíntese da mistura A-700 por reação em estado sólido, e o composto ressintetizado $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ da ressíntese da mistura A-700 por sol-gel, foi feita uma mistura mecânica dos pós dos dois compostos na proporção 20-80% em massa (20% LiCoO_2 + 80% $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) e os resultados eletroquímicos são mostrados na Figura 47. Esse eletrodo se mostrou altamente estável durante os

vinte ciclos de carga/descarga, perdendo apenas 5,79% de capacidade de carga inicial e mantendo-se em média no valor de 119,14 mAh/g, a maior capacidade de carga entre os seis eletrodos analisados. Deve ser notado o efeito sinérgico positivo resultante da mistura dos compostos ressintetizados LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, resultando em um eletrodo com capacidade de carga maior que a dos eletrodos confeccionados com esses dois compostos isoladamente.

Figura 47 – Capacidade específica de carga de eletrodos confeccionados com os compostos ressintetizados LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, com a mistura 20-80% desses dois compostos e com o composto sintetizado $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, em função do número de ciclos de carga e descarga



Fonte: do autor

Tendo em vista que o intervalo de potencial nestes experimentos foi de 3.0 a 4.2 V, podemos classificar as capacidades específicas de carga obtidas para os eletrodos como satisfatória. Experimentos de ciclos de carga e descarga na janela de potencial de 2,5 a 4,5 V foram realizados, mas devido à alta instabilidade do eletrólito utilizado (LiClO_4 dissolvido em EC:DMC) em potenciais acima de 4.2 V, não foi possível medir a capacidade de carga dos eletrodos ao longo de 20 ciclos. Para o eletrodo de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ feito da

Ressíntese A-700, por exemplo, tomando a média dos cinco primeiros ciclos na janela de potencial 2,5 a 4,5 V, foi obtido o valor de 135,70 mAh/g, já para o eletrodo da mistura de 80 wt% $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ + 20 wt% LiCoO_2 foi obtido o valor de 155,10 mAh/g, ou seja, valores coerentes com os encontrados na literatura [66, 72, 73].

4.6 ANÁLISE PELO MÉTODO BET

Os resultados de medidas da área superficial dos pós LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e da mistura LiCoO_2 + $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, obtidas pelo método BET são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Área superficial específica do LiCoO_2 e do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ressintetizados e sintetizado

Compostos	Área superficial específica (m^2/g)
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Sintetizado	1,373
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Ressíntese A	14,640
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Ressíntese B-1	0,7710
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Ressíntese B-2	2,623
LiCoO_2 (estado sólido) + $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Ressíntese A)	13,540

Fonte: do autor

Observa-se pela Tabela 14 que os pós do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Ressíntese A) e da mistura do LiCoO_2 (Ressíntese em estado sólido) + $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Ressíntese A), possuem os maiores valores de área superficial entre os compostos sintetizados e ressintetizados, 14,640 m^2/g e 13,540 m^2/g , respectivamente. Já os pós das ressíntese B-1 e B-2, bem como o pó sintetizado possuem valores de área superficial abaixo de 3 m^2/g .

Estudos mostram uma correlação entre a área superficial do LiCoO_2 e do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ com o desempenho eletroquímico destes compostos [74, 75]. Pós formados por grãos menores terão áreas superficiais maiores para difusão dos íons de lítio nos sítios da estrutura cristalina do óxido, menores caminhos de difusão dos íons de lítio e maiores superfície de contato

entre as partículas do pó do catodo e o eletrólito que contém os íons Li^+ . Todos estes efeitos contribuem positivamente para processos de carga/descarga e uma maior capacidade de carga do eletrodo [74]. Portanto, espera-se melhores resultados eletroquímicos para compostos com maiores áreas superficiais.

De fato, o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ proveniente da Ressíntese A e o composto formado pela mistura LiCoO_2 (Ressíntese por estado sólido) + $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Ressíntese A) apresentam os maiores valores médios de capacidade de carga ao longo dos 20 ciclos, 119,14 mAh/g e 114,16 mAh/g, respectivamente. No entanto, no 20º. ciclo essa correlação já não é tão significativa, pois a capacidade de carga do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Ressíntese A) não se diferencia significativamente da capacidade de compostos com menores áreas específicas. É de se presumir então que maior capacidade de carga obtida no eletrodo formado pela mistura dos dois pós deve-se mais a efeitos eletroquímicos sinérgicos entre eles, que pelo menor tamanho das suas partículas.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho nos propusemos a desenvolver processos de ressíntese dos compostos LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ usando como matéria prima o material extraído dos catodos de lotes baterias de composição variada e acetatos comerciais de Li, Co, Ni e Mn para ajustes estequiométricos nas reações de ressínteses. Foram usadas as técnicas de DRX, FRX, MIP-OES, MEV e BET para caracterizar os materiais extraídos dos catodos, de suas misturas e dos pós obtidos das ressínteses e, nesses últimos, foram fabricados eletrodos caracterizados por curvas de carga e descarga.

Desta forma, o composto LiCoO_2 foi ressintetizado por reação em estado sólido, usando o resíduo Co_3O_4 da filtragem da lixiviação da Mistura A e o carbonato comercial Li_2CO_3 . Já o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi ressintetizado pela técnica sol-gel, usando a solução lixiviada e filtrada das Misturas A e B e acetatos comerciais de Li, Ni e Mn. O produto da ressíntese foi unicamente o composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ para a ressíntese A e o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ mais fases secundárias para a ressíntese B.

Ainda na ressíntese B, observou-se uma clara dependência da composição e cristalinidade dos produtos da ressíntese com a temperatura de pré-calcinação do gel, de forma que: (I) Na pré-calcinação realizada a 450 °C resultou nos compostos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (94,6% em massa) e no Co_3O_4 (5,4% em massa); (II) Na pré-calcinação realizada a 350 °C resultou nos compostos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (91,3% em massa) e no composto NiO (8,7% em massa); (III) Partículas altamente cristalinas, com formatos de pirâmides tetragonais resultaram da ressíntese do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pela pré-calcinação do gel da Mistura B em 450 °C.

Eletrodos preparados com os pós de LiCoO_2 e de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ressintetizados mostraram capacidades de carga específica (mAh/g) ligeiramente abaixo de valores relatados na literatura. No entanto, um efeito sinérgico positivo na capacidade de carga foi obtido no eletrodo formado pela mistura mecânica do LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ressintetizados.

Pode-se concluir que o método sol-gel proposto para a ressíntese dos compostos LiCoO_2 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ usando como matéria prima o material extraído de catodos de baterias descartadas de íons de lítio com diferentes composições e estados de saúde é perfeitamente viável.

Como continuidade, novas ressínteses serão realizadas para confirmar a eficiência do processo proposto e principalmente, determinar os parâmetros adequados de ressíntese para se evitar a formação de fases secundárias junto com a fase principal $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Da mesma forma, novas ressínteses devem ser realizadas para se identificar e controlar os parâmetros de síntese pelo método sol-gel que resultem em materiais cujos eletrodos forneçam capacidades de carga com valores típicos iguais ou maiores aos relatados na literatura.

REFERÊNCIAS

- [1] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. **Energy & Environmental Science**, v. 9, p. 3243, 2011.
- [2] Pistoia, G.; Wiauxand, J. P.; Wolsky, S.P. Used battery collection and recycling. **Elsevier Science B.V.**, Netherlands, 2011.
- [3] Rydh, C. J.; Svärd, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. **The Science of the Total Environment**, v.302, p. 167-184, 2003.
- [4] Dorella, G.; Mansur, M. B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 210-215, 2007
- [5] Naumov, A.V.; Naumova, M. Modern state of the world lithium market. Russian. **J. Non-Ferrous Metals**, v. 51, p. 324-330, 2010
- [6] Hay Yen Tran, et all. LiMn_2O_4 Spinel/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Blends as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. **Journal of The Electrochemical Society** v. 158(5), p. A556-A561, 2011.
- [7] Xinxin Zhao, Liwei An, Jianchen Sun and Guangchuan Lian. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ Mixture with Both Excellent Electrochemical Performance and Low Cost as Cathode Material for Power Lithium Ion Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 165, p. A142-A148, 2018.
- [8] Xingjuang Liu et all. A mixture of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and LiCoO_2 as positive active material of LIB for power application. **Journal of Power Sources**. v. 174, p. 1126-1130, 2007.
- [9] SILVA, Stephany. **Processo termo-mecânico para o descolamento do material eletroativo dos eletrodos de baterias de íon-lítio**. 2012. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.
- [10] EHRLICH, Grant M. Lithium-ion batteries. In. LINDEN, David; REDDY, Thomas B. **Handbook of batteries**. 3d. ed. New York: McGraw-Hill, 1995. p.35.1-35.94.
- [11] CHAGAS, Luciana G. **Análise térmica diferencial e termogravimétrica de Catodos de LiCoO_2 de Baterias de Telefones Celulares**. 2009. 34 p. Trabalho de Conclusão Curso (Bacharelado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

[12] ZHANG, P. *et al.* Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. **Hydrometallurgy**, v.47, p. 259-271, 1998.

[13] FURUSHIMA, Y. *et al.* Thermal stability and kinetics of delithiated LiCoO₂. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 2260–2263, 2011.

[14] Xuebing, Han. *Et al.* Review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle. **eTransportation**, v. 1, p. 100005, 2019.

[15] Rosolem, Maria *et al.* Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades. **Cad. CPqD Tecnologia**, v. 8, n. 2, p. 59-72, 2012.

[16] SILVA, Stephany. **Processamento e caracterização do material eletroativo do catodo de baterias descartadas de íon-lítio para fim de reciclagem**. 2015. 81p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

[17] KOSARAJU, Sravya. A review of the importance of recycling lithium-ion batteries for lithium, in view of impending Electric Vehicle industry, Chalmers Univ. of Technol., **Dep. of Chem. and Biol. Eng. Ind. Mater. Recycling**; Göteborg, Sweden, Report SE-412 96.

[18] WANG, Xue. *et al.* Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 83, p.53–62, 2014.

[19] FLORIANO, Ricardo. **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.

[20] W.-R.. b Liu, S.-L.. Kuo, C.-Y.. Lin, Y.-C.. Chiu, C.-Y.. Su, H.-C.. Wu, *et al.*, Characterization and electrochemical behavior of graphene-based anode for lithium-ion batteries, **The Open Materials Science Journal**, v. 5, p. 236–241, 2011.

[21] G. Kucinskis, G. *et al.* Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review, **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 66–79, 2013.

[22] Azuma, Hideto *et al.* Advanced carbono anode materials for lithium ion cells. **Journal of Power Sources**, v. 81, p. 1-7, 1999.

[23] FLORIANO, Ricardo *et al.* Electrochemical and structural characterization of spent and fresh lithium-ion cell phone batteries. **International Journal of Recent Research and Applied Studies**, v. 17, p. 158-166, 2013.

[24] SANTIAGO, Elisabete *et al.* Quantitative structural analysis of the transition from LT-LixCoO₂ to HT-LixCoO₂ using the Rietveld method: correlation

between structure and electrochemical performance. **Journal of Power Sources**, v.125, p. 103-113, 2004.

[25] Calçada da Costa, Rodrigo. **Reciclagem de baterias de íon lítio por processamento mecânico**. 2010. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[26] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA N°257/1999, de 30 de junho de 1999. Dispõe sobre pilhas e baterias. Publicação DOU n° 139, de 22/07/1999, págs. 28-29. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=257>>. Acesso em 14 nov. 2016.

[27] AFONSO, Júlio Carlos; BUSNARDO, Roberto Giovanini; BUSNARDO Natália Giovanini. Baterias de lítio: novo desafio para a reciclagem. **Ciência Hoje**. Rio de Janeiro, v. 35, n. 205, p. 72-75, jun. 2004.

[28] WANG, Xue. et al. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 83, p.53–62, 2014.

[29] Estatísticas de Celulares no Brasil, Teleco. Disponível em: <http://www.teleco.com.br/ncel.asp>. Acesso em 14 de abril de 2020.

[30] LI, L. et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 180–189, 2013.

[31] Rydh, C. J.; Svärd, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. **The Science of the Total Environment**, v.302, p. 167-184, 2003.

[32] Calçada da Costa, Rodrigo. **Reciclagem de baterias de íon lítio por processamento mecânico**. 2010. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[33] Xu, Jinqiu et al. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 512–527, 2008.

[34] Calçada da Costa, Rodrigo. **Reciclagem de baterias de íon lítio por processamento mecânico**. 2010. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[35] WANG, Xue. et al. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 83, p.53–62, 2014.

[36] Dorella, G.; Mansur, M. B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 210-215, 2007.

[37] Naumov, A.V.; Naumova, M. Modern state of the world lithium market. **Russian J. Non-Ferrous Metals**, v. 51, p. 324-330, 2010

[38] Xu, Jinqiu et al. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 512–527, 2008

[39] Lu, Mi et al. The re-synthesis of LiCoO₂ from spent lithium ion batteries separated by vacuum-assisted heat-treating method. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 8201-8209, 2013.

[40] Berbenni, Vittorio; Milanese, Chiara et al. **Solid State synthesis of stoichiometric LiCoO₂ from mechanically activated Co-Li₂CO₃ mixtures**, v. 100, p. 251-265, 2006.

[41] Garcia, M. Eric et al. **The anode environmentally friendly for water electrolysis based in LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries**, v. 37, p. 16795-16799, 2012.

[42] Berbenni, Vittorio; Milanese, Chiara et al. **Solid State synthesis of stoichiometric LiCoO₂ from mechanically activated Co-Li₂CO₃ mixtures**, v. 100, p. 251-265, 2006.

[43] Gummow, R. J. et al. Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesized at 400 °C. **Material Research Bulletin**, v. 27, n° 3, p. 327-337, 1992.

[44] Lundblad A. et. al. Synthesis of LiCoO, starting from carbonate precursors I. **The reaction mechanisms. Solid State Ionics** v. 96, p. 173-181, 1997.

[45] Liu Y. et. al Recycle and synthesis of LiCoO₂ from incisors bound of Li-ion batteries. **Trans. Non ferrous Met. Soc.** v. 16, p. 956-959, 2006.

[46] Brinker, C.J; Scherer, G.W. Sol gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.

[47] Moraes, Evandro Augusto de. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

[48] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Mater. Horiz.**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

[49] Xiaoyu Cao, et all. Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as Cathode Materials for Li-Ion Batteries via an Efficacious Sol-Gel Method. **International Journal of Electrochemichal Science**. v. 11, p. 5267-5278, 2016.

[50] Shin, S. Y, Sun and K, Amine. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ as cathode materials for lithium secondary batteries. **Journal of Power Sources**. v. 112, p. 634-638, 2002.

[51] Li Li, Yifan Bian, Xiaoxiao Zhang et all. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. **Waste Management**. v. 71, p. 362-371, 2018.

[52] Lucas Evangelista Sita, Stephany Pires da Silva, Paulo Rogério Catarine da Silva, Jair Scarminio. Re-synthesis of LiCoO_2 extracted from spent Li-ion batteries with low and high state of health. **Materials Chemistry and Physics**. v. 194, p. 97-104, 2017.

[53] FLORIANO, Ricardo et al. Electrochemical and structural characterization of spend and fresh lithium-ion cell phone batteries. **International Journal of Recent Research and Applied Studies**, v. 17, p. 158-166, 2013.

[54] FLORIANO, Ricardo. **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.

[55] McCusker, L.B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**. v. 32, p. 36-50, 1999.

[56] Fonte: SHIMADZU. Disponível em: <www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml>. Acesso em 01 de dezembro de 2019.

[57] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Ed. Norte-americana. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

[58] Lauren da Cunha Duarte, et all. Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES) and Standard Dilution Analysis to Determine Trace Elements in Pharmaceutical Samples. **Pesquisas em Geociências**. v. 30(2), p. 3-15, 2003.

[59] Stephany Pires da Silva. **Síntese e caracterização de eletrodos de LiCoO_2 recuperados de catodos de baterias descartadas de íons de lítio**. 2019. 169 p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

[60] Beatriz Caetano Benuto. **Síntese e caracterização de dióxido de titânio decorado com terras raras aplicado à fotocatalise**. 2019. 100 p. Dissertação

(Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

- [61] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n° 2, p. 309-319, 1938.
- [62] Stephany Pires da Silva, Lucas Evangelista Sita, Caroline Santana dos Santos, Jair Scarminio. Effects on the phases and crystalline structures of LiCoO₂ cathode under thermal treatments up to 400 °C. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 810, p. 151933, 2019.
- [63] Fernando Henrique Pavoni, Lucas Evangelista Sita, Caroline Santana dos Santos, Stephany Pires da Silva, Paulo Rogério Catarine da Silva, Jair Scarminio. LiCoO₂ particle size distribution as a function of the state of health of discarded cell phone batteries. **Powder Technology**. v. 326, p. 78-83, 2018.
- [64] REIMERS, J. N.; DAHN, J. R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO₂. **Journal of Electrochemical Society**, v. 139, p. 2091-2097, 1992.
- [65] Caroline Santana dos Santos, João Carlos Alves, Stephany Pires da Silva, Lucas Evangelista Sita, Paulo Rogério Catarini, Lúcio Cesar de Almeida, Jair Scarminio. A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO₂ from spent mobile phone batteries. **Journal of Hazardous Materials**. v 362, p. 458-466, 2019.
- [66] Xiaoyu Cao, et all. Synthesis and Characterization of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as Cathode Materials for Li-Ion Batteries via an Efficacious Sol-Gel Method. **International Journal of Electrochemichal Science**. v. 11, p. 5267-5278, 2016.
- [67] R.J. Gummow and M.M. Thackeray. Lithium-cobalt-nickel-oxide cathode materials prepared at 400 °C for rechargeable lithium batteries. **Solid State Ionics**. v. 53-56, p. 681-687, 1992.
- [68] Ganhuli Babu, N. Kalaiselvi and D. Bhuvanewari. Synthesis and Surface Modification of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium Battery Applications. **Journal of Electronic Materials**.
- [69] Enyue, et all. New insight into Li/Ni disorder in layered cathode materials for lithium ion batteries: a joint study of neutron diffraction, electrochemical kinetic analysis and first-principles calculations. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 5, p. 1679, 2017.
- [70] Xiauyu Zhang, et all. Minimization of the cation mixing in Li_{1+x}(NMC)_{1-x}O₂ as cathode material. **Journal of Power Sources**. v. 195, p. 1292-1301, 2010.
- [71] Bihe wu, et all. Morphology controllable synthesis and electrochemical performance of LiCoO₂ for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**. v. 209, p. 315-322, 2016.

-
- [72] C.X. Ding, Q.S. Meng, L. Wang, C.H. Chen. Synthesis, structure, and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by thermal polymerization. **Materials Research Bulletin**. v. 44, p. 492-498, 2009.
- [73] ZHANG Wen, LIU Hanxing, HU Chen, ZHU Xianjun, and LI Yanxi. Preparation of layered oxide $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ via the sol-gel process. **Rare Metals**. v. 27, p. 158, 2008.
- [74] Sun Hee Choi, Ji-Won Son, Young Soo Yoon, Joosun Kima. Particle size effects on temperature-dependent performance of LiCoO_2 in lithium batteries. **Journal of Power Sources**. v. 158, p. 1419-1424, 2006.
- [75] PEGORETTI, V. C. B.; DIXINI, P. V. M.; SMECELLATO, P. C.; BIAGGIO, S. R.; FREITAS, M. B. J. G. Thermal synthesis, characterization and electrochemical study of high-temperature (HT) LiCoO_2 obtained from $\text{Co}(\text{OH})_2$ recycled of spent lithium ion batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 86, p. 5–9, 2017.