



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

STEPHANY PIRES DA SILVA

**RESSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE
LiCoO₂ RECUPERADOS DE CATODOS DE BATERIAS
DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO**

STEPHANY PIRES DA SILVA

**RESSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE
LiCoO₂ RECUPERADOS DE CATODOS DE BATERIAS
DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO**

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

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina
2019

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

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

S827 Silva, Stephany Pires da.
Ressíntese e caracterização de eletrodos de LiCoO₂ recuperados de catodos de baterias descartadas de íons de lítio / Stephany Pires da Silva. - Londrina, 2019.
193 f. : il.

Orientador: Jair Scarminio.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Baterias de íons de lítio - Tese. 2. Estrutura cristalina do LiCoO₂ - Tese. 3. Desempenho eletroquímico de baterias e eletrodos - Tese. 4. Reciclagem - Tese. I. Scarminio, Jair. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

STEPHANY PIRES DA SILVA

**RESSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE LiCoO_2
RECUPERADOS DE CATODOS DE BATERIAS DESCARTADAS DE
ÍONS DE LÍTIO**

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

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares
Universidade Sagrado Coração – UNISAGRADO

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina – UEL

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

Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 28 de outubro de 2019.

Dedico este trabalho à minha
querida mãe, às minhas irmãs, aos
meus sobrinhos e ao meu
namorado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida.

Agradeço a minha família por estarem sempre ao meu lado nos momentos bons e ruins. Agradeço em especial à minha mãe por todo amor, carinho, compreensão, confiança, por sempre me apoiar, me incentivar a estudar e acreditar em mim, mesmo em momentos em que eu mesma não acreditava. Agradeço à minha mãe, minhas irmãs e meus sobrinhos pela compreensão nos momentos importantes em que estive ausente correndo atrás dos meus objetivos. Essa conquista também é de vocês.

Agradeço ao meu orientador Jair Scarminio, por contribuir muito para minha formação pessoal, profissional e por estar sempre à disposição para dialogar em momentos difíceis. Agradeço a ele também pela compreensão e paciência que teve comigo desde o período da iniciação científica, e principalmente por sua postura nesse último ano, quando me incentivou a buscar novos desafios e novas conquistas, mesmo que isso implicasse que eu estaria mais ausente em nosso trabalho. Agradeço imensamente pela oportunidade de realização, orientação e confiança depositada neste trabalho e em mim.

Agradeço a meu companheiro Lucas Sita pela presença constante em minha vida, pelo apoio, compreensão, companheirismo e carinho ao longo desses anos. Agradeço por me incentivar todo dia a ser uma pessoa melhor, a correr atrás de meus objetivos e espero poder compartilhar muitas outras conquistas com você.

Agradeço ao professor Alexandre Urbano pela ajuda com meu trabalho, principalmente no período inicial do doutorado.

Ao professor João Carlos, por compartilhar conosco seu conhecimento, colaborar com o nosso grupo de pesquisa e ser sempre tão solícito quando necessitamos.

Aos meus amigos pela amizade e companheirismo.

A todos os colegas de laboratório com os quais pude conviver ao longo dos anos.

A todos os professores que tive ao longo da vida por todo o conhecimento transmitido, por me servirem de inspiração e por contribuírem direta ou indiretamente para a realização deste sonho.

A banca examinadora por aceitarem avaliar meu trabalho e também pelas

contribuições.

Aos laboratórios de pesquisa da UEL e da UEPG pelas medidas realizadas que contribuíram muito com a minha pesquisa. Essas colaborações são fundamentais para o desenvolvimento da ciência em momentos em que ela não é devidamente valorizada.

Agradeço à CAPES, pela bolsa de estudos concedida durante o meu doutorado.

Agradeço a todos que torceram por mim.

*“A educação é a arma mais poderosa
que você pode usar para mudar o
mundo”.*

Nelson Mandela

SILVA, Stephany Pires da. **Ressíntese e caracterização de eletrodos de LiCoO₂ recuperados de catodos de baterias descartadas de íons de lítio**. 2019. 193f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2019.

RESUMO

A popularização de produtos eletrônicos, especialmente os telefones celulares, tem gerado um aumento na produção e no consumo de baterias de íons de lítio, usadas como suas fontes de energia elétrica. Após esgotadas, o descarte dessas baterias deve ser criterioso para evitar danos ambientais e à saúde. Surge então a necessidade e oportunidade de mercado voltada para a reciclagem dessas baterias. Este trabalho apresenta um estudo sobre a caracterização e recuperação do composto Li_xCoO₂ extraído do catodo de baterias descartadas de íons de lítio de telefones celulares de diferentes marcas, modelos e estados de saúde (SOH), através da sua decomposição térmica nas temperaturas de 700, 800 e 900°C, seguida de uma ressíntese, via estado-sólido, com os produtos da decomposição Li_{1,0}CoO₂ e Co₃O₄ e com a adição de carbonato de lítio (Li₂CO₃). Medidas mostraram um aumento na impedância da bateria com a diminuição do seu SOH e uma dependência entre o tamanho das partículas do catodo com o SOH das baterias foi observado por meio de imagens de MEV e confirmada por medidas da área superficial específica pela técnica BET. Refinamentos pelo método de Rietveld mostraram um aumento na concentração relativa de Co₃O₄ com o aumento da temperatura de decomposição térmica e uma diminuição com o aumento do SOH das baterias. Análises térmicas mostraram que a partir de 850°C ocorre a evaporação de Li do composto Li_xCoO₂, influenciando na concentração de Co₃O₄ obtido após a decomposição térmica. Observou-se que as temperaturas de tratamento térmico alteram significativamente os parâmetros de rede e o ordenamento cristalográfico do composto Li_{1,0}CoO₂ obtido da decomposição térmica. Análises por microtomografia de raios X mostraram que as fases cristalinas Li_{1,0}CoO₂ e Co₃O₄ resultantes da decomposição coexistem na mesma partícula do material do catodo, mas espacialmente redistribuídas, ocupando respectivamente, a casca e o caroço das partículas. Nas ressínteses obteve-se unicamente o composto estequiométrico Li_{1,0}CoO₂ com alto ordenamento cristalino e eletrodos fabricados com esse material mostraram capacidades de carga inicial próximas a 130 mAh/g, dependendo da temperatura de decomposição térmica e do SOH das baterias descartadas, cujo material do catodo, Li_xCoO₂, foi ressintetizado. Portanto, o método de ressíntese do LiCoO₂ proposto neste trabalho apresenta potencialidade para confecção de novos catodos de baterias a partir de baterias descartadas.

Palavras-chave: Baterias de íons de lítio. Reciclagem. Catodos de LiCoO₂. Estrutura cristalina do LiCoO₂. Desempenho eletroquímico de baterias e eletrodos.

SILVA, Stephany Pires da. **Resynthesis and characterization of LiCoO₂ electrodes recovered from spent lithium-ion batteries**. 2019. 193 p. Thesis (Doctoral's Physics Thesis) – State University of Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The popularization of electronics, especially cell phones, has led to an increase in the production and consumption of lithium ion batteries, employed as their power source. Once exhausted, the disposal of these batteries must be judicious to avoid environmental and health damages. Then comes the need and market opportunity for the recycling of these batteries. This thesis presents a study on the characterization and recovering of the Li_xCoO₂ compound extracted from cathodes of discarded cell phones of different brands, models and state of health (SOH), through a thermal decomposition process at temperatures of 700, 800 and 900°C, followed by a solid state resynthesis reaction with the Li_{1.0}CoO₂ and Co₃O₄ decomposition products and lithium carbonate (Li₂CO₃). An increase in battery impedance was measured as its SOH decreases and a correlation between the battery SOH with the cathode morphology and particle size was observed from MEV images, confirmed by BET specific surface area measurements. Rietveld refinements showed an increase in the relative Co₃O₄ concentration by increasing the thermal decomposition temperature, and a decrease with increasing battery SOH. It was observed that heat treatment temperatures significantly alter the lattice parameters and the crystallographic ordering of the Li_{1.0}CoO₂ compound obtained from the thermal decompositions. X-ray microtomography analysis showed that the Li_{1.0}CoO₂ and Co₃O₄ crystalline phases resulting from the decomposition coexist in the same cathode material particles, but spatially redistributed, occupying respectively the shell and the core of the particles. Only the single Li_{1.0}CoO₂ crystalline phase, stoichiometric and high-order was obtained in the resynthesis and electrodes manufactured with this material showed average charge capacities of 130 mAh/g, depending on the thermal decomposition temperature and on the batterie's SOH, from which the cathode material was resynthesized.

Keywords: Lithium-ion batteries. Recycling. LiCoO₂ cathodes. Crystalline structure of LiCoO₂. Electrochemical performance of batteries and electrodes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparação da densidade de energia com a energia específica de diferentes sistemas de baterias	33
Figura 2 – Representação dos componentes de uma bateria recarregável de íons de lítio.....	34
Figura 3 – Estrutura lamelar hexagonal do LiCoO_2	35
Figura 4 – Custo dos materiais do catodo em uma tonelada de baterias de íons de lítio	35
Figura 5 – Esquema do princípio de funcionamento das baterias de íons de lítio durante o processo espontâneo de descarregamento	37
Figura 6 – Mecanismos de degradação das baterias de íons de lítio	40
Figura 7 – Evolução do mercado de telefones celulares no Brasil.....	41
Figura 8 – O desenvolvimento de veículos elétricos (VE) no mundo: a) estoque global de VE e b) registro global de VE.....	42
Figura 9 – Preço médio (em dólares/ton) do Co, Ni, Cu e Al, do ano de 2010 a janeiro de 2018	43
Figura 10 – Esquema de um processo de recuperação dos metais presentes nas baterias de íons de lítio.....	44
Figura 11 – Fluxograma da obtenção do LiCoO_2 resintetizado a partir de baterias descartadas de íons de lítio	45
Figura 12 – Processo de recuperação do material eletroativo do catodo de baterias descartadas para a utilização em novas baterias	46
Figura 13 – Diagrama de Nyquist com seu respectivo circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional	50
Figura 14 – Curva característica de medidas de impedância e modelo de circuito equivalente por região, para baterias de íons de lítio	51
Figura 15 – Imagem (a) do potenciostato Autolab do Lab. Espec, (b) dos terminais elétricos da bateria e (c) conexões dos eletrodos de referência (RE), do contra eletrodo (CE) e do eletrodo de trabalho (WE) aos polos da bateria durante as análises.....	52

Figura 16 – Baterias e seus componentes após desmonte: (a) baterias descartadas (b) componentes internos após a abertura do invólucro metálico.....	53
Figura 17 – Parâmetros de rede (a) a e (b) c da célula unitária e (c) diagrama de fase do Li_xCoO_2 em função da concentração x de lítio.....	58
Figura 18 – Montagem experimental para o tratamento térmico dos pós, composto por (a) borbulhador, (b) bomba de vácuo mecânica, (c) forno tubular, (d) programador digital do forno, (e) fio do termopar, (f) válvula controladora de gás e (g) cilindro de gás oxigênio.....	59
Figura 19 – Preparo da mistura para a ressíntese (a) colocação dos pós de Li_xCoO_2 tratado termicamente e do Li_2CO_3 na cuba, (b) homogeneização em moinho de bolas, (c) prensagem com a prensa hidráulica e (d) pastilha resultante da prensagem.....	60
Figura 20 – Padrão de difração do LiCoO_2 com a identificação dos índices de Miller dos planos cristalinos.....	62
Figura 21 – Padrão de difração do Co_3O_4 com a identificação dos índices de Miller dos planos cristalinos.....	63
Figura 22 – Analisador de área superficial e tamanho de poros do Laboratório de Química Analítica da UEL.....	66
Figura 23 – Esquema da cela eletroquímica do tipo botão após a montagem dos eletrodos de trabalho (WE), referência (RE) e contra eletrodo (CE).....	68
Figura 24 – Sequência da montagem da cela eletroquímica com (a) eletrodo positivo de LiCoO_2 , (b) separador embebido com eletrólito, (c) tubo cilíndrico usado como invólucro dos eletrodos e separador, (d) lítio metálico e o contato elétrico e (e) cela eletroquímica montada.....	69
Figura 25 – Procedimento experimental utilizado para a ressíntese e caracterização do composto LiCoO_2	70
Figura 26 – Modelos de baterias de íons de lítio de telefone celular descartada que foram utilizadas neste trabalho.....	71
Figura 27 – Exemplos de baterias não utilizadas no trabalho por questões de segurança.....	73
Figura 28 – Distribuição das baterias estudadas de acordo com a sua classificação por valores de SOH de acordo com a Tabela 1.....	74
Figura 29 – Perfil das curvas de carga e descarga de uma bateria com 50% de SOH.....	75

Figura 30 – Perfil das curvas de carga e descarga de uma bateria com 90% de SOH	75
Figura 31 – Curvas do potencial em função da capacidade de carga medida no descarregamento	76
Figura 32 – Diagrama de Nyquist para a bateria de alto SOH (94%), medida no seu estado carregado e descarregado.....	77
Figura 33 – Diagrama de Nyquist para a bateria de médio SOH (63%), medida no seu estado carregado e descarregado.....	77
Figura 34 – Diagrama de Nyquist para a bateria de baixo SOH (9%), medida no seu estado carregado e descarregado.....	78
Figura 35 – Diagrama de Nyquist para as três baterias usadas nesse trabalho quando (a) carregadas até 4,2 V e (b) descarregadas até 3,6 V	78
Figura 36 – Modelo usado para análise do diagrama de Nyquist.....	79
Figura 37 – Diagrama de Bode para as baterias com (a) alto, (b) médio e (c) baixo SOH nos seus estados carregados e descarregados	81
Figura 38 – Diagrama de Bode para as três baterias descarregadas até 3,6 V (à esquerda) e carregadas até 4,2 V (à direita)	81
Figura 39 – Difratoograma medido, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra A de alto SOH	85
Figura 40 – Difratoograma medido, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra M-A de SOH médio-alto	85
Figura 41 – Difratoograma medido, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra M-B de SOH médio-baixo	86
Figura 42 – Difratoograma medido, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra B de SOH baixo.....	86
Figura 43 – Região dos picos (003) e (104) em destaque para a amostra A	89
Figura 44 – Região dos picos (003) e (104) em destaque para a amostra B	89
Figura 45 – Região dos picos (003) em destaque para a amostra B, a partir do refinamento pelo método de Rietveld usando o software <i>Topas</i>	90

Figura 46 – Concentração relativa das fases I e II do LiCoO ₂ no material do catodo, obtidas dos refinamentos Rietveld, em função do SOH das correspondentes baterias.....	91
Figura 47 – Parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> da célula unitária do LiCoO ₂ das amostras individuais em função do SOH das correspondentes baterias.....	92
Figura 48 – Razão <i>c/a</i> para as fases I e II do composto LiCoO ₂ em função do SOH das baterias	93
Figura 49 – Ocorrência de troca catiônica na estrutura cristalina do LiCoO ₂ , nas fases I e II, em função do SOH das correspondentes baterias.....	94
Figura 50 – Planos de difração do LiCoO ₂ que produzem os principais picos de difração desse composto e difratograma do LiCoO ₂ (CIF 048103).....	95
Figura 51 – Intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ das amostras individuais como-extraídas em função do SOH das baterias	96
Figura 52 – Difratograma experimental, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles para a amostra de mistura geral como-extraída.....	97
Figura 53 – Difratograma experimental da mistura de alto SOH.....	98
Figura 54 – Difratograma experimental da mistura de baixo SOH.....	98
Figura 55 – Difratograma experimental da mistura de todos os SOHs	99
Figura 56 – Difratogramas da amostra A como-extraída e com decomposição térmica em 700, 800 e 900°C	100
Figura 57 – Difratogramas da amostra M-A como-extraída e com decomposição térmica em 700, 800 e 900°C	101
Figura 58 – Difratogramas da amostra M-B como-extraída e com decomposição térmica em 700, 800 e 900°C	101
Figura 59 – Difratogramas da amostra B como-extraída e com decomposição térmica em 700, 800 e 900°C	102
Figura 60 – Concentração de Co ₃ O ₄ medido após decomposição térmica em diferentes temperaturas em função do SOH das baterias	103
Figura 61 – Concentração de Co ₃ O ₄ e Li _{1,0} CoO ₂ em função da temperatura de decomposição térmica	105

Figura 62 – Parâmetro de rede c do LiCoO_2 como-extraído (25°C) e após decomposição térmica em 700 , 800 e 900°C	107
Figura 63 – Parâmetro de rede a do LiCoO_2 como-extraído (25°C) e após decomposição térmica em 700 , 800 e 900°C	108
Figura 64 – Razão c/a da célula unitária do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	109
Figura 65 – Intensidade relativa entre os picos de difração (003) e (104) em função da temperatura de decomposição térmica	110
Figura 66 – Intensidade relativa entre os picos de difração (003) e (101) em função da temperatura de decomposição térmica	110
Figura 67 – Difratomogramas da amostra mistura geral (a) como-extraído e com decomposição térmica em (b) 700°C , (c) 800°C e (d) 900°C	111
Figura 68 – Parâmetro de rede a e c do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ após decomposição térmica em 700 , 800 e 900°C	113
Figura 69 – Razão c/a do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ após decomposição térmica em 700 , 800 e 900°C	113
Figura 70 – Intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 em função da temperatura de decomposição térmica.....	114
Figura 71 – Difratomogramas da mistura combinada de alto SOH (a) como-extraído e com decomposição térmica em (b) 700°C , (c) 800°C e (d) 900°C	115
Figura 72 – Difratomogramas da mistura combinada de baixo SOH (a) como-extraído e com decomposição térmica em (b) 700°C , (c) 800°C e (d) 900°C	115
Figura 73 – Difratomogramas da mistura combinada de todos os SOHs (a) como-extraído e com decomposição térmica em (b) 700°C , (c) 800°C e (d) 900°C	116
Figura 74 – Concentração relativa do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e do Co_3O_4 para as misturas combinadas em função da temperatura de decomposição térmica.....	117
Figura 75 – Parâmetros de rede (a) a e (b) c do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ identificados nas amostras de misturas combinadas em função da temperatura de decomposição térmica.....	119
Figura 76 – Razão c/a dos parâmetros de rede do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ das amostras de misturas combinadas em função da temperatura de decomposição térmica.....	120

Figura 77 – Intensidades relativas $I_{(003)/(104)}$ e $I_{(003)/I_{(101)}}$ do LiCoO_2 em função da temperatura de decomposição térmica.....	121
Figura 78 – Difrátogramas das amostras A tratadas em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C durante 15 horas em O_2	122
Figura 79 – Difrátogramas das amostras M-A tratadas em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C durante 15 horas em O_2	122
Figura 80 – Difrátogramas das amostras M-B tratadas em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C durante 15 horas em O_2	123
Figura 81 – Difrátogramas das amostras B tratadas em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C durante 15 horas em O_2	123
Figura 82 – Parâmetros de rede (a) a e (b) c do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado das amostras individuais em função da temperatura de decomposição térmica	126
Figura 83 – Razão c/a dos parâmetros de rede do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica	127
Figura 84 – Intensidade relativa a) $I_{(003)/I_{(104)}}$ e b) $I_{(003)/I_{(101)}}$ do LiCoO_2 resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica.....	128
Figura 85 – Difrátogramas das amostras de mistura geral com decomposição térmica em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido	128
Figura 86 – Parâmetros de rede (a) c e (b) a do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica	129
Figura 87 – Razão c/a do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica	130
Figura 88 – Intensidade relativa a) $I_{(003)/I_{(104)}}$ e b) $I_{(003)/I_{(101)}}$ do LiCoO_2 resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica.....	131
Figura 89 – Difrátogramas da mistura combinada de alto SOH com decomposição térmica em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido	132
Figura 90 – Difrátogramas da mistura combinada de baixo SOH com decomposição térmica em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido.....	132

Figura 91 – Difratomogramas da mistura combinada de todos os SOHs com decomposição térmica em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido.....	133
Figura 92 – Parâmetros de rede (a) a e (b) c do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica	135
Figura 93 – Razão c/a dos parâmetros de rede do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado de misturas de alto, baixo e todos os SOHs em função da temperatura de decomposição térmica	136
Figura 94 – Intensidade relativa a) $I_{(003)}/I_{(104)}$ e b) $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 resintetizado de misturas de alto, baixo e todos os SOHs em função da temperatura de decomposição térmica	136
Figura 95 – Termogravimetria das amostras de misturas de alto e baixo SOH em função da temperatura.....	137
Figura 96 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras de misturas de alto e baixo SOH em função da temperatura.....	139
Figura 97 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas da amostra utilizada para a análise por μTC	141
Figura 98 – Difrátograma da amostra com decomposição térmica em 700°C utilizada para análise de μTC	141
Figura 99 – Reconstrução tridimensional do volume absoluto da fase mais densa (Co_3O_4)	143
Figura 100 – Reconstrução tridimensional do volume absoluto da fase menos densa ($\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$).....	144
Figura 101 – Reconstrução tridimensional do volume absoluto das fases de Co_3O_4 (em vermelho) e de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ (em cinza)	145
Figura 102 – Material do catodo na forma como-extraído da bateria A (SOH alto).....	146
Figura 103 – Material do catodo na forma como-extraído da bateria M-A (SOH médio-alto)	147
Figura 104 – Material do catodo na forma como-extraído da bateria M-B (SOH médio-baixo)	147
Figura 105 – Material do catodo na forma como-extraído da bateria B (SOH baixo).....	147

Figura 106 – Amostra A após a) decomposição térmica em 700°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	148
Figura 107 – Amostra A após a) decomposição térmica em 800°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	149
Figura 108 – Amostra A após a) decomposição térmica em 900°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	149
Figura 109 – Amostra M-A após a) decomposição térmica em 700°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	150
Figura 110 – Amostra M-A após a) decomposição térmica em 800°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	150
Figura 111 – Amostra M-A após a) decomposição térmica em 900°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	150
Figura 112 – Amostra M-B após a) decomposição térmica em 700°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	151
Figura 113 – Amostra M-B após a) decomposição térmica em 800°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	151
Figura 114 – Amostra M-B após a) decomposição térmica em 900°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	152
Figura 115 – Amostra B após a) decomposição térmica em 700°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	152
Figura 116 – Amostra B após a) decomposição térmica em 800°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	152
Figura 117 – Amostra B após a) decomposição térmica em 900°C e b) após ressíntese em estado-sólido.....	153
Figura 118 – Amostra de mistura geral na forma como-extraída com aumentos de a) e b) 3.000x, c) e d) 8.000x.....	154
Figura 119 – Mistura geral após a) e b) decomposição térmica em 700°C e c) e d) após ressíntese em estado-sólido	155

Figura 120 – Mistura geral após a) e b) decomposição térmica em 800°C e c) e d) após ressíntese em estado-sólido	156
Figura 121 – Mistura geral após a) e b) decomposição térmica em 900°C e c) e d) após ressíntese em estado-sólido	157
Figura 122 – Mistura combinada de baixo SOH a) na forma como-extraída dos catodos das baterias e ressíntetizadas após decomposição térmica em b) 700°C, c) 800°C e d) 900°C ...	158
Figura 123 – Mistura combinada de alto SOH a) na forma como-extraída dos catodos das baterias e ressíntetizadas após decomposição térmica em b) 700°C, c) 800°C e d) 900°C ...	159
Figura 124 – Mistura combinada de todos os SOHs a) na forma como-extraída dos catodos das baterias e ressíntetizadas após decomposição térmica em b) 700°C, c) 800°C e d) 900°C ...	160
Figura 125 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO ₂ construídos com o material da amostra A como-extraído (25°C) e o ressíntetizado após decomposição térmica em diferentes temperaturas.....	162
Figura 126 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO ₂ construídos com o material da amostra B como-extraído (25°C) e o ressíntetizado após decomposições térmicas em diferentes temperaturas.....	163
Figura 127 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO ₂ construídos com o material ressíntetizado da mistura geral após decomposições térmicas em diferentes temperaturas.....	164
Figura 128 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO ₂ construídos com o material ressíntetizado da mistura de alto SOH após decomposições térmicas em diferentes temperaturas.....	166
Figura 129 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO ₂ construídos com o material ressíntetizado da mistura de baixo SOH após decomposições térmicas em diferentes temperaturas.....	167
Figura 130 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO ₂ construídos com o material ressíntetizado da mistura de todos os SOHs após decomposições térmicas em diferentes temperaturas.....	168

Figura 131 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado da mistura de baixo SOH após decomposição térmica em 800°C após 130 ciclos.....	170
Figura 132 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos a partir do material resintetizado da mistura de baixo SOH após decomposição térmica em 800°C ciclado sob diferentes taxas de corrente.....	171
Figura 133 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado das misturas de baixo e alto SOH após decomposição térmica em 800°C ciclado sob taxas de 0,2C, 0,5C e 1,0C	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das baterias estudadas, de acordo com o valor do SOH.....	49
Tabela 2 – Amostras individuais utilizadas no trabalho, diferenciadas por serem provenientes de baterias com diferentes SOH	54
Tabela 3 – Características das baterias separadas para o trabalho.....	73
Tabela 4 – Medidas das resistências ôhmicas (R_{Ω}) e de transferência de carga (R_{TC}) iônica de três baterias com diferentes SOH através do diagrama de Nyquist.....	80
Tabela 5 – Concentração média dos elementos químicos identificados por FRX nas amostras individuais no material como-extraído dos catodos das baterias estudadas.....	82
Tabela 6 – Elementos químicos identificados por FRX no material da amostra da mistura geral, como-extraído do catodo e separador das baterias	83
Tabela 7 – Elementos químicos identificados por FRX nas amostras de misturas combinadas, na forma como-extraída dos catodos	84
Tabela 8 – Resultados obtidos por refinamento pelo método de Rietveld das amostras individuais A e M-A.....	87
Tabela 9 – Resultados obtidos por refinamento pelo método de Rietveld das amostras individuais M-B e B	88
Tabela 10 – Intensidade relativa entre os principais picos de difração do composto $LiCoO_2$ para as amostras de misturas combinadas em função do SOH das baterias.....	99
Tabela 11 – Concentrações relativas do $Li_{1,0}CoO_2$ e do Co_3O_4 identificados nas amostras com decomposições térmicas em 700, 800 e 900°C	103
Tabela 12 – Dados do composto $Li_{1,0}CoO_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual A (SOH = 92%) após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C ..	105
Tabela 13 – Dados do composto $Li_{1,0}CoO_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual M-A (SOH = 69%) após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C	106

Tabela 14 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual M-B (SOH = 60%) após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C	106
Tabela 15 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual B (SOH = 33%) após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C ..	107
Tabela 16 – Concentrações relativas dos compostos identificados por refinamento pelo método de Rietveld nas amostras de mistura geral submetidas a decomposições térmicas em 700, 800 e 900°C	112
Tabela 17 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura geral após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C.....	112
Tabela 18 – Concentração relativa do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e do Co_3O_4 para as misturas combinadas com tratamentos térmicos em 700, 800 e 900°C	117
Tabela 19 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da mistura combinada de alto SOH após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C	118
Tabela 20 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da mistura combinada de baixo SOH após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C	118
Tabela 21 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da mistura combinada de todos os SOHs após decomposição térmica em 700, 800 e 900 °C	119
Tabela 22 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual A (SOH = 92%)	124
Tabela 23 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual M-A (SOH = 69%)	124
Tabela 24 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual M-B (SOH = 60%)	125

Tabela 25 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual B (SOH = 33%)	125
Tabela 26 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura geral.....	129
Tabela 27 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura combinada de alto SOH	133
Tabela 28 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura combinada de baixo SOH.....	134
Tabela 29 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura combinada de todos os SOHs.....	134
Tabela 30 – Área superficial específica das partículas das misturas de baixo e alto SOH....	140
Tabela 31 – Concentração dos produtos da decomposição térmica determinados por refinamento pelo método de Rietveld.....	142
Tabela 32 – Volume absoluto e relativo das fases de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 obtidos pela técnica de μTC	142
Tabela 33 – Massas calculadas e relativas das fases de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 obtidas por μTC e por refinamento pelo método de Rietveld	143
Tabela 34 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 resintetizados da amostra A após decomposições térmicas em diferentes temperaturas.....	162
Tabela 35 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 resintetizado da amostra B após decomposições térmicas em diferentes temperaturas	163
Tabela 36 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos a partir do material resintetizado da mistura geral após sua decomposição térmica em diferentes temperaturas.....	165

Tabela 37 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado da mistura de alto SOH após decomposições térmicas em diferentes temperaturas	166
Tabela 38 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado da mistura de baixo SOH após decomposições térmicas em diferentes temperaturas.....	167
Tabela 39 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado da mistura de todos os SOHs após decomposições térmicas em diferentes temperaturas.....	169
Tabela 40 – Valores médios da capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado da mistura de baixo SOH medida sob diferentes taxas de corrente	171
Tabela 41 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado das misturas de baixo e alto SOH após decomposição térmica em 800°C ciclado sob diferentes taxas.....	173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – alumínio

C – carbono

Ca – cálcio

Co – cobalto

Cu – cobre

Fe – ferro

Li – lítio

Li⁺ – íon de lítio

Mn – manganês

Ni – Níquel

O – oxigênio

P – fósforo

S – enxofre

Zr – zircônio

CO₂ – gás carbônico

Co₃O₄ – óxido de cobalto

CoO – óxido de cobalto

DMC – di-metil carbonato

EC – etileno carbonato

EMC – etil-metil carbonato

Li_{1,0}CoO₂ – óxido de cobalto litiado estequiométrico

Li₂CO₃ – carbonato de lítio

Li₂O – óxido de lítio

Li₂O₂ – óxido de lítio

LiAsF₆ – hexafluoroarsenato de lítio

LiBF₄ – tetrafluoroborato de lítio

LiClO₄ – perclorato de lítio

LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ – óxido de cobalto-níquel-manganês litiado

LiCoO₂ – óxido de cobalto litiado

LiFePO₄ – fosfato de lítio-ferro

LiMn₂O₄ – óxido de manganês litiado

LiNiO₂ – óxido de níquel litiado

LiPF₆ – hexafluorofosfato de lítio
Li_xC – carbono grafite litiado
Li_xCoO₂ – óxido de cobalto litiado subestequiométrico
Li_xMO₂ – óxido metálico litiado (M = metal)
N₂ – gás nitrogênio
NMP – N-metil-2-pirrolidona
O₂ – gás/atmosfera de oxigênio
PC – propileno carbonato
PVDF – fluoreto de polivinilideno
Amostra A – amostra individual de SOH alto
Amostra B – amostra individual de SOH baixo
Amostra M-A – amostra individual de SOH médio-alto
Amostra M-B – amostra individual de SOH médio-baixo
SEI – do inglês *Solid Electrolyte Interphase* (eletrólito sólido de interface)
SOH – do inglês *State of Health* (estado de saúde)
VE – Veículos Elétricos
Å – angstrom
Ω – Ohm
rpm – rotações por minuto
sccm – do inglês *standard cubic centimeters per minute* (centímetros cúbicos padrão por minuto)
ton – tonelada
wt% – do inglês *weight percent* (porcentagem em massa)
BET – método desenvolvido por Brunauer, Emmett, Teller
DRX – Difração de Raios X
DSC – do inglês *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)
EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FRX – Fluorescência de Raios X
ICP – do inglês *Inductively Coupled Plasma* (Plasma Indutivamente Acoplado)
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
TG – Termogravimetria ou análise termogravimétrica
μTC – Microtomografia Computadorizada
CIF – do inglês *Crystallographic International Files* (Arquivos Internacionais de Cristalografia)
ICSD – do inglês *Inorganic Crystal Structure Database* (Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas)

Cu-K α – radiação K α do cobre
CoO₆ – octaedro de cobalto-oxigênio
LiO₆ – octaedro de lítio-oxigênio
C_R – concentração obtida no refinamento pelo método de Rietveld
C_R(Co₃O₄) – concentração de Co₃O₄ obtida no refinamento pelo método de Rietveld
m(Co₃O₄) – massa de Co₃O₄
 $m_{amostra}^T$ – massa de amostra tratada termicamente na temperatura T
3a – sítio/posição de Wyckoff
Fd-3m – tipo de grupo e simetria
R-3m – tipo de grupo de simetria
 χ^2 – parâmetro de qualidade do ajuste pelo método de Rietveld
GOF – do inglês *Goodness of Fit* (qualidade do ajuste)
(hkl) – índices de Miller do plano de difração hkl
I₍₀₀₃₎ – intensidade do pico correspondente ao plano de difração 003
I₍₁₀₁₎ – intensidade do pico correspondente ao plano de difração 101
I₍₁₀₄₎ – intensidade do pico correspondente ao plano de difração 104
I₍₀₀₃₎/I₍₁₀₁₎ – intensidade relativa entre os picos (003) e (101)
I₍₀₀₃₎/I₍₁₀₄₎ – intensidade relativa entre os picos (003) e (104)
 $a_{m\u00e9dio}$ – valor médio do parâmetro de rede a
 Δa – variação do parâmetro de rede a
 $c_{m\u00e9dio}$ – valor médio do parâmetro de rede c
 Δc – variação do parâmetro de rede c
 c/a – razão entre os parâmetros de rede c e a
 $(c/a)_{m\u00e9dio}$ – valor médio da razão entre os parâmetros de rede c e a
 $\Delta(c/a)$ – variação da razão entre os parâmetros de rede c e a
 α – ângulo interno da célula unitária
 β – ângulo interno da célula unitária
 γ – ângulo interno da célula unitária
 θ – ângulo theta
C₅ – Capacidade de carga obtida após descarregamento realizado em 5 horas
C_N – Capacidade de carga nominal da bateria, informada pelo fabricante
C_{NE} – Capacidade de carga nominal do eletrodo
CC – do inglês *Constant Current* (corrente constante)
CV – do inglês *Constant Voltage* (potencial constante)
CC-CV – Protocolo de corrente constante – potencial constante

OCV – do inglês *Open Circuit Voltage* (potencial de circuito aberto)

Li/Li⁺ – lítio metálico/Íon de lítio

vs – versus

CE – do inglês *Counter Electrode* (contra eletrodo)

RE – do inglês *Reference Electrode* (eletrodo de referência)

WE – do inglês *Work Electrode* (eletrodo de trabalho)

E⁰ – potencial eletroquímico padrão

E⁰_a – potencial eletroquímico padrão do ânodo

E⁰_c – potencial eletroquímico padrão do catodo

R – Resistência pura

R_{SEI} – Resistência da camada passivante SEI

R_{TC} – Resistência de transferência de carga

R_Ω – Resistência ôhmica

X – Reatância

Z – impedância

Z' – componente real da impedância

Z'' – componente imaginária da impedância

Z_R – componente real da impedância

Z_I – componente imaginária da impedância

φ – ângulo de fase

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

C-LABMU/UEPG – Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG

CMLP-UEL – Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL

Lab. Espec – Laboratório de Espectroscopia

Lab. FILMAT – Laboratório de Filmes Finos e Materiais

LARX – Laboratório de Análises por Raios X

LMEM – Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise

UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa

SUMÁRIO

1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	31
1.1 PROPOSTA DO TRABALHO	32
2 INTRODUÇÃO	33
2.1 BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	33
2.2 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DAS BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	38
2.3 RECICLAGEM DAS BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	40
3 OBJETIVOS	47
3.1 OBJETIVOS GERAIS	47
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO DE TELEFONE CELULAR	48
4.1.1 <i>Determinação do SOH das Baterias</i>	48
4.1.2 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	49
4.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EXTRAÍDO DOS CATODOS DE BATERIAS DESCARTADAS	53
4.2.1 <i>Abertura das baterias e extração do material eletroativo dos catodos</i>	53
4.2.2 <i>Descrição das amostras</i>	54
4.2.3 <i>Caracterização das amostras como-extraídas</i>	56
4.2.4 <i>Decomposição térmica em altas temperaturas</i>	58
4.2.5 <i>Ressíntese em estado-sólido</i>	59
4.2.6 <i>Caracterização das amostras com decomposição térmica e ressintetizadas</i>	61
4.2.7 <i>Análises térmicas</i>	63
4.2.8 <i>Microtomografia Computadorizada de Raios X</i>	64
4.2.9 <i>Análise pelo método BET</i>	65
4.3 CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS	66
4.3.1 <i>Confecção dos eletrodos</i>	67
4.3.2 <i>Caracterização eletroquímica dos eletrodos</i>	68

4.4 DESCRIÇÃO COMPLETA DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS.....	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1 ANÁLISE DAS BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO DE TELEFONE CELULAR.....	71
5.1.1 <i>Seleção, SOH e classificação das baterias descartadas</i>	71
5.1.2 <i>Ciclagem das baterias</i>	74
5.1.3 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	77
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DAS AMOSTRAS COMO-EXTRAÍDAS E PROCESSADAS	82
5.2.1 <i>Caracterização por Fluorescência de Raios X</i>	82
5.2.1.1 Amostras individuais	82
5.2.1.2 Amostra de mistura geral.....	83
5.2.1.3 Amostras de misturas combinadas.....	83
5.2.2 <i>Caracterização por Difração de Raios X e refinamento pelo método de Rietveld</i>	84
5.2.2.1 Amostras como-extraídas	84
5.2.2.1.1 Amostras individuais.....	84
5.2.2.1.2 Amostras de mistura geral.....	96
5.2.2.1.3 Amostras de misturas combinadas	97
5.2.2.2 Amostras com decomposição térmica	99
5.2.2.2.1 Amostras individuais.....	99
5.2.2.2.2 Amostras de mistura geral.....	111
5.2.2.2.3 Amostras de misturas combinadas	114
5.2.2.3 Amostras ressintetizadas por reação em estado-sólido.....	121
5.2.2.3.1 Amostras individuais.....	121
5.2.2.3.2 Amostras de mistura geral.....	128
5.2.2.3.3 Amostras de misturas combinadas	131
5.2.3 <i>Análise Termogravimétrica com Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	137
5.2.4 <i>Análise pelo método BET</i>	140
5.2.5 <i>Microtomografia Computadorizada de Raios X</i>	140
5.2.6 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	146
5.2.6.1 Amostras individuais	146

5.2.6.2 Amostras de mistura geral	153
5.2.6.3 Amostras de misturas combinadas.....	157
5.3 DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE LiCoO ₂ RESSINTETIZADO.....	160
5.3.1 LiCoO ₂ resintetizado das amostras individuais	161
5.3.2 LiCoO ₂ resintetizado da mistura geral.....	164
5.3.3 LiCoO ₂ resintetizado das misturas combinadas.....	165
5.3.4 Desempenho eletroquímico sob diferentes taxas de corrente.....	170
6 CONCLUSÕES.....	174
REFERÊNCIAS	176
APÊNDICE.....	187
APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA SEMINA: CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS EM 2015.....	187
APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA QUÍMICA NOVA EM 2016.....	188
APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS EM 2017.....	189
APÊNDICE D – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA POWDER TECHNOLOGY EM 2018.....	190
APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS EM 2018.....	191
APÊNDICE F – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS EM 2019.....	192
APÊNDICE G – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS EM 2019.....	193

1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

O crescente uso de baterias de íons de lítio como fonte de energia elétrica em dispositivos portáteis e móveis de baixa e alta potência tem resultado em uma grande quantidade de baterias descartadas, gerando impactos ambientais e também à saúde dos seres vivos quando este tipo de resíduo tecnológico não é devidamente tratado, sendo descartado como lixo [1].

O grande problema a ser levado em consideração é que alguns dos minérios contendo Li ou Co na composição minerais utilizados na fabricação dos componentes dessas baterias, como o Li e Co do catodo, têm elevado custo e a disponibilidade de compostos desses metais está cada vez menor, tornando-os escassos [2, 3]. Outras motivações para a formulação de processos de reciclagens desses catodos envolvem questões ambientais e o atendimento à suas legislações [4] e a questão econômica [5].

A maioria das tecnologias e dos processos desenvolvidos para a recuperação e reciclagem dos componentes de baterias descartadas de íons de lítio concentram-se na obtenção de óxidos, metais ou outros compostos a base de Co, Al, Cu, Fe, Mn e Li, que são posteriormente empregados em usos os mais diversos [6, 7, 8, 9, 10, 11].

Assim, uma estratégia para enfrentar esses desafios é recuperar compostos desses minerais a partir do material do catodo de baterias descartadas ou ressintetizar diretamente esses catodos.

Nessa situação, a matéria-prima a ser usada na confecção de novos catodos será proveniente de baterias de diferentes fabricantes (marcas), modelos e operadas sob as mais variadas situações de tempo, correntes e temperaturas até o descarte final. Essas diferenças refletem nas características físicas e químicas do material do catodo das baterias descartadas, mesmo sendo ele de mesma composição química inicial.

Levando isso em consideração, é de se questionar se eletrodos confeccionados da ressíntese dessa matéria-prima teriam suas propriedades eletroquímicas dependentes de características físicas e químicas específicas do material da matéria-prima.

1.1 PROPOSTA DO TRABALHO

Apresentamos neste trabalho um método de recuperação do material eletroativo do catodo de baterias descartadas de íons de lítio baseado na decomposição térmica do Li_xCoO_2 em temperaturas de 700, 800 e 900°C, seguida por ressíntese em estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C, obtendo-se o LiCoO_2 ressintetizado a partir do material do catodo de baterias descartadas nas mais diversas condições para aplicação na confecção de catodos de novas baterias, realizando a análise desse novo catodo.

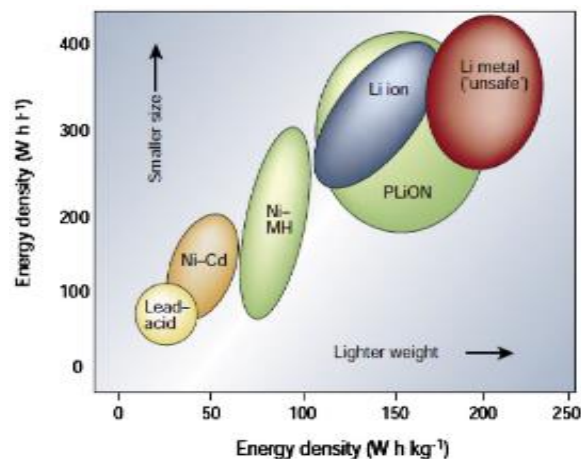
2 INTRODUÇÃO

2.1 BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Baterias são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, através de reações de oxidação e redução que ocorrem nos seus eletrodos. Elas são classificadas em i) baterias primárias: quando apresentam reações eletroquímicas irreversíveis e, portanto, não são recarregáveis e ii) baterias secundárias: quando as reações eletroquímicas são reversíveis e por consequência as baterias podem ser recarregadas. Dessa forma, em uma bateria recarregável podem ocorrer processos de descargas (reações espontâneas) e carga (reação não-espontânea, que ocorre com a aplicação de um potencial externo) [12].

As primeiras baterias secundárias de íons de lítio foram inicialmente comercializadas pela empresa *Sony Corporation* no ano de 1991, e desde então ocupam uma posição bastante importante como dispositivos de fonte de energia, principalmente para dispositivos eletrônicos portáteis, em função das suas características, tais como possibilidade de recarregamentos, alta densidade de energia (Figura 1), grande número de ciclos de carga e descarga, ausência do efeito memória, possibilidades de serem projetadas em dimensões reduzidas, de forma a serem amplamente utilizadas em dispositivos de dimensões reduzidas e por terem uma vida útil relativamente longa.

Figura 1 – Comparação da densidade de energia com a energia específica de diferentes sistemas de baterias

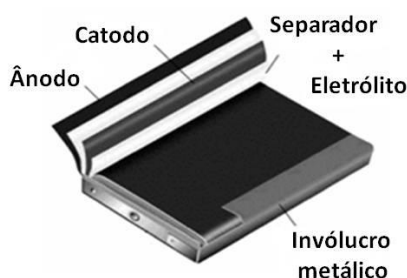


Fonte: Tarascon e Armand, 2001 [13]

Uma bateria de íons de lítio é composta basicamente por dois eletrodos - positivo e negativo, separados por uma membrana polimérica (isolante elétrico e condutor iônico) embebido com um eletrólito, composto por sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos, que disponibiliza os íons de lítio (Li^+) para as reações eletroquímicas que acontecem nos eletrodos por intercalação e de-intercalação iônica [2, 14].

As baterias de íons de lítio utilizadas em telefones celulares, possuem a forma prismática e seus componentes internos (os eletrodos positivo e negativo, e o separador) são dispostos em camadas, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Representação dos componentes de uma bateria recarregável de íons de lítio



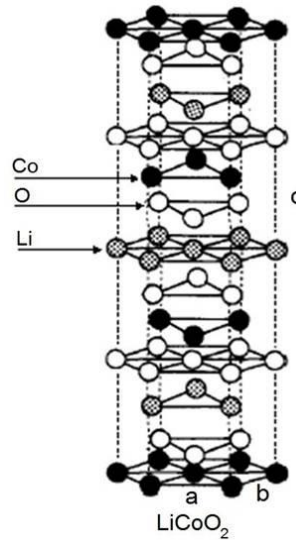
Fonte: Adaptado de Chagas, 2009 [15]

O catodo das baterias de íons de lítio é composto por um óxido metálico litiado aderido a uma folha de alumínio (coletor eletrônico). Os principais óxidos usados na fabricação de catodos de baterias comerciais são o LiCoO_2 (óxido de cobalto litiado) [16, 17, 18, 19], o LiMn_2O_4 (óxido de manganês litiado) [20], o LiNiO_2 (óxido de níquel litiado) [20], compostos binários ou ternários à base de Co, Mn e Ni, como o $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ [21, 22, 23, 24] e compostos dopados ou novos compostos entre eles o LiFePO_4 [25, 26], com o objetivo de obter um catodo com maior capacidade de carga e de ciclagem carga-descarga.

O óxido Li_xCoO_2 (onde x é a estequiometria do Li) possui uma estrutura cristalina hexagonal lamelar, pertencente ao grupo de simetria R-3m para $0,55 < x < 1,0$, como mostrado na Figura 3, formada por planos paralelos de átomos de Co, O e Li. Em torno da temperatura ambiente este composto é termodinamicamente estável para a estequiometria $0,50 \leq x \leq 1,0$, com uma estrutura cristalina do tipo hexagonal (parâmetro de rede $a = b \neq c$, e ângulo $\alpha = \beta =$

90° , $\gamma = 120^\circ$) nas composições $0,55 \leq x \leq 1,0$ e uma estrutura cristalina monoclinica (parâmetro de rede $a \neq b \neq c$, e ângulo $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 120^\circ$) para $0,50 \leq x \leq 0,55$ [12].

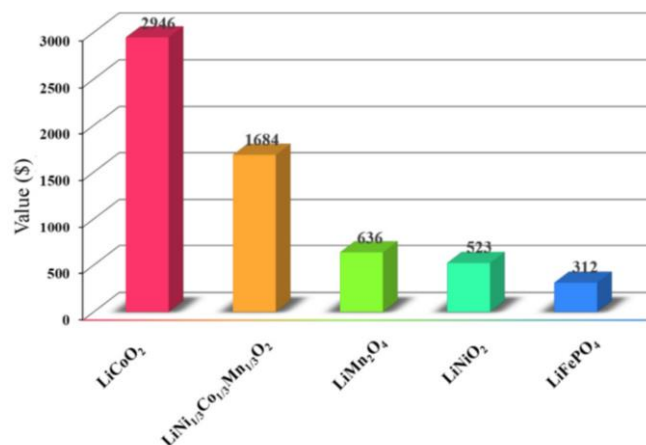
Figura 3 – Estrutura lamelar hexagonal do LiCoO_2



Fonte: Handbook of Batteries, 2001 [27]

O composto LiCoO_2 é um dos mais usados como material eletroativo na fabricação dos catodos devido às suas propriedades eletroquímicas mais favoráveis, como maior capacidade de carga e ciclabilidade [12], apesar do seu alto custo devido ao preço do material do catodo, como mostra a Figura 4.

Figura 4 – Custo dos materiais do catodo em uma tonelada de baterias de íons de lítio



Fonte: Li *et al.*, 2018 [28]

Além disso, no intervalo de potencial entre 4,2 V e 3,6 V, que é o intervalo de operação de uma bateria de íons de lítio, o LiCoO_2 apresenta uma capacidade de carga específica de 136 mAh/g [29], enquanto o LiMn_2O_4 e o LiNiO_2 possuem capacidades de carga de 120 e 200 mAh/g, respectivamente [27]. Quando comparado com o LiMn_2O_4 , o LiCoO_2 possui uma síntese mais fácil e excelente ciclabilidade. Já o LiNiO_2 apresenta alta capacidade de carga, porém não é muito usado comercialmente devido ao fato de possuir uma limitada estabilidade térmica comprometendo a segurança do uso deste tipo de material [27].

O ânodo das baterias de íons de lítio é composto por carbono-grafite aderido a uma folha de cobre (coletor metálico). O uso do grafite como ânodo deve-se à sua alta capacidade de intercalação reversível de íons de lítio e ao seu baixo potencial eletroquímico relativo ao material do catodo, viabilizando a reação espontânea de descarga da bateria e contribuindo para a maximização do potencial da bateria [30]. Além do carbono-grafite, outros compostos estão sendo utilizados para aplicação na composição do ânodo visando a otimização do desempenho eletroquímico, como o lítio metálico [31, 32, 33] e o silicene, [34, 35, 36, 37], que apresentam capacidade de carga maior que o carbono-grafite.

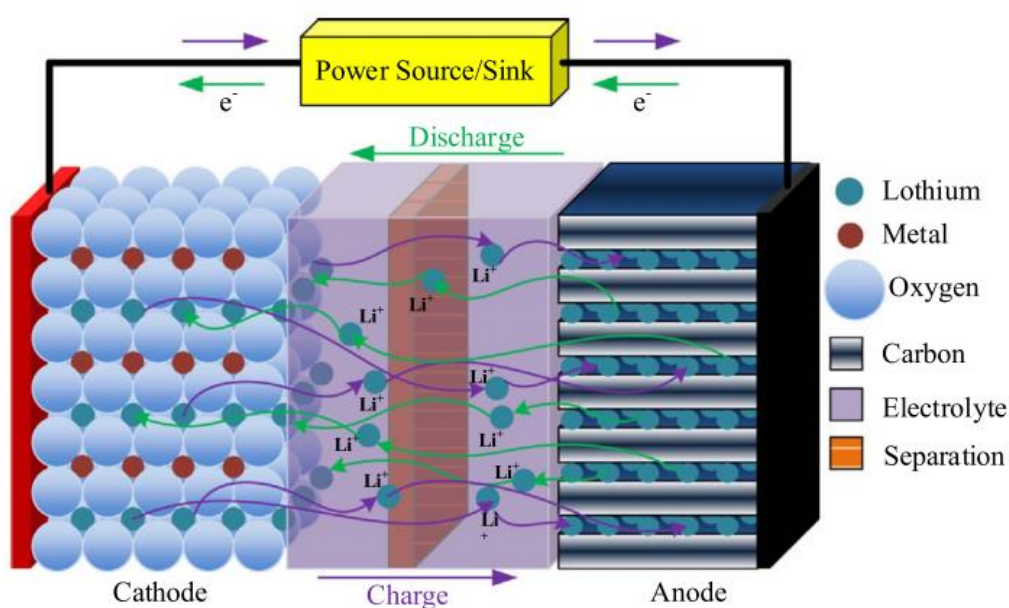
Os materiais eletroativos dos eletrodos são fixados em fitas metálicas coletoras de alumínio para o catodo e de cobre para o ânodo. Como material colante e também aglomerante dos grãos do pó destes materiais eletroativos, usa-se o composto orgânico fluoreto de polivinilideno (PVDF) [38], que é quimicamente estável, tem boas propriedades mecânicas [39] e tem diversas fases cristalinas que dependem das condições de cristalização [40]. Além disto, a prensagem do pó sobre as fitas coletoras em altas pressões, durante a fabricação dos eletrodos, contribui significativamente para a ancoragem mecânica do pó nas fitas metálicas coletoras.

Como eletrólito são usadas soluções de sais de lítio como o perclorato de lítio (LiClO_4), tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4), hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) e hexafluoroarsenato de lítio (LiAsF_6), dissolvidos em solventes orgânicos, tais como propileno carbonato (PC), etileno carbonato (EC), di-metil carbonato (DMC), etil-metil carbonato (EMC) entre outros, ou misturas desses solventes orgânicos [27].

Quando a bateria está no estado carregado, parte dos íons de lítio estão inseridos na estrutura cristalina do ânodo e durante o processo espontâneo de descarga, eles são transferidos para o eletrólito e deste para a superfície do catodo, de onde difundem para o interior do óxido metálico litiado. Neste processo, elétrons migram através do circuito externo, do ânodo para o catodo, oxidando os átomos de carbono e reduzindo os íons metálicos do óxido (por exemplo,

os íons de Co no composto Li_xCoO_2). Desta forma, o descarregamento contínuo da bateria resulta no aumento de íons de Li no composto Li_xMO_2 ($M = \text{metal}$) e na redução dos íons metálicos. Na Figura 5 é apresentado um esquema do princípio de funcionamento deste dispositivo durante os processos de descarregamento e carregamento.

Figura 5 – Esquema do princípio de funcionamento das baterias de íons de lítio durante o processo espontâneo de descarregamento



Fonte: Hannan *et al.*, 2017 [41]

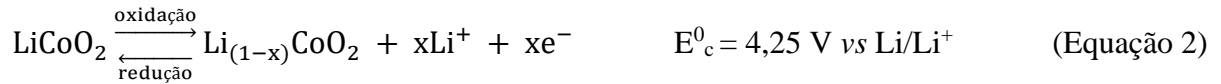
Durante as reações para o carregamento da bateria de íons de lítio pela aplicação de potenciais externos entre os eletrodos da bateria, os íons de lítio se difundem do interior do catodo para sua superfície e desta para o eletrólito de onde são transferidos para a superfície do ânodo de carbono, difundindo-se para seu interior. O potencial da bateria se origina da diferença de potencial eletroquímico do catodo e do ânodo, ou seja, um potencial mais alto do catodo e mais baixo do ânodo podem ser utilizados para confeccionar uma bateria com maiores potenciais [36].

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.

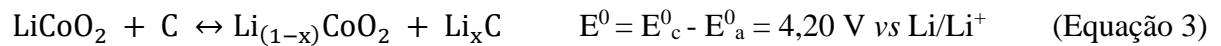
- No eletrodo negativo de C (ânodo):



- No eletrodo positivo de LiCoO₂ (catodo):



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



onde a direção das reações para a direita são referentes ao carregamento da bateria e o sentido inverso descrevem as reações de descarregamento [42].

2.2 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DAS BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

A degradação das baterias de íons de lítio é o resultado de uma complexa interação de uma série de diferentes mecanismos físicos e químicos, como por exemplo, as condições de operação ao longo da sua vida útil, reações do material eletroativo com o eletrólito na interface dos eletrodos, auto degradação da estrutura do material eletroativo durante as ciclagens, degradação de componentes não ativos, como o PVDF. Esses mecanismos de degradação levam à perda de capacidade de carga das baterias e conseqüentemente ao seu descarte [43, 44].

Dentre os fatores importantes que causam a perda da capacidade de carga das baterias, entre eles se destacam:

i) degradação do material eletroativo do catodo (pois o desempenho da bateria está significativamente relacionado à microestrutura do catodo): mudanças cristalográficas irreversíveis são possíveis fontes da perda irreversível de capacidade de carga e em catodos de LiCoO₂ a formação da fase cúbica spinel na superfície da partícula diminui a quantidade de volume ativo disponível para a intercalação dos Li⁺ e ao mesmo tempo, o caminho de difusão e a cinética de difusão para a movimentação de Li⁺ para o interior das partículas são alterados [45, 46]. A intercalação dos íons de lítio no interior da estrutura cristalina do material pode

provocar variações no volume da partícula, causando a perda de contato elétrico entre algumas partículas do material eletroativo [47] ou então, devido ao aumento no volume das partículas durante o processo de litiação, é possível que elas entrem em contato entre si o que pode levar a um estresse significativo nos pontos de contato [48, 49, 50] ou até mesmo à desintegração de partículas secundárias causadas por fraturas internas, que é provocada por estresse mecânico nas interfaces entre os cristalitos primários [51].

ii) troca catiônica, que ocorre devido às sucessivas intercalações e de-intercalações dos íons de lítio na estrutura cristalina do LiCoO_2 durante os ciclos de carga e descarga da bateria, onde átomos de Co ocupam sítios destinados aos átomos de Li, desordenando a estrutura do material próxima a esse sítio e influenciando na perda de capacidade de carga do LiCoO_2 [52, 53].

iii) formação da camada passivante de eletrólito sólido (SEI – *Solid Electrolyte Interphase*) sobre a superfície do eletrodo e das partículas: durante os primeiros ciclos de carregamento e descarregamento, o eletrólito se decompõe e precipita em baixos potenciais no ânodo via reações de redução e em altos potenciais no catodo via reações de oxidação [54, 55] e além disso, a composição da SEI é uma consequência direta da composição do eletrólito [54, 56].

A perda irreversível de capacidade de carga devido à formação da SEI varia de um sistema para outro e depende da área superficial das partículas, das condições de operação, etc [57, 58, 59, 60, 61]. A formação da SEI e a decomposição do eletrólito tem grande influência no aumento da impedância da cela eletroquímica [48].

iv) à degradação do material eletroativo do ânodo: a estabilidade térmica do grafite do ânodo depende do tamanho de partícula do grafite [62]. Estudos realizados por Müller e seus colaboradores mostraram que a não realização da etapa de potencial constante (CV – constant voltage) no carregamento provoca a formação de uma camada SEI não homogênea e porosa, levando à aceleração da perda de lítio disponível para a intercalação e à degradação do ânodo [63], pois a etapa de CV do carregamento contribui de forma significativa para a intercalação de íons de lítio na estrutura cristalina do eletrodo negativo [64].

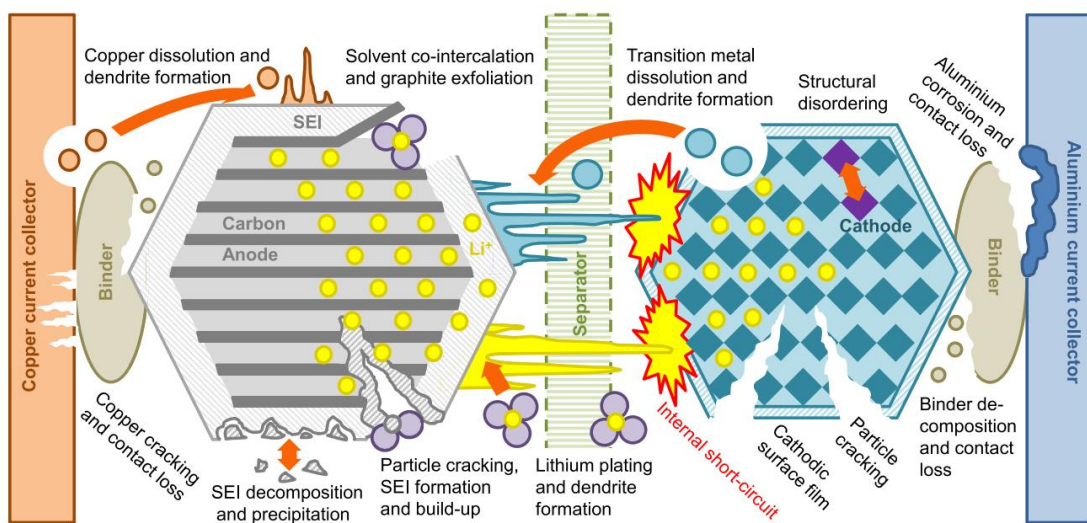
v) temperatura: durante a ciclagem em altas correntes, a fadiga da estrutura cristalina do material ativo do catodo e a decomposição do eletrólito são aceleradas em temperaturas mais elevadas. A capacidade de carga do LiCoO_2 pode ser diminuída a uma temperatura elevada

devido à microfissuras induzidas nas partículas de LiCoO_2 pela transformação entre as fases hexagonal e monoclínica [48].

vi) umidade: a presença de água na bateria causa a dissolução de íons de Co do material eletroativo [39].

A Figura 6 mostra um resumo dos mecanismos de degradação das baterias de íons de lítio para cada um dos componentes de uma bateria.

Figura 6 – Mecanismos de degradação das baterias de íons de lítio



Fonte: Birkel *et al.*, 2017 [65]

2.3 RECICLAGEM DAS BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

O grande avanço tecnológico e os correspondentes ganhos proporcionados pela introdução deste dispositivo de armazenamento e geração de energia elétrica trouxeram consigo o inconveniente gerado pelo descarte de suas baterias, já que as mesmas têm uma vida útil limitada.

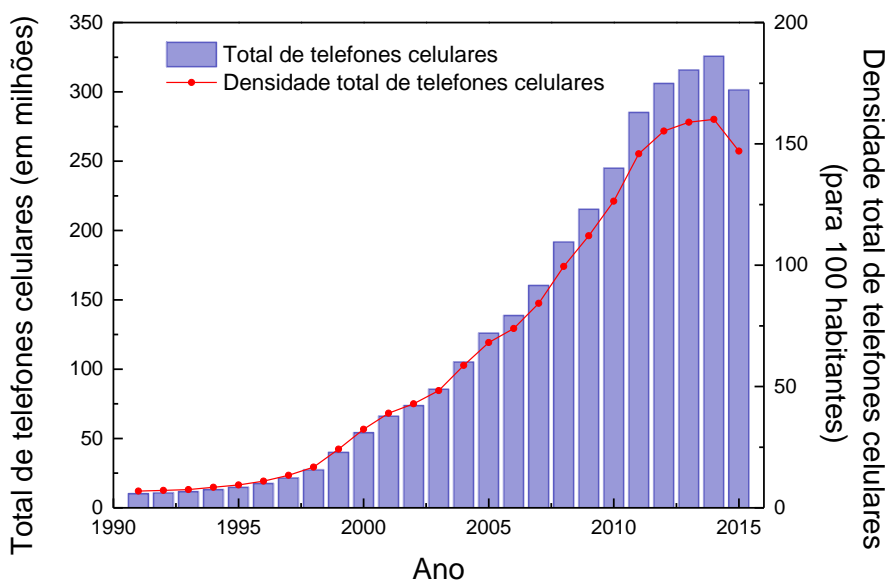
Como um dispositivo eletroquímico, uma bateria é constituída por substâncias químicas sólidas e líquidas que, se descartadas de forma inadequada, podem gerar impactos ambientais. Por outro lado, ganhos econômicos podem ser gerados pela recuperação destes componentes da bateria descartada, especialmente aqueles de alto valor agregado, como por exemplo, os materiais eletroativos dos catodos [28].

Pela enorme quantidade de telefones celulares (Figura 7) e de vários outros dispositivos portáteis que usam baterias portáteis recarregáveis, o manejo das baterias descartadas tornou-se uma questão socioambiental, envolvendo desafios relacionados à sua coleta seletiva, armazenamento e o posterior processamento da imensa quantidade deste lixo industrial.

Embora tenha uma boa legislação para o manejo de resíduos sólidos [66, 67, 68], o Brasil tem ainda desafios primários a ser resolvido, como o estabelecimento de um eficiente sistema de coleta e armazenamento das baterias descartadas de íons de lítio. Apenas uma pequena parte das baterias descartadas de telefone celular é coletada e retornada aos fabricantes, sendo que grande parte é descartada no lixo doméstico e não é separada, acabando em lixões a céu aberto, com grandes impactos ambientais [69].

Para se ter uma ideia da quantidade de baterias presente no mercado, mostra-se na Figura 7 a quantidade de baterias usadas em telefones celulares no Brasil nos últimos anos.

Figura 7 – Evolução do mercado de telefones celulares no Brasil

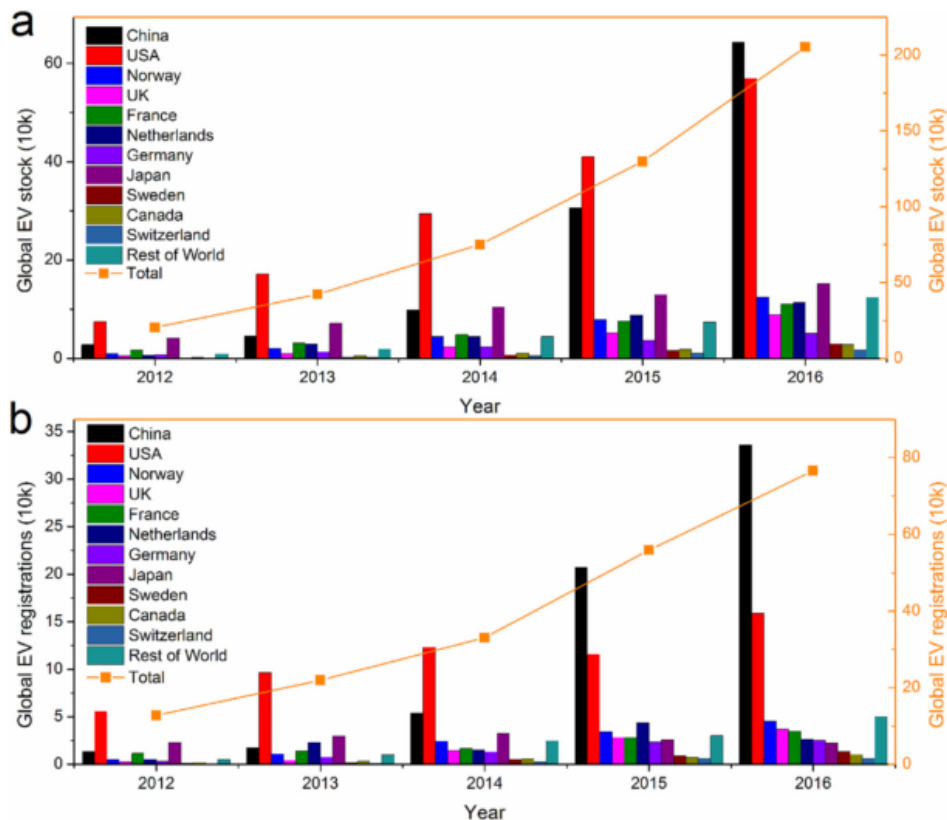


Fonte: ANATEL, 2019 [70]

No ano de 2015 haviam mais de 300 milhões de celulares habilitados no Brasil, correspondendo a uma densidade de quase 150 celulares habilitados para cada 100 habitantes, mostrando que o Brasil tem um mercado bastante forte de telefonia e consequentemente, uma grande quantidade de baterias de telefone celular descartadas e ainda em utilização.

Mais recentemente, vem crescendo no mercado mundial a produção e comercialização de veículos elétricos que utilizam baterias de íons de lítio como fonte alternativa de energia, como pode ser observado na Figura 8. O grande problema desses equipamentos é a quantidade de material usado na fabricação de suas baterias, pois demanda mais matérias-primas ou então o desenvolvimento de novos materiais que possam ser usados na fabricação dessas baterias.

Figura 8 – O desenvolvimento de veículos elétricos (VE) no mundo: a) estoque global de VE e b) registro global de VE



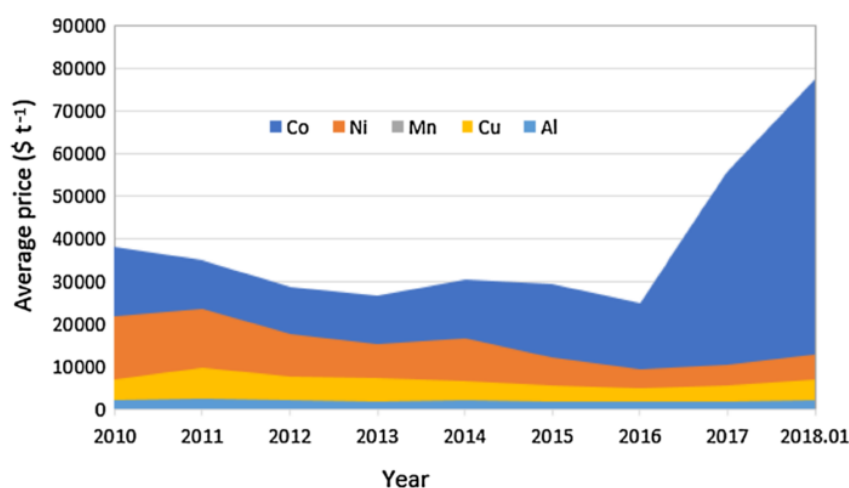
Fonte: Huang *et al.*, 2018 [71]

Como já mencionado, apesar do alto desempenho das baterias de íons de lítio, elas apresentam alguns pontos desfavoráveis, tais como o alto custo de alguns materiais que compõem essas baterias, a relativa escassez de alguns dos minérios que são usados na fabricação dos eletrodos e eletrólitos, como os óxidos de Co e de Li, além da alta toxicidade dos compostos orgânicos usados na composição do eletrólito.

Assim, métodos de recuperação dos componentes químicos das baterias de íons de lítio, além de evitarem seu descarte ambientalmente inadequado, podem ser economicamente lucrativos. A Figura 9 mostra o preço médio do cobalto, níquel, manganês, cobre e alumínio do

ano de 2010 a 2018. Como pode ser observado, o alto valor dos metais usados na fabricação das baterias de íons de lítio, especialmente o do Co, justifica o interesse econômico de reciclagem desse tipo de bateria, principalmente do catodo das mesmas, não só por questões ambientais, mas também econômicas [72, 73, 74].

Figura 9 – Preço médio (em dólares/ton) do Co, Ni, Cu e Al, do ano de 2010 a janeiro de 2018



Fonte: Li *et al.*, 2018 [73]

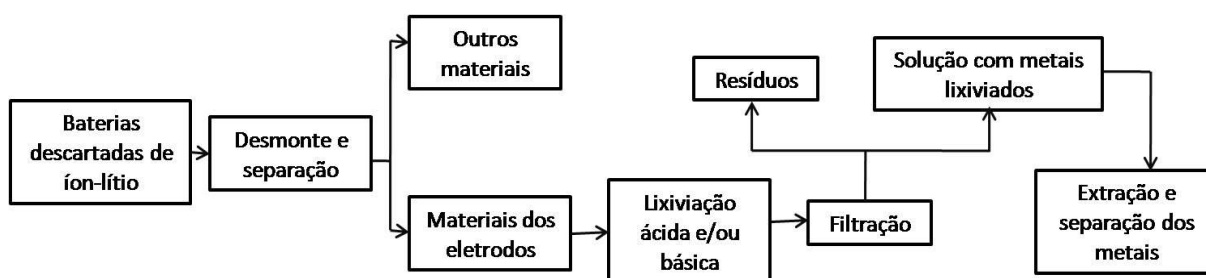
Para a recuperação dos componentes das baterias de íons de lítio, são usados processos químicos, físicos e processos combinados, que serão brevemente descritos a seguir.

Os processos químicos envolvem um conjunto de reações, realizadas geralmente em meio aquoso, e visam a extração dos metais presentes na bateria. Consistem basicamente de lixiviação em meio ácido e/ou básico de partes da bateria (os eletrodos, em especial), com o objetivo de colocar os íons metálicos em solução que poderão ser recuperados por precipitação química, pela adição de reagentes químicos ou por outros métodos [75, 76, 77].

Entre os processos físicos pode-se destacar o processamento mecânico de desmonte, o de separação das partes por diferentes propriedades físicas dos materiais (condutividade, densidade, etc.), os processamentos térmicos (fundição, queima) e os mecano-químicos, pelos quais se procede a moagem/trituração dos materiais e seu peneiramento, visando aumentar sua superfície reativa, de forma a tornar mais eficientes as reações químicas de lixiviação e dissolução [78].

Um esquema do fluxo dos processos usados na obtenção dos metais presentes nas baterias de íons de lítio, envolvendo os processos mecânicos (desmontagem e separação) e o processo químico (lixiviação) é mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema de um processo de recuperação dos metais presentes nas baterias de íons de lítio



Fonte: a própria autora

Difícilmente um único processo físico ou químico pode recuperar integralmente os componentes das baterias de íons de lítio, de forma que uma combinação de processos mecânicos, físicos e químicos é frequentemente utilizada [79, 80, 81, 82].

Os processos e tecnologias desenvolvidos para a recuperação e reciclagem de baterias de íons de lítio concentram-se na obtenção dos metais como Co, Li, Al, Cu, Fe e outros (quando existirem), na forma final de compostos ou soluções desses metais [83]. Porém, as partes plásticas das baterias e os compostos orgânicos do eletrólito podem também ser extraídos das baterias descartadas, por meio de outros processos mecânicos e químicos [84].

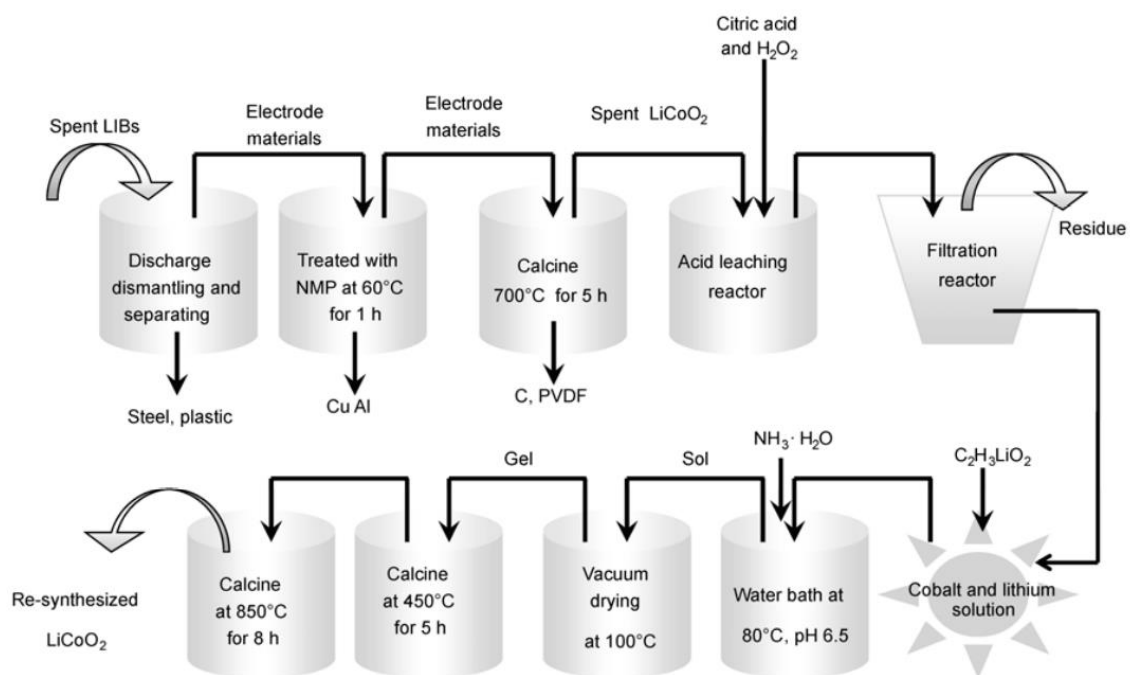
Existem processos e metodologias desenvolvidas em sua maioria em laboratório, que podem ser escalonadas para plantas industriais, para a obtenção do pó de LiCoO_2 e de materiais eletroativos, a partir do processamento do material de catodos de baterias descartadas, que pode ser usado para a confecção de novos catodos. Análises mostram que a reciclagem de compostos químicos das baterias descartadas pode diminuir em até 70% o custo de produção dos catodos, em comparação aos custos acumulados desde a obtenção da matéria-prima diretamente das minas até a produção do catodo [85, 86].

Os processos e técnicas utilizadas para reativar eletroquimicamente o material do catodo de baterias descartadas de LiCoO_2 , podem ser agrupados em duas grandes classes: i) dissolução do pó de LiCoO_2 descartado por meio de soluções ácidas (lixiviação), precipitação dos íons de Co e Li da solução, com ajuste da estequiometria Li:Co e tratamentos térmicos

geralmente em altas temperaturas (de 700 a 900°C) [87] e ii) b) tratamentos térmicos do pó diretamente extraído do catodo descartado, em baixas [88] e altas temperaturas [89].

A Figura 11 mostra o fluxograma do processo proposto por Li e seus colaboradores [87] para a obtenção do LiCoO_2 resintetizado.

Figura 11 – Fluxograma da obtenção do LiCoO_2 resintetizado a partir de baterias descartadas de íons de lítio

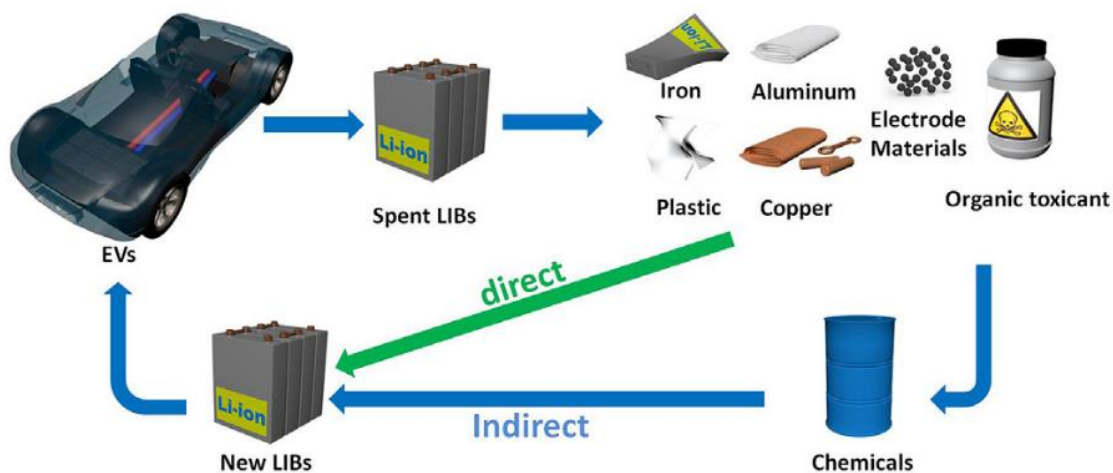


Fonte: Li *et al.*, 2012 [87]

Como pode ser observado, este processo envolve várias etapas com a utilização de solventes orgânicos tóxicos, agentes lixiviantes e precipitantes, etapas de calcinação e ainda é feito a determinação da concentração de Li e Co por uma técnica destrutiva.

Um dos problemas de métodos químicos de recuperação é a geração de efluentes, e quando aplicados a grandes escalas aumentam o custo do processo com etapas de tratamentos desses efluentes. O objetivo é desenvolver métodos mais diretos de recuperação do LiCoO_2 para aplicação em novas baterias, que gerem menores quantidades de efluentes, que tenham o menor número de etapas possível e que use compostos químicos menos agressivos ao ambiente (Figura 12).

Figura 12 – Processo de recuperação do material eletroativo do catodo de baterias descartadas para a utilização em novas baterias



Fonte: Huang *et al.*, 2018 [71]

Trabalhos anteriores realizados no nosso laboratório mostraram que tratamentos térmicos em altas temperaturas podem, de fato, reativar as propriedades eletroquímicas do pó de LiCoO_2 extraído de baterias descartadas de telefone celular [90].

Entretanto, ainda não foi realizado um estudo sistemático de todo o processo de regeneração do material do catodo, que vai desde a coleta das baterias descartadas pelos usuários até a análise do desempenho eletroquímico do LiCoO_2 recuperado a partir do catodo dessas baterias descartadas. Este trabalho tem como proposta preencher esta lacuna.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Ressintetizar eletrodos de LiCoO_2 pelo método de reação em estado-sólido após decomposição térmica do material de catodos de Li_xCoO_2 extraídos de baterias de íons de lítio descartadas e analisar o efeito dos parâmetros cristalográficos e morfologias do material desses catodos e da temperatura de decomposição térmica sobre a capacidade de carga dos eletrodos ressintetizados.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudar os mecanismos de degradação de baterias de telefone celular de íons de lítio e seus respectivos catodos, trabalhando com baterias usadas pelos usuários em condições desconhecidas.
- ✓ Aplicar a reprodutibilidade do método de recuperação proposto nesse trabalho usando baterias de íons de lítio de telefones celulares de diferentes marcas, modelos e valores de estados de saúde (SOH).
- ✓ Correlacionar a concentração e as características dos produtos de decomposição térmica do composto Li_xCoO_2 com a temperatura de decomposição térmica e com o SOH das baterias.
- ✓ Investigar as mudanças que ocorrem na estrutura cristalina do material eletroativo extraído do catodo das baterias, devido aos tratamentos térmicos e a ressíntese em estado-sólido.
- ✓ Analisar a influência da temperatura de decomposição térmica, do SOH das baterias e da contaminação do material do catodo no desempenho eletroquímico do LiCoO_2 ressintetizado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO DE TELEFONE CELULAR

Todas as amostras (material do catodo) usadas neste trabalho foram retiradas de baterias comerciais de íons de lítio de telefone celular, descartadas por seus usuários. Foram usadas baterias de diferentes marcas, modelos e capacidades de carga nominais (C_N), informações geralmente indicadas no invólucro (caixa) da bateria. As baterias foram cedidas pela empresa de telefonia celular Sercomtel Celular SA, da cidade de Londrina/PR.

4.1.1 Determinação do SOH das Baterias

As baterias foram caracterizadas eletricamente por sua capacidade de carga remanescente determinada pela medida do seu estado de saúde, SOH (*State of Health*), que é um parâmetro bastante importante que reflete o desempenho da bateria [91]. Para isso foram realizados três ciclos de carregamento e descarregamento em cada bateria, utilizando o protocolo corrente constante – potencial constante, CC-CV, no carregamento e CC no descarregamento, no intervalo de potencial entre 3,6 e 4,2 V, usando um multipotenciostato da marca Arbin Instruments, modelo MSTAT 8000/BT 2000.

Na etapa de carregamento a corrente constante, CC (*Constant Current*), era aplicada uma corrente de 200 mA até a bateria atingir o potencial de 4,2 V quando então se iniciava a etapa de carregamento a potencial constante, CV (*Constant Voltage*), com a bateria mantida nesse potencial até que a sua corrente decaísse para 1 mA. No descarregamento a CC, a corrente aplicada era de $0,2C_N$ (calculada a partir da capacidade de carga nominal), com o potencial da bateria caindo de 4,2 para 3,6 V, sendo mantido nesse valor até a corrente decair para 1mA (CV), quando então iniciava-se um novo ciclo de carregamento-descarregamento e assim sucessivamente.

Ao final das ciclagens da bateria foi calculada a média aritmética das capacidades de carga obtidas nas etapas de descarregamento no ramo CC do segundo e terceiro ciclos. A capacidade de carga denominada de C_5 corresponde a capacidade de carga medida durante um

descarregamento realizado em 5 horas sob uma corrente de descarregamento de $0,2C_N$, também conhecida de taxa $0,2C$.

O SOH da bateria é então calculado pela equação:

$$\text{SOH} = \frac{C_5}{C_N} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

Continuamos a usar essa metodologia para calcular o SOH de baterias usadas, pois para esse trabalho, o valor do SOH das baterias empregadas foi uma informação muito relevante. Evidentemente, uma bateria nova tem um $\text{SOH} = 100\%$ e à medida que ela é usada como fonte de energia elétrica em um dispositivo, o SOH decresce, comprometendo ou mesmo inviabilizando o funcionamento do mesmo. Baterias armazenadas por longos tempos e curtos circuitos entre os terminais são outras fontes de descarga da bateria e de diminuição do SOH. Deve-se levar em consideração que as capacidades de carga no carregamento e descarregamento das baterias de íons de Li são altamente dependentes da temperatura [92] e por isso, todos os ensaios para determinação do SOH nesse estudo foram realizados na temperatura ambiente.

A Tabela 1 mostra a classificação usada para distinguir as baterias em função do SOH, considerando-as como fonte de energia para telefones celulares.

Tabela 1 – Classificação das baterias estudadas, de acordo com o valor do SOH

Classificação	Valor do SOH
Alto	$\text{SOH} \geq 75\%$
Médio	$50\% < \text{SOH} < 75\%$
Baixo	$\text{SOH} \leq 50\%$

Fonte: a própria autora

4.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste na aplicação de um potencial elétrico variável com o tempo em um sistema eletroquímico (como uma bateria, por exemplo) e a medição da resposta a essa perturbação/excitação, na forma de corrente

elétrica. Ao medir a corrente elétrica alternada que atravessa a célula eletroquímica obtemos a impedância (Z) do sistema, medida em Ohm (Ω).

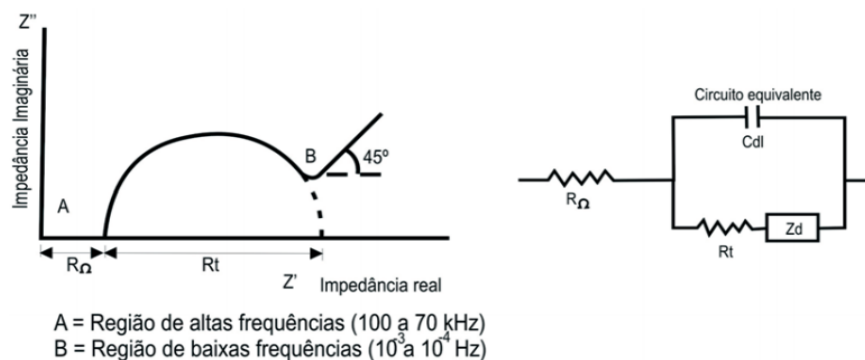
Essa resistência genérica à passagem da corrente elétrica pelo sistema eletroquímico reúne uma resistência pura R (ou ôhmica), que independe da frequência do potencial aplicado e é representada por elementos de resistores, e uma reatância geral X , que depende da frequência aplicada ao sistema e é representada por elementos como indutores, capacitores, etc.

Embora as resistências e reatâncias tenham caráter físico real, a teoria dos números complexos é amplamente empregada para este tipo de estudo. A impedância no plano complexo é representada pela Equação 5, onde Z' é a componente real que incorpora as resistências ôhmicas (R) e Z'' é a componente imaginária que incorpora as reatâncias indutivas (X_L) e capacitivas (X_C), representadas por X .

$$Z = Z' + i.Z'' \equiv R + i.X \quad (\text{Equação 5})$$

Os dados obtidos por medidas da impedância podem ser representados de diferentes formas, sendo as mais conhecidas o diagrama de Nyquist, usado para análises quantitativas e o digrama de Bode, usado para análises qualitativas. A representação de Nyquist é um diagrama no plano complexo de Z'' em função de Z' , Figura 13, onde no gráfico são observadas três regiões distintas: de alta, de média e baixa frequências (em destaque na Figura 14). Cada uma dessas regiões é influenciada por diferentes processos resistivos do sistema eletroquímico.

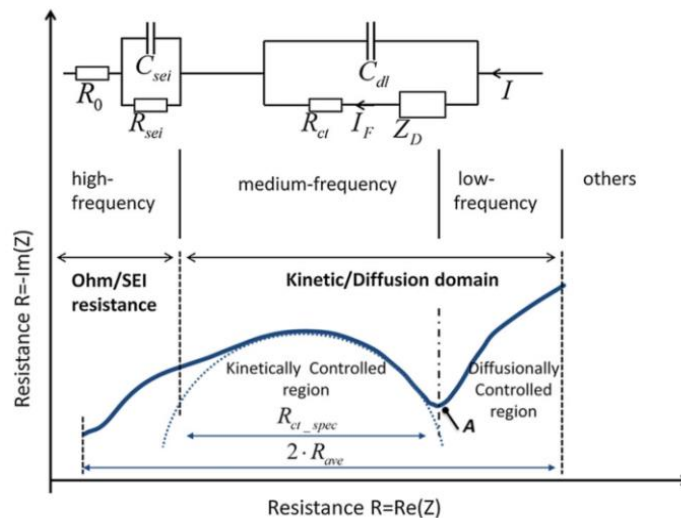
Figura 13 – Diagrama de Nyquist com seu respectivo circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional



Fonte: Ribeiro *et al.*, 2015 [93]

Para este trabalho, foi usado como referência o artigo de Jiangong Zhu e seus colaboradores [94], onde é feito um estudo da influência da temperatura e da amplitude de corrente aplicada na impedância das baterias de íons de lítio e os resultados são discutidos a partir do diagrama de Nyquist, mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Curva característica de medidas de impedância e modelo de circuito equivalente por região, para baterias de íons de lítio



Fonte: Zhu *et al.* (2016) [94]

Neste diagrama, cada região de frequência é dominada por um efeito do sistema eletroquímico que está sendo analisado. Na região de altas frequências pode-se analisar a resistência da corrente no eletrólito (resistência ôhmica) e o semicírculo formado nessa região é dominado pela resistência da camada passivante SEI formada sobre as partículas do eletrodo e da sua capacitância [48, 95]. Na região de médias frequências, o semicírculo está relacionado com a constante de tempo de transferência de carga iônica (Li^+) do eletrólito para a interface eletrodo-eletrólito e a capacitância da dupla camada elétrica [96] enquanto o comportamento da região de baixas frequências, conhecida como impedância de Warburg, é atribuído à impedância difusional do sistema, ou seja, à difusão dos íons Li^+ no eletrodo sólido à partir da interface [48, 95, 97].

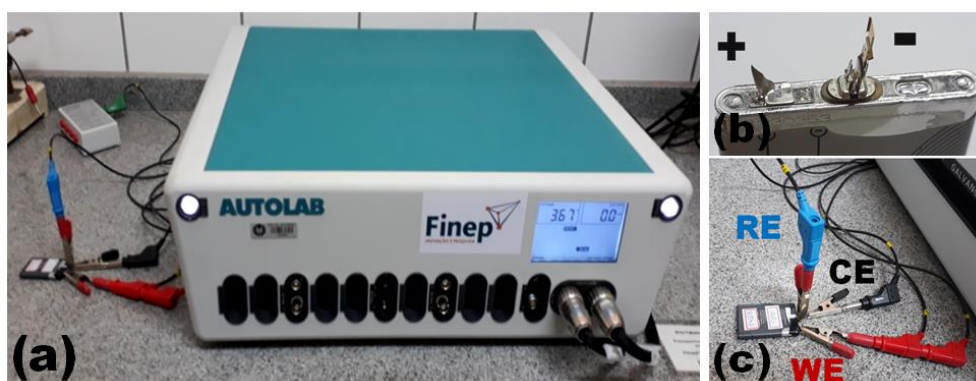
O mecanismo de formação da camada passivante (SEI) ocorre principalmente no eletrodo negativo e em menor taxa sobre as partículas de LiCoO_2 , mas não sobre o ligante PVDF [98, 99] e resulta do processo de decomposição oxidativa do solvente orgânico do

eletrólito sobre as partículas do material eletroativo (carbono-grafite) do ânodo, formando filmes de C-Li, de espessura de aproximadamente 10 nm [99, 100]. Como consequência desse mecanismo, parte dos íons Li^+ fica depositada sobre o eletrodo, influenciando na diminuição na capacidade de carga da bateria.

Dessa forma, a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica que fornece informações sobre a resistância do eletrólito à corrente iônica, sobre a resistância e capacitância da camada passivante SEI, a resistância de transferência de carga iônica na interface eletrólito-eletrodo e pela dupla camada elétrica [94, 95, 97, 101].

As medidas de EIE foram realizadas para verificar como a resistância interna da bateria varia em função do seu SOH. Para estas análises foram usadas três baterias com diferentes valores de SOH entre si (9%, 63% e 94%), em seus estados carregado (4,2 V) e descarregado (3,6 V), totalizando seis medidas. Elas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (Lab. Espec), laboratório multiusuário da Universidade Estadual de Londrina, em um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 302N (Figura 15), com um módulo FRA32M para análise de dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram aplicados potenciais de 5 mV nas frequências de 1 mHz a 100 kHz, sob temperatura ambiente controlada de 20°C, nas baterias em seus estados carregados (4,2 V) e descarregados (3,6 V). Para a realização das medidas, o terminal positivo (catodo) da bateria foi conectado ao eletrodo de trabalho (WE) e o terminal negativo (ânodo) ao contra eletrodo (CE) e ao eletrodo de referência (RE) do potenciostato/galvanostato, como mostram as Figuras 15-b e 15-c.

Figura 15 – Imagem (a) do potenciostato Autolab do Lab. Espec, (b) dos terminais elétricos da bateria e (c) conexões dos eletrodos de referência (RE), do contra eletrodo (CE) e do eletrodo de trabalho (WE) aos polos da bateria durante as análises



Fonte: a própria autora

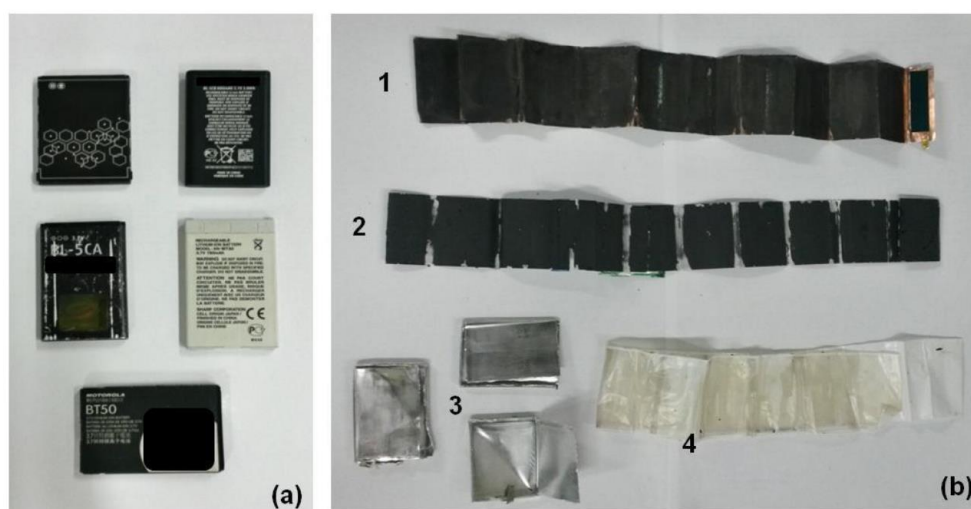
4.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EXTRAÍDO DOS CATODOS DE BATERIAS DESCARTADAS

4.2.1 Abertura das baterias e extração do material eletroativo dos catodos

Após a determinação do SOH do conjunto de baterias a serem estudadas, elas foram abertas manualmente após descarregamento completo até 3,6 V, pelo método usado no Laboratório FILMAT [102], de forma a permitir o acesso aos seus componentes internos, como mostra a Figura 16.

A extração do material eletroativo dos catodos das baterias foi realizada raspando manualmente e cuidadosamente a superfície do catodo (tira de alumínio recoberta nas duas faces com uma camada do material eletroativo) com o auxílio de uma espátula metálica. Para as caracterizações químicas e físicas, as partículas do pó extraídos dos catodos foram homogeneizadas em tamanho, por moagem manual em almofariz, seguida de peneiramento mecânico em malha de 90 μm de abertura.

Figura 16 – Baterias e seus componentes após desmonte: (a) baterias descartadas (b) componentes internos após a abertura do invólucro metálico



Fonte: Silva, 2015 [102]

4.2.2 Descrição das amostras

As amostras utilizadas nesse trabalho (material eletroativo do catodo) foram separadas em três conjuntos, considerando os parâmetros: valor do SOH, marca e modelo da bateria, estado de carga (carregada e descarregada) e contaminação do catodo, como descritos a seguir.

a) amostras individuais: conjunto formado pelo material extraído dos catodos de quatro baterias descartadas de íons de lítio de telefone celular com um amplo espectro de SOH, iguais a 33, 60, 69 e 92%. Essas baterias foram carregadas pelo protocolo CC-CV até 4,2 V, descarregadas até 3,6 V e então desmontadas. A massa extraída de cada catodo foi cerca de 3 a 4 gramas e as amostras são então diferenciadas apenas pelos diferentes valores de SOH das correspondentes baterias.

Tabela 2 – Amostras individuais utilizadas no trabalho, diferenciadas por serem provenientes de baterias com diferentes SOH

Classificação do SOH da bateria	Nome da amostra	SOH (%)
Alto	A	92
Médio	M-A	69
Médio	M-B	60
Baixo	B	33

Fonte: a própria autora

Este conjunto foi criado com a finalidade de se analisar as alterações nos parâmetros cristalográficos, no ordenamento da estrutura cristalina e no tamanho das partículas do material eletroativo do catodo, em função do SOH da bateria, ou seja, a dependência desses parâmetros com a ciclagem da bateria (assumindo-se que a ciclagem tenha sido a fonte primária da diminuição do SOH da bateria). Além disso, esse conjunto de parâmetros pode ser usado para analisar uma possível dependência entre o SOH da bateria e as respostas eletroquímicas de eletrodos obtidos pela ressíntese do material eletroativo extraído dos catodos dessas quatro baterias.

b) amostras de misturas combinadas: conjunto de amostras composto de três grupos de valores de SOH, formados pelo material eletroativo retirado apenas dos catodos de baterias

descartadas de telefone celular de diferentes marcas e modelos, todas descarregadas até o potencial de 3,6 V antes da abertura da bateria.

As amostras foram formadas pela mistura do material dos catodos considerando o SOH das baterias de onde o pó foi extraído, constituindo os três grupos de amostras descritos a seguir.

i) Amostra “mistura de alto SOH”: formado pela mistura do material eletroativo extraído do catodo de baterias com alto SOH.

ii) Amostra “mistura de baixo SOH”: formado pela mistura do material eletroativo extraído do catodo de baterias com baixo SOH.

iii) Amostra “mistura de todos os SOHs”: formado pela mistura do material eletroativo extraído do catodo de baterias com baixo, médio e alto SOH.

As amostras acima descritas foram formadas pelo material extraído do catodo de 31 baterias, resultando em aproximadamente de 135 gramas de material eletroativo, no valor médio de aproximadamente 4,4 gramas de material do catodo extraído de baterias de SOHs alto, médio e baixo. As misturas dos pós foram realizadas por homogeneização em um moinho de bolas operado a 150 rpm durante 30 minutos.

Este conjunto de amostras foi criado com a finalidade de analisar a reprodutibilidade dos resultados obtidos no processamento das amostras individuais descritas anteriormente (onde o SOH também foi o parâmetro classificador das amostras), porém, utilizando agora uma quantidade maior de material eletroativo e mais diversificado, uma vez que foram retirados de catodos de baterias de diferentes marcas, modelos e valores de SOH para realizar essas combinações de misturas.

Além disso, nessa diversificação de marcas e modelos de baterias foi considerada também que em um possível escalonamento do método de reciclagem e/ou recuperação de compostos químicos (a ser descrito) a partir do material do catodo para um processo industrial, os lotes de baterias a serem usados certamente seriam formados por centenas ou milhares de baterias de diferentes marcas, modelos e valores de SOH.

c) amostra mistura geral: durante o processo de separação dos eletrodos das baterias observou-se que em algumas vezes parte do material eletroativo do catodo e também do ânodo eram encontrados aderidos ao separador polimérico. Nessa situação, o material eletroativo do catodo era retirado tanto da folha de alumínio do catodo, quanto da superfície do separador

polimérico, de forma que o material eletroativo do catodo vinha misturado com grafite do ânodo.

Com o objetivo de simular a formação de amostras com os mais divergentes parâmetros, foi produzida uma mistura de materiais eletroativos provenientes de catodos de baterias de diferentes marcas e modelos, com diferentes valores de SOH, diferentes estados de carga – abertas no estado carregado (4,2 V) e no estado descarregado (3,6 V) – e contaminadas com o material carbonáceo do ânodo.

Este conjunto foi produzido com o objetivo de buscar o total aproveitamento do material eletroativo contido no catodo das baterias descartadas de telefone celular em processos de reciclagem e recuperação de compostos do catodo, e verificar se a presença do material eletroativo do ânodo pode influenciar de alguma forma o processamento do material.

4.2.3 Caracterização das amostras como-extraídas

As amostras como extraídas (pós dos catodos) foram todas caracterizadas pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios X (DRX) seguida pelo refinamento pelo método de Rietveld nos difratogramas. Esses equipamentos fazem parte da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP-UEL).

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no Laboratório de Análises por Raios X (LARX) em um espectrômetro de fluorescência da marca Shimadzu, modelo EDX-720, operando em ar sob tensão e corrente de 15 kV e 100 μ A, respectivamente, com colimador de 10 mm, com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nas amostras, com massa atômica superior ao do elemento químico alumínio.

Para analisar a morfologia das partículas e poder fazer uma análise comparativa da distribuição de tamanhos de partícula das amostras, imagens do pó foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca FEI, modelo Quanta 200, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM), operado com energia de feixe de 30 kV em alto vácuo. Para a realização das medidas, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro de espessura de 15 nm. Essa mesma configuração de medida foi utilizada como

parte da caracterização das amostras com decomposição térmica e com ressíntese via estado-sólido, como será citado no item 4.2.6, a seguir.

A fim de analisar os parâmetros cristalográficos do material eletroativo dos catodos, foram realizadas medidas de difração de raios X no Laboratório LARX da CMLP-UDEL, por meio de um difratômetro da Panalytical, modelo X'Pert Pro MPD, operando sob tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, usando a radiação Cu-K α , cujo comprimento de onda é 1,540598 Å.

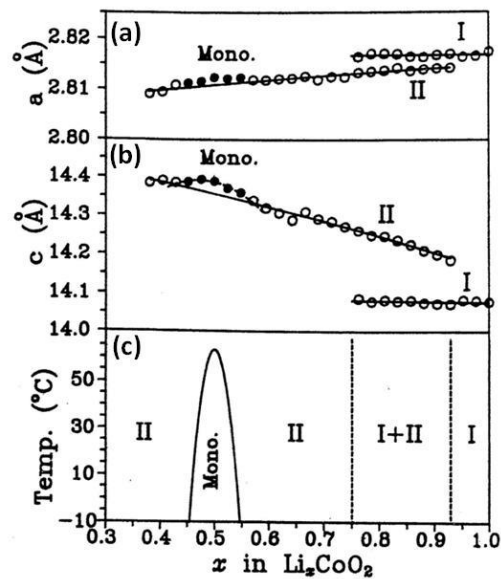
As varreduras em 2θ foram realizadas no intervalo de 15° a 90° , com passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos por ponto, no conjunto de amostras individuais e passo de $0,02^\circ$ com tempo de 3 segundos, nas amostras do conjunto de misturas combinadas e mistura geral. Essa mesma configuração de medida foi utilizada como parte da caracterização das amostras com decomposição térmica e com ressíntese via estado-sólido, como será citado no item 4.2.6, a seguir. Para os conjuntos de amostras individuais (como-extraída, com decomposição térmica e com ressíntese por estado-sólido) foi utilizado um passo angular menor ($0,01^\circ$) para se obter melhor resolução nos difratogramas dessas amostras, uma vez que nesse conjunto de amostras, foi realizada uma análise mais detalhada a respeito de fases cristalinas e seus respectivos parâmetros cristalográficos, como será mostrado a seguir.

A análise dos difratogramas obtidos consistiu de duas etapas. Primeiramente era feita a identificação dos compostos químicos cristalinos presentes na amostra e em seguida era feito o refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld no difratograma, que consiste na simulação de um difratograma usando um programa que ajuste dados experimentais aos dados cristalográficos das fases cristalinas presentes na amostra, contidos na biblioteca de padrões CIF (*Crystallographic International Files*). A identificação dos compostos cristalinos e o refinamento pelo método de Rietveld foram realizados utilizando o programa computacional *X'Pert HighScore Plus*. A qualidade do ajuste foi estimada pelo parâmetro χ^2 ou GOF (*Goodness of Fit*) devendo este assumir valores menores que 5 [103], sendo 1,0 equivalente ao ajuste ideal, ou seja, o melhor ajuste possível.

Para a determinação da concentração x de Li em cada um dos compostos de Li_xCoO_2 identificados nas amostras como-extraídas, foi utilizado uma curva de calibração utilizando um gráfico da literatura, que mostra a dependência dos parâmetros de rede a e c da célula unitária com a concentração de lítio no composto Li_xCoO_2 [104].

Na Figura 17 pode-se observar que o parâmetro de rede c é o mais sensível com a variação na concentração de x de lítio no composto Li_xCoO_2 , principalmente o da fase II, permitindo que seja estimada a concentração x no Li_xCoO_2 a partir do parâmetro de rede c da célula unitária de cada fase de Li_xCoO_2 que é determinado pelo refinamento. Nesse diagrama, as fases I e II correspondem a fases cristalinas hexagonais.

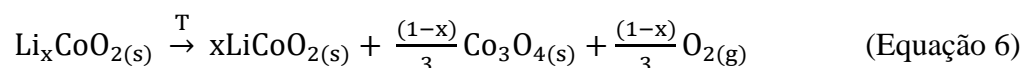
Figura 17 – Parâmetros de rede (a) a e (b) c da célula unitária e (c) diagrama de fase do Li_xCoO_2 em função da concentração x de lítio



Fonte: Reimers, 1992 [104]

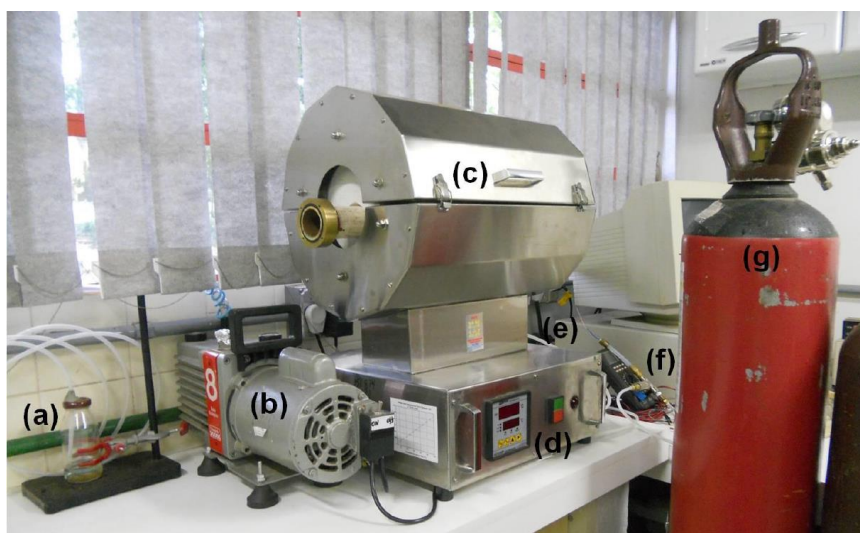
4.2.4 Decomposição térmica em altas temperaturas

Com o objetivo de eliminar por decomposição térmica o ligante polimérico PVDF, o carbono-grafite, reestruturar cristalograficamente o composto Li_xCoO_2 extraído do catodo das baterias descartadas, bem como ser parte do processo de ressíntese desse composto, foram realizados tratamentos térmicos nas amostras em temperaturas de 700, 800 e 900°C em atmosfera oxidante, para garantir que a reação de decomposição térmica do composto Li_xCoO_2 ocorresse de forma completa. A reação de decomposição térmica na temperatura T é descrita como:



Todos os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tubular (Figura 18) em atmosfera reagente de oxigênio (O_2), sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até um dos patamares de temperaturas de tratamento em 700 , 800 e 900°C , onde permanecia durante 10 horas em cada temperatura. O resfriamento das amostras foi realizado à taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente. Antes dos tratamentos térmicos o forno era pré-evacuado e em seguida aplicado um fluxo de O_2 entre 2 e 3 sccm (ou mL/min), mantido durante o aquecimento, nas etapas isotérmica e no resfriamento.

Figura 18 – Montagem experimental para o tratamento térmico dos pós, composto por (a) borbulhador, (b) bomba de vácuo mecânica, (c) forno tubular, (d) programador digital do forno, (e) fio do termopar, (f) válvula controladora de gás e (g) cilindro de gás oxigênio

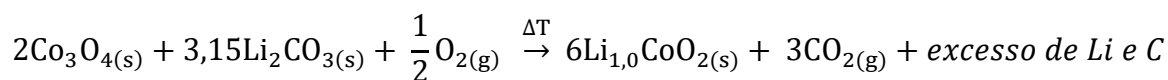


Fonte: a própria autora

4.2.5 Ressíntese em estado-sólido

De acordo com a reação da Equação 6, a decomposição térmica do óxido de cobalto litiado subestequiométrico Li_xCoO_2 resulta na formação da fase cristalina $Li_{1,0}CoO_2$ estequiométrica, no composto Co_3O_4 e na liberação de O_2 . O composto Co_3O_4 não é eletroquimicamente ativo na janela de potencial do $LiCoO_2$, levando-nos à formulação de um processo de ressíntese que, fundamentalmente, consistiu na transformação da fase Co_3O_4 em $Li_{1,0}CoO_2$ estequiométrico, por uma reação em estado-sólido com Li_2CO_3 , como detalhadamente descrito em [105].

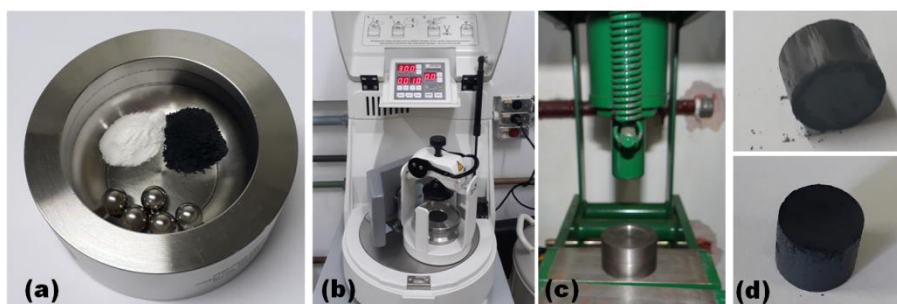
A Equação 7 a seguir mostra a reação de transformação do Co_3O_4 em LiCoO_2 por meio de uma reação em estado-sólido com Li_2CO_3 , com excesso de Li, na razão $\text{Li}:\text{Co} = 1,05:1$. O excesso de 5% em mol de lítio é adicionado para compensar eventual evaporação do mesmo durante o processo de tratamento térmico de ressíntese [106].



(Equação 7)

Para realizar a ressíntese em estado-sólido foi misturado ao pó da amostra decomposta termicamente o composto Li_2CO_3 , na razão de Li (do Li_2CO_3) e Co (do Co_3O_4) equivalente a $\text{Li}:\text{Co} = 1,05:1$. Após misturar o composto Li_2CO_3 na quantidade calculada (descrição a seguir) com o pó da amostra decomposta termicamente, a mistura dos pós foi homogeneizada em um moinho de bolas (*Fritsch, Pulverisette 6*) em 300 rpm durante 15 minutos, da qual foi preparada uma pastilha rígida de 8 mm de diâmetro, pela prensagem da mistura em um pastilhador cilíndrico, sob 4 toneladas durante 10 minutos por meio de uma prensa hidráulica (Potente Brasil), como descrito na Figura 19.

Figura 19 – Preparo da mistura para a ressíntese (a) colocação dos pós de Li_xCoO_2 tratado termicamente e do Li_2CO_3 na cuba, (b) homogeneização em moinho de bolas, (c) prensagem com a prensa hidráulica e (d) pastilha resultante da prensagem



Fonte: a própria autora

Um grande desafio no processo de ressíntese proposto é a determinação da concentração ou massa de Co_3O_4 após a decomposição térmica do Li_xCoO_2 , considerando que as técnicas geralmente utilizadas para esse tipo de análise são destrutivas, como o ICP (*Inductively Coupled Plasma*) que exigem um preparo bastante específico da amostra. Além disso, foi comprovado muito recentemente por microtomografia de raios X, na decomposição

térmica o composto Co_3O_4 e o $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ coexistem em cada partícula do pó e não como partículas individuais, como será mostrado a seguir.

Assim, para determinarmos a concentração de Co_3O_4 resultante da decomposição térmica nas amostras propusemos um método (original) por difração de raios X e posterior refinamento pelo método de Rietveld, que fornece a concentração relativa das massas das fases cristalinas $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 .

Considerando as massas molares do Li_2CO_3 (73,89 g/mol) e do Co_3O_4 (240,80 g/mol), a reação entre esses compostos na concentração relativa Li:Co = 1,05:1 é realizada segundo a reação de ressíntese (Equação 7), na razão das suas massas dada por:

$$m_{(\text{Li}_2\text{CO}_3)} = \frac{232,75 \text{ g}}{481,60 \text{ g}} \cdot m_{(\text{Co}_3\text{O}_4)} = 0,48328 \cdot m_{(\text{Co}_3\text{O}_4)} \quad (\text{Equação 8})$$

Como a massa de Co_3O_4 ($m_{(\text{Co}_3\text{O}_4)}$) em uma amostra tratada termicamente na temperatura T de massa $m_{amostra}^T$ (após a decomposição térmica) é dada por $m_{(\text{Co}_3\text{O}_4)} = m_{amostra}^T \cdot C_R(\text{Co}_3\text{O}_4)$, onde $C_R(\text{Co}_3\text{O}_4)$ é a concentração relativa da massa de Co_3O_4 obtida por refinamento, a massa do carbonato Li_2CO_3 a ser misturado com a massa da amostra, $m_{amostra}^T$, será dada então por:

$$m_{(\text{Li}_2\text{CO}_3)} = 0,48328 \cdot C_R(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot m_{amostra}^T \quad (\text{Equação 9})$$

Todas as ressínteses foram realizadas por reação em estado-sólido, colocando-se as pastilhas em um forno tubular na temperatura de 750°C durante 15 horas, sendo usada uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e um fluxo de O_2 de 2 a 3 sccm (mL/min) durante todo processo.

Após o resfriamento, as pastilhas eram maceradas manualmente em um almofariz, a fim de pulverizar a amostra. Em seguida, as amostras eram peneiradas sob uma malha de 90 μm (170 *mesh*) de abertura e posteriormente caracterizadas e analisadas.

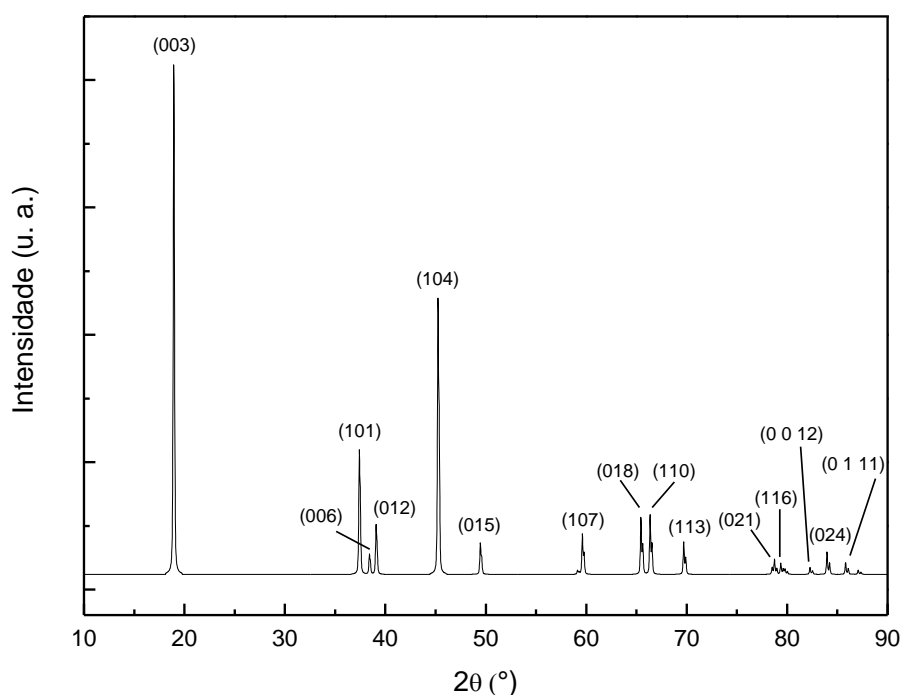
4.2.6 Caracterização das amostras com decomposição térmica e ressintetizadas

As amostras tratadas termicamente e os produtos da ressíntese em estado-sólido foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de verificar o efeito do processo de queima e ressíntese na morfologia das partículas dos pós resultantes,

conforme descrito no item 4.2.3, e também por difração de raios X (DRX) seguida por refinamento pelo método de Rietveld, para identificar a composição química dos compostos resultantes da decomposição térmica e da ressíntese, suas proporções relativas, bem como seus parâmetros cristalográficos. As medidas de difração de raios X foram realizadas nas mesmas configurações que as amostras como-extraídas, descritas anteriormente no item 4.2.3.

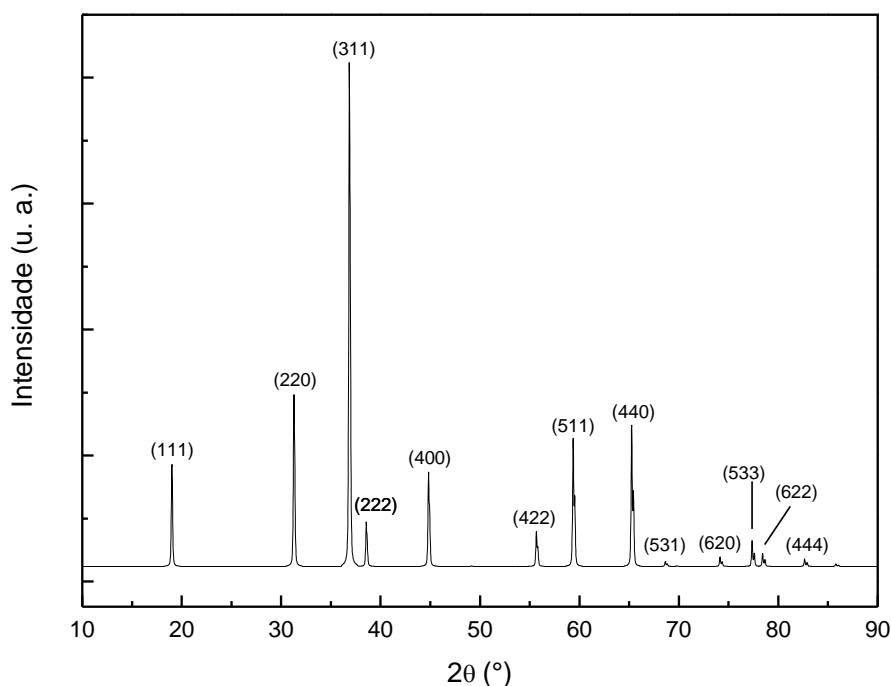
A seguir são mostrados os difratogramas padrões dos compostos cristalinos LiCoO_2 e Co_3O_4 , Figura 20 e Figura 21, respectivamente, que foram as principais fases cristalinas identificadas nas amostras utilizadas neste trabalho. Neles estão identificados os picos de difração com seus respectivos índices de Miller dos planos cristalinos para os quais ocorreram as difrações sob incidência da radiação nos ângulos 2θ . A Figura 20 mostra o padrão de difração para o composto cristalino LiCoO_2 , com estrutura do grupo espacial R-3m, correspondente ao CIF de número 048103 e PDF 01-077-1370, enquanto a Figura 21 apresenta o padrão de difração do Co_3O_4 , do grupo espacial Fd-3m, segundo o CIF de número 069365 e PDF 01-080-1532.

Figura 20 – Padrão de difração do LiCoO_2 com a identificação dos índices de Miller dos planos cristalinos



Fonte: Adaptado do PDF nº 01-077-1370 e CIF 048103

Figura 21 – Padrão de difração do Co_3O_4 com a identificação dos índices de Miller dos planos cristalinos



Fonte: Adaptado do PDF n° 01-080-1532 e CIF 069365

4.2.7 Análises térmicas

Para analisar o processo de decomposição térmica do composto Li_xCoO_2 até altas temperaturas foram realizadas análises termogravimétricas (TG) simultâneas às medidas de calorimetria exploratória diferencial (ou varredura diferencial de calorimetria) (DSC).

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica usada para estudar a estabilidade térmica de um material frente à variação na sua temperatura, informando as variações de massa sofrida pelo material em função da temperatura, pelas quais podem ser inferidas reações que provocaram essas variações. Já a calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede o calor emitido ou absorvido por reações endotérmicas ou exotérmicas, que podem ocorrer ou não concomitantemente com a variação da massa da amostra, durante a variação da sua temperatura.

As medidas simultâneas de TG e DSC foram realizadas em duas amostras, uma da “mistura de baixo SOH” e outra da “mistura de alto SOH”, escolhidas para se verificar uma possível dependência entre as transformações térmicas do material do catodo com o SOH das baterias.

As medidas foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa em um equipamento de análise térmica de TG/DSC (modelo LABSYS EVO DTA/DSC / Setaram Instrumentation), em varreduras da temperatura ambiente até 900°C, permanecendo nessa temperatura por 3 horas, seguido de resfriamento até temperatura ambiente. O aquecimento e resfriamento foram realizados a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de ar sintético em fluxo de 5 mL/min.

4.2.8 Microtomografia Computadorizada de Raios X

A microtomografia computadorizada de raios X (μ TC) é uma técnica analítica não destrutiva que pode ser aplicada na análise de materiais inorgânicos e orgânicos. Ela é baseada no mesmo princípio da tomografia, ou seja, a produção de imagens bidimensionais (2D) de seções internas de um material, formadas pelas diferentes quantidades de radiação absorvida pelas partes do material (atenuação de raios X pelo material). Na microtomografia emprega-se um feixe estreito de raios X e um sistema de detecção de alta resolução, que pode mostrar detalhes internos do material de natureza morfológica e/ou estrutural.

Quando os raios X passam através da amostra, eles são atenuados em diferentes intensidades, dependendo das diferenças entre os coeficientes de atenuação linear das fases contida no material. A densidade e o número atômico efetivo dos materiais e de seus constituintes atômicos são os principais fatores que determinam o grau de absorção dos raios X pelo material e a atenuação está vinculada à redução de intensidade de um feixe, conforme ele atravessa a matéria [107].

Desta forma, a microtomografia de raios X consiste de um modelo matemático de como diversos feixes de raios X projetados sobre um material, em um único plano e com ângulos diferentes, fornecem uma qualidade de imagem superior do que apenas um único feixe, como utilizado na radiografia convencional de raios X [108]. As imagens tridimensionais (3D) podem ser obtidas pelo processamento das imagens 2D, por meio de técnicas de renderização.

Como já discutido anteriormente, a decomposição térmica do composto Li_xCoO_2 provoca a formação da fase de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e do Co_3O_4 , ambas fases cristalinas, mas de diferentes densidades: 5,05 g/cm³ para o $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ (CIF 029225) e 6,06 g/cm³ para o Co_3O_4 (CIF 069365).

A técnica de μ TC foi utilizada para realizar o mapeamento das fases cristalinas $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 do material extraído do catodo após a decomposição térmica, e verificar se essas duas fases cristalinas coexistem na mesma partícula, além de determinar a distribuição espacial de cada uma dessas fases na partícula. Para isso foi utilizada uma amostra extraída do catodo de uma bateria descartada, que foi previamente submetida a tratamento de decomposição térmica a 700°C durante 10 horas em atmosfera oxidante e peneiradas em uma peneira de malha de $25\ \mu\text{m}$.

A técnica de μ TC permitiu realizar a quantificação do volume das fases cristalinas de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 , através do qual pode-se obter a proporção em massa de cada uma dessas fases a partir de suas respectivas densidades. Após isso, foi realizada uma comparação com os valores de concentrações (em massa) de cada fase cristalina obtida por difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld.

As medidas de μ TC foram realizadas no Laboratório de Análises por Raios X (LARX-UEL) em um microtomógrafo computadorizado de raios X de alta resolução da marca Bruker, modelo SKYSCAN 1172, operando com energia de feixe de 40 kV, corrente de $250\ \mu\text{A}$ e espessura de feixe de $1,37\ \mu\text{m}$.

4.2.9 Análise pelo método BET

O método de BET (ou teoria de adsorção multimolecular) é um modelo matemático formulado para descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, que serve de base para a medição da área superficial específica de um material. O método foi desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (B.E.T. Brunauer, Emmett, Teller) e publicado no Journal of the American Chemical Society em 1938 no artigo intitulado "*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*" [109].

Este método foi usado com o objetivo de medir a área superficial específica das partículas do material extraído dos catodos de baterias descartadas de alto e baixo SOH e para verificar se existe alguma dependência entre a área superficial específica das partículas com o SOH das baterias. Para isso foram utilizadas duas amostras de misturas combinadas, sendo a mistura de alto e baixo SOH.

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 (Figura 22).

Figura 22 – Analisador de área superficial e tamanho de poros do Laboratório de Química Analítica da UEL



Fonte: a própria autora

Para a realização das medidas, primeiramente as amostras foram secas em 120°C durante 2 horas em vácuo. Em seguida, o tubo de quartzo onde fica contida a amostra foi 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 a amostra. Durante o processo de inserção e remoção de gás de nitrogênio no tubo, ocorre a adsorção e dessorção do gás de N₂ pela amostra e quanto maior a área superficial da amostra, maior a área disponível para a ocorrência dos processos de adsorção/dessorção do nitrogênio.

4.3 CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS

Todo procedimento descrito anteriormente teve como objetivo transformar o composto Li_xCoO₂ subestequiométrico e eventualmente desordenado em um composto de fase única

$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$, estequiométrico e com estrutura cristalina altamente ordenada, para ser usado na fabricação de novos catodos de baterias de íons de lítio. Para analisar o desempenho eletroquímico dos compostos de LiCoO_2 resintetizados foram preparados eletrodos com o pó desses compostos e realizado ciclos de carga e descarga.

4.3.1 Confeção dos eletrodos

Os eletrodos foram confeccionados misturando-se o pó de LiCoO_2 resintetizado e de *carbon-black* (negro de fumo) e PVDF, nas proporções percentuais em massa de 85:10:5, respectivamente. Uma solução de PVDF foi produzida diluindo-se o polímero sólido PVDF no solvente orgânico *N-metil-2-pirrolidona* (NMP) na proporção 0,05 g:1 mL, na qual foram adicionados os pós de LiCoO_2 e *carbon-black*, resultando em uma solução viscosa.

A mistura dos pós de LiCoO_2 resintetizados, *carbon-black* e a solução de PVDF foi homogeneizada em um moinho de bolas, operando em 100 rpm durante 12 minutos, resultando em uma pasta (*slurry*), que é posteriormente espalhada uniformemente sobre uma folha de alumínio de alta pureza, de 0,015 mm de espessura (coletor metálico do eletrodo), com o auxílio de um *doctor blade*. A folha metálica recoberta com a pasta é levada para uma estufa para a secagem/evaporação do solvente orgânico, durante 24 horas, quando é retirada e cortada em discos de 11 mm de diâmetro, formando então os eletrodos.

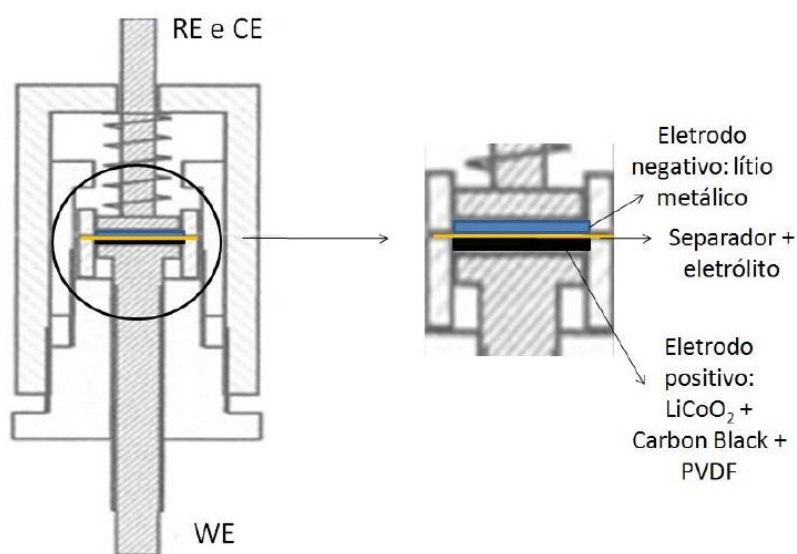
Em uma nova etapa de secagem, os eletrodos circulares são colocados em um forno tubular em vácuo durante 24 horas a 100°C. Retirados do forno, os eletrodos são prensados com o auxílio de uma prensa hidráulica sob 8 toneladas durante 10 segundos. As massas desses eletrodos são medidas e eles retornam ao forno para a etapa final de secagem em vácuo a 100°C durante 24 horas.

Ao final dessa secagem os discos são rapidamente transferidos para uma embalagem seca, vedada e imediatamente transferidos para uma *dry box* (marca MBRAUN, modelo UNILab) em atmosfera inerte e de baixa umidade (em ppm) onde ficam armazenados até o momento de seu uso. Todo esse procedimento de secagem é realizado de forma bastante cuidadosa a fim de evitar o contato dos eletrodos com o ar úmido que comprometeria os seus desempenhos eletroquímicos [39].

4.3.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

As ciclagens de carregamento e descarregamento dos eletrodos de LiCoO_2 ressintetizados foram feitas em uma cela eletroquímica do tipo moeda (botão), tendo o eletrodo circular de LiCoO_2 como eletrodo de trabalho (WE) e um disco de lítio metálico (Li) como eletrodo de referência (RE) e contra eletrodo (CE), como mostram as Figuras 23 e 24. Entre esses dois eletrodos era colocado um disco circular de fibra de vidro (*WhatmanTM*) embebida em eletrólito, operando como o separador dos eletrodos. O eletrólito utilizado foi o sal de perclorato de lítio LiClO_4 na concentração de 1 mol/L dissolvido em uma mistura dos solventes orgânicos etileno carbonato (EC) e dimetil carbonato (DMC) na proporção de 1:1, em volume.

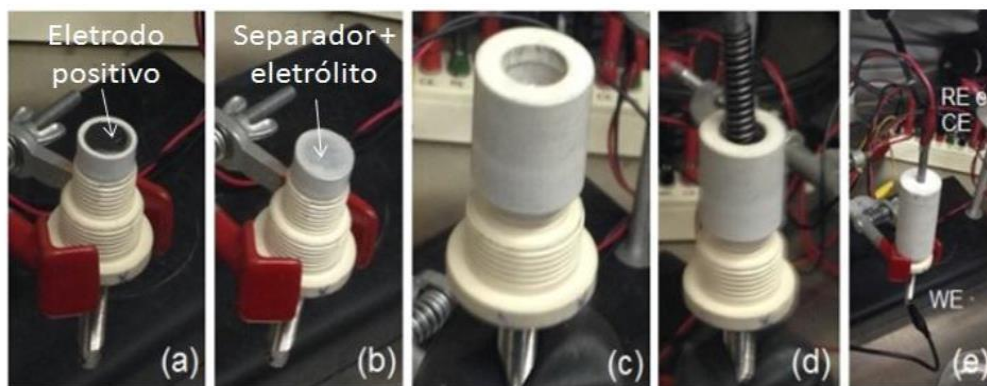
Figura 23 – Esquema da cela eletroquímica do tipo botão após a montagem dos eletrodos de trabalho (WE), referência (RE) e contra eletrodo (CE)



Fonte: Kawata, 2015 [110]

Após a montagem das celas eletroquímicas elas ficavam em circuito aberto (*open circuit voltage* – OCV) por aproximadamente dois dias para a estabilização de seu potencial eletroquímico. Em seguida, a cela era submetida a ciclos de carga e descarga segundo o protocolo CC-CV, por meio de um multipotenciostato da marca Arbin Instruments, modelo MSTAT 8000/BT 2000.

Figura 24 – Sequência da montagem da cela eletroquímica com (a) eletrodo positivo de LiCoO_2 , (b) separador embebido com eletrólito, (c) tubo cilíndrico usado como invólucro dos eletrodos e separador, (d) lítio metálico e o contato elétrico e (e) cela eletroquímica montada



Fonte: Kawata, 2015 [110]

As capacidades de carga específicas dos eletrodos foram medidas em ciclagens realizadas no intervalo de potencial de 3,6 a 4,2 V *vs.* Li/Li^+ , sob a taxa CC de $0,2C_{\text{NE}}$ no carregamento e descarregamento, onde C_{NE} é a capacidade de carga nominal calculada para a massa do eletrodo, usando uma capacidade específica de 136,65 mAh/g, típica para eletrodos de LiCoO_2 [29]. Essa taxa de $0,2C$ é equivalente a uma densidade de corrente de aproximadamente 27 mA/g.

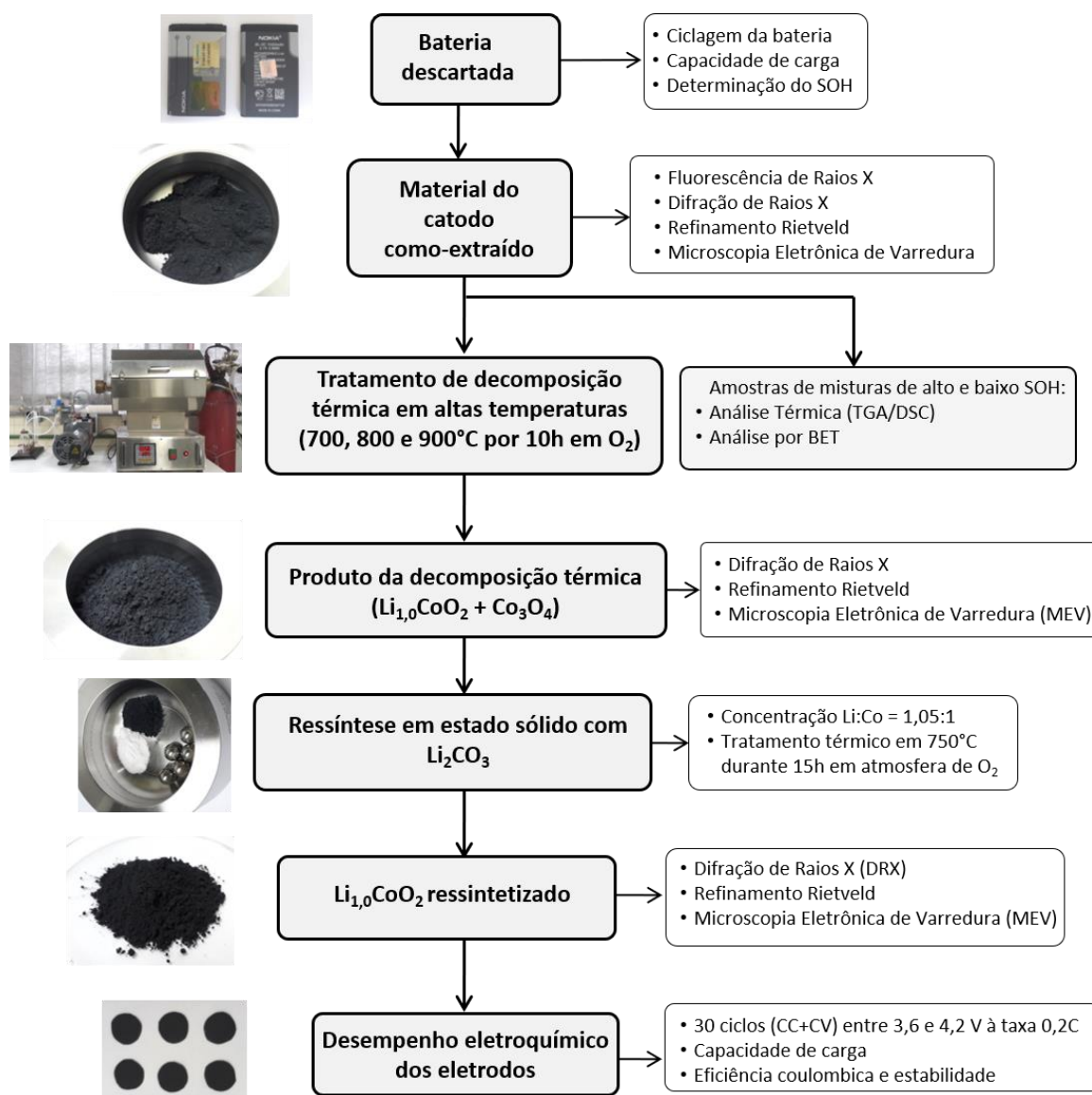
A massa do eletrodo é determinada pela diferença entre a massa total do eletrodo medida antes da última secagem e a massa de um disco circular da folha coletora de alumínio, nas dimensões do eletrodo. Essa massa foi determinada pela média da massa de 30 discos circulares de alumínio coletor, resultando em uma massa média de 4,0 mg/disco.

Foi estudada a dependência da capacidade de carga do eletrodo com a taxa C empregada no processo CC, aplicando-se ciclos de carga e descarga no intervalo de potencial de 3,6 a 4,2 V *vs.* Li/Li^+ seguindo o protocolo CC-CV no carregamento e CC no descarregamento, sob taxas C de 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 e $5,0C_{\text{NE}}$, com 10 ciclos para cada taxa, totalizando 50 ciclos eletroquímicos. Os experimentos foram realizados com os eletrodos confeccionados a partir de duas amostras da mistura de alto e de baixo SOH, com decomposição térmica em 800°C e ressíntese em estado-sólido.

4.4 DESCRIÇÃO COMPLETA DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS

A Figura 25 apresenta de forma esquemática todo o procedimento experimental empregado nesse trabalho, desde a análise elétrica (SOH) da bateria descartada até a avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos confeccionados a partir do LiCoO_2 ressintetizado, descrevendo ainda as técnicas de caracterização aplicadas em cada etapa do processo.

Figura 25 – Procedimento experimental utilizado para a ressíntese e caracterização do composto LiCoO_2



Fonte: a própria autora

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DAS BATERIAS DESCARTADAS DE ÍONS DE LÍTIO DE TELEFONE CELULAR

5.1.1 Seleção, SOH e classificação das baterias descartadas

Durante o desenvolvimento deste trabalho foi medido o SOH de 110 baterias descartadas de íons de lítio de telefone celular, de diferentes marcas, modelos e capacidades nominais, como mostradas na Figura 26. Esses são modelos de baterias usadas em aparelhos de telefones celulares comercializados antes do lançamento dos *smartphones*, pois de forma geral, apresentam dimensões e contatos elétricos diferentes das baterias atuais e capacidade de carga nominal inferior à capacidade nominal das baterias dos *smartphones* usados atualmente.

Figura 26 – Modelos de baterias de íons de lítio de telefone celular descartada que foram utilizadas neste trabalho



Fonte: a própria autora

Para exemplificar como os valores do SOH das baterias foram obtidos, vamos considerar como exemplo uma bateria da marca Nokia modelo BL5B que possui uma capacidade de carga nominal (C_N) de 1200 mAh.

As baterias foram carregadas e descarregadas seguindo o protocolo CC-CV. A corrente de descarregamento no processo CC à taxa de $0,2C_N$, considera que uma bateria nova é descarregada em 5 horas sob uma corrente i_{cc} , calculado por:

$$i = \frac{Q}{t} \rightarrow i_{cc} = \frac{C_N}{t} = \frac{1}{5h} \cdot C_N$$

$$i_{cc} = 0,2[h^{-1}] \cdot C_N [\text{mAh}]$$

$$i_{cc} = 0,2 \cdot C_N \rightarrow i_{cc} = 0,2 \cdot 1200$$

$$i_{cc} = 240 \text{ mA}$$

Após a ciclagem de cada bateria foi medido a capacidade de carga fornecida por ela durante o descarregamento a CC até 3,6 V, onde se obtém o valor de C_5 . Considerando-se que a média da capacidade de carga C_5 foi de 672 mAh, podemos determinar o SOH da bateria da seguinte forma:

$$\text{SOH} = \frac{C_5}{C_N} \cdot 100\% = \frac{672 \text{ mAh}}{1200 \text{ mAh}} \cdot 100\%$$

$$\text{SOH} = 56\%$$

Seguindo a classificação da Tabela 1 podemos considerar que a bateria em questão possui um SOH médio. Este foi o procedimento realizado para todas as baterias usadas neste trabalho.

Dentre as centenas de baterias disponibilizadas pela Sercomtel Celular, muitas delas estavam inchadas, amassadas, com problemas nos contatos elétricos externos, etc., como mostrado na Figura 27, e não foram usadas nesse trabalho por motivo de segurança.

Após a ciclagem das baterias, elas foram classificadas por marca e valores de SOH, como mostrado na Tabela 3, onde se pode observar que as baterias das marcas A e B correspondem a 75% do total das baterias usadas neste estudo, muito possivelmente por essas baterias terem sido as mais usadas em modelos de telefones celulares comercializados antes da popularização dos *smartphones*, quando a marca A e a marca B estavam entre as principais empresas/marcas concorrentes no mercado de aparelhos de telefone celular.

Figura 27 – Exemplos de baterias não utilizadas no trabalho por questões de segurança

Fonte: a própria autora

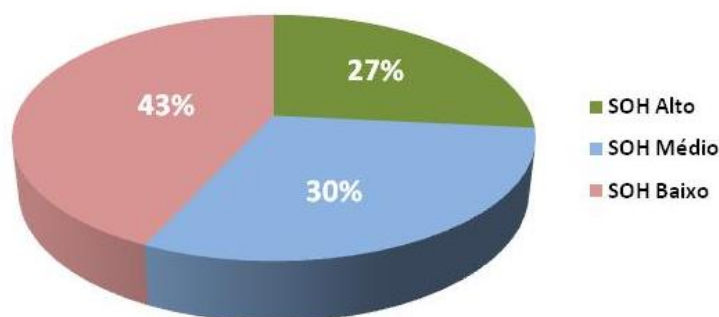
Tabela 3 – Características das baterias separadas para o trabalho

Informações das baterias		Classificação do SOH			Não usadas	Total
Marca	Modelos	Alto	Médio	Baixo		
A	7	20	18	20	5	63
B	6	5	10	19	3	27
C	2	3	2	8	2	15
D	2	-	2	-	1	3
Outras	2	1	1	-	-	2
TOTAL	19 modelos	29	33	47	11	120

Fonte: a própria autora

Com relação ao SOH das baterias é possível observar que dentre as baterias analisadas, 43% delas correspondem às de baixo SOH, enquanto que 30 e 27%, a médio e alto SOH, respectivamente, como mostra a Figura 28.

Figura 28 – Distribuição das baterias estudadas de acordo com a sua classificação por valores de SOH de acordo com a Tabela 1



Fonte: a própria autora

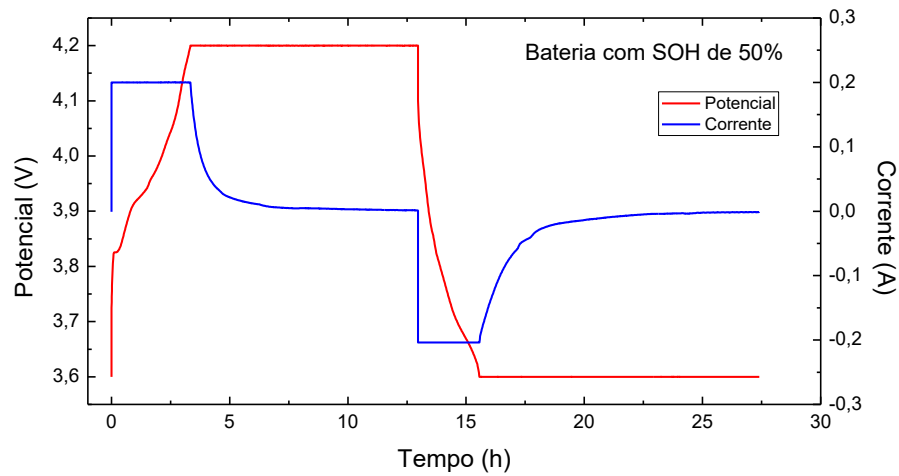
Isso mostra que a maioria (73%) das baterias descartadas pelos usuários apresentaram capacidades de carga inferior a 75% da capacidade nominal, indicando que elas foram bastante utilizadas. Em contrapartida, quase 1/3 das baterias descartadas apresentaram altos valores de SOH, indicando um descarte precoce pelo usuário.

5.1.2 Ciclagem das baterias

As Figuras 29, 30 e 31 mostram as curvas de carga e descarga entre 3,6 e 4,2 V, de duas baterias de mesma marca, com $C_N = 1020$ mAh, logo $i_{CC} = 204$ mA e com SOH de 50 e 90%.

As Figuras 29 e 30 mostram o perfil das curvas do potencial e correntes das baterias, em função do tempo, durante a carga e descarga. Na Figura 29 é possível observar que durante o carregamento em CC da bateria com 50% de SOH, o potencial de 4,2 V é atingido e permanece nesse valor (ramo CV) por aproximadamente 9,5 horas, tempo para a corrente de corte atingir o valor de 1 mA. O mesmo ocorre no descarregamento, quando o potencial de 3,6 V é rapidamente alcançado e permanece nele por quase 12 horas, até o valor da corrente decair para -1 mA. O rápido tempo no ramo CC e longo em CV, ocorre devido à alta impedância dessa bateria, de forma que o tempo para o potencial variar de 3,6 a 4,2 V e vice-versa é diminuído em relação ao de uma bateria com alto SOH. Soma-se a isso o potencial de polarização na interface eletrodo-eletrólito [111].

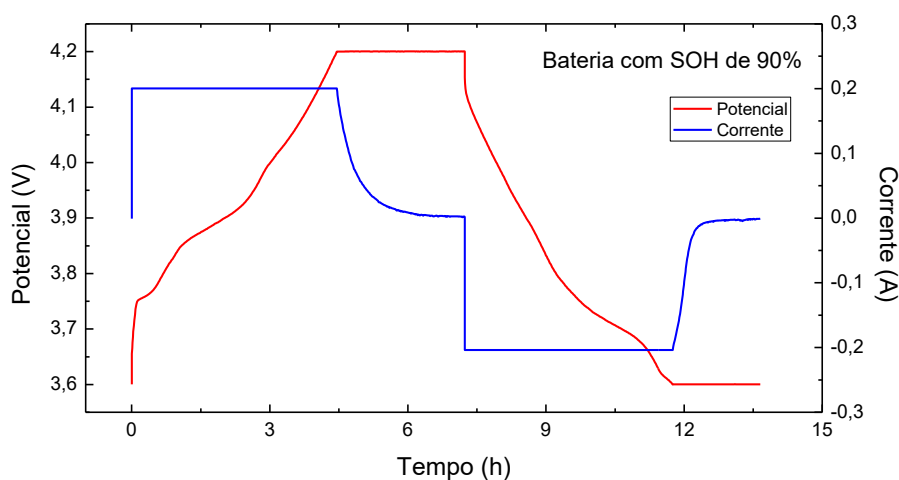
Figura 29 – Perfil das curvas de carga e descarga de uma bateria com 50% de SOH



Fonte: a própria autora

Para a bateria com SOH igual a 90%, Figura 30, observa-se que o tempo de carregamento e descarregamento no ramo CC é maior, enquanto que o tempo em CV de 4,2 V e 3,6 V é menor, quando comparados com os da bateria com 50% de SOH, da Figura 29, mostrando que a impedância e polarização da bateria é menor naquelas com altos valores de SOH. Portanto, a impedância da bateria é um dos fatores que influenciam no seu desempenho eletroquímico e seu SOH, e como consequência, o tempo de autonomia das baterias quando em funcionamento é menor.

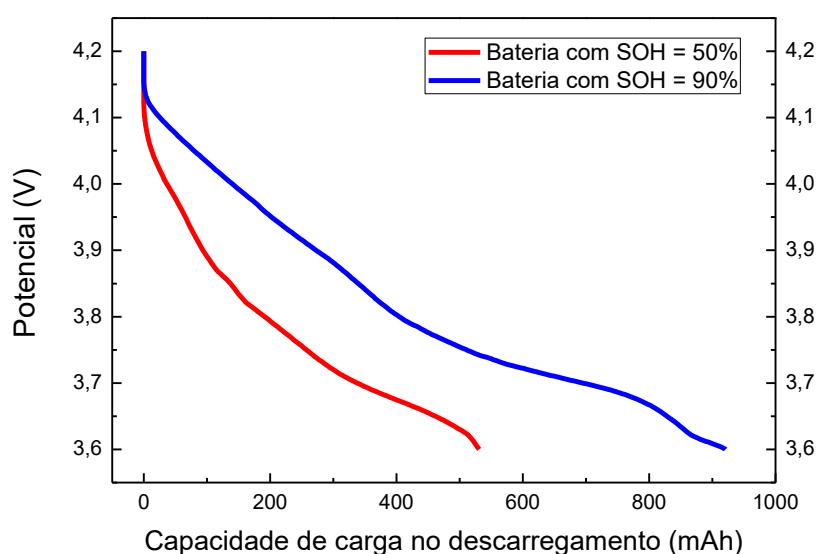
Figura 30 – Perfil das curvas de carga e descarga de uma bateria com 90% de SOH



Fonte: a própria autora

A Figura 31 mostra o perfil das curvas de descarga das baterias das Figuras 29 e 30 em função da capacidade de carga no descarregamento. Ao final do descarregamento a bateria de 90% de SOH apresentou uma capacidade de carga de 925 mAh, enquanto na bateria com SOH de 50% a capacidade foi de 510 mAh, ou seja, quase duas vezes menor. Logo, quanto maior o SOH da bateria, maior a quantidade de carga fornecida no descarregamento, realizado em um tempo maior.

Figura 31 – Curvas do potencial em função da capacidade de carga medida no descarregamento



Fonte: a própria autora

Além da impedância, outros fatores que influenciam o SOH das baterias de íons de lítio, ou equivalentemente, sua capacidade de carga, logo, seu desempenho e vida útil é a formação e estabilidade da camada passivante SEI [112, 113, 114], sobrecargas, temperatura de armazenamento e/ou operação [113, 115] e outras condições abusivas de operação, que podem levar à curto-circuito nos eletrodo, fusão do separador polimérico e até a eventual explosão [113].

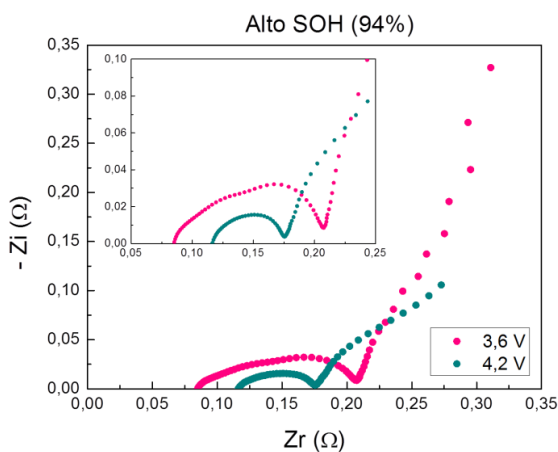
Segundo Arora e White [100] as perdas de capacidade por sobrecarga podem ser classificadas em três tipos principais, sendo eles: i) sobrecarga no eletrodo negativo (grafite), ii) sobrecarga no eletrodo positivo, que causam a formação de materiais eletroquimicamente inertes (como o Co_3O_4) ou em um composto Li_xCoO_2 com estado altamente delitiado [98] e iii)

processo de oxidação do eletrólito. Essas reações secundárias provocam a diminuição da capacidade de carga, pois ocorre a perda do material eletroquimicamente ativo e decomposição/oxidação do eletrólito.

5.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

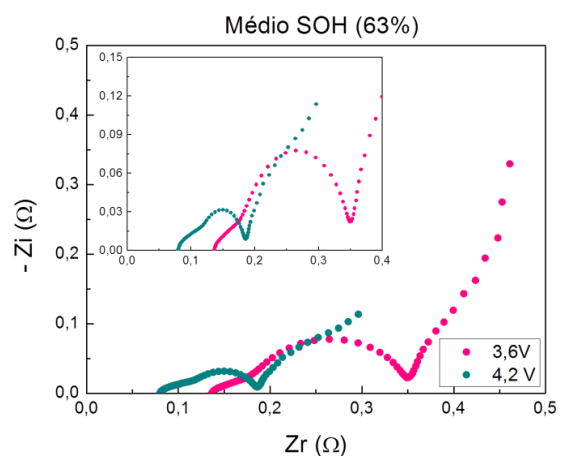
As Figuras de 32 a 34 mostram o diagrama de Nyquist para as medidas realizadas com as baterias de íons de lítio que apresentavam alto, médio e baixo SOH, em seus estados carregado (4,2 V) e descarregado (3,6 V). Fazendo uma análise qualitativa por comparação entre os gráficos pode-se observar que com a diminuição do SOH da bateria, a parte real Z_R da impedância (resistência pura) e a parte imaginária Z_I aumentam, indicando que conforme essas baterias são usadas (sob operações normais) ocorre um aumento da impedância eletroquímica do seu sistema, tendo como consequência redução da capacidade de carga da bateria [115], efeito que pode ser atribuído preferencialmente ao aumento da resistência de transferência de carga iônica entre o eletrodo e o eletrólito, resultando então na diminuição do SOH da bateria [96, 97, 116].

Figura 32 – Diagrama de Nyquist para a bateria de alto SOH (94%), medida no seu estado carregado e descarregado



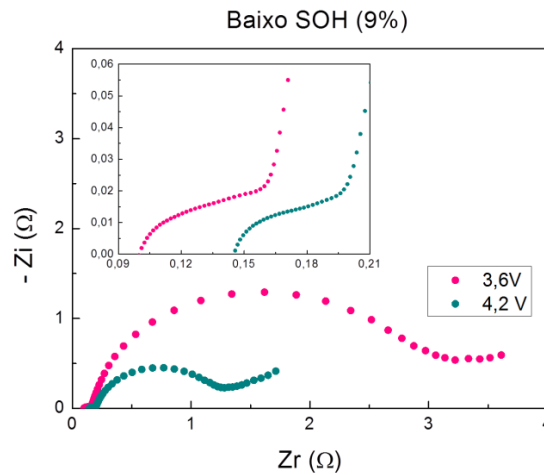
Fonte: a própria autora

Figura 33 – Diagrama de Nyquist para a bateria de médio SOH (63%), medida no seu estado carregado e descarregado



Fonte: a própria autora

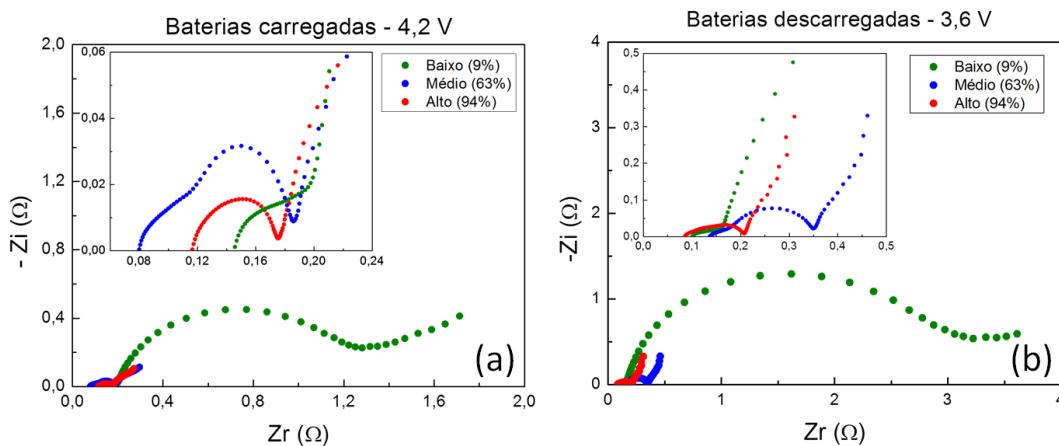
Figura 34 – Diagrama de Nyquist para a bateria de baixo SOH (9%), medida no seu estado carregado e descarregado



Fonte: a própria autora

Além disso, pode-se observar que a impedância eletroquímica das baterias é maior quando ela está no seu estado descarregado (3,6 V) quando comparamos à impedância do seu estado carregado (4,2 V) [97], como mostra a Figura 35. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que no processo de intercalação dos íons de Li na estrutura cristalina do LiCoO_2 , os Li^+ se difundem através da estrutura do material entre planos de oxigênio (O^{2-}), fazendo com que seja mais fácil inserir (intercalar) íons de Li na estrutura do material do que retirá-los (de-intercalá-los) da mesma, devido à essa interação eletrostática entre esses átomos de Li^+ e O^{2-} .

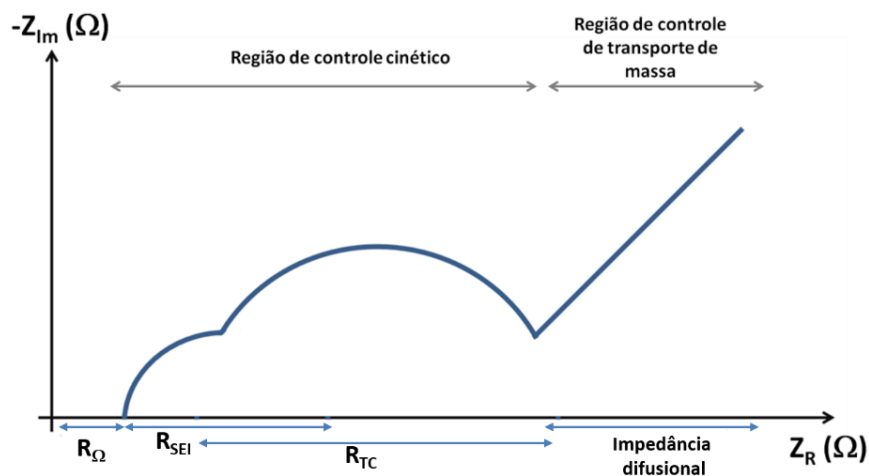
Figura 35 – Diagrama de Nyquist para as três baterias usadas nesse trabalho quando (a) carregadas até 4,2 V e (b) descarregadas até 3,6 V



Fonte: a própria autora

Para realizar a análise quantitativa dos gráficos das Figuras de 32 a 34, usou-se o modelo indicado na Figura 36, que mostra o tipo de processo eletroquímico dominante em cada região de frequência. A partir dele, foi feita a medida da resistência ôhmica R_{Ω} (do eletrólito) e da resistência de transferência de carga (R_{TC}), para baterias de baixo, médio e alto SOH, como indicado na Tabela 4.

Figura 36 – Modelo usado para análise do diagrama de Nyquist



Fonte: a própria autora

A resistência do eletrólito (R_{Ω}) pode ser influenciada por diferentes fatores, tais como: temperatura, tipo de solvente orgânico utilizado, tipo de sal de lítio utilizado, concentração do eletrólito e decomposição e/ou reações secundárias que podem acontecer durante a operação dessas baterias. Já a resistência de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito (R_{TC}) é influenciada pelo número de ciclos de carga e descarga a que a bateria foi submetida, visto que a R_{TC} aumenta conforme a bateria é ciclada/usada [96] e ela é bastante importante, pois a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito é a etapa que determina a taxa com que acontece todo o processo de transferência dos íons de Li^+ [117].

A partir dos dados da Tabela 4 observa-se que para as três baterias carregadas, a resistência R_{Ω} e R_{TC} das baterias aumentam com a diminuição do SOH das mesmas, de acordo com a literatura [87, 96, 116, 118, 119, 120]. Um comportamento análogo é observado para a resistência R_{TC} das baterias descarregadas. Analisando-se a resistência ôhmica R_{Ω} dessas baterias observa-se que a amostra de alto SOH apresenta o menor valor de R_{Ω} (0,085 Ω),

enquanto as baterias de médio e baixo SOH apresentam resistências ôhmicas superiores a esse valor, iguais a 0,133 e 0,101 Ω , respectivamente.

Tabela 4 – Medidas das resistências ôhmicas (R_{Ω}) e de transferência de carga (R_{TC}) iônica de três baterias com diferentes SOH através do diagrama de Nyquist

Informações das baterias		Resistências internas da bateria (Ω)					
		Carregadas (4,2 V)			Descarregadas (3,6 V)		
SOH (%)	Classificação	R_{Ω}	R_{SEI}	R_{TC}	R_{Ω}	R_{SEI}	R_{TC}
9	Baixo	0,145	-	1,137	0,101	-	2,882
63	Médio	0,080	-	0,085	0,133	-	0,179
94	Alto	0,008	-	0,042	0,085	-	0,086

Fonte: a própria autora

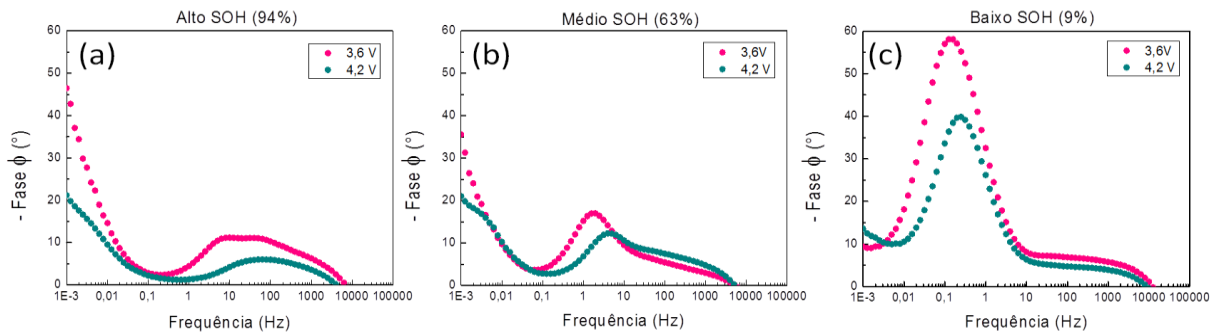
Comparando as resistências das baterias carregadas e descarregadas, observa-se que os valores das resistências R_{TC} e R_{Ω} estão de acordo com dados da literatura, pois são menores quando as baterias estão carregadas [97], com exceção da resistência ôhmica da amostra de baixo SOH, que possui os valores de 0,145 e 0,101 Ω nos estados carregados e descarregados, respectivamente.

Outra forma de realizar análises qualitativas desse tipo de medida é através do diagrama de Bode, feito a partir da dependência do ângulo de fase ϕ com a frequência do sinal aplicado. Fisicamente, ϕ representa o ângulo de defasagem existente entre o potencial alternado aplicado (usado como sistema de referência para a fase) e a corrente elétrica alternada medida.

A análise do circuito revela que a existência de um dado elemento pode ser caracterizada pelo seu respectivo ângulo de fase: quando o ângulo de fase ϕ é negativo, o sistema é formado por uma configuração do tipo resistor-capacitor e quanto esse ângulo ϕ é positivo, trata-se de um sistema cuja configuração é do tipo resistor-indutor.

A Figura 37 mostra o diagrama de Bode para as baterias com alto, médio e baixo SOH, cada uma nos seus estados carregados e descarregados.

Figura 37 – Diagrama de Bode para as baterias com (a) alto, (b) médio e (c) baixo SOH nos seus estados carregados e descarregados

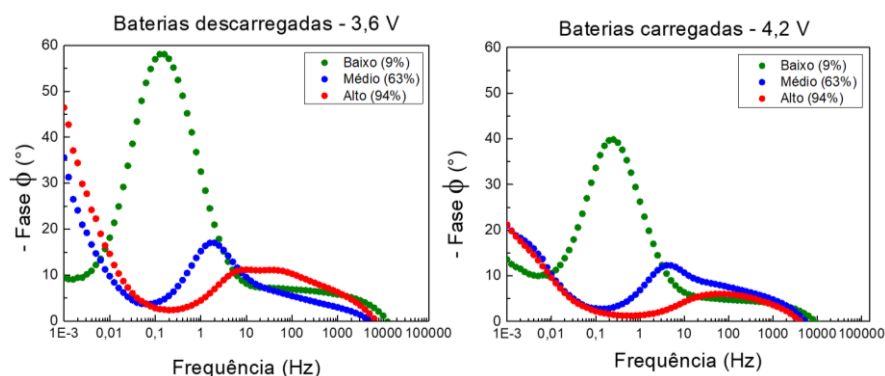


Fonte: a própria autora

Para as três baterias é possível observar que o ângulo de fase ϕ , correspondente ao ângulo de defasagem entre o potencial aplicado no sistema e a corrente elétrica medida, é negativo, indicando que a bateria é um sistema eletroquímico do tipo resistor-capacitor. Além disso, na região de médias frequências (que está associada ao fenômeno de transferência de carga), o ângulo de defasagem ϕ é maior quando as baterias estão no seu estado descarregado, indicando que a defasagem entre o potencial aplicado e a corrente medida é influenciada pela impedância da bateria.

Na Figura 38 é possível observar que o ângulo de defasagem ϕ aumenta com a diminuição do SOH das baterias e esse comportamento se mantém nas situações onde a bateria está carregada e descarregada, embora seja mais significativo nas baterias que foram descarregadas até 3,6 V. Este resultado está de acordo com aqueles encontrados a partir da análise do diagrama de Nyquist, discutidos anteriormente.

Figura 38 – Diagrama de Bode para as três baterias descarregadas até 3,6 V (à esquerda) e carregadas até 4,2 V (à direita)



Fonte: a própria autora

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DAS AMOSTRAS COMO-EXTRAÍDAS E PROCESSADAS

5.2.1 Caracterização por Fluorescência de Raios X

A partir dos resultados da FRX foi realizada uma triagem preliminar das amostras (material do catodo), descartando aquelas em que foram também identificados os elementos níquel e manganês além do cobalto, em concentrações que não fossem traços, por serem catodos de composição do tipo $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$.

5.2.1.1 Amostras individuais

A Tabela 5 mostra a concentração média dos elementos químicos identificados por FRX nos pós das amostras individuais, como-extraídas dos catodos das quatro baterias, antes de serem submetidas aos tratamentos térmicos. Nenhuma análise por FRX foi realizada posteriormente nas amostras tratadas termicamente, considerando que este processamento não deve introduzir novos elementos químicos aos pós.

Tabela 5 – Concentração média dos elementos químicos identificados por FRX nas amostras individuais no material como-extraído dos catodos das baterias estudadas

Amostras como-extraídas	Cobalto (wt%)	Fe, Cr, Ca (wt%)
A, M-A, M-B, B	99,86	0,14

Fonte: a própria autora

Em todas as amostras, o único elemento metálico identificado foi o cobalto, em uma concentração média em massa de 99,86%, confirmando o LiCoO_2 como o material eletroativo dos catodos dessas baterias. Os demais elementos, atribuídos a impurezas ou provenientes do porta-amostra, foram identificados em uma concentração média de 0,14 wt%. Os elementos Li e O não são identificados pela técnica de FRX uma vez que esta identifica e quantifica apenas elementos com massa atômica superior ao do alumínio, como comentado no item 4.2.3.

5.2.1.2 Amostra de mistura geral

A Tabela 6 mostra os elementos químicos identificados por FRX nos pós da amostra de mistura geral, na forma como-extraída do catodo e do separador das baterias, antes de serem submetidas aos tratamentos térmicos.

Como pode ser observado, o metal identificado em maior concentração é ainda o cobalto (98,119% em massa) além dos elementos Cu, P e S nas concentrações de 0,307, 1,356 e 0,218%, respectivamente. Os elementos Cu e S podem ser considerados impurezas presente na amostra, já o fósforo pode ser proveniente do hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6), comumente utilizado como sal de lítio presente no eletrólito de baterias comerciais de íons de lítio [27, 121, 122, 123].

Tabela 6 – Elementos químicos identificados por FRX no material da amostra da mistura geral, como-extraído do catodo e separador das baterias

Amostra como-extraída	Metal (wt%)	Outros elementos (wt%)		
	Cobalto (Co)	Fósforo (P)	Cobre (Cu)	Enxofre (S)
Mistura geral	98,119	1,356	0,307	0,218

Fonte: a própria autora

5.2.1.3 Amostras de misturas combinadas

A Tabela 7 mostra os elementos químicos identificados nos pós das amostras de misturas combinadas e suas concentrações médias, na forma como-extraída dos catodos das baterias, antes de serem submetidas aos tratamentos térmicos. Os valores apresentados para cada mistura são referentes a um valor médio das concentrações medidas por FRX no material dos catodos que compõem a mistura.

Como pode ser observado, o único metal identificado nas amostras dos três grupos de misturas combinadas foi o Co, indicando que foi utilizado o óxido LiCoO_2 na fabricação do catodo das baterias analisadas. A presença dos elementos Fe, Cr e Zr na concentração de 0,114% pode ser atribuída a contaminações ou impurezas presentes nas amostras, que podem

ser remanescentes dos minérios usados na produção/obtenção do Co ou até mesmo do porta-amostra.

Tabela 7 – Elementos químicos identificados por FRX nas amostras de misturas combinadas, na forma como-extraída dos catodos

Amostra como-extraída	Cobalto (wt%)	Outros (Fe, Cr, Zr, S, Ca) (wt%)
Mistura alto SOH	99,883	0,117
Mistura baixo SOH	99,939	0,061
Mistura todos os SOHs	99,886	0,114

Fonte: a própria autora

5.2.2 Caracterização por Difração de Raios X e refinamento pelo método de Rietveld

Usando os difratogramas de raios X (DRX) seguido de refinamentos pelo método de Rietveld, foi possível identificar os compostos cristalinos presentes nas amostras como-extraídas, nos produtos das suas decomposições térmicas em 700, 800 e 900°C e nas amostras resintetizadas, como também as respectivas concentrações relativas e os parâmetros cristalográficos de cada composto identificado nas amostras.

5.2.2.1 Amostras como-extraídas

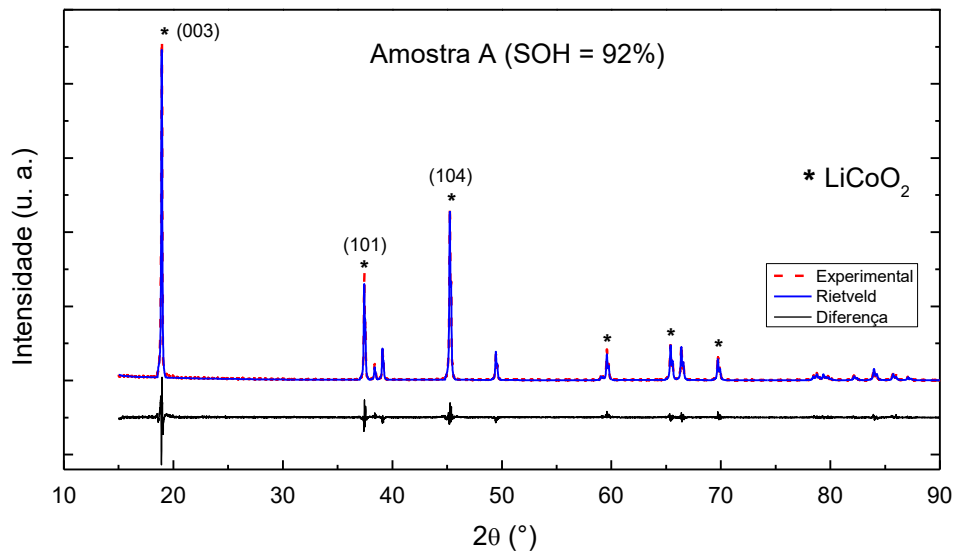
5.2.2.1.1 Amostras individuais

Todos os difratogramas das amostras individuais foram refinados usando como padrão de referência do composto LiCoO_2 de estrutura do grupo espacial R-3m, o PDF n° 01-077-1370 e CIF 048103 e o padrão de PDF n° 01-075-0532 e CIF 029225, obtidos na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

As Figuras de 39 a 42 mostram os difratogramas medidos (experimental), os calculados pelo refinamento pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para as quatro amostras individuais descritas na Tabela 2. É possível observar que os refinamentos calculados apresentam difratogramas com perfis muito bem ajustados aos difratogramas medidos. Todos

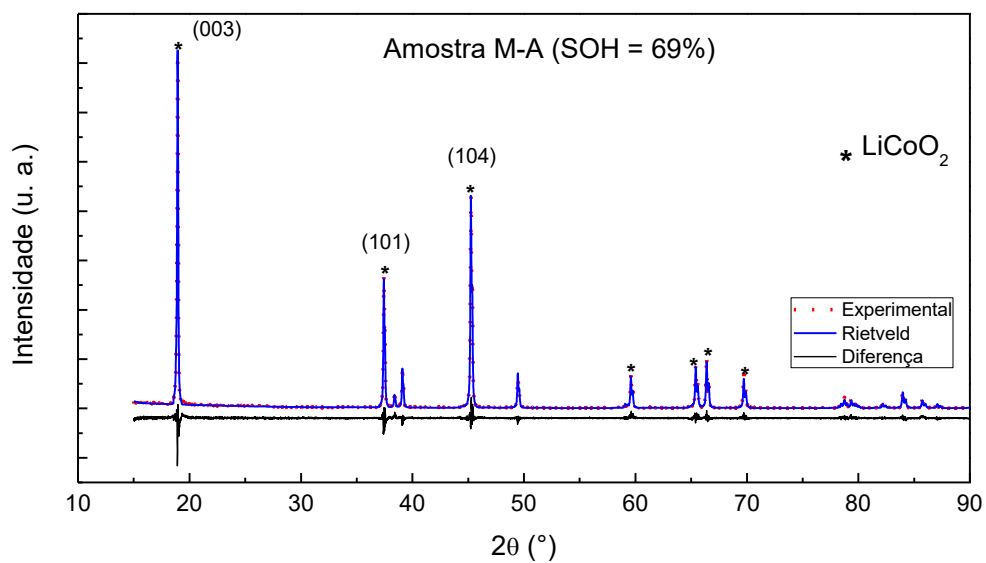
os picos presentes nos quatro difratogramas são referentes ao composto LiCoO_2 . Por conveniência, são indicados nos difratogramas apenas os principais picos de difração do LiCoO_2 : (003), (104) e (101).

Figura 39 – Difratograma medido, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra A de alto SOH



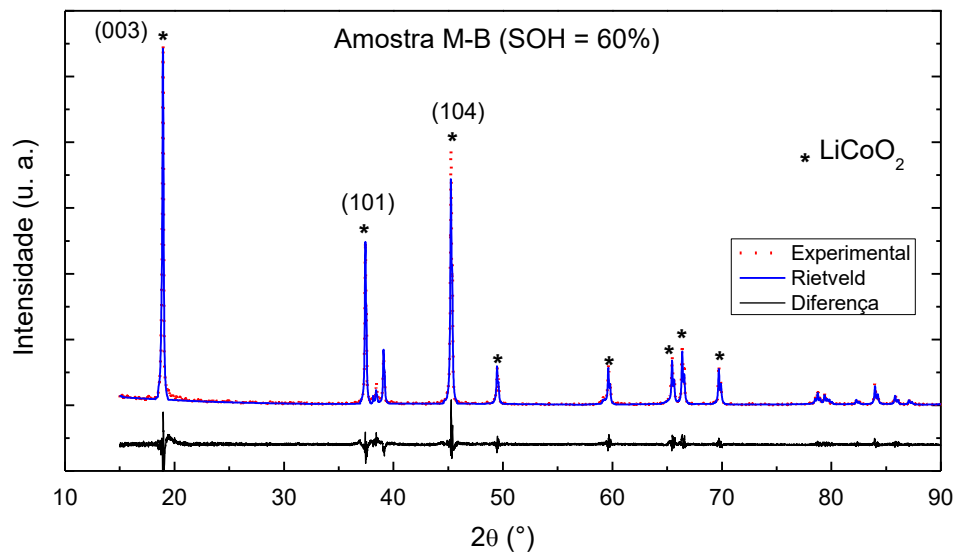
Fonte: a própria autora

Figura 40 – Difratograma medido, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra M-A de SOH médio-alto



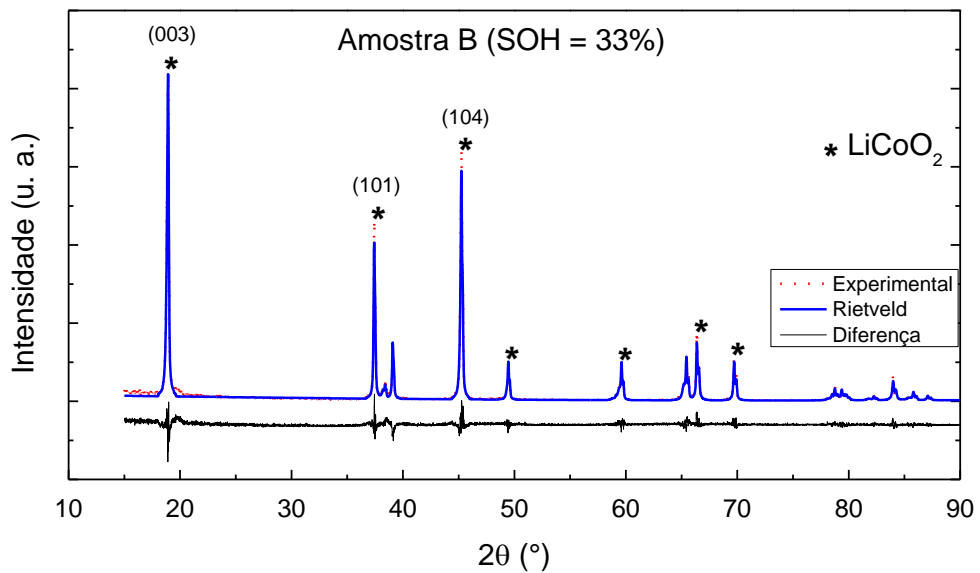
Fonte: a própria autora

Figura 41 – Difratoograma medido, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra M-B de SOH médio-baixo



Fonte: a própria autora

Figura 42 – Difratoograma medido, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra B de SOH baixo



Fonte: a própria autora

Além da identificação do composto LiCoO₂ nas quatro amostras individuais, o refinamento mostrou que a amostra A de alto SOH é formada por uma única fase cristalina,

enquanto que as outras três amostras, são formadas por duas fases cristalinas de composições subestequiométricas Li_xCoO_2 , como mostrado a seguir.

As Tabelas 8 e 9 mostram os resultados de diversos parâmetros obtidos dos refinamentos pelo método de Rietveld nos difratogramas, tais como: fases cristalinas das amostras, suas concentrações relativas em massa, concentração x de Li em cada fase, parâmetros de rede a e c , razão c/a , troca catiônica, intensidade relativa entre os picos $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ nos difratogramas experimentais, parâmetro χ^2 da qualidade do refinamento pelo método de Rietveld e padrão CIF usado para o ajuste de cada fase durante o refinamento. É descrito a seguir como cada um desses parâmetros foi analisado e medido.

Tabela 8 – Resultados obtidos por refinamento pelo método de Rietveld das amostras individuais A e M-A

Amostra	A (92%)		M-A (69%)	
	Fase I	Fase I	Fase I	Fase II
Composição	$\text{Li}_{0,98}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{0,92}\text{CoO}_2$	
Concentração relativa (wt%)	100	94,6	5,4	
Padrão CIF	048103	048103	029225	
Parâmetro de rede a (Å)	2,81435	2,81474	2,81358	
Parâmetro de rede c (Å)	14,06662	14,06613	14,15017	
Razão c/a	4,998168	4,99731	5,02923	
Troca catiônica (%)	1	0	2	
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,958		1,641	
$I_{(003)}/I_{(101)}$	3,193		2,623	
χ^2	3,31		2,02	

Fonte: a própria autora

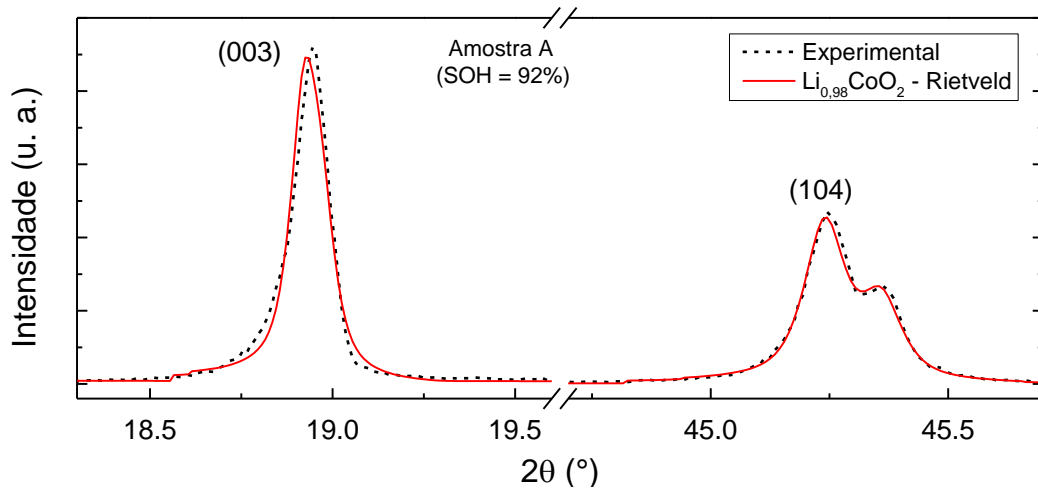
Tabela 9 – Resultados obtidos por refinamento pelo método de Rietveld das amostras individuais M-B e B

Amostra	M-B (60%)		B (33%)	
	Fase I	Fase II	Fase I	Fase II
Fase				
Composição	Li _{1.0} CoO ₂	Li _{0.92} CoO ₂	Li _{0.97} CoO ₂	Li _{0.90} CoO ₂
Concentração relativa (wt%)	80,1	19,9	50,6	49,4
Padrão CIF	048103	029225	048103	029225
Parâmetro de rede a (Å)	2,81451	2,81162	2,81411	2,81434
Parâmetro de rede c (Å)	14,05046	14,14800	14,05109	14,12296
Razão c/a	4,99214	5,03198	4,99309	5,01821
Troca catiônica (%)	0	4	1	6
I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎		1,422		1,302
I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₁₎		2,184		1,802
χ^2		2,55		2,21

Fonte: a própria autora

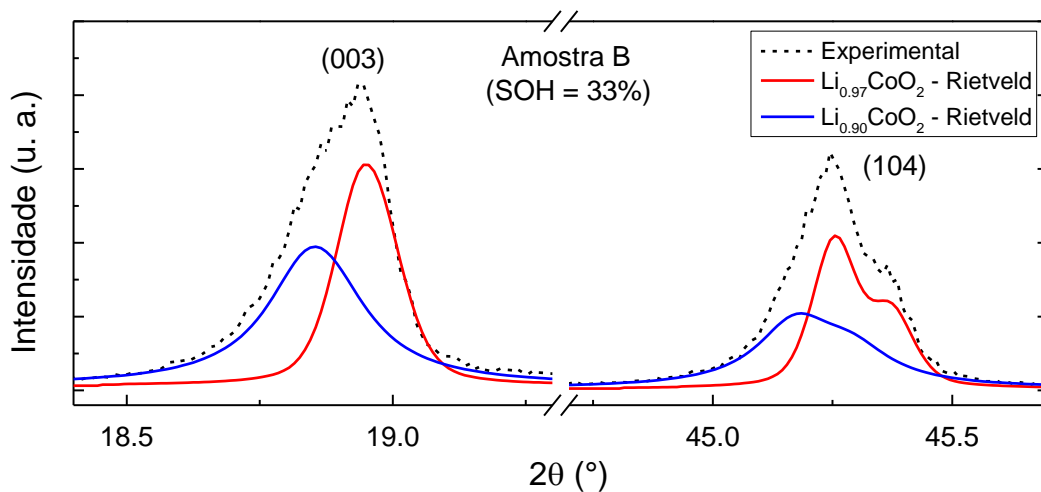
As Figuras 43 e 44 destacam a região dos picos (003) e (104) para as amostras A e B, respectivamente, mostrando a diferença entre os difratogramas medidos e refinados, da amostra A de fase cristalina única e os da amostra B, formada por duas fases cristalinas. Enquanto o pico (003) é estreito e simétrico para a amostra A, ele é mais alargado e assimétrico para a amostra B, indicando a presença de uma segunda fase cristalina de LiCoO₂, com parâmetro de rede *c* maior do que a primeira fase, já que 2θ se desloca para a esquerda. Um comportamento semelhante é observado nessas duas amostras para o pico (104).

Figura 43 – Região dos picos (003) e (104) em destaque para a amostra A



Fonte: a própria autora

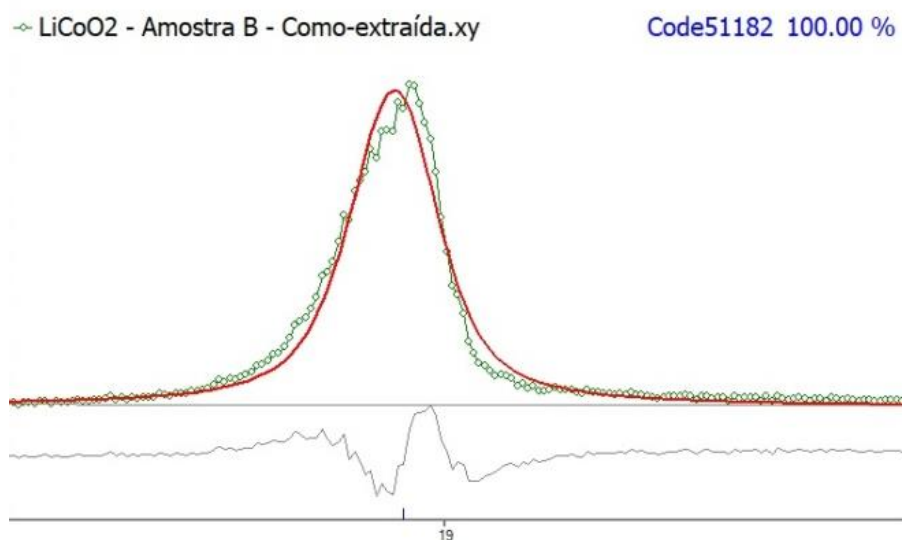
Figura 44 – Região dos picos (003) e (104) em destaque para a amostra B



Fonte: a própria autora

Foi realizada uma tentativa de refinar o difratograma da amostra B sob uma única fase de Li_xCoO_2 , mas sem sucesso no ajuste, e com um alto valor de parâmetro χ^2 . Em uma segunda tentativa de refinamento sob uma fase única, foi utilizado o software Topas, obtendo-se novamente um resultado insatisfatório, principalmente no ajuste do pico de difração (003), como mostrado na Figura 45.

Figura 45 – Região dos picos (003) em destaque para a amostra B, a partir do refinamento pelo método de Rietveld usando o software *Topas*



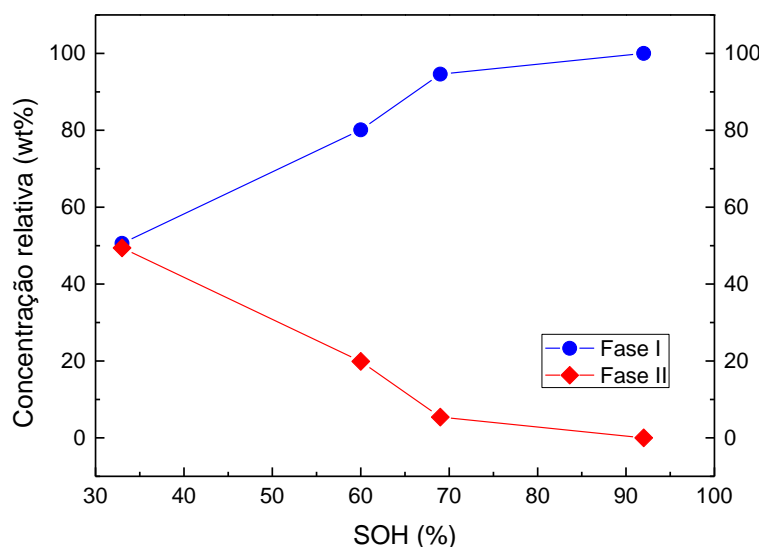
Fonte: a própria autora

A concentração x de Li no composto Li_xCoO_2 foi obtida usando-se os valores dos parâmetros de rede c obtidos nos refinamentos e o gráfico de Li_xCoO_2 versus a e c , Figura 17. Segundo esse procedimento, a amostra A foi identificada como sendo de composição $\text{Li}_{0,98}\text{CoO}_2$ (fase I) e as duas fases da amostra B foram então identificadas como sendo de composições $\text{Li}_{0,97}\text{CoO}_2$ (fase I) e $\text{Li}_{0,92}\text{CoO}_2$ (fase II).

De forma semelhante, os refinamentos mostraram que as amostras M-A e M-B são formadas por duas fases cristalográficas de Li_xCoO_2 , ambas de estequiometrias $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ (fase I) e $\text{Li}_{0,92}\text{CoO}_2$ (fase II). O refinamento mostrou que a amostra B é formada por 50,6% de $\text{Li}_{0,97}\text{CoO}_2$ (fase I) e 49,4% de $\text{Li}_{0,90}\text{CoO}_2$ (fase II) em massa relativa, enquanto que as concentrações em massa relativa das fases I e II são iguais a 94,6% e 5,4% na amostra M-A e 80,1% e 19,9% na amostra M-B.

A Figura 46 mostra as concentrações relativas das fases I e II do Li_xCoO_2 em função do SOH das baterias das correspondentes amostras individuais. Pode-se observar que com a diminuição do SOH da bateria, ocorre uma diminuição na concentração da fase I e aumento na concentração da fase II, que é uma fase que apresenta maior deficiência de lítio e de célula unitária mais alongada, ou seja, com um parâmetro de rede c maior.

Figura 46 – Concentração relativa das fases I e II do LiCoO_2 no material do catodo, obtidas dos refinamentos Rietveld, em função do SOH das correspondentes baterias



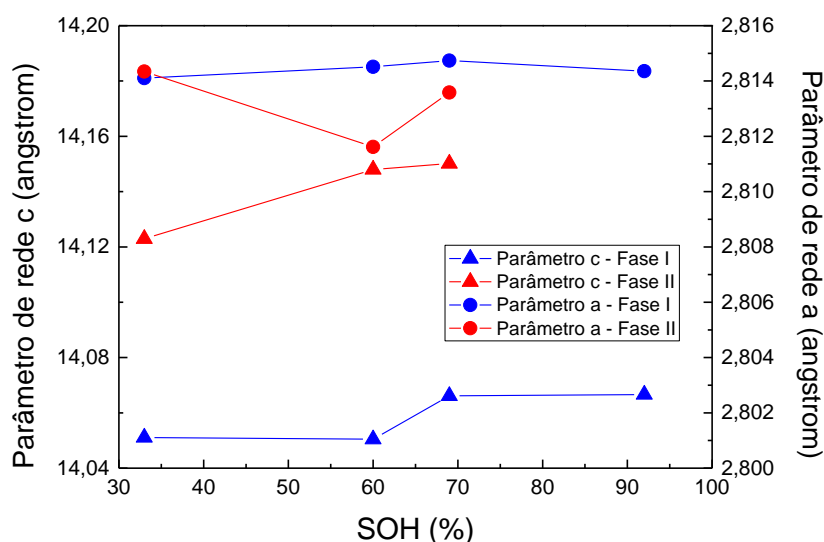
Fonte: a própria autora

Pode-se explicar o aparecimento da fase II no LiCoO_2 do catodo e concentração da massa relativa inversamente proporcional ao SOH da bateria como um efeito do aumento da resistência interna da bateria, como mostrado na Tabela 4 e na literatura [111], que indica um aumento da resistência interna da bateria com a diminuição do seu SOH. Como consequência, mais rapidamente o potencial de 3,6 V é atingido no descarregamento da bateria a partir de 4,2 V (carregada), devido ao aumento desse sobrepotencial ôhmico, de forma que nem todos os sítios disponíveis para os íons Li^+ na estrutura do catodo LiCoO_2 são totalmente preenchidos durante a varredura no intervalo de 4,2 a 3,6 V.

O efeito disso é que haverá regiões das partículas do pó do catodo com sítios de Li completamente preenchidos, correspondendo à fase I. Por outro lado, haverá regiões da partícula em que apenas parte desses sítios foram ocupados, ou seja, há sítios de Li desocupados, correspondendo à fase II da estrutura cristalina do LiCoO_2 . Como ambas as situações podem coexistir em uma mesma partícula, é gerada uma estrutura onde duas fases cristalinas coexistam. Como descrito na Figura 17, a fase II é caracterizada por um composto Li_xCoO_2 subestequiométrico. Deve-se considerar que embora o sobrepotencial ôhmico seja o dominante na descarga da bateria [124], ocorrem ainda sobrepotenciais de polarizações por concentração e ativação. Mais ainda, sítios de Li previamente ocupados por íons Co (ou metal) pelo efeito da troca catiônica [18], também contribuem para a geração da fase II.

Nas Tabelas 8 e 9 e na Figura 47 é mostrado que o parâmetro de rede c do composto LiCoO_2 é maior na fase II do que na fase I, diferindo entre eles em aproximadamente $0,06 \text{ \AA}$. Inversamente, observa-se que o parâmetro de rede a decresce da fase I para a II, mas varia muito pouco entre elas, aproximadamente $0,0026 \text{ \AA}$. Esses resultados estão de acordo com o diagrama de fase do Li_xCoO_2 em função de x proposto por Reimers [104]. O aumento da deficiência de Li^+ no material do catodo provoca um aumento no parâmetro de rede c do LiCoO_2 , fenômeno este atribuído ao menor raio iônico do Co^{4+} comparado com o do Co^{3+} e também à repulsão eletrostática mais forte entre as camadas de O^{2-} devido às perdas de Li^+ [106].

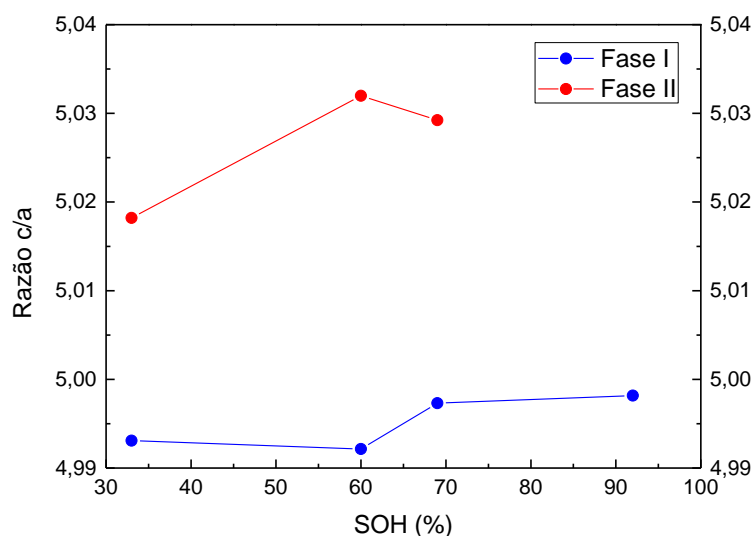
Figura 47 – Parâmetros de rede a e c da célula unitária do LiCoO_2 das amostras individuais em função do SOH das correspondentes baterias



Fonte: a própria autora

Uma forma indireta de se analisar a ocupação dos sítios atômicos na estrutura cristalina do óxido de cobalto litiado LiCoO_2 é pelos valores da razão c/a desses parâmetros de rede. Na estrutura cristalina ordenada desse composto, ou seja, quando os átomos de Co, Li e O estão nas suas correspondentes posições cristalinas, a razão c/a assume valores entre 4,990 e 4,992 [125, 126] e que se altera na ocorrência de vacâncias ou trocas de posições entre esses cátions. A Figura 48 mostra o gráfico da razão c/a para a fase I e II do composto LiCoO_2 das amostras individuais em função do SOH das correspondentes baterias, cujos valores são dados nas Tabelas 8 e 9.

Figura 48 – Razão c/a para as fases I e II do composto LiCoO_2 em função do SOH das baterias



Fonte: a própria autora

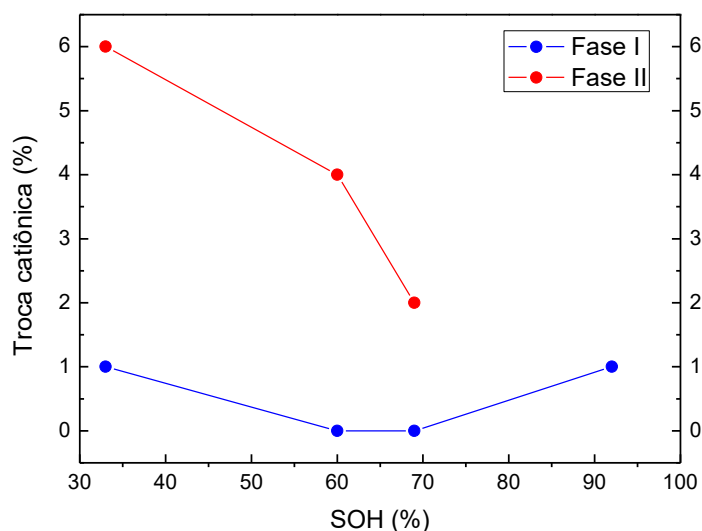
Como mostrado na Figura 47, o parâmetro de rede c da fase I do LiCoO_2 apresenta valores inferiores aos dos parâmetros da fase II e os parâmetros de rede a apresentam valores que variam pouco para as duas fases. Como consequência, o valor médio da razão c/a da fase II é de 5,0264, superior ao valor médio de c/a da fase I, igual a 4,9951, indicando que a fase I é mais ordenada que a fase II, no sentido de ocupação das posições cristalinas. Pode-se concluir também que a célula unitária da fase II do LiCoO_2 é mais alongada na direção c que a célula unitária da fase I, além da concentração de Li ser menor no composto da fase II.

Um outro efeito que pode ocorrer na estrutura cristalina do LiCoO_2 é a ocupação das posições atômicas $3a$ dos átomos de Li por átomos de Co, fenômeno esse conhecido como troca catiônica [18, 127]. Como consequência, ocorre um desordenamento local na estrutura cristalina com influência na diminuição da capacidade de carga da bateria já que diminui a quantidade de sítios de Li eletroquimicamente ativos que passam a ser ocupados por íons de Co, ou equivalentemente, o octaedro LiO_6 eletroquimicamente ativo para a difusão do Li^+ é transformado em octaedro CoO_6 inativo.

A Figura 49 mostra o efeito da troca catiônica, medida em percentagem da ocupação dos átomos de Co nas posições dos átomos Li na estrutura cristalina do catodo LiCoO_2 , nas fases I e II, em função do SOH das correspondentes baterias. Esses valores são obtidos dos refinamentos realizados nos difratogramas das amostras individuais. Como esperado, a fase I apresenta menor ocorrência de troca catiônica do que a fase II, em concordância com o fato que

um dos fatores que contribuem para o surgimento da fase II no descarregamento das baterias das amostras individuais é a inatividade eletroquímica de sítios de Li por estarem ocupados por Co.

Figura 49 – Ocorrência de troca catiônica na estrutura cristalina do LiCoO_2 , nas fases I e II, em função do SOH das correspondentes baterias



Fonte: a própria autora

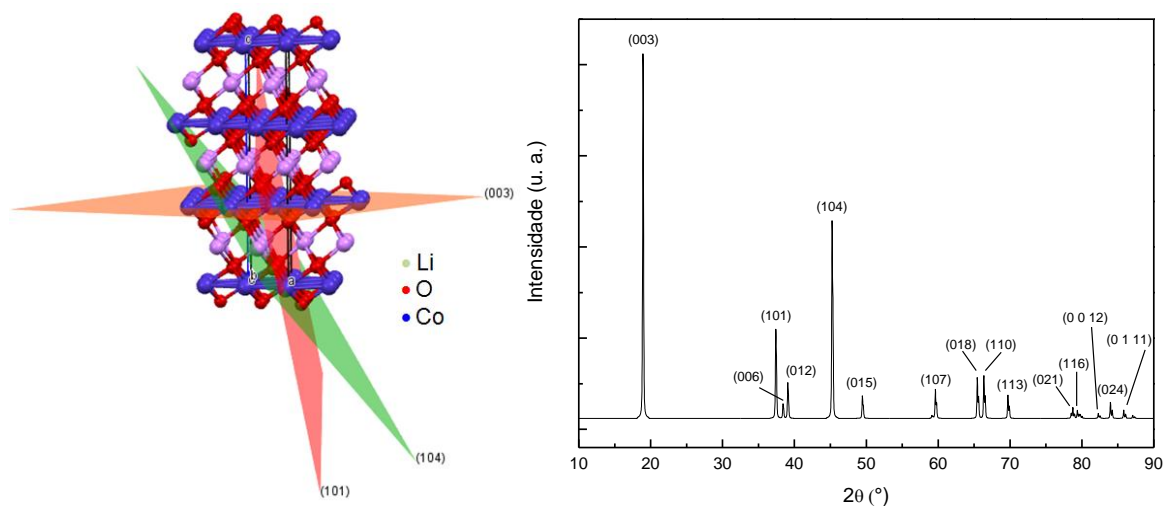
Como mostrado na figura acima, o valor máximo de troca catiônica apresentado pela fase I foi de 1% para as amostras com SOH de 33 e 92%, sendo que as amostras de médio SOH (M-A e M-B) não apresentaram troca catiônica na fase I. Já na fase II das amostras, a troca catiônica apresenta maior ocorrência, e seu valor é maior nas baterias com menores valores de SOH, chegando a 6% apenas na fase II da amostra B com SOH de 33%.

Outra forma indireta de se observar a ocorrência da troca catiônica na estrutura cristalina do LiCoO_2 é analisar o espalhamento de Bragg dos raios X em planos cristalinos que contém átomos de Co e Li, observando a variação nas intensidades dos picos dos difratogramas correspondentes aos espalhamentos nesses planos.

Como mostrado na Figura 50, os planos (003) e (101) são formados apenas por átomos de Co, enquanto que os planos (104) são formados por átomos de Co, O e Li. À medida que átomos de Co dos planos (003) passam a ocupar sítios destinados aos átomos de Li, ocorre uma diminuição na quantidade de átomos de Co desses planos que passam a espalhar menos radiação, uma vez que ele apresenta menos centros espalhadores, e simultaneamente há um

aumento na quantidade de átomos de Co nos planos (104), fazendo com que esses planos aumentem seus espalhamentos. Como efeito global, ocorre uma diminuição da intensidade do pico (003) e (101) e um aumento nas intensidades do pico de difração (104).

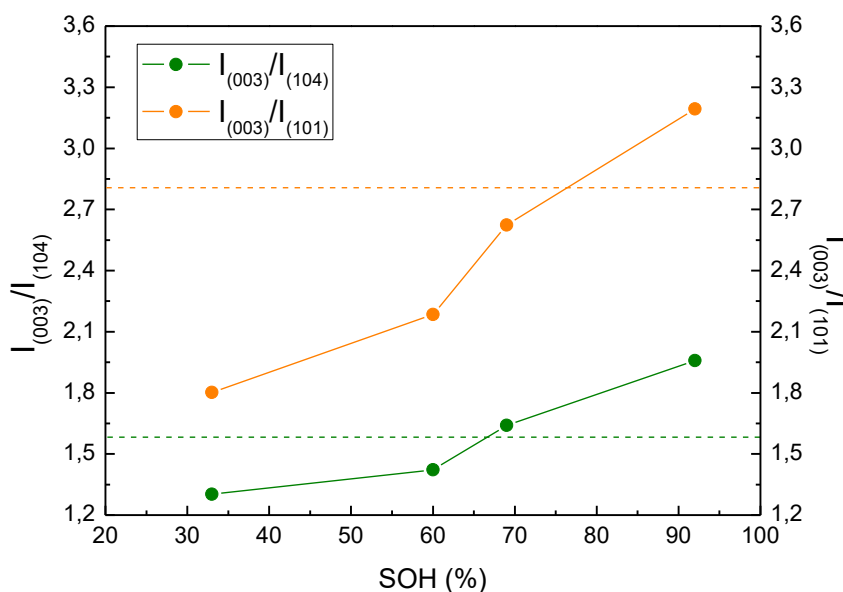
Figura 50 – Planos de difração do LiCoO_2 que produzem os principais picos de difração desse composto e difratograma do LiCoO_2 (CIF 048103)



Fonte: a própria autora

Para cristais de LiCoO_2 perfeitamente ordenados, ou seja, naqueles em que a troca catiônica na estrutura do material é baixa ou não existe, as intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ são superiores a 1,6 e 2,8, respectivamente [128]. Valores de intensidades relativas inferiores a 1,6 e 2,8 indicam a ocorrência de troca catiônica na estrutura cristalina do LiCoO_2 [12]. A Figura 51 mostra as intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ nos difratogramas medidos nas amostras individuais em função do SOH das baterias e as linhas tracejadas são referentes aos valores das intensidades relativas de referência.

Figura 51 – Intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ das amostras individuais como-extraídas em função do SOH das baterias



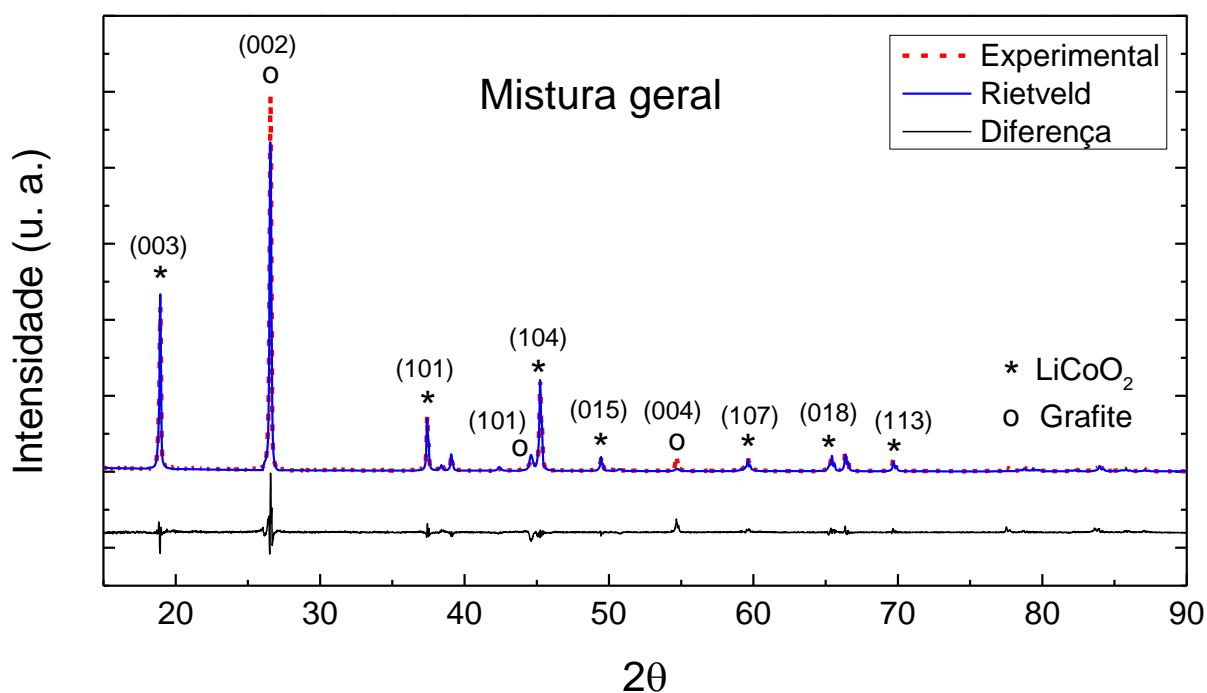
Fonte: a própria autora

Observa-se que apenas a amostra da bateria com SOH de 92% possui intensidades relativas que indicam pouca troca catiônica, em concordância com os dados das Tabelas 8 e 9 e da Figura 49, que indicaram que essa amostra é composta apenas pela fase I, com uma troca catiônica de apenas 1%. As amostras M-A, M-B e B haviam apresentado maior ocorrência de troca catiônica que a amostra A, sendo encontrado para essas amostras o valor total de 2, 4 e 6% de troca catiônica, respectivamente. Comparando esses valores encontrados para a troca catiônica com as intensidades relativas da Figura 51, nota-se que com a diminuição do SOH das baterias, há um aumento na ocorrência de troca catiônica na estrutura cristalina do LiCoO_2 e conseqüentemente, uma diminuição nas intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$, sendo os menores valores encontrados para a amostra B, com intensidades relativas de 1,30 e 1,80, respectivamente.

5.2.2.1.2 Amostras de mistura geral

A Figura 52 mostra o difratograma medido, calculado e a diferença entre eles para a amostra de mistura geral na forma como-extraída, cujos picos foram identificados como sendo referentes ao do composto LiCoO_2 .

Figura 52 – Difratoograma experimental, refinado pelo método de Rietveld e a diferença entre eles para a amostra de mistura geral como-extraída

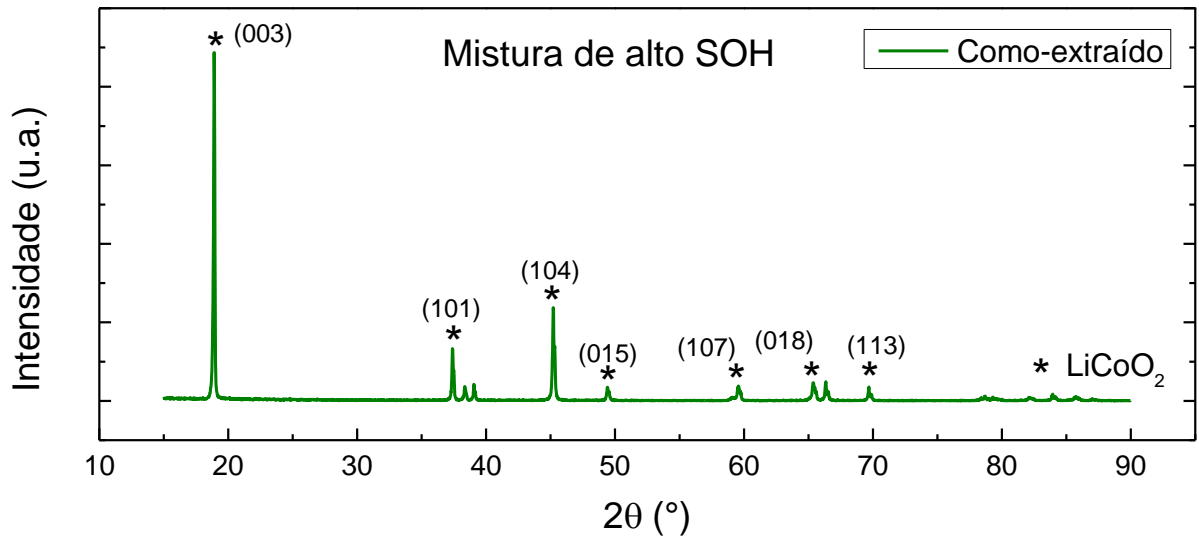


Fonte: a própria autora

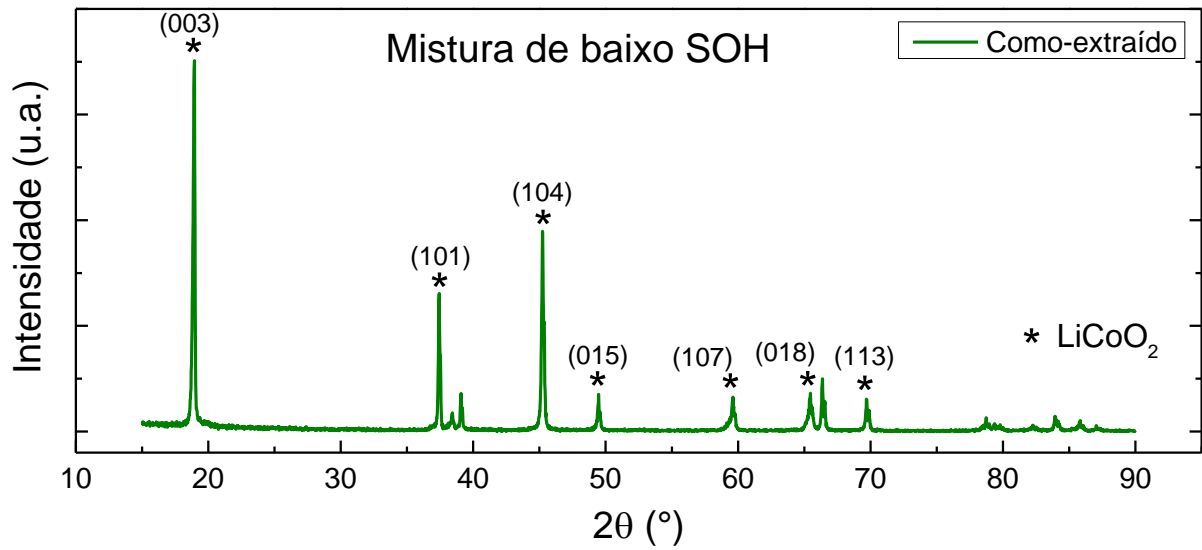
O refinamento pelo método de Rietveld no difratograma experimental indicou concentrações relativas em massa, de 85,5 e 14,5% para o grafite e o LiCoO₂, respectivamente. A presença da elevada quantidade de grafite encontrado nessa amostra pode ser explicada pelo fato de que durante o processo de sua formação, foi recolhido material do catodo e do separador das baterias, o qual possui material do ânodo e do catodo aderido às suas faces.

5.2.2.1.3 Amostras de misturas combinadas

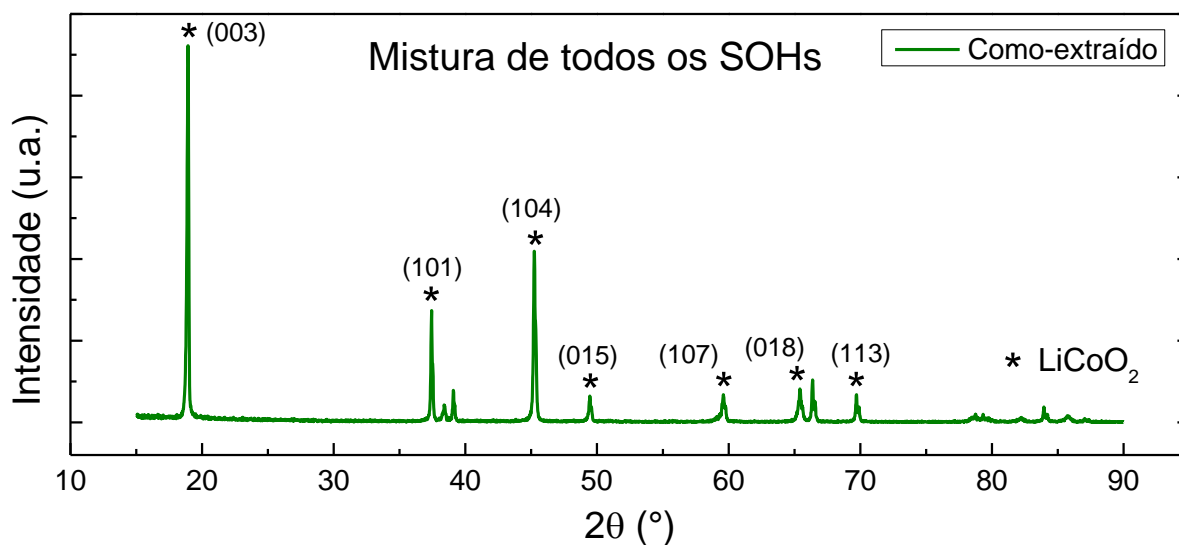
Nas Figuras 53, 54 e 55 são apresentados os difratogramas experimentais das amostras de misturas combinadas de alto, baixo e todos os SOHs, formadas pelos materiais como-extraídos dos catodos de LiCoO₂ das correspondentes baterias. Como pode ser observado na Tabela 10, existe uma dependência direta entre as intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ e o SOH das baterias, indicando que quanto menor o SOH das baterias do conjunto de catodos de cada amostra, maior é a ocorrência de troca catiônica na estrutura cristalina do material do catodo, supondo ser essa a causa principal da diminuição das intensidades relativas desses picos de difração.

Figura 53 – Difratoograma experimental da mistura de alto SOH

Fonte: a própria autora

Figura 54 – Difratoograma experimental da mistura de baixo SOH

Fonte: a própria autora

Figura 55 – Difratoograma experimental da mistura de todos os SOHs

Fonte: a própria autora

Tabela 10 – Intensidade relativa entre os principais picos de difração do composto LiCoO_2 para as amostras de misturas combinadas em função do SOH das baterias

Mistura	SOH	$I_{(003)}/I_{(104)}$	$I_{(003)}/I_{(101)}$
Alto	$\text{SOH} \geq 75\%$	3,73	6,57
Todos	$0 \leq \text{SOH} \leq 100$	2,18	3,34
Baixo	$\text{SOH} \leq 50\%$	1,85	2,67

Fonte: a própria autora

5.2.2.2 Amostras com decomposição térmica

5.2.2.2.1 Amostras individuais

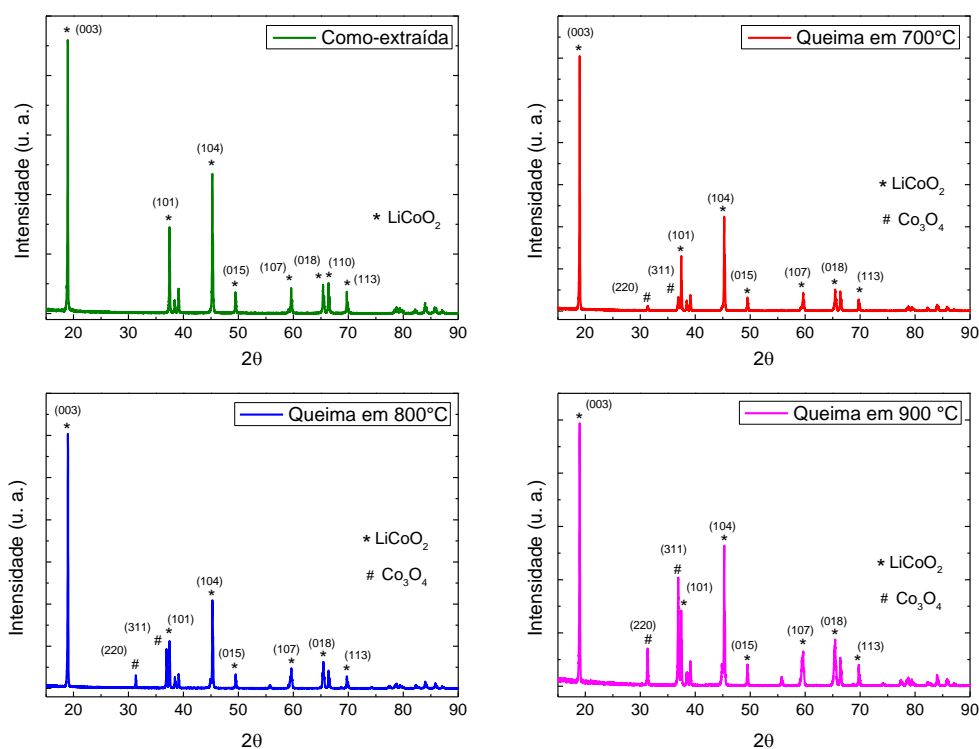
Os difratogramas das amostras como-extraídas e após serem submetidas a tratamentos de decomposição térmica em 700, 800 e 900°C são mostrados das Figuras 56 a 59, com os principais picos de difração e seus respectivos índices de Miller dos compostos cristalinos identificados.

Como já discutido previamente, as amostras individuais como-extraídas são formadas pelo composto Li_xCoO_2 , cujos parâmetros cristalinos estão relacionados ao SOH das baterias. Para as amostras com tratamentos de decomposição térmica em 700, 800 e 900°C, é possível

observar que além dos picos referentes ao $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ estequiométrico, identificado pelo símbolo (*), os difratogramas apresentam outros picos de difração referentes ao óxido de cobalto Co_3O_4 , identificados pelo símbolo (#).

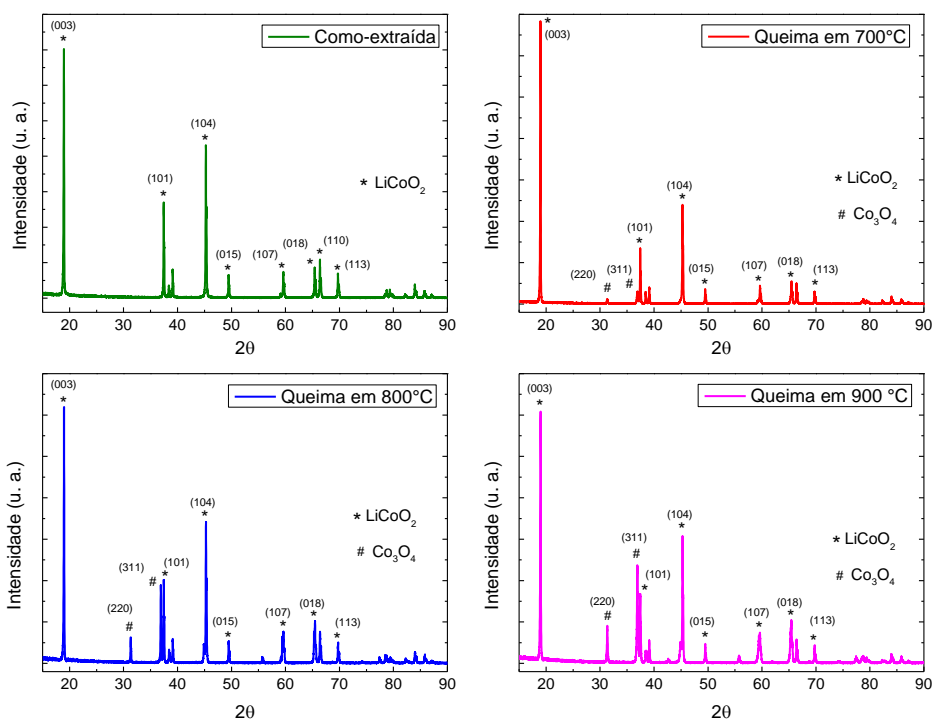
Além desses dois produtos da decomposição, a reação da Equação 6 indica que ocorre a liberação de gás O_2 durante a queima do Li_xCoO_2 subestequiométrico, além de ocorrer, para temperaturas acima de $220\text{ }^\circ\text{C}$, a formação da fase de Co_3O_4 , o aumento da cristalinidade do LiCoO_2 e eliminação de defeitos na sua estrutura cristalina [120, 129].

Figura 56 – Difratogramas da amostra A como-extraída e com decomposição térmica em 700 , 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$



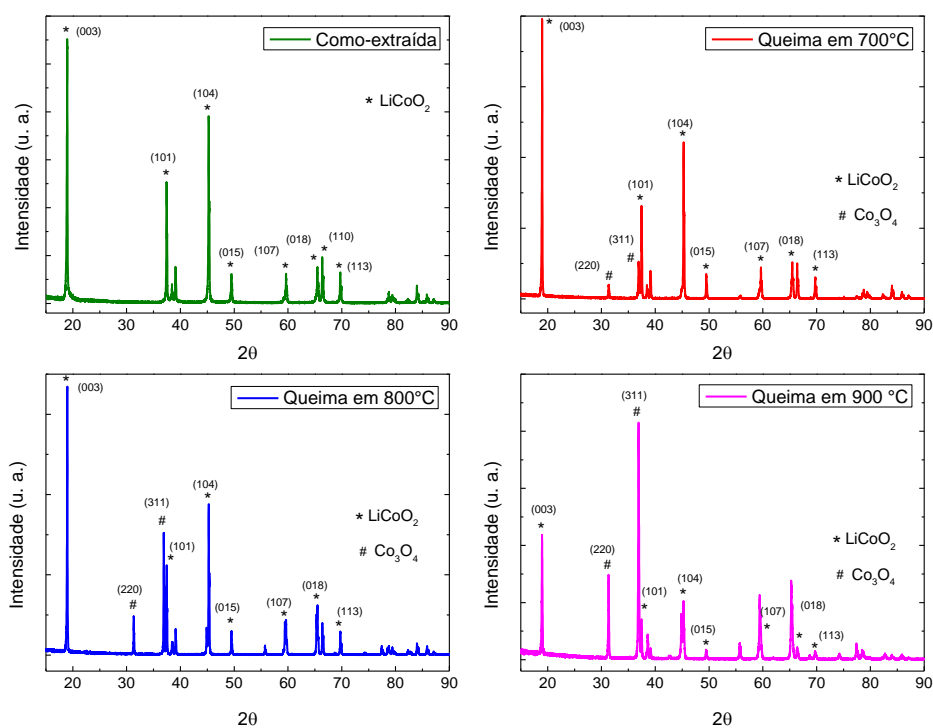
Fonte: a própria autora

Figura 57 – Difratogramas da amostra M-A como-extraída e com decomposição térmica em 700, 800 e 900°C



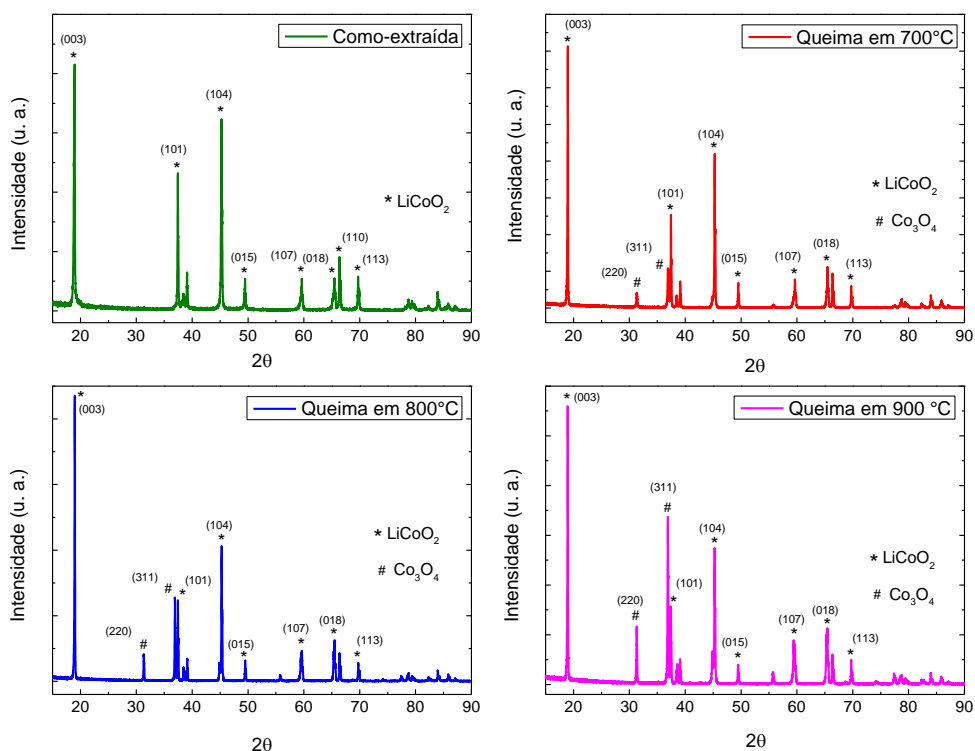
Fonte: a própria autora

Figura 58 – Difratogramas da amostra M-B como-extraída e com decomposição térmica em 700, 800 e 900°C



Fonte: a própria autora

Figura 59 – Difrátogramas da amostra B como-extraída e com decomposição térmica em 700, 800 e 900°C



Fonte: a própria autora

Após os tratamentos térmicos em atmosfera de O_2 , constatou-se a presença da fase de $Li_{1,0}CoO_2$ com estrutura cristalina hexagonal e o surgimento do óxido Co_3O_4 , resultantes da decomposição térmica do composto Li_xCoO_2 , conforme a Equação 6.

A concentração relativa em massa de Co_3O_4 varia entre as diferentes amostras e é influenciado pelo SOH das correspondentes baterias e pela temperatura de tratamento, como pode ser observado pelas intensidades dos picos (311) e (220) da fase de Co_3O_4 , que apresentam intensidades maiores para temperaturas mais altas e largura a meia altura menor para as amostras com decomposição térmica em comparação com as amostras como-extraídas, que é um indicativo do aumento da cristalinidade do material [120].

Na Tabela 11 são mostradas as concentrações relativas em massa das fases de $Li_{1,0}CoO_2$ e Co_3O_4 presentes nas amostras tratadas termicamente.

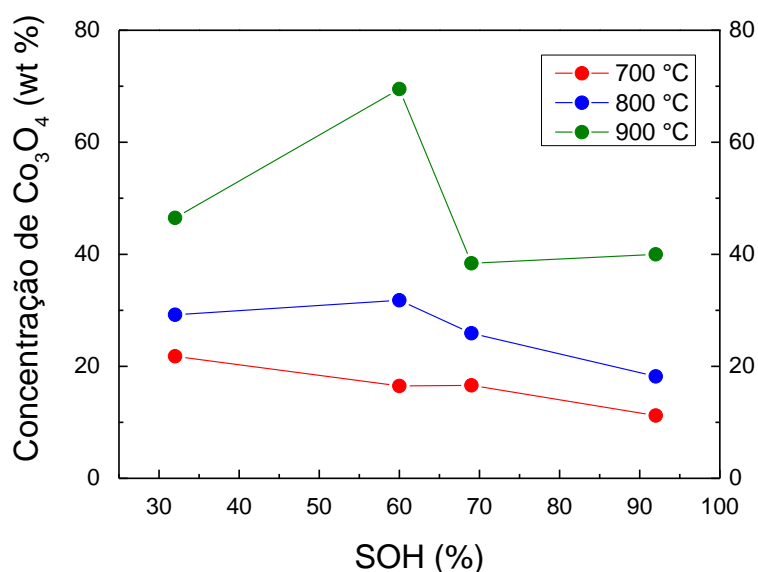
Tabela 11 – Concentrações relativas do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e do Co_3O_4 identificados nas amostras com decomposições térmicas em 700, 800 e 900°C

Amostra	SOH (%)	Decomposição		Decomposição		Decomposição	
		térmica em 700°C		térmica em 800°C		térmica em 900°C	
		$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ (wt%)	Co_3O_4 (wt%)	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ (wt%)	Co_3O_4 (wt%)	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ (wt%)	Co_3O_4 (wt%)
A	92	88,8	11,2	81,8	18,2	60,0	40,0
M-A	69	83,4	16,6	74,1	25,9	61,6	38,4
M-B	60	83,5	16,5	68,2	31,8	30,5	69,5
B	33	78,2	21,8	70,8	29,2	53,5	46,5

Fonte: a própria autora

De forma geral, as concentrações relativas em massa do Co_3O_4 aumentam com a diminuição dos valores do SOH das correspondentes baterias (Figura 60) e com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Figura 61). Já a concentração de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ diminui com o aumento da temperatura de tratamento, como pode ser observado na Figura 61 e com o decréscimo do SOH da bateria, independentemente da temperatura de tratamento térmico.

Figura 60 – Concentração de Co_3O_4 medido após decomposição térmica em diferentes temperaturas em função do SOH das baterias



Fonte: a própria autora

A dependência da concentração de Co_3O_4 com o SOH das baterias pode ser causada por dois fatores: pela distribuição dos tamanhos das partículas do catodo e pela concentração de lítio no composto Li_xCoO_2 .

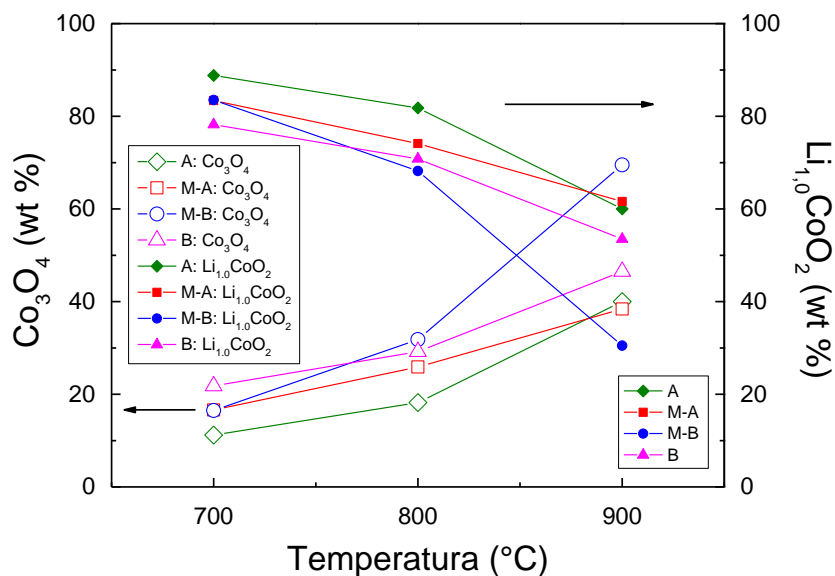
À medida que uma bateria é ciclada ao longo de sua vida útil, ocorre uma diminuição da distribuição dos tamanhos das partículas de LiCoO_2 do catodo [130], sendo encontrados tamanhos entre 1,8 – 3,5 μm e 6,0 – 8,1 μm para partículas retiradas de catodos de baterias de baixo e alto SOH, respectivamente [127], mostrando que partículas de LiCoO_2 provenientes de catodos de bateria de baixo SOH é composto por partículas com tamanho três vezes menores do que aquelas provenientes de catodos de alto SOH. Essa diminuição na distribuição dos tamanhos de partícula aumenta sua área superficial específica [131] reduzindo significativamente a estabilidade térmica do material do catodo pela alteração do mecanismo de reação de decomposição, uma vez que diminui a energia de ativação de decomposição do Li_xCoO_2 [29, 131].

Além disso, a diminuição do SOH das baterias implica que existe uma quantidade menor de íons de Li^+ disponíveis para a intercalação na estrutura do Li_xCoO_2 do catodo e essa diminuição na concentração x de Li do Li_xCoO_2 influencia diretamente na cinética da reação de sua decomposição térmica [98, 132, 133, 134], que também é influenciada pelos aditivos do material do catodo [29, 132, 133] e pela atmosfera onde são realizados os tratamentos térmicos [134].

Observa-se na Figura 61 que o aumento na quantidade de Co_3O_4 implica na diminuição na quantidade de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ estequiométrico, cuja concentração também é influenciada pela temperatura de decomposição térmica visto que maiores concentrações de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ são obtidas para amostras submetidas a tratamentos térmicos em 700°C.

Nas Figuras 60 e 61 pode-se observar que ocorre um aumento mais significativo na concentração da fase de Co_3O_4 para as amostras submetidas a decomposição térmica em 900°C, indicando uma diminuição na quantidade/concentração de lítio nas amostras, que pode ser causada pela evaporação do lítio que ocorre a partir de 850 – 900°C e a perda de lítio ocorre pela formação do óxido de lítio seguida pela oxidação do Li_2O em Li_2O_2 [135]. Além disso, a atmosfera de oxigênio durante os tratamentos térmicos das amostras pode ter provocado um aumento na taxa de evaporação deste metal.

Figura 61 – Concentração de Co_3O_4 e $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

Com a finalidade de se avaliar o efeito das temperaturas de decomposição térmica na estrutura cristalina do LiCoO_2 , foram analisados os parâmetros cristalográficos das quatro amostras individuais, obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld, mostrados nas Tabelas de 12 a 15.

Tabela 12 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual A (SOH = 92%) após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C

Amostra A	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	88,8	81,8	60,0
Parâmetro de rede a (Å)	2,814301	2,814579	2,813781
Parâmetro de rede c (Å)	14,052190	14,050460	14,051820
Razão c/a	4,993108	4,992029	4,993928
$I_{(003)}/I_{(104)}$	2,68	2,89	1,88
$I_{(003)}/I_{(101)}$	4,61	5,44	3,47
χ^2	2,42	3,01	2,02

Fonte: a própria autora

Tabela 13 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual M-A (SOH = 69%) após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C

Amostra M-A	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	83,4	74,1	61,6
Parâmetro de rede a (Å)	2,814443	2,814446	2,814104
Parâmetro de rede c (Å)	14,053390	14,051460	14,052620
Razão c/a	4,993311	4,992620	4,993639
$I_{(003)}/I_{(104)}$	2,85	1,82	1,99
$I_{(003)}/I_{(101)}$	5,06	3,08	3,63
χ^2	3,13	2,66	2,34

Fonte: a própria autora

Tabela 14 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual M-B (SOH = 60%) após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C

Amostra M-B	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	83,5	68,2	30,5
Parâmetro de rede a (Å)	2,814332	2,814309	2,814420
Parâmetro de rede c (Å)	14,050350	14,050620	14,053550
Razão c/a	4,992428	4,992564	4,993409
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,79	1,79	2,14
$I_{(003)}/I_{(101)}$	3,02	3,02	3,11
χ^2	2,62	2,41	1,85

Fonte: a própria autora

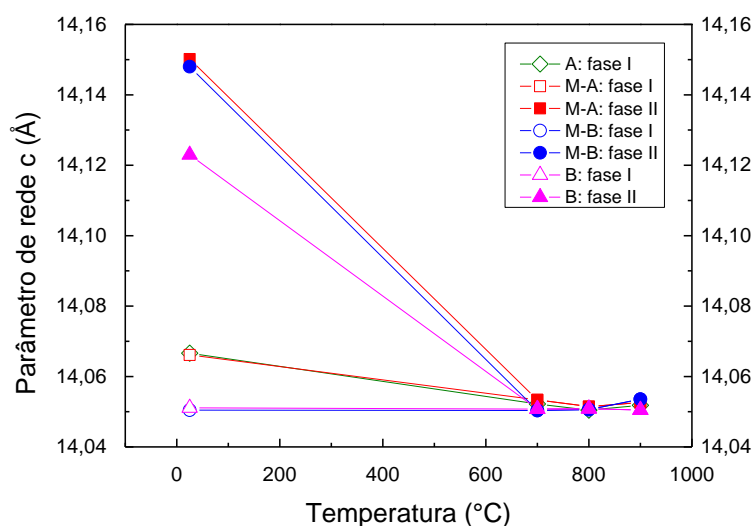
Tabela 15 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual B (SOH = 33%) após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C

Amostra B	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	78,2	70,8	53,5
Parâmetro de rede a (Å)	2,814700	2,814641	2,814108
Parâmetro de rede c (Å)	14,050760	14,050840	14,050470
Razão c/a	4,991920	4,992054	4,992868
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,71	2,11	2,19
$I_{(003)}/I_{(101)}$	2,82	3,49	3,75
χ^2	2,22	2,67	2,55

Fonte: a própria autora

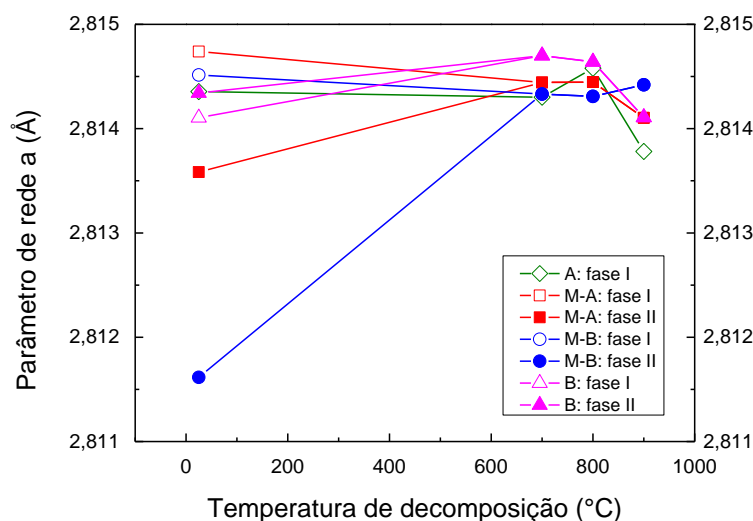
As Figuras 62 e 63 mostram os gráficos dos parâmetros de rede em função da temperatura de decomposição térmica dos pós dos catodos das baterias.

Figura 62 – Parâmetro de rede c do LiCoO_2 como-extraído (25°C) e após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C



Fonte: a própria autora

Figura 63 – Parâmetro de rede a do LiCoO_2 como-extraído (25°C) e após decomposição térmica em 700 , 800 e 900°C

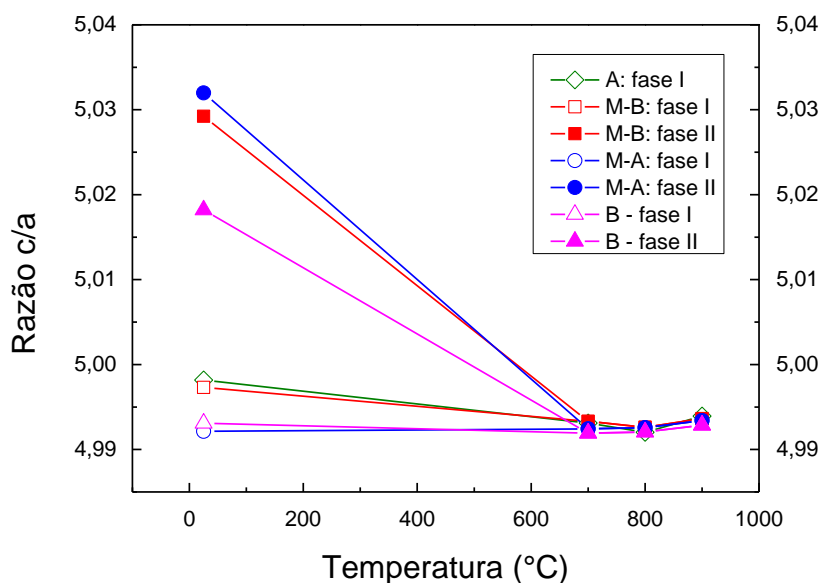


Fonte: a própria autora

Quando é feita a comparação entre os valores obtidos para os parâmetros de rede a e c observa-se que para as amostras como-extraídas (25°C) ocorre uma maior dispersão entre os valores desses parâmetros de rede quando comparados com os valores dos respectivos parâmetros nos tratamentos térmicos em 700 , 800 e 900°C .

Nas amostras como-extraídas, o parâmetro de rede c apresentou valores entre $14,150$ e $14,050 \text{ \AA}$, com $\Delta c \cong 0,100 \text{ \AA}$, enquanto o parâmetro a variou entre $2,8148$ e $2,8116 \text{ \AA}$, com $\Delta a \cong 0,0032 \text{ \AA}$. Nas amostras submetidas a tratamentos térmicos em 700 , 800 e 900°C , o parâmetro de rede c apresentou valores menores quando comparado com as amostras como-extraídas, variando entre $14,05035$ e $14,05339 \text{ \AA}$ ($\Delta c \cong 0,00304 \text{ \AA}$), frente a uma variação de $2,8138$ a $2,8147 \text{ \AA}$ do parâmetro de rede a ($\Delta a \cong 0,0009 \text{ \AA}$).

Este comportamento é refletido na razão c/a (Figura 64) que apresenta valores entre $4,990$ e $4,995$ para todas as amostras com decomposição térmica, mostrando que a célula unitária do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ de todas as amostras com decomposição térmica apresentam tamanhos similares e confirma que após os tratamentos térmicos ocorre um aumento na cristalinidade do LiCoO_2 , que é confirmado pela diminuição do parâmetro de rede c devido à um maior densidade de empacotamento entre os átomos [120].

Figura 64 – Razão c/a da célula unitária do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ 

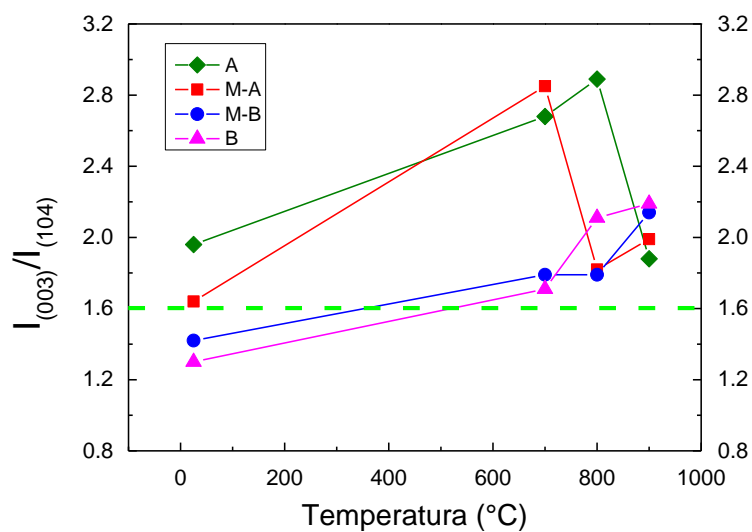
Fonte: a própria autora

Esta variação dos parâmetros de rede da estrutura cristalina do LiCoO_2 , especialmente do parâmetro c , ocorrem em decorrência da variação da quantidade de íons Li^+ presentes na estrutura cristalina desse composto [88, 104, 136], como mostra a Figura 17. Como já mencionado anteriormente, as amostras como-extraídas apresentam deficiência de íons de lítio na sua estrutura cristalina lamelar, fazendo com que os planos de O^{2-} fiquem mais afastados entre si (Figura 50).

Quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos, ocorre a formação do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ estequiométrico, com estrutura cristalina altamente ordenada e com menor distância entre os planos de O^{2-} devido à presença de íons de lítio (Li^+) nos sítios $3a$, provocando uma diminuição do parâmetro de rede c e conseqüentemente, da razão c/a dessas amostras após os tratamentos térmicos.

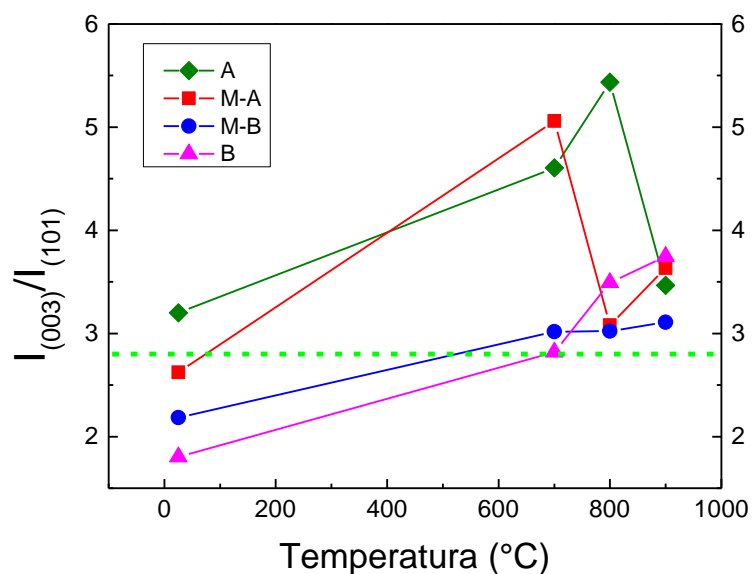
Nas Figuras 65 e 66 são mostradas as intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 em função da temperatura. Para as amostras M-B e B, as intensidades relativas aumentaram com o aumento da temperatura de decomposição térmica, enquanto que um comportamento similar é apresentado pelas amostras A e M-A, com exceção das amostras A_900°C onde ocorreu uma diminuição das intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ e M-A_700°C que apresentou um aumento mais significativo nas intensidades relativas.

Figura 65 – Intensidade relativa entre os picos de difração (003) e (104) em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

Figura 66 – Intensidade relativa entre os picos de difração (003) e (101) em função da temperatura de decomposição térmica



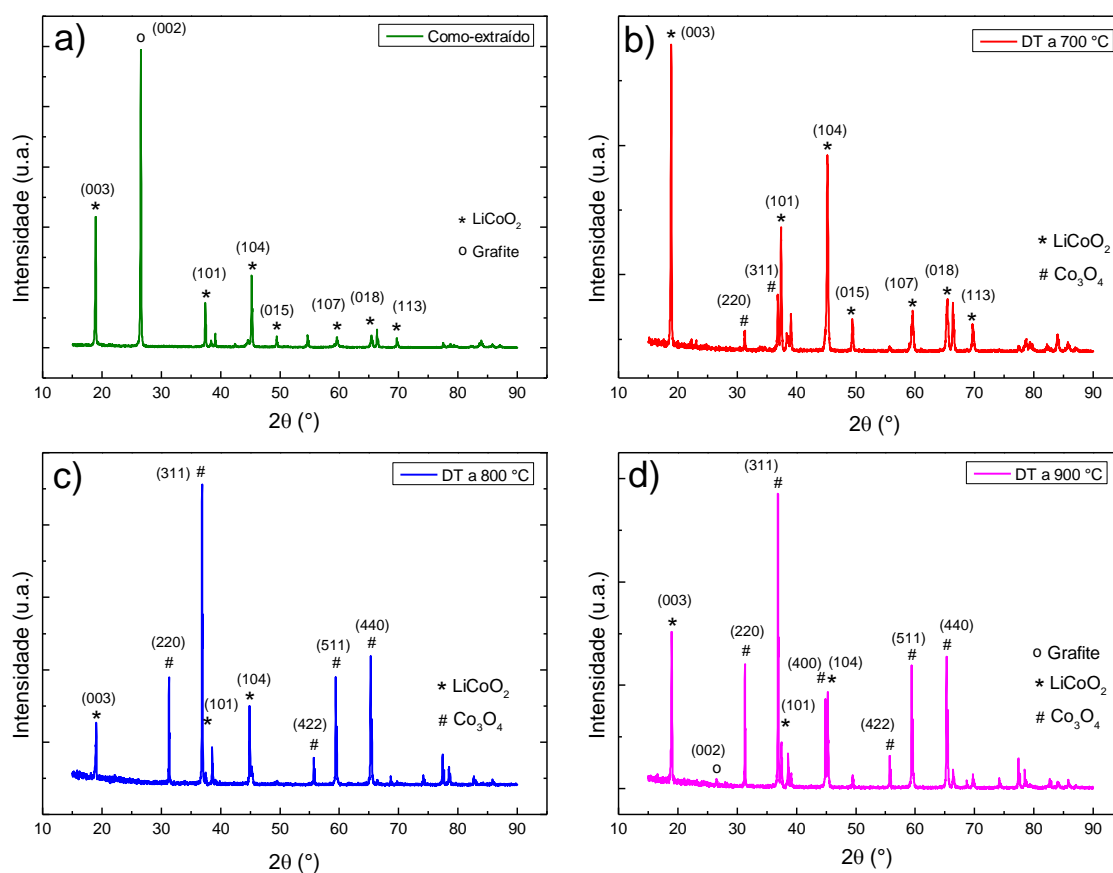
Fonte: a própria autora

De forma geral, o $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ estequiométrico proveniente da decomposição térmica passou a apresentar valores de intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ superiores a 1,6 e razões $I_{(003)}/I_{(101)}$ superiores a 2,8 para todas as amostras, indicando que o $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resultante da decomposição térmica apresenta pouca ou nenhuma troca catiônica na sua estrutura cristalina.

5.2.2.2.2 Amostras de mistura geral

Os difratogramas das amostras como-extraída e com tratamentos de decomposição térmica em 700, 800 e 900°C são mostrados na Figura 67, com os índices de Miller dos compostos cristalinos presentes nas amostras.

Figura 67 – Difratogramas da amostra mistura geral (a) como-extraído e com decomposição térmica em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C



Fonte: a própria autora

Após as decomposições térmicas em 700 e 800°C observa-se a ausência do pico (002) do grafite presente na amostra como-extraída na posição $2\theta \cong 27^\circ$, indicando que durante os tratamentos térmicos nessas duas temperaturas ocorreu a queima completa desse composto. Na amostra submetida a queima em 900°C, o principal pico da fase de grafite ainda está presente, com baixa intensidade (Figura 67-d), indicando uma quantidade de grafite remanescente do tratamento, como mostrado na Tabela 16. A presença do grafite após tratamento térmico em 900 °C pode ter ocorrido devido à utilização de uma massa de amostra maior para a

decomposição térmica, mantendo-se o fluxo de oxigênio o mesmo das outras amostras. Observa-se ainda um aumento da intensidade dos picos (311) e (220) do composto Co_3O_4 com o aumento da temperatura de decomposição térmica, indicando que maiores concentrações de Co_3O_4 são obtidas após queimas em temperaturas mais elevadas, como mostrado na Tabela 16.

Tabela 16 – Concentrações relativas dos compostos identificados por refinamento pelo método de Rietveld nas amostras de mistura geral submetidas a decomposições térmicas em 700, 800 e 900°C

Amostra	Temperatura de decomposição térmica	Concentração relativa (wt%)		
		$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	Co_3O_4	Grafite
MG-700°C	700°C	82,7	17,4	-
MG-800°C	800°C	13,5	86,5	-
MG-900°C	900°C	33,4	62,7	3,9

Fonte: a própria autora

Com a finalidade de se avaliar o efeito das temperaturas de decomposição térmica na estrutura cristalina do LiCoO_2 obtido após a queima, foram analisados os parâmetros cristalográficos, indicados na Tabela 17.

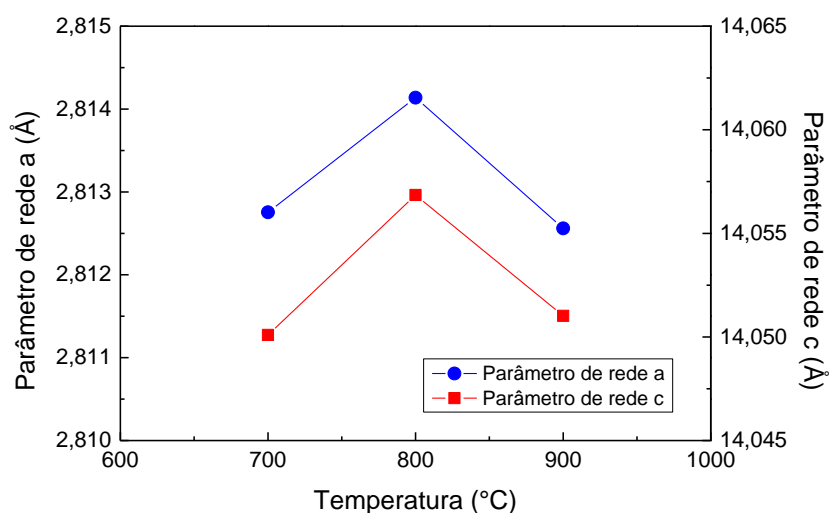
Tabela 17 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura geral após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C

Mistura Geral	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	82,7	13,5	33,4
Parâmetro de rede a (Å)	2,812754	2,814137	2,812560
Parâmetro de rede c (Å)	14,050100	14,056850	14,051020
Razão c/a	4,995140	4,995084	4,995812
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,92	2,26	1,95
$I_{(003)}/I_{(101)}$	3,36	3,64	3,23
χ^2	2,97	1,75	1,72

Fonte: a própria autora

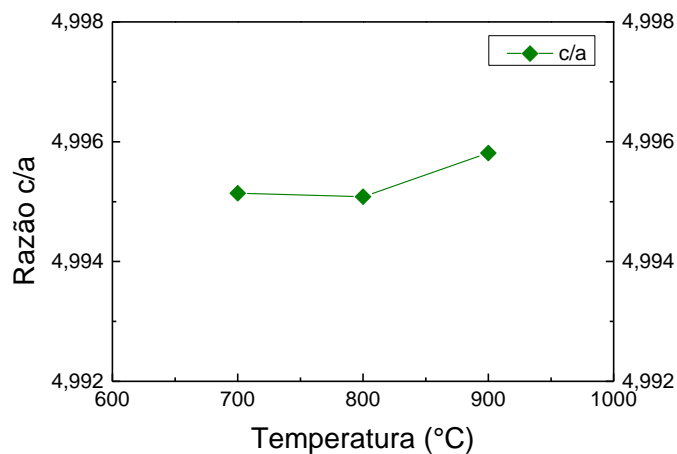
As Figuras 68 e 69 mostram os parâmetros de rede a e c e a razão c/a em função da temperatura de decomposição térmica da amostra de mistura geral. Os parâmetros de rede sofrem variações com os tratamentos de decomposição térmica, com $14,050100 < c < 14,056850 \text{ \AA}$, enquanto o parâmetro a variou entre $2,812560 < a < 2,814137 \text{ \AA}$, fazendo com que a razão c/a assumisse valores próximos a 4,995, indicando que o $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtido a partir da decomposição das amostras em diferentes temperaturas possuem estruturas cristalinas com células unitárias similares.

Figura 68 – Parâmetro de rede a e c do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C



Fonte: a própria autora

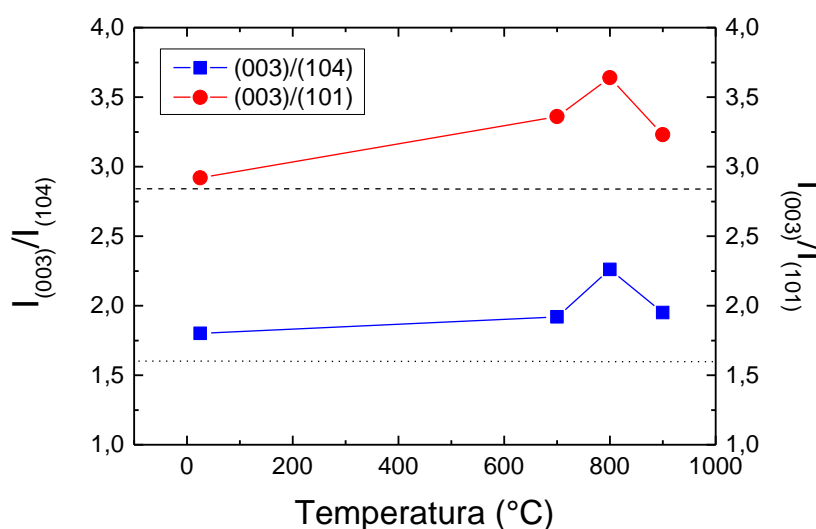
Figura 69 – Razão c/a do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C



Fonte: a própria autora

Na Figura 70 são mostradas as intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 antes e após os tratamentos em temperaturas de 700, 800 e 900°C. O efeito do tratamento térmico nessas amostras foi, de forma geral, o aumento da intensidade relativa entre os picos (003), (104) e (101), e esse efeito ocorreu de forma mais significativa na amostra tratada em 800°C, temperatura na qual ocorreu a maior formação do Co_3O_4 , como mostrado na Tabela 16.

Figura 70 – Intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 em função da temperatura de decomposição térmica



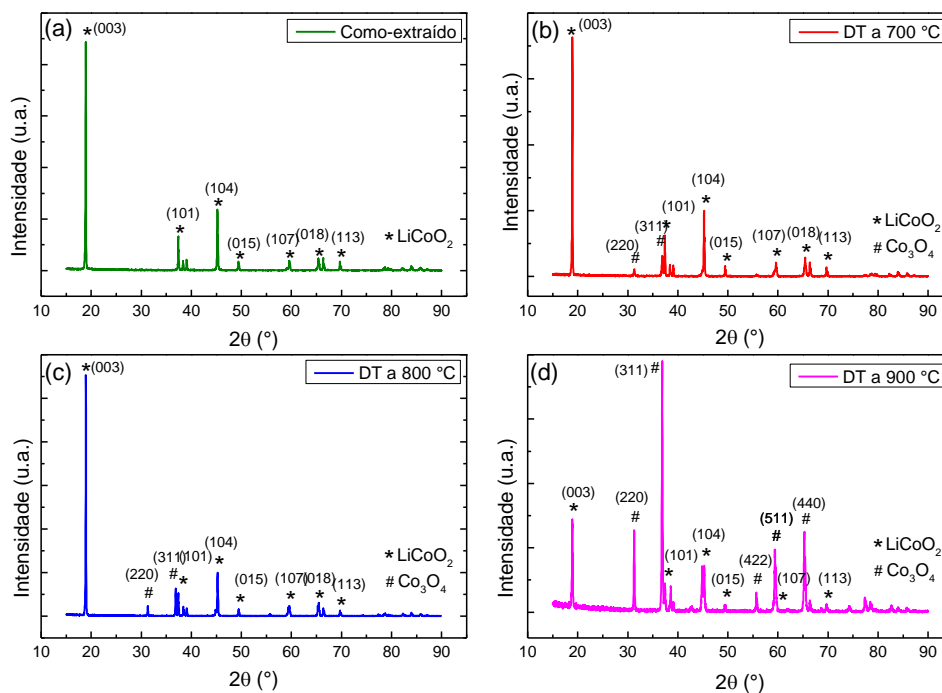
Fonte: a própria autora

5.2.2.2.3 Amostras de misturas combinadas

Os difratogramas das amostras como-extraídas e das misturas combinadas de alto, baixo e todos os SOHs após submetidas a tratamentos térmicos em 700, 800 e 900°C são mostrados nas Figura 71 Figuras 71, 72 e 73, respectivamente.

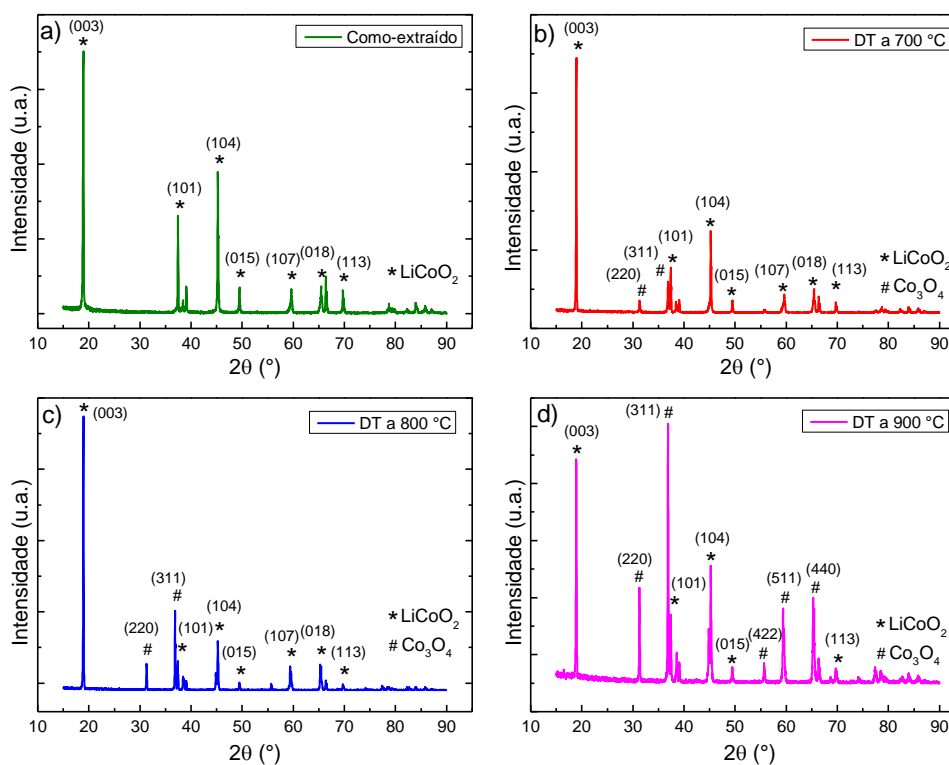
Como discutido anteriormente, as amostras como-extraídas são formadas pelo composto Li_xCoO_2 subestequiométrico, enquanto nas amostras com tratamentos térmicos em 700, 800 e 900°C foi identificado os compostos $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ estequiométrico e Co_3O_4 , nas concentrações relativas em massa indicadas na Tabela 18.

Figura 71 – Difratomogramas da mistura combinada de alto SOH (a) como-extraído e com decomposição térmica em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C



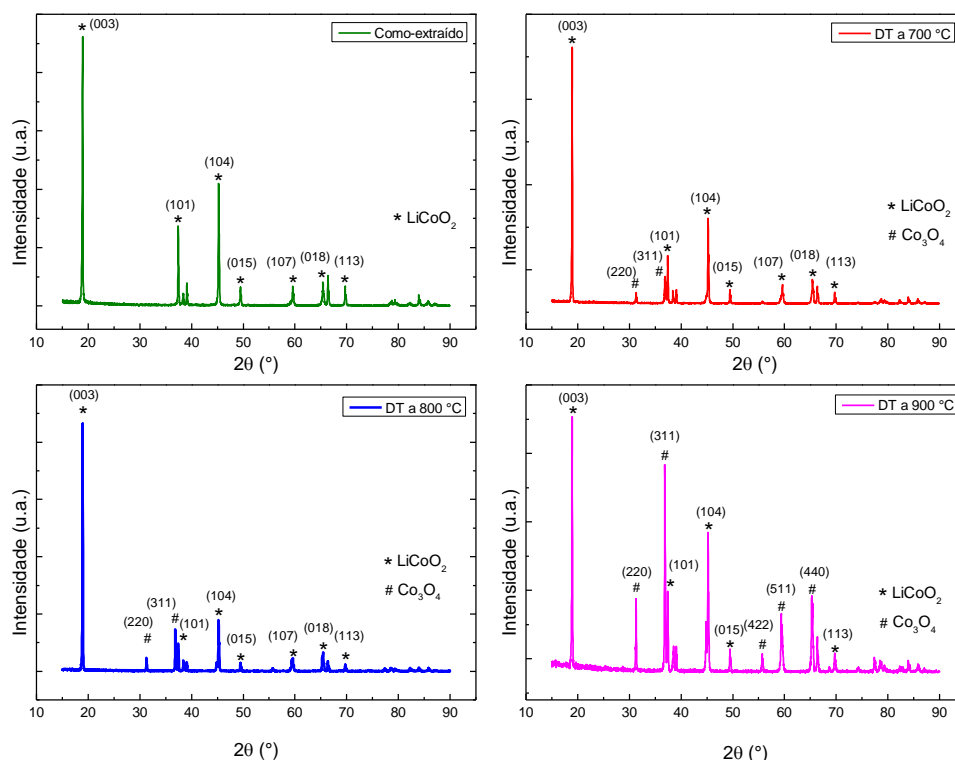
Fonte: a própria autora

Figura 72 – Difratomogramas da mistura combinada de baixo SOH (a) como-extraído e com decomposição térmica em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C



Fonte: a própria autora

Figura 73 – Difratogramas da mistura combinada de todos os SOHs (a) como-extraído e com decomposição térmica em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C



Fonte: a própria autora

Em todas as amostras com tratamento térmico foram identificados os compostos $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 , cujas concentrações dependiam do SOH das correspondentes baterias das misturas e da temperatura de tratamento térmico. As maiores concentrações de Co_3O_4 foram encontradas nas amostras submetidas a tratamentos térmicos em 900°C, o que pode ter ocorrido devido à perda de Li por evaporação que ocorre acima de 850°C [135].

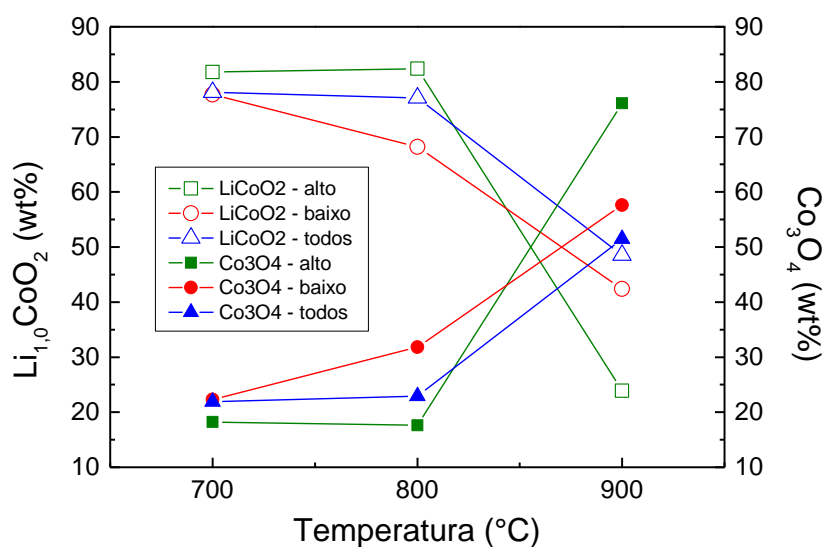
Nas temperaturas de 700 e 800°C, a amostra de mistura de baixo SOH apresentou as maiores concentrações do composto Co_3O_4 (Tabela 18, Figura 74), o que pode ser influenciado pela concentração x de Li no composto Li_xCoO_2 , o qual sofreu o processo de decomposição quando submetido a essas temperaturas e também pelo tamanho das partículas do material do catodo, que são menores para a mistura de baixo SOH, como será mostrado a seguir. Para tratamentos térmicos em 900°C, a maior concentração de Co_3O_4 foi obtida para a mistura de alto SOH, que eventualmente pode ter ocorrido por uma maior taxa de evaporação de lítio durante a queima.

Tabela 18 – Concentração relativa do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e do Co_3O_4 para as misturas combinadas com tratamentos térmicos em 700, 800 e 900°C

Amostra	Concentração relativa (wt%)					
	Mistura alto SOH		Mistura todos os SOHs		Mistura baixo SOH	
	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	Co_3O_4	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	Co_3O_4	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	Co_3O_4
700°C	81,8	18,2	78,1	21,9	77,7	22,3
800°C	82,4	17,6	77,1	22,9	68,2	31,8
900°C	23,9	76,1	48,5	51,5	42,4	57,6

Fonte: a própria autora

Figura 74 – Concentração relativa do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e do Co_3O_4 para as misturas combinadas em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

As Tabelas de 19 a 21 mostram os dados obtidos pelo refinamento pelo método de Rietveld nas misturas combinadas de alto, baixo e todos os SOHs após tratamentos de decomposição térmica em 700, 800 e 900°C. A partir desses dados, foi possível construir os gráficos discutidos a seguir.

Tabela 19 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da mistura combinada de alto SOH após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C

Mistura alto SOH	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	81,8	82,4	23,9
Parâmetro de rede a (Å)	2,814534	2,814400	2,814040
Parâmetro de rede c (Å)	14,050800	14,050050	14,056210
Razão c/a	4,992230	4,992201	4,995028
$I_{(003)}/I_{(104)}$	2,62	3,42	2,15
$I_{(003)}/I_{(101)}$	4,23	5,07	3,69
χ^2	2,53	6,04	1,56

Fonte: a própria autora

Tabela 20 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da mistura combinada de baixo SOH após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C

Mistura baixo SOH	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	77,7	68,2	42,4
Parâmetro de rede a (Å)	2,814722	2,814571	2,814014
Parâmetro de rede c (Å)	14,050150	14,050480	14,050090
Razão c/a	4,991665	4,992050	4,992900
$I_{(003)}/I_{(104)}$	3,14	5,53	1,92
$I_{(003)}/I_{(101)}$	5,64	6,93	3,94
χ^2	2,49	4,91	1,77

Fonte: a própria autora

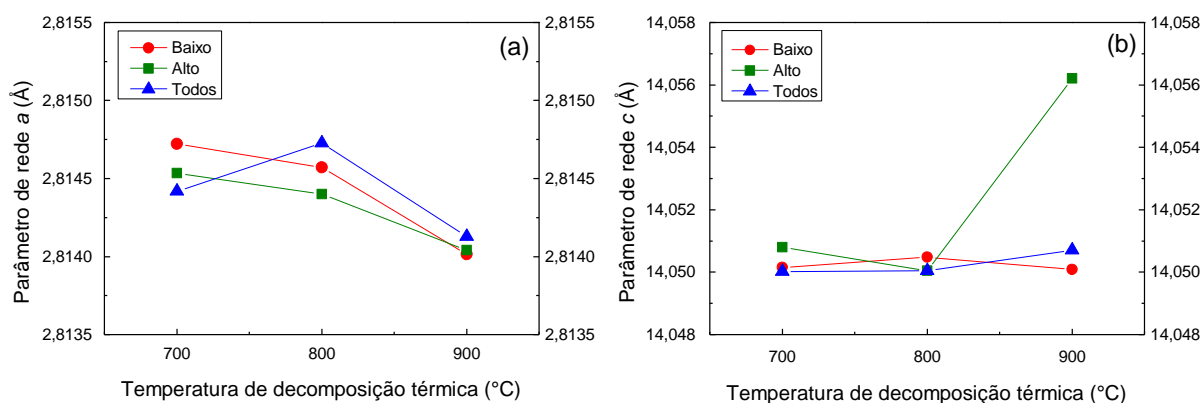
Tabela 21 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da mistura combinada de todos os SOHs após decomposição térmica em 700, 800 e 900°C

Mistura todos os SOHs	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	78,1	77,1	48,5
Parâmetro de rede a (Å)	2,814417	2,814726	2,814128
Parâmetro de rede c (Å)	14,050020	14,050040	14,050700
Razão c/a	4,992160	4,991619	4,992914
$I_{(003)}/I_{(104)}$	3,02	4,86	1,80
$I_{(003)}/I_{(101)}$	5,48	9,15	3,65
χ^2	2,52	5,03	1,79

Fonte: a própria autora

A variação dos parâmetros de rede a e c do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ obtido da decomposição térmica das amostras de misturas combinadas são mostrados na Figura 75. Nota-se que o parâmetro de rede a sofre uma pequena diminuição com o aumento da temperatura de tratamento térmico para as misturas de alto e baixo SOH, enquanto que o parâmetro de rede c assume valores entre 14,050 Å e 14,051 Å para todas as temperaturas, com exceção da amostra de mistura de alto SOH tratada termicamente em 900°C, cujo valor de parâmetro c encontrado foi de 14,056 Å.

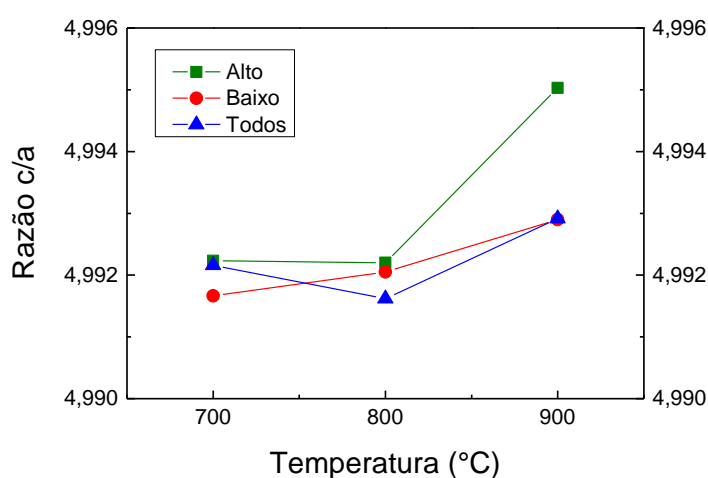
Figura 75 – Parâmetros de rede (a) a e (b) c do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ identificados nas amostras de misturas combinadas em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

A Figura 76 mostra a razão c/a dos parâmetros de rede das misturas de alto, baixo e todos os SOHs em função da temperatura de decomposição térmica. Quando as amostras são tratadas em 700 e 800°C, os valores da razão c/a são próximos a 4,992 e nas amostras tratadas em 900°C, o valor dessa razão oscila entre 4,993 e 4,995, efeito causado pela maior variação apresentada no valor do parâmetro de rede c nas amostras com decomposição térmica em 900°C, mostrado na Figura 75-b.

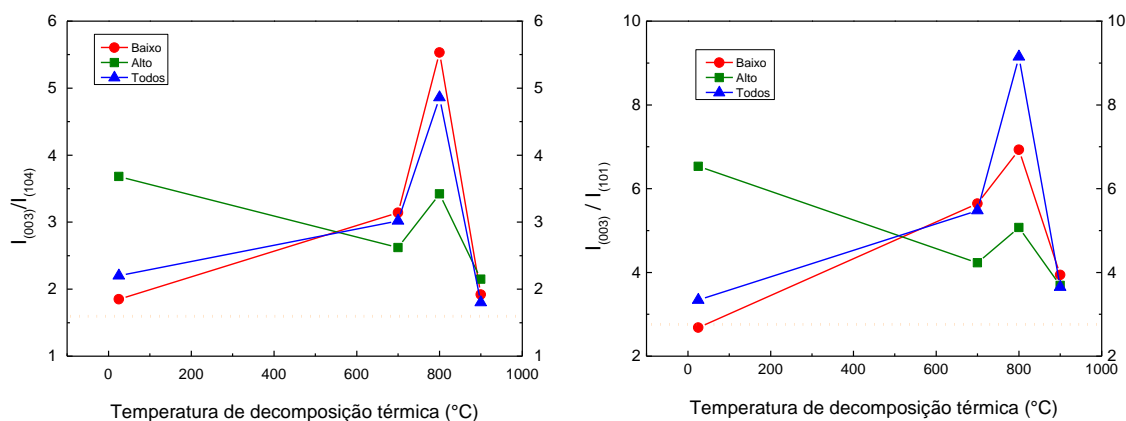
Figura 76 – Razão c/a dos parâmetros de rede do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ das amostras de misturas combinadas em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

Na Figura 77 são mostradas as intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 antes e após os tratamentos em temperaturas de 700, 800 e 900°C. O efeito do tratamento térmico nas misturas combinadas foi um aumento de intensidade relativa de 700 para 800°C e uma diminuição dessa razão entre 800 e 900 °C, de forma que após os tratamentos térmicos em 800°C foram encontrados os maiores valores de intensidade relativa, para todas as misturas combinadas. Além disso, após tratamentos térmicos em 900°C, as intensidades relativas apresentaram valores mais próximos entre si, quando comparadas com as temperaturas de 700 e 800 °C.

Figura 77 – Intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

5.2.2.3 Amostras resintetizadas por reação em estado-sólido

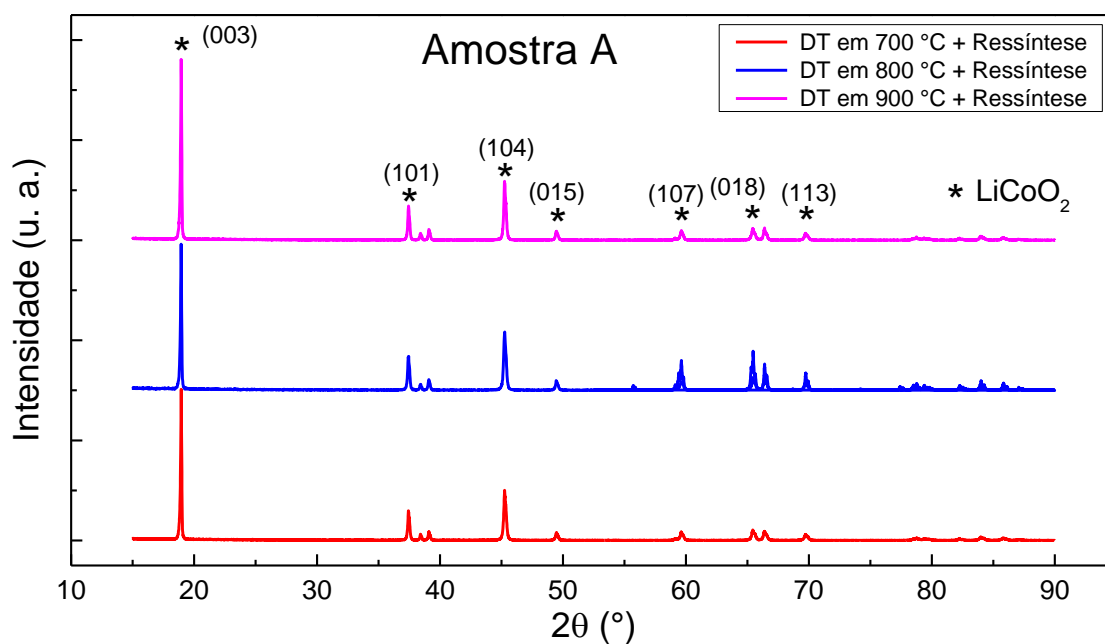
5.2.2.3.1 Amostras individuais

Os difratogramas das amostras resintetizada em reações por estado-sólido, tendo como matéria-prima o pó das amostras tratadas termicamente e do composto Li_2CO_3 , são mostrados nas Figuras de 78 a 81.

Em todos os difratogramas dos produtos das ressínteses, foram identificados apenas os picos de difração referentes ao composto LiCoO_2 , indicando que o método de ressíntese proposto nesse trabalho foi eficaz para a transformação do composto cristalino Co_3O_4 , presente em todas as amostras termicamente decompostas, no composto LiCoO_2 , em concordância com os resultados encontrados por Yang Shi *et al.* (2018), que obteve o LiCoO_2 pelo método de regeneração em reação com Li_2CO_3 e obteve os compostos $\text{Li}_{0,99}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{0,98}\text{CoO}_2$ e $\text{Li}_{0,96}\text{CoO}_2$ para as temperaturas de tratamento de regeneração de 750, 850 e 950°C, respectivamente, por 12 horas [120].

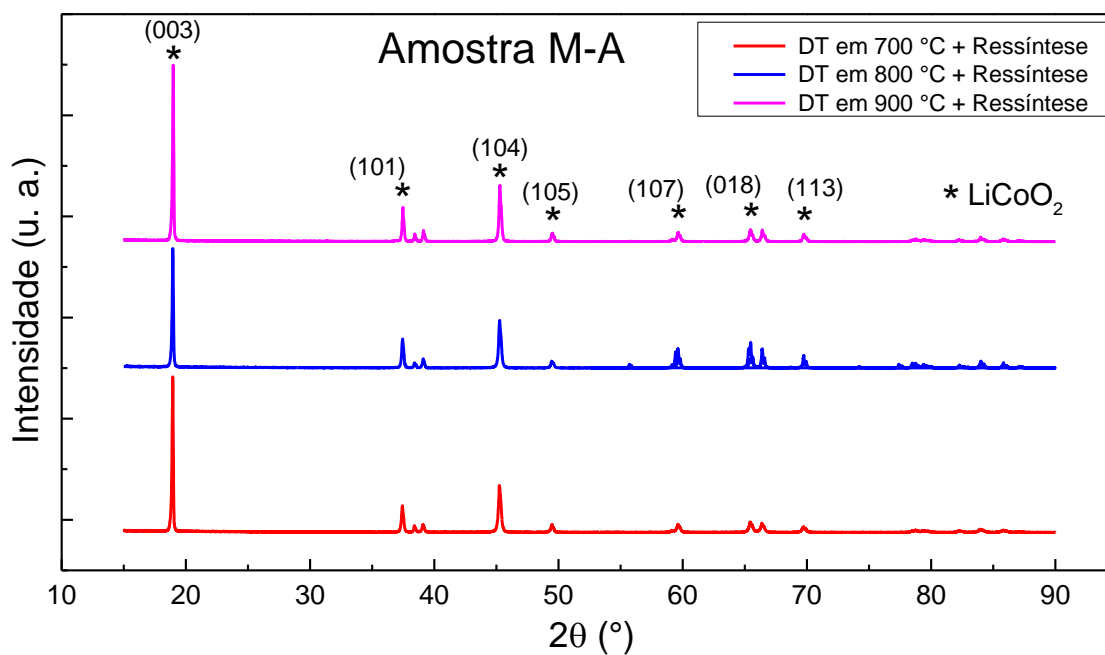
Embora os refinamentos das amostras resintetizadas foram realizados considerando uma única fase de LiCoO_2 , deve ser ressaltado que nas amostras com decomposições térmicas em 700, 800 e 900°C, esta fase cristalina já havia sido identificada, portanto, o processo de ressíntese é realizado apenas para transformar a fase de Co_3O_4 no composto LiCoO_2 .

Figura 78 – Difratoogramas das amostras A tratadas em diferentes temperaturas e ressintetizadas via estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C durante 15 horas em O_2



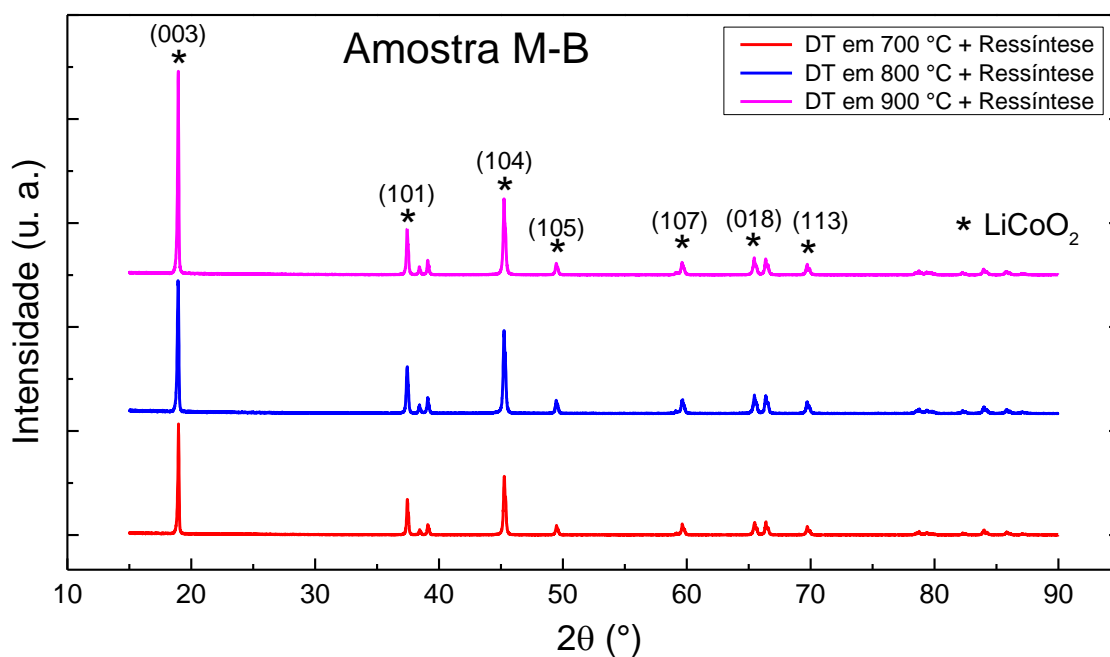
Fonte: a própria autora

Figura 79 – Difratoogramas das amostras M-A tratadas em diferentes temperaturas e ressintetizadas via estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C durante 15 horas em O_2



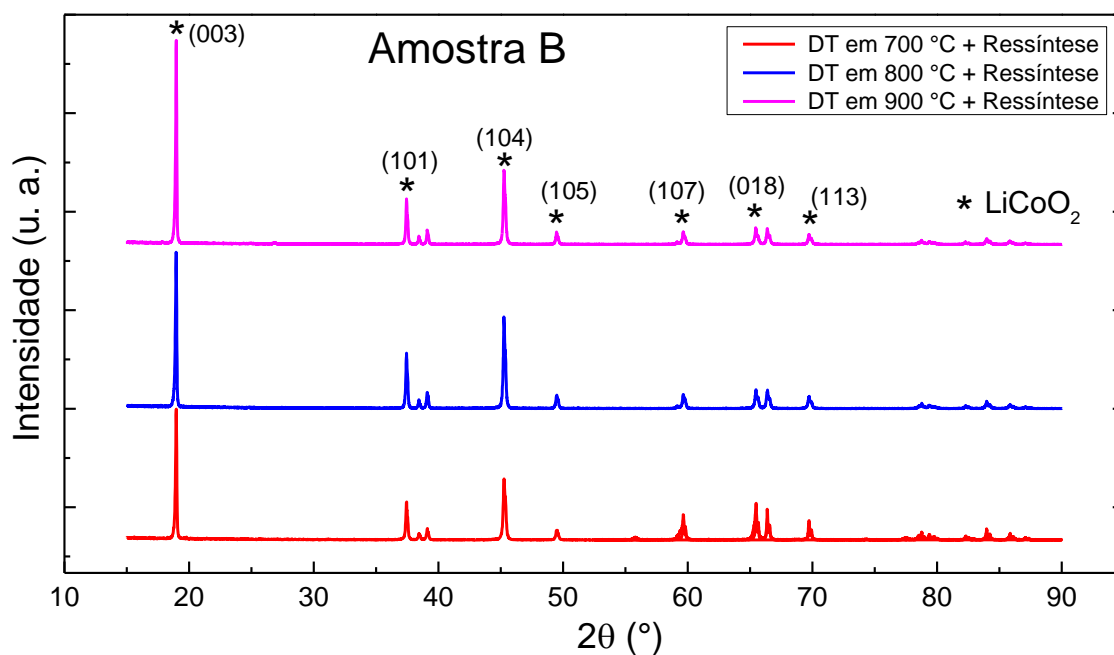
Fonte: a própria autora

Figura 80 – Difratomogramas das amostras M-B tratadas em diferentes temperaturas e ressintetizadas via estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C durante 15 horas em O_2



Fonte: a própria autora

Figura 81 – Difratomogramas das amostras B tratadas em diferentes temperaturas e ressintetizadas via estado-sólido com Li_2CO_3 em 750°C durante 15 horas em O_2



Fonte: a própria autora

Para realizar uma análise mais detalhada da estrutura cristalina do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado, foi utilizado os parâmetros cristalográficos obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld, mostrados nas Tabelas de 22 a 25.

Tabela 22 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual A (SOH = 92%)

Amostra A resintetizada	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	100	100	100
Parâmetro de rede a (Å)	2,813723	2,813852	2,813795
Parâmetro de rede c (Å)	14,050600	14,051370	14,050010
Razão c/a	4,993597	4,993642	4,993260
$I_{(003)}/I_{(104)}$	3,04	2,50	3,06
$I_{(003)}/I_{(101)}$	5,09	4,31	5,28
χ^2	3,87	2,15	4,59

Fonte: a própria autora

Tabela 23 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual M-A (SOH = 69%)

Amostra M-A resintetizada	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	100	100	100
Parâmetro de rede a (Å)	2,814621	2,813877	2,814644
Parâmetro de rede c (Å)	14,055770	14,051620	14,064720
Razão c/a	4,993841	4,993686	4,996980
$I_{(003)}/I_{(104)}$	3,28	2,49	3,14
$I_{(003)}/I_{(101)}$	5,80	4,09	5,18
χ^2	4,44	2,07	3,54

Fonte: a própria autora

Tabela 24 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual M-B (SOH = 60%)

Amostra M-B resintetizada	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	100	100	100
Parâmetro de rede a (Å)	2,814584	2,813569	2,814293
Parâmetro de rede c (Å)	14,050460	14,050450	14,054780
Razão c/a	4,992020	4,993817	4,994071
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,88	1,59	2,68
$I_{(003)}/I_{(101)}$	3,09	2,79	4,41
χ^2	2,86	2,88	3,46

Fonte: a própria autora

Tabela 25 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra individual B (SOH = 33%)

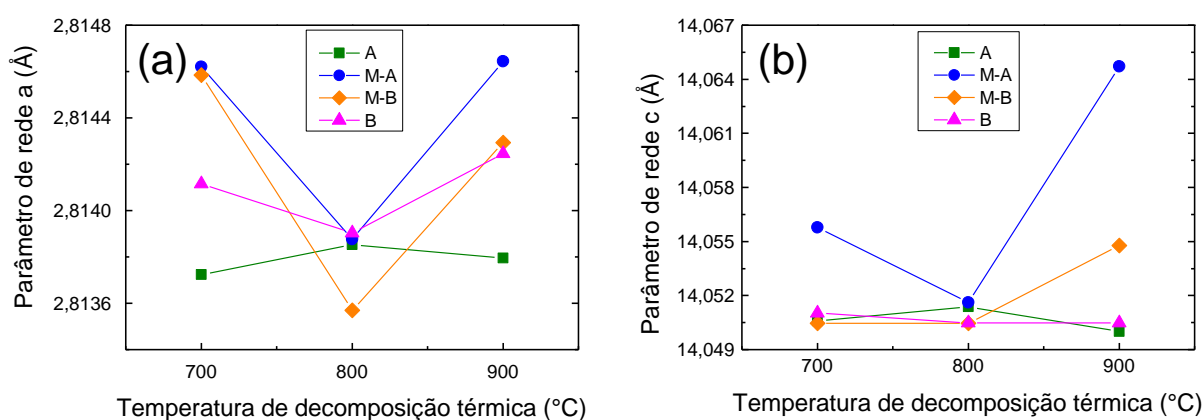
Amostra B resintetizada	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	100	100	100
Parâmetro de rede a (Å)	2,814116	2,813903	2,814245
Parâmetro de rede c (Å)	14,051030	14,050480	14,050480
Razão c/a	4,993053	4,993235	4,992628
$I_{(003)}/I_{(104)}$	2,12	1,71	2,74
$I_{(003)}/I_{(101)}$	3,42	2,84	4,47
χ^2	2,15	2,84	4,27

Fonte: a própria autora

Os parâmetros de rede a e c da estrutura cristalina do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado são mostrados na Figura 82, onde pode ser observado que os valores do parâmetro de rede c apresentam uma variação maior quando comparados com os valores do parâmetro a para todas as temperaturas de tratamento térmico. Além disso, as amostras resintetizadas após a

decomposição térmica em 800°C apresentaram a menor variação entre os parâmetros de rede a e c , sendo o valor de $a_{\text{médio}} \cong 2,8138 \text{ \AA}$, com $\Delta a \cong 0,0005 \text{ \AA}$ e $c_{\text{médio}} \cong 14,051 \text{ \AA}$, com $\Delta c \cong 0,001 \text{ \AA}$ para esta temperatura, mostrando que o LiCoO_2 resintetizado a partir de amostras de diferentes valores de SOH, quando tratados termicamente em 800°C e resintetizados produzem o composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ com células unitárias com dimensões similares ao LiCoO_2 sintetizado a partir do Co_3O_4 e Li_2CO_3 por Dahn *et al.* [129].

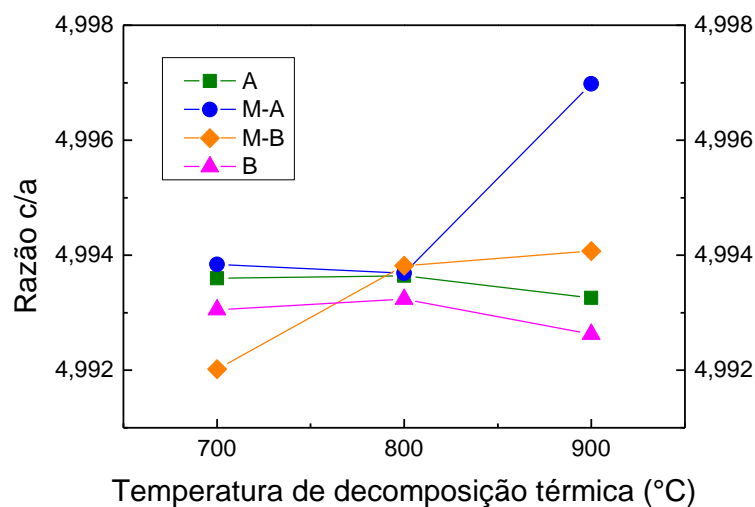
Figura 82 – Parâmetros de rede (a) a e (b) c do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado das amostras individuais em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

Este comportamento é refletido na razão c/a , como mostrado na Figura 83, onde as amostras que foram tratadas em 800°C antes da ressíntese em estado-sólido apresentaram uma variação $\Delta(c/a)$ de aproximadamente 0,0006, frente a uma variação de cerca de 0,0018 e 0,0044 para as temperaturas de decomposição de 700 e 900°C, respectivamente, indicando que a dimensão da célula unitária das amostras tratadas termicamente em 800°C e resintetizadas são mais semelhantes entre si, quando comparadas com as mesmas amostras tratadas em 700 e 900°C.

Figura 83 – Razão c/a dos parâmetros de rede do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica

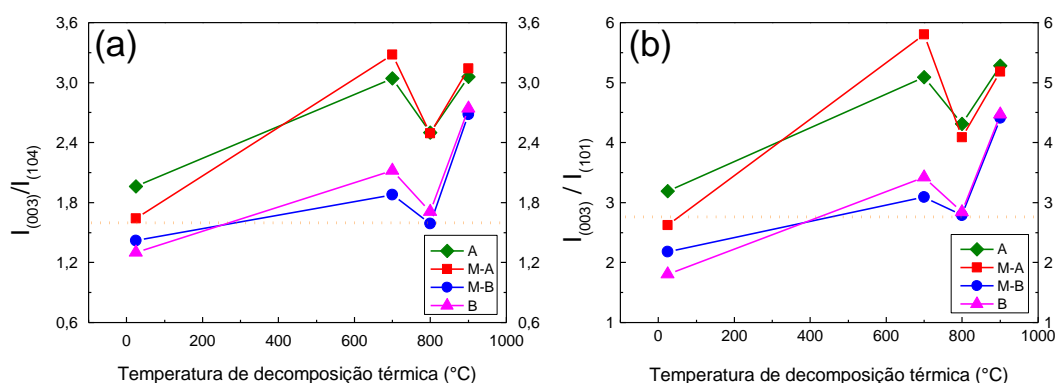


Fonte: a própria autora

Na Figura 84 é mostrado o comportamento da intensidade relativa $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica, onde pode-se observar que o perfil da curva das intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ (Fig. 84-a) e $I_{(003)}/I_{(101)}$ (Fig. 84-b) são semelhantes e todas as amostras resintetizadas apresentaram valores de intensidade relativa superiores aqueles encontrados para suas respectivas amostras como-extraídas, sendo que as amostras A e M-A apresentaram maiores intensidades relativas que as amostras M-B e B, em todas as temperaturas.

Além disso, o LiCoO_2 resintetizado após decomposição térmica em 800°C apresenta valores de intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ menores que o LiCoO_2 resintetizado após queima em 700 e 900°C , embora todas as amostras resintetizadas apresentaram intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)} > 1,6$ e $I_{(003)}/I_{(101)} > 2,8$, indicando que não há ocorrência de troca catiônica na estrutura do LiCoO_2 resintetizado e, em caso de ainda existir, será muito pouca e em uma quantidade inferior à apresentada pelas correspondentes amostras como-extraídas.

Figura 84 – Intensidade relativa a) $I_{(003)}/I_{(104)}$ e b) $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 ressintetizado em função da temperatura de decomposição térmica

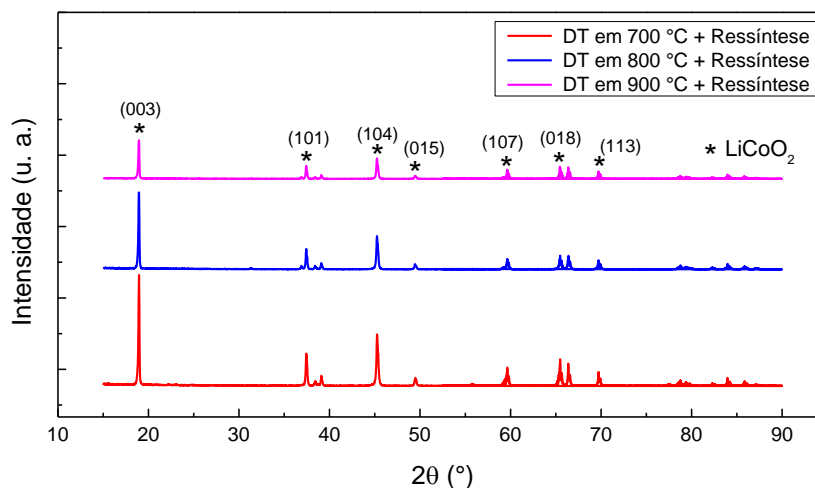


Fonte: a própria autora

5.2.2.3.2 Amostras de mistura geral

Os difratogramas das amostras de mistura geral queimadas em 700, 800 e 900°C e ressintetizadas via reação em estado-sólido são mostrados na Figura 85. Foi identificado que todos os picos dos três difratogramas correspondem ao composto LiCoO_2 , indicando a eficiência do método de ressíntese proposto nesse trabalho, uma vez que o composto Co_3O_4 formado nos tratamentos térmicos, Figura 67, não foi identificado nas amostras ressintetizadas. O refinamento realizado nesses difratogramas mostra que todas as amostras ressintetizadas são compostas exclusivamente pelo composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$, cujos parâmetros cristalográficos são mostrados na Tabela 26.

Figura 85 – Difratogramas das amostras de mistura geral com decomposição térmica em diferentes temperaturas e ressintetizadas via estado-sólido



Fonte: a própria autora

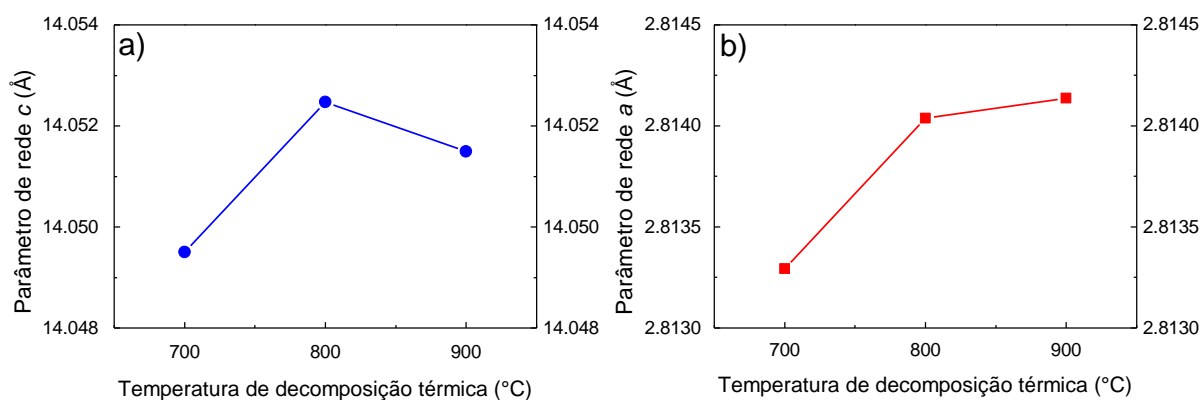
Tabela 26 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura geral

Mistura geral resintetizada	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	100	100	100
Parâmetro de rede a (Å)	2,813294	2,814038	2,814137
Parâmetro de rede c (Å)	14,049500	14,052470	14,051490
Razão c/a	4,993968	4,993703	4,993179
$I_{(003)}/I_{(104)}$	2,48	2,35	2,31
$I_{(003)}/I_{(101)}$	4,08	4,00	3,86
χ^2	2,68	1,98	2,55

Fonte: a própria autora

Os parâmetros de rede a e c da célula unitária do LiCoO_2 resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica são mostrados na Figura 86. Pode-se observar que o valor do parâmetro de rede a é maior para temperaturas de decomposição mais altas, apresentando um valor médio de 2,813823 Å enquanto o parâmetro de rede c sofre um aumento de 14,049500 Å para 14,052470 Å entre 700 e 800°C, seguido de um decréscimo para 14,051490 Å em 900°C.

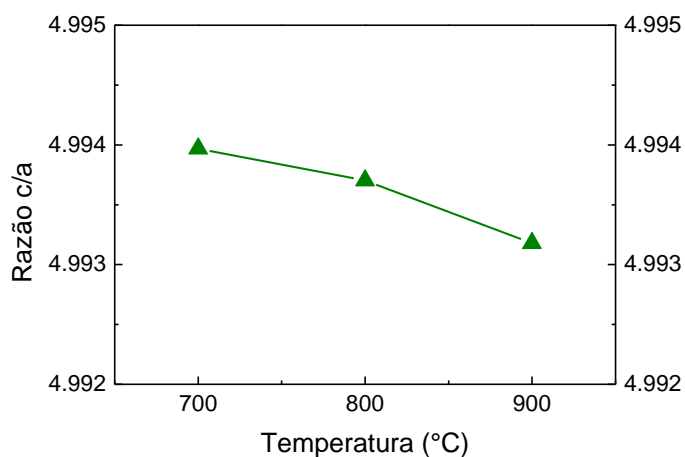
Figura 86 – Parâmetros de rede (a) c e (b) a do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

Analisando a razão c/a entre esses parâmetros (Figura 87), nota-se uma pequena diminuição dessa razão com o aumento da temperatura de decomposição térmica, variando de 4,9940 em 700°C para 4,9932 em 900°C, ou seja, com uma variação $\Delta(c/a)$ de 0,0008, indicando que, mesmo com o comportamento dos parâmetros de rede c e a , em geral, a célula unitária do LiCoO_2 resintetizado é levemente mais alongada na direção do eixo do parâmetro de rede c nas amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas mais baixas. Ainda assim, as células unitárias possuem valores de razão c/a bastante próximos entre si quando comparadas com os valores obtidos para o LiCoO_2 sintetizado/novo [137].

Figura 87 – Razão c/a do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica

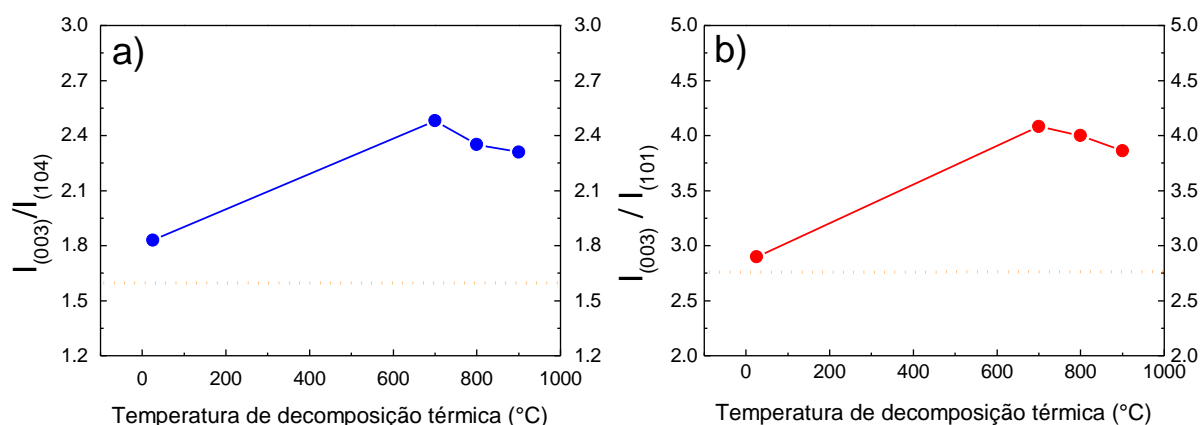


Fonte: a própria autora

A Figura 88 mostra as intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica. Os valores das intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ do composto Li_xCoO_2 como-extraído dos catodos das baterias apresentam os valores de 1,83 e 2,90, respectivamente, inferiores aos valores apresentados pelas amostras de LiCoO_2 resintetizadas. Embora esses valores sejam superiores aos valores da literatura [103] e indicados pela linha tracejada no gráfico, é possível observar que ocorre um aumento no valor das intensidades relativas para as amostras resintetizadas, indicando que o processo proposto permite a obtenção do LiCoO_2 resintetizado com estrutura cristalina mais ordenada quando comparada com as amostras como-extraídas das correspondentes amostras, que pode ocorrer devido à diminuição do efeito de troca catiônica.

Dentre as amostras resintetizadas, observa-se uma diminuição dos valores de intensidade relativa com o aumento da temperatura de decomposição térmica, onde a razão $I_{(003)}/I_{(104)}$ assumiu valores entre 2,48 e 2,31 enquanto a razão $I_{(003)}/I_{(101)}$ variou entre 4,08 e 3,86, das temperaturas de 700 a 900°C, respectivamente.

Figura 88 – Intensidade relativa a) $I_{(003)}/I_{(104)}$ e b) $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica



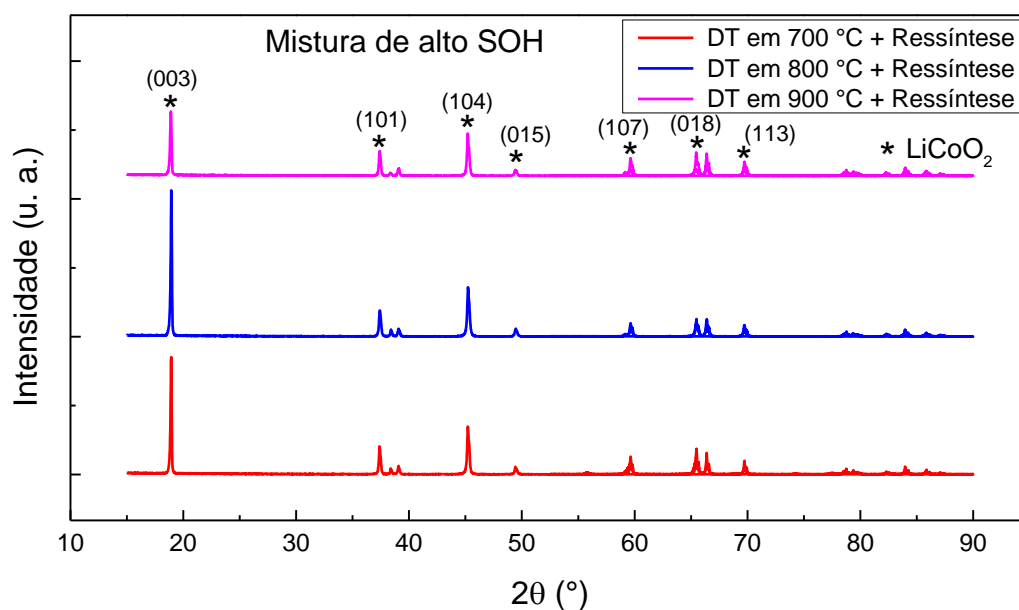
Fonte: a própria autora

5.2.2.3.3 Amostras de misturas combinadas

Os difratogramas das misturas combinadas resintetizadas produzidas a partir da mistura do material extraído dos catodos de baterias de alto, baixo e todos os SOHs são mostrados nas Figuras de 89 a 91. Os picos presentes nos difratogramas foram todos identificados como sendo referentes ao composto cristalino LiCoO_2 , na concentração relativa de 100 wt% em cada amostra resintetizada após queima em diferentes temperaturas.

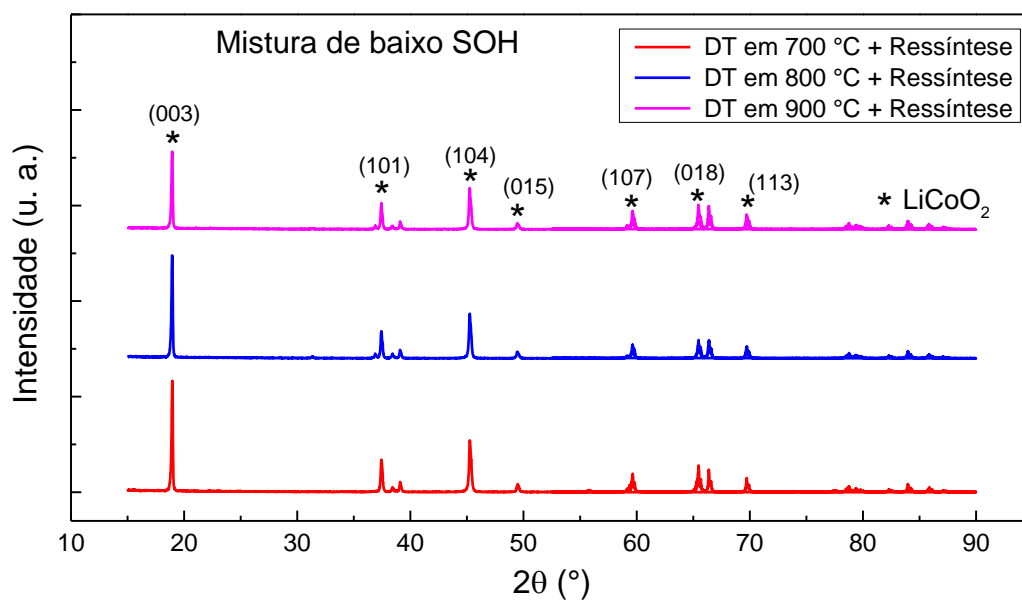
No perfil dos difratogramas das amostras resintetizadas de mistura de alto, baixo e todos os SOHs com decomposição térmica em 900°C nota-se que a intensidade do pico (003) é mais baixa quando comparada com as mesmas misturas tratadas nas temperaturas de 700 e 800°C, e este comportamento influenciará diretamente na intensidade relativa entre os principais picos de difração deste composto, como será discutido a seguir.

Figura 89 – Difratomogramas da mistura combinada de alto SOH com decomposição térmica em diferentes temperaturas e ressintetizadas via estado-sólido



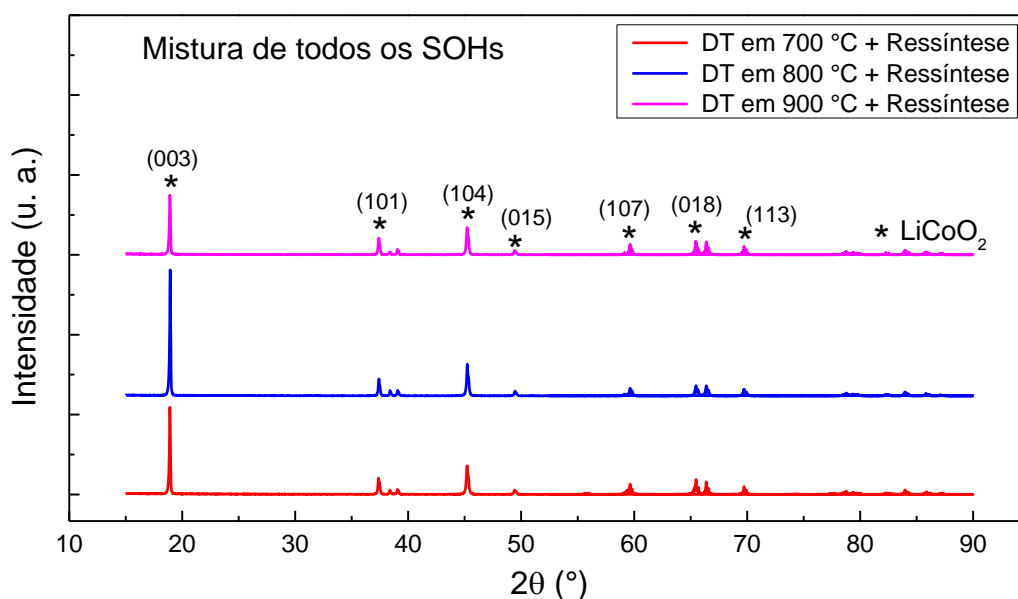
Fonte: a própria autora

Figura 90 – Difratomogramas da mistura combinada de baixo SOH com decomposição térmica em diferentes temperaturas e ressintetizadas via estado-sólido



Fonte: a própria autora

Figura 91 – Difratogramas da mistura combinada de todos os SOHs com decomposição térmica em diferentes temperaturas e resintetizadas via estado-sólido



Fonte: a própria autora

Os parâmetros cristalográficos obtidos por refinamento nas misturas combinadas resintetizadas são mostrados a seguir, nas Tabelas 27, 28 e 29.

Tabela 27 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura combinada de alto SOH

Mistura alto SOH resintetizada	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	100	100	100
Parâmetro de rede a (Å)	2,813969	2,814438	2,814333
Parâmetro de rede c (Å)	14,047150	14,054150	14,056690
Razão c/a	4,991935	4,993590	4,994679
$I_{(003)}/I_{(104)}$	2,44	2,99	1,49
$I_{(003)}/I_{(101)}$	4,16	5,59	2,56
χ^2	2,18	2,52	2,62

Fonte: a própria autora

Tabela 28 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura combinada de baixo SOH

Mistura baixo SOH resintetizada	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	100	100	100
Parâmetro de rede a (Å)	2,813487	2,814450	2,814004
Parâmetro de rede c (Å)	14,041030	14,049910	14,054820
Razão c/a	4,990615	4,992062	4,994598
$I_{(003)}/I_{(104)}$	2,06	4,18	1,86
$I_{(003)}/I_{(101)}$	3,52	7,55	3,23
χ^2	2,40	3,22	2,38

Fonte: a própria autora

Tabela 29 – Dados do composto $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado via estado-sólido após decomposição térmica em diferentes temperaturas obtidos por refinamento pelo método de Rietveld da amostra de mistura combinada de todos os SOHs

Mistura todos os SOHs resintetizada	700°C	800°C	900°C
Composição	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$
Concentração relativa (wt%)	100	100	100
Parâmetro de rede a (Å)	2,814295	2,814527	2,814387
Parâmetro de rede c (Å)	14,048220	14,051040	14,056710
Razão c/a	4,991737	4,992327	4,994590
$I_{(003)}/I_{(104)}$	3,00	3,98	2,19
$I_{(003)}/I_{(101)}$	5,29	7,36	3,56
χ^2	2,53	3,55	2,22

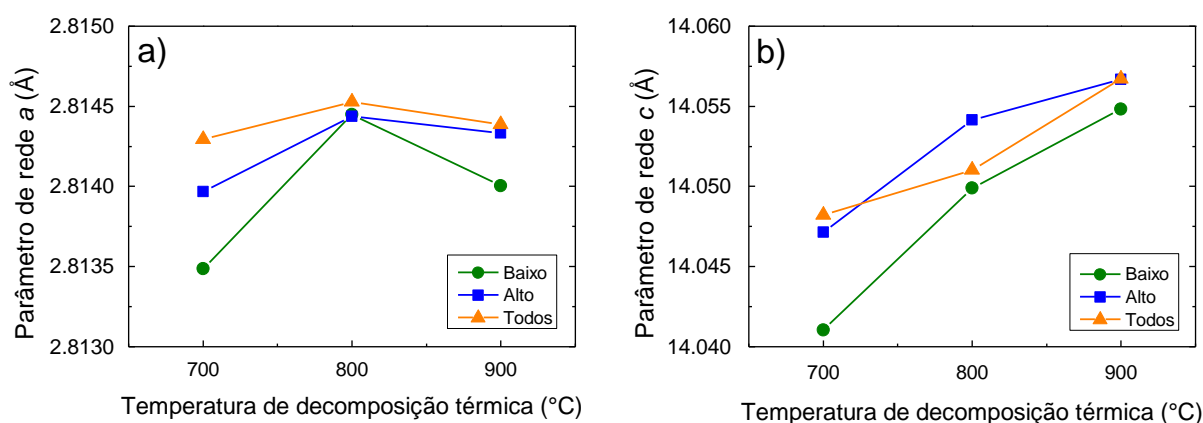
Fonte: a própria autora

Os parâmetros de rede a e c do LiCoO_2 obtido pela resíntese em estado-sólido das misturas combinadas são mostrados na Figura 92, e observa-se que o parâmetro de rede a assume valores entre $2,813487 \text{ \AA} < a < 2,814527 \text{ \AA}$, com $a_{\text{médio}} \cong 2,8142 \text{ \AA}$ e $\Delta a = 0,00104 \text{ \AA}$, enquanto os valores do parâmetro de rede c ficaram entre $14,041030 \text{ \AA} < c < 14,056710 \text{ \AA}$,

apresentando $c_{\text{médio}} \cong 14,051 \text{ \AA}$ e $\Delta c = 0,01568 \text{ \AA}$, mostrando que a variação no parâmetro de rede a é bem menor do que a variação no parâmetro de rede c das mesmas amostras.

Nota-se ainda que para a temperatura de 800°C , o parâmetro de rede a do LiCoO_2 das misturas resintetizadas (Fig. 92-a) apresenta um ponto de máximo com valores de a muito próximos entre si, sendo maiores que os encontrados para as temperaturas de 700 e 900°C . É possível observar um crescimento do parâmetro de rede c com o aumento da temperatura de decomposição térmica (Fig. 92-b), fazendo com que a razão c/a (Figura 93) apresente o mesmo perfil, considerando que as variações nos parâmetros de rede c são maiores que as variações nos parâmetros de rede a .

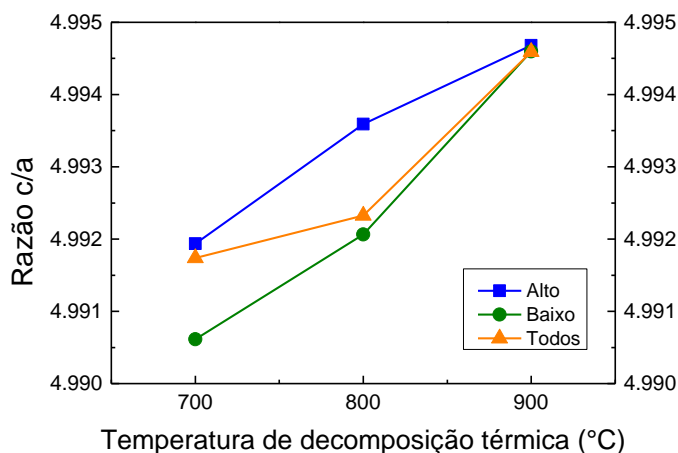
Figura 92 – Parâmetros de rede (a) a e (b) c do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

Devido às variações sofridas pelo parâmetro de rede c (Fig. 92-b), a razão c/a do LiCoO_2 assumiu valores entre $4,9906 < c/a < 4,9947$, com $\Delta(c/a)$ de aproximadamente 0,0041 e $(c/a)_{\text{médio}} \cong 4,993$, valor próximo ao LiCoO_2 cristalino e altamente ordenado obtido pelo método de síntese [137].

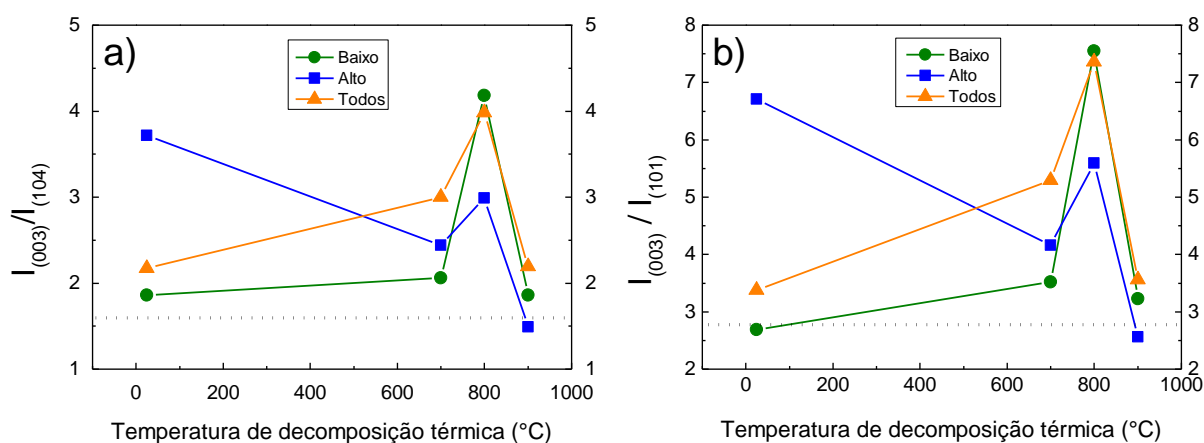
Figura 93 – Razão c/a dos parâmetros de rede do $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ resintetizado de misturas de alto, baixo e todos os SOHs em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

Na Figura 94 é possível observar que o comportamento das intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)}$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ das amostras resintetizadas em função da temperatura de decomposição térmica apresentam o mesmo perfil: o valor da intensidade relativa sofre um aumento entre 700 e 800°C, seguida de uma diminuição em 900°C.

Figura 94 – Intensidade relativa a) $I_{(003)}/I_{(104)}$ e b) $I_{(003)}/I_{(101)}$ do LiCoO_2 resintetizado de misturas de alto, baixo e todos os SOHs em função da temperatura de decomposição térmica



Fonte: a própria autora

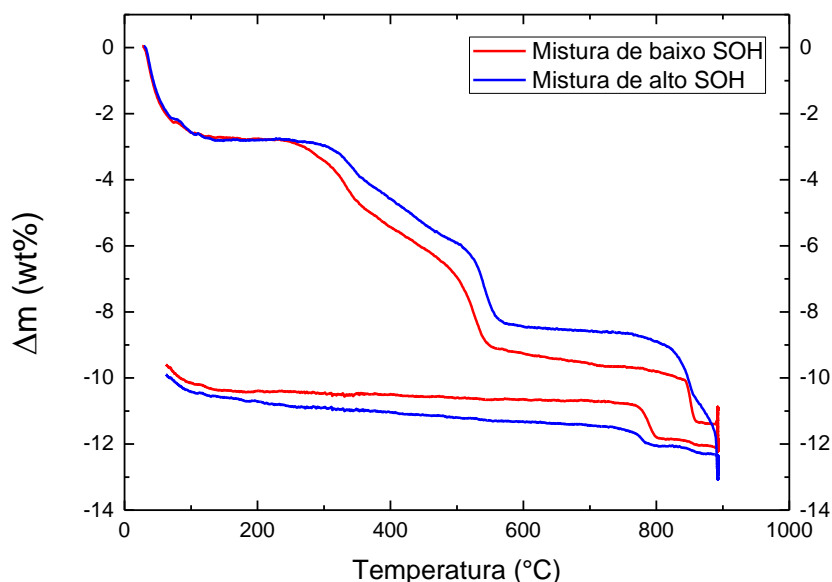
Todas as amostras resintetizadas apresentaram intensidades relativas $I_{(003)}/I_{(104)} > 1,6$ e $I_{(003)}/I_{(101)}$ superiores a 2,8, com exceção da amostra de mistura de alto SOH, com

decomposição térmica em 900°C e resintetizada. As amostras resintetizadas de mistura de baixo e todos os SOHs apresentaram valores de intensidade relativa muito próximos entre si nas temperaturas de decomposição térmica de 800 e 900°C, indicando que o LiCoO_2 obtido após a resíntese é composto por estruturas cristalinas semelhantes, altamente ordenadas e sem troca catiônica [138].

5.2.3 Análise Termogravimétrica com Calorimetria Exploratória Diferencial

Para avaliar a estabilidade térmica do material extraído do catodo de baterias de íons de lítio foram realizadas medidas de TGA/DSC, cujas curvas de termogravimetria são mostradas na Figura 95 com as perdas de massa para as amostras de misturas combinadas de alto e baixo SOH em função da temperatura, onde observa-se alguns eventos durante as varreduras de aquecimento e resfriamento das amostras.

Figura 95 – Termogravimetria das amostras de misturas de alto e baixo SOH em função da temperatura



Fonte: a própria autora

A primeira perda de massa corresponde a aproximadamente 3% e ocorre em ambas amostras e até a temperatura de 100°C, efeito que pode ser atribuído à evaporação da água [139] e à decomposição da SEI, entre 75 e 85°C [98], embora sua composição dependa da composição

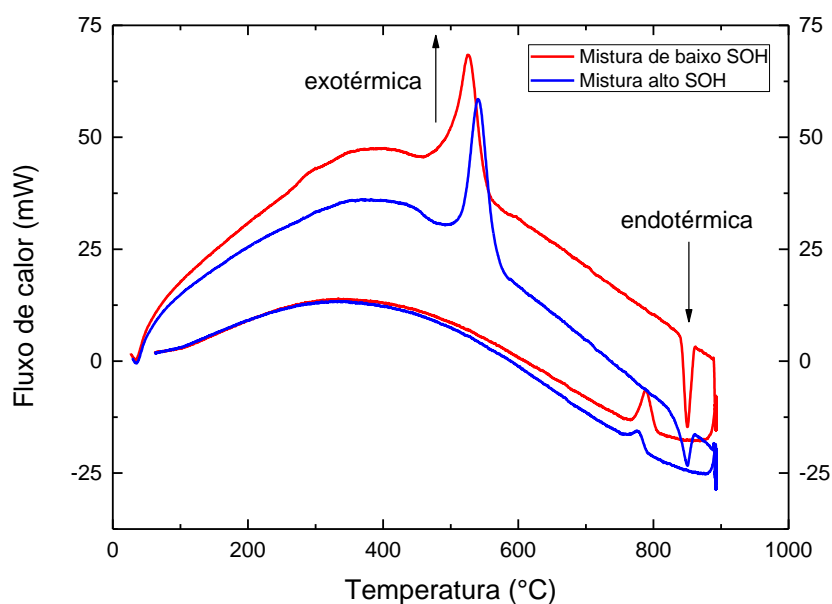
do eletrólito [140]. Em seguida ocorre uma perda de massa mais significativa entre 300 e 600°C, de 5,5 e 5,9% para as misturas de alto e baixo SOH, respectivamente, acompanhada de uma reação exotérmica, como mostra a Figura 96. Esses eventos podem ser atribuídos à decomposição térmica do Li_xCoO_2 subestequiométrico, liberação de oxigênio [98, 129, 140, 141], queima do ligante polimérico PVDF, que ocorre entre 400 e 500°C [134, 141, 142] e do carbono-grafite, cuja decomposição ocorre até 500°C [134], onde o oxigênio oxida o material carbonáceo liberando dióxido de carbono CO_2 e calor [98, 141].

Um estudo realizado por Jiang e Dahn mostrou que o composto subestequiométrico $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ apresenta menor temperatura de início de decomposição e menor estabilidade térmica quando é constituído por partículas de tamanhos reduzidos (no caso, 0,8 μm) quando comparadas com a estabilidade térmica do catodo formado por partículas de 2 e 5 μm [131]. Além do fato de um catodo com área superficial maior reduzir significativamente sua estabilidade térmica, ocorre uma mudança no mecanismo de decomposição térmica do LiCoO_2 , pois a energia de ativação de decomposição do catodo diminui com o aumento da área superficial [29]. Este efeito explica o fato de a amostra de mistura de baixo SOH ter apresentado maior perda de massa entre 300 e 600°C quando comparada com a amostra de mistura de alto SOH, pois apresenta maior deficiência de lítio, fazendo com que o Li_xCoO_2 seja mais instável termicamente [98, 134].

Outro efeito importante é a diminuição na concentração de lítio no Li_xCoO_2 que causa um aumento no fluxo de calor liberado durante a reação de decomposição [140], como pode ser observado na Figura 96, onde a mistura de baixo SOH liberou uma quantidade de energia maior que a mistura de alto SOH.

Ainda no aquecimento, entre 800 e 900°C ocorre uma terceira perda de massa das amostras de mistura de alto e baixo SOH, de 2,4 e 1,6%, respectivamente, acompanhada de uma reação endotérmica, que é atribuída à evaporação do óxido de lítio, que ocorre em 850°C e liberação do oxigênio O_2 do óxido de cobalto litiado Li_xCoO_2 [143]. O pico da reação endotérmica em aproximadamente 850°C é maior para a mistura de baixo SOH, indicando que ocorre maior liberação de calor, indicando que a perda de lítio por evaporação para essa amostra é maior. Uma consequência do aumento da evaporação de lítio ou óxido de lítio é o aumento na concentração do óxido Co_3O_4 , identificado pela técnica de difração de raios X realizada nas amostras em temperatura ambiente.

Figura 96 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras de misturas de alto e baixo SOH em função da temperatura



Fonte: a própria autora

Observa-se na Figura 95 e na Figura 96 que no resfriamento entre 800 e 750°C ocorre um aumento de massa das amostras acompanhado de uma reação exotérmica. Na mistura de baixo SOH, esse ganho de massa é maior e corresponde a 1,1% enquanto na mistura de alto SOH é de 0,5%. Além do ganho de massa da mistura de baixo SOH ser maior, o pico da reação exotérmica dessa amostra é mais intenso, indicando que a reação que ocorreu nesse intervalo de temperatura foi mais significativa na mistura de baixo SOH.

Em um trabalho publicado por Moore, foi construído um diagrama de fase que mostra que em 860°C o composto Co_3O_4 coexiste com uma fase sólida de CoO [144] e segundo Antolini, os compostos $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e o Co_3O_4 são formados durante o resfriamento [145], portanto a reação exotérmica concomitante ao ganho de massa que ocorre próxima a 800°C durante o resfriamento pode ser causada pela incorporação de oxigênio.

Nas Figuras 95 e 96 é possível observar que a mistura de baixo SOH apresenta maior ganho de massa e pico mais intenso para a reação exotérmica, que pode ser explicado pela maior formação do composto Co_3O_4 para essa mistura que apresenta menor concentração de lítio e partículas menores, em concordância com os resultados obtidos por DRX e pelo refinamento pelo método de Rietveld, que mostraram que, em geral, a concentração do composto Co_3O_4 é maior para as amostras que apresentam valores de SOH mais baixos.

5.2.4 Análise pelo método BET

Os resultados obtidos pelo método BET são mostrados na Tabela 30, onde se observa que as partículas do catodo das misturas de alto e baixo SOH apresentam diferentes áreas superficiais específicas, iguais a 0,607 e 1,343 m²/g, respectivamente, mostrando que as partículas provenientes de catodos de baterias mais desgastadas apresentam maiores áreas superficiais específicas, em concordância com a literatura [130, 131].

Tabela 30 – Área superficial específica das partículas das misturas de baixo e alto SOH

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)
Mistura baixo SOH	1,343
Mistura alto SOH	0,607

Fonte: a própria autora

Estudos mostram uma dependência do tamanho das partículas do catodo com o SOH das correspondentes baterias, devido aos mecanismos de degradação do material como tensões e trincas geradas na camada externa da partícula de LiCoO₂ por sucessivas expansões e contrações de volume, e conseqüentemente do tamanho do cristalito, que podem evoluir para a fragmentação da partícula [65, 127, 130, 146], e este efeito influencia no desempenho eletroquímico do LiCoO₂ [48, 139, 147] e no mecanismo de decomposição do material do catodo [29].

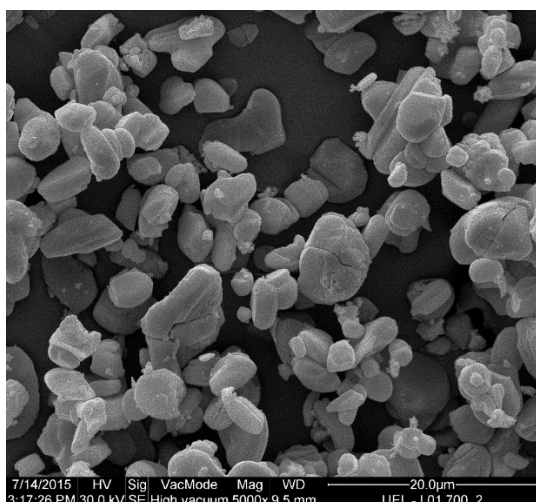
5.2.5 Microtomografia Computadorizada de Raios X

A análise por microtomografia computadorizada (μ TC) de raios X permite distinguir compostos com diferentes densidades presentes em uma amostra. O objetivo das medidas de μ TC foi mapear a distribuição espacial/volumétrica das fases de Co₃O₄ e Li_{1,0}CoO₂ que foram identificadas por difração de raios X nas amostras decompostas termicamente.

Para a realização dessa análise foi utilizada uma amostra extraída do catodo de uma bateria de íons de lítio após ser submetida a tratamento de decomposição térmica em 700°C durante 10 horas em atmosfera de oxigênio. A Figura 97 mostra uma imagem das partículas do

catodo obtida por MEV. Essa amostra foi escolhida por apresentar partículas com superfícies limpas e homogêneas, contornos bem definidos e tamanhos relativamente regulares.

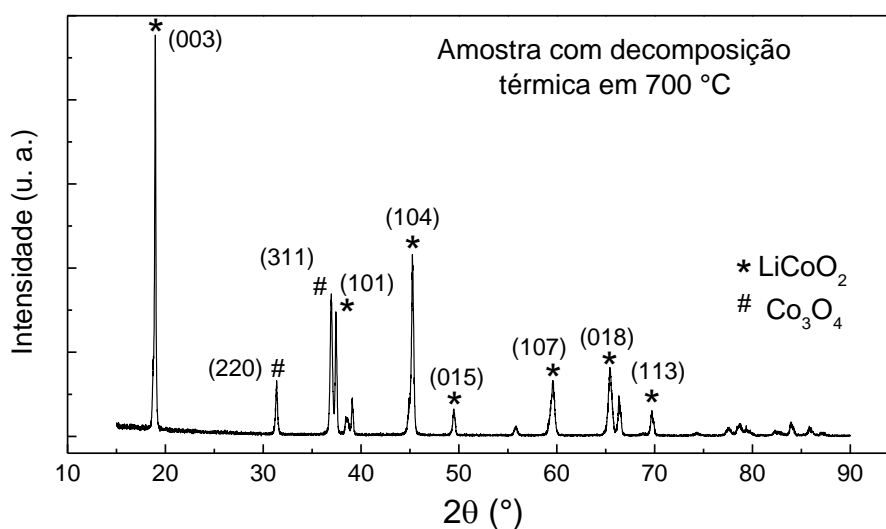
Figura 97 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas da amostra utilizada para a análise por μ TC



Fonte: a própria autora

A Figura 98 mostra o difratograma dessa amostra, onde foram identificadas as fases cristalinas de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 , em concentrações relativas iguais a 34,5 e 65,5 wt%, respectivamente, como mostra a Tabela 31.

Figura 98 – Difratograma da amostra com decomposição térmica em 700°C utilizada para análise de μ TC



Fonte: a própria autora

Tabela 31 – Concentração dos produtos da decomposição térmica determinados por refinamento pelo método de Rietveld

Fase cristalina	Concentração relativa em massa medida por Rietveld
Li _{1,0} CoO ₂	34,5 wt%
Co ₃ O ₄	65,5 wt%

Fonte: a própria autora

O resultado da análise de μ TC informa o volume absoluto de regiões vazias (sem amostras nesse caso) e de cada uma das fases presentes na amostra, distinguidos pela diferença de densidade entre os materiais das respectivas fases. A Tabela 32 mostra os resultados obtidos de volume absoluto com o respectivo volume relativo das fases de Li_{1,0}CoO₂ e Co₃O₄, onde pode-se observar que a fase de LiCoO₂ corresponde a aproximadamente 70% do volume total da amostra, enquanto o Co₃O₄ corresponde a apenas 30%.

Tabela 32 – Volume absoluto e relativo das fases de Li_{1,0}CoO₂ e Co₃O₄ obtidos pela técnica de μ TC

Composto	Volume absoluto (%)	Volume relativo (%)
Li _{1,0} CoO ₂	26,2	70,05
Co ₃ O ₄	11,2	29,95
Total	37,4	100,00

Fonte: a própria autora

A partir dos volumes relativos de cada uma das fases mostrados na Tabela 32, é possível calcular a massa de cada fase a partir da sua densidade. Considerando a densidade do composto Li_{1,0}CoO₂ igual a 5,05 g/cm³ (CIF 029225) e do Co₃O₄ igual a 6,06 g/cm³ (CIF 069365), foi calculada a massa de cada composto, mostrada na Tabela 33, juntamente com a massa relativa calculada a partir dos resultados de μ TC e a massa relativa obtida por refinamento pelo método de Rietveld. Pode-se observar que as massas relativas dos compostos Li_{1,0}CoO₂ e Co₃O₄ obtidas pelas duas técnicas são muito próximas entre si, apresentando apenas 0,6% de diferença entre elas, mostrando a confiabilidade dos resultados obtidos pelas duas técnicas.

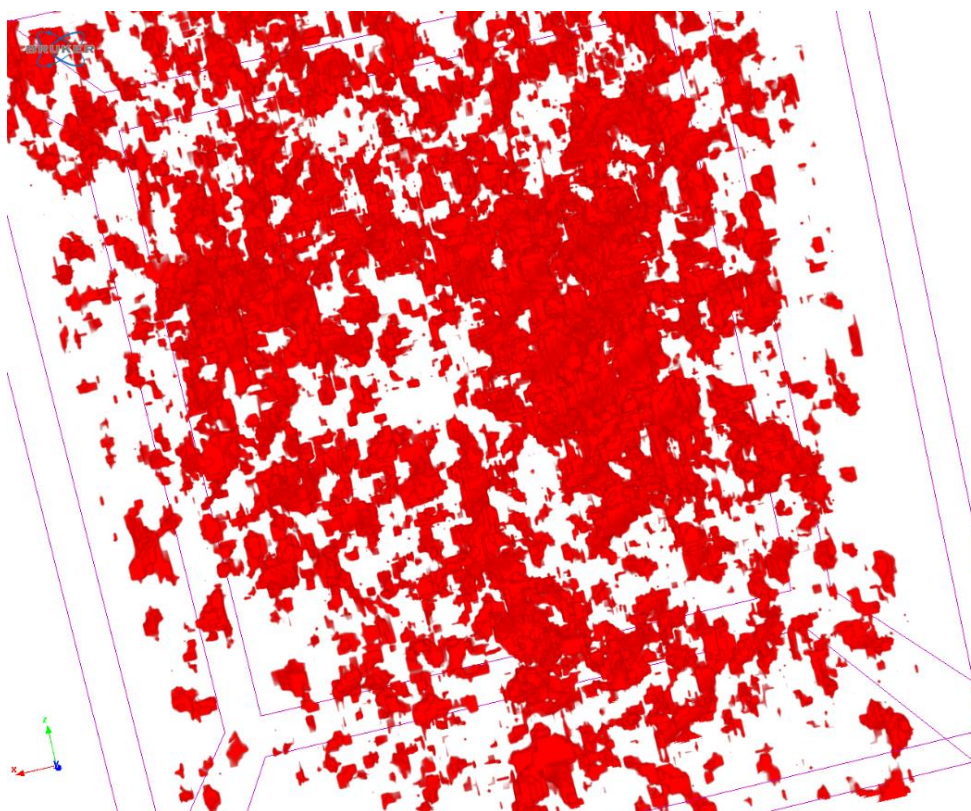
Tabela 33 – Massas calculadas e relativas das fases de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 obtidas por μTC e por refinamento pelo método de Rietveld

Composto	Massa calculada (g)	Massa relativa calculada por μTC (wt%)	Massa relativa obtida por Rietveld (wt%)
$\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$	3,537	66,1	65,5
Co_3O_4	1,814	33,9	34,5
Total	5,351	100,0	100,0

Fonte: a própria autora

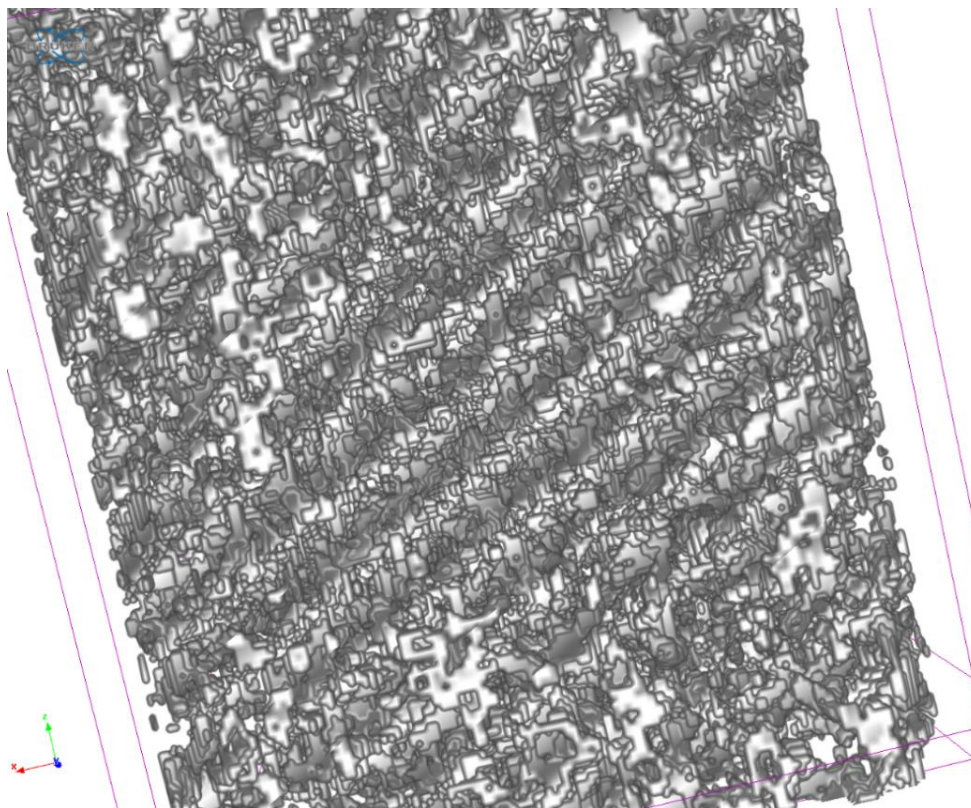
Com os resultados obtidos de volume absoluto de cada uma das fases presentes na amostra, foi possível fazer a reconstrução tridimensional do volume da fase mais densa (Co_3O_4) e menos densa ($\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$), mostrados na Figura 99 e na Figura 100, respectivamente, onde observa-se que o volume de Co_3O_4 é menor que o de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$, em concordância com os resultados mostrados na Tabela 32. A partir das duas imagens foi feita a reconstrução tridimensional das partículas da amostra tratada termicamente, mostrada na Figura 101.

Figura 99 – Reconstrução tridimensional do volume absoluto da fase mais densa (Co_3O_4)



Fonte: a própria autora

Figura 100 – Reconstrução tridimensional do volume absoluto da fase menos densa ($\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$)

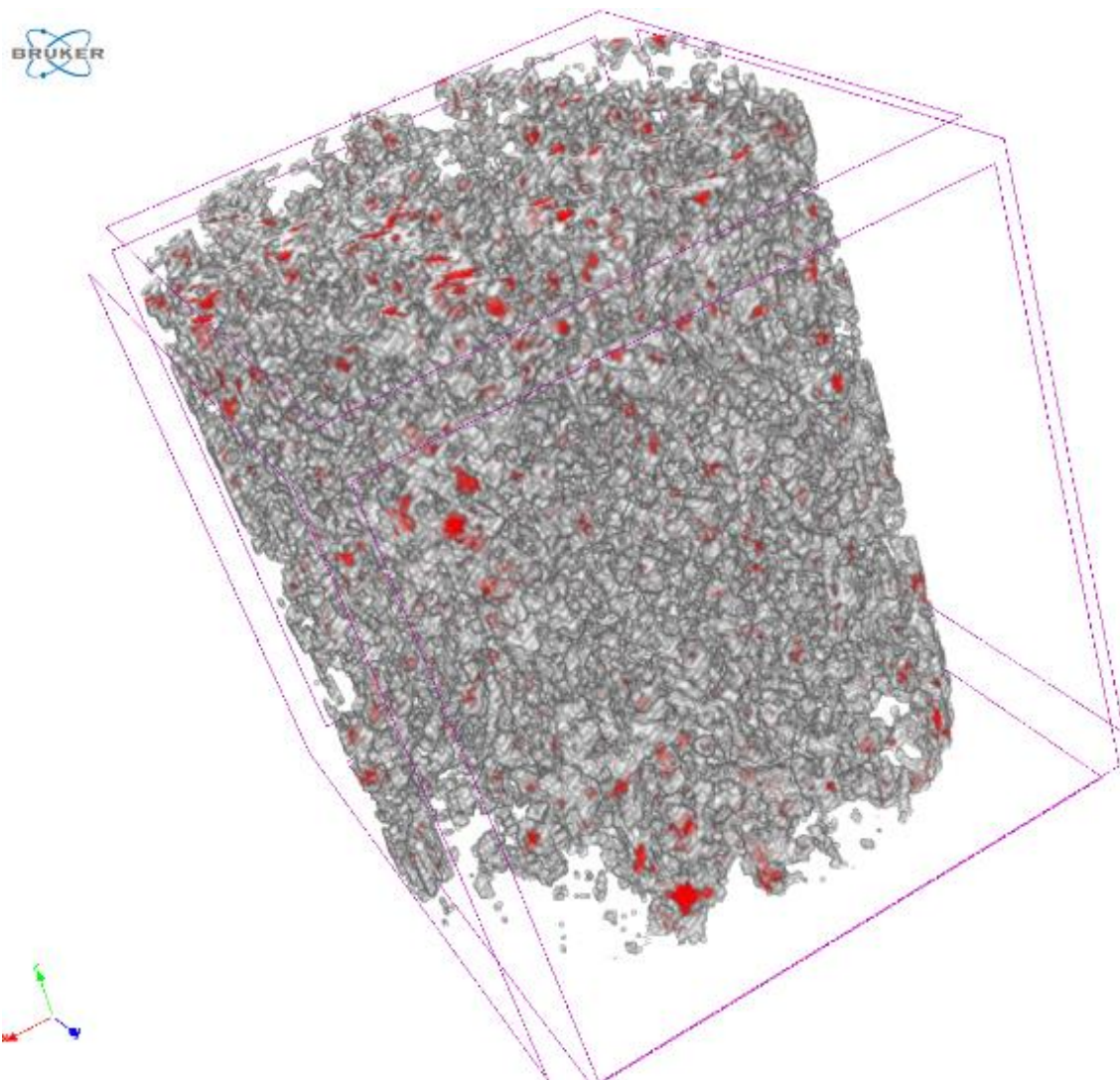


Fonte: a própria autora

Na Figura 101 é possível inferir que a fase de Co_3O_4 fica localizada no interior das partículas, enquanto a fase de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ fica localizada na parte mais externa, na “casca” das mesmas, já que na imagem do volume absoluto das duas fases, o volume da fase Co_3O_4 é muito menor que o mostrado isoladamente na Figura 99.

A formação da fase de Co_3O_4 no interior da partícula pode ser atribuída à menor concentração de íons de lítio nessa região, causando uma distribuição heterogênea dos íons de lítio no interior da partícula e gerando domínios internos eletroquimicamente inativos (fase Co_3O_4), que está relacionada com a degradação morfológica da mesma. No caso de partículas com diâmetros maiores, a distância média percorrida pelos íons de lítio no processo de difusão dentro da estrutura cristalina do LiCoO_2 é maior quando comparadas com partículas menores [148].

Figura 101 – Reconstrução tridimensional do volume absoluto das fases de Co_3O_4 (em vermelho) e de $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ (em cinza)



Fonte: a própria autora

Além disso, o processo de litiação e de-litiação ocorre principalmente via difusão dos íons de lítio através da estrutura do material ativo do catodo, da superfície da partícula para a parte interna durante a litiação e vice-versa, gradientes íngremes de concentração de Li^+ podem se desenvolver no material ativo e levam a mudanças na dimensão/volume e transformações de fase da superfície para o “caroço”, o que implica que em algum momento, regiões adjacentes dentro do mesmo material ativo podem ter diferentes fases e estruturas cristalinas.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

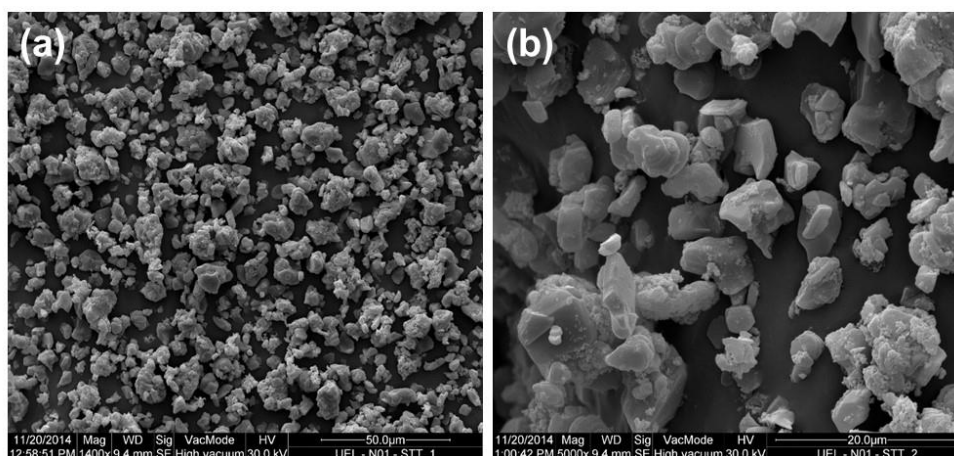
A morfologia do material das amostras como-extraídas do catodo, após os tratamentos térmicos e após a ressíntese foi analisada por imagens MEV, como mostrado a seguir

5.2.6.1 Amostras individuais

As Figuras de 102 a 105 mostram as imagens das amostras individuais na forma como-extraída, com aumentos de 1.400x e 5.000x. Comparando-as é possível observar que as partículas do material do catodo apresentam formas irregulares e heterogêneas, em algumas delas seus contornos não são muito definidos e em todas elas existe algum material aderido à sua superfície, que pode ser atribuído ao ligante polimérico PVDF, usado na fabricação dos catodos de baterias de íons de lítio.

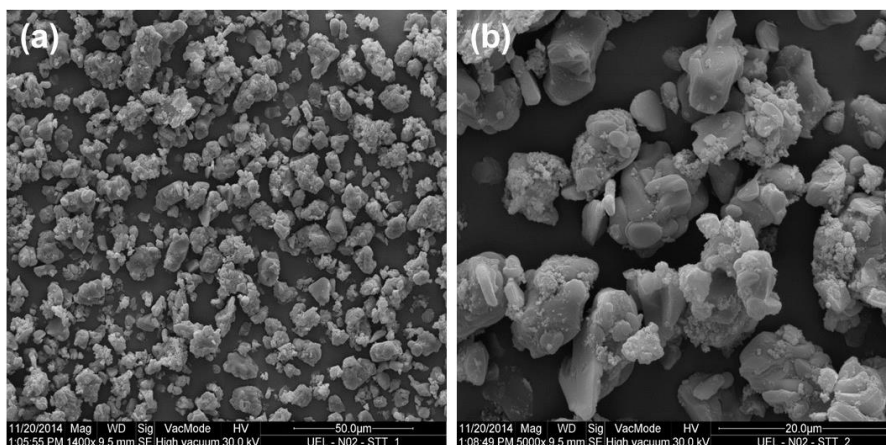
Outra diferença importante é que as partículas da amostra A são maiores e isoladas, com diâmetros superiores àqueles apresentados pelas amostras M-A, M-B e B. Com a diminuição do SOH das baterias observa-se uma fragmentação das partículas, em concordância com os resultados discutidos anteriormente, com a amostra M-A formada por uma mistura de partículas pequenas e grandes, enquanto as amostras M-B e B são compostas por aglomerados de partículas pequenas e fragmentadas com um material aderido aos aglomerados e à superfície das partículas.

Figura 102 – Material do catodo na forma como-extraído da bateria A (SOH alto)



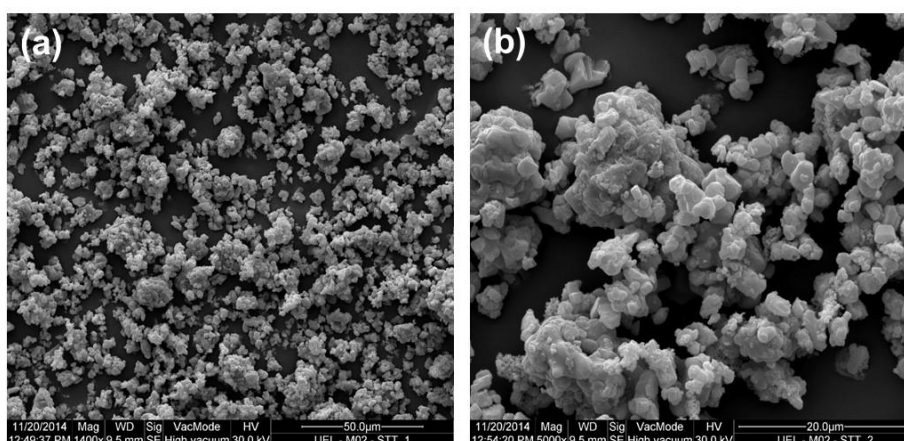
Fonte: a própria autora

Figura 103 – Material do catodo na forma como-extraído da bateria M-A (SOH médio-alto)



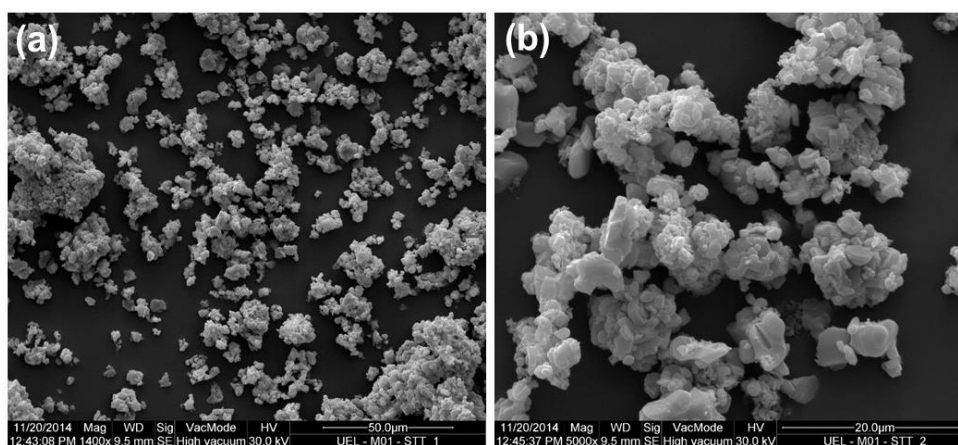
Fonte: a própria autora

Figura 104 – Material do catodo na forma como-extraído da bateria M-B (SOH médio-baixo)



Fonte: a própria autora

Figura 105 – Material do catodo na forma como-extraído da bateria B (SOH baixo)



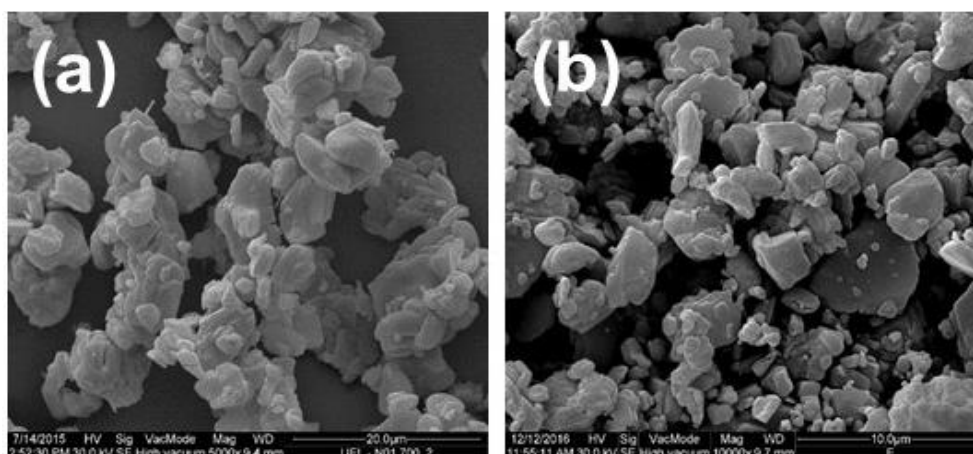
Fonte: a própria autora

As Figuras de 106 a 117 mostram imagens de MEV das amostras A, M-A, M-B e B após a decomposição térmica nas diferentes temperaturas e após ressíntese em estado-sólido. O aumento utilizado na obtenção das imagens foi de 5.000x para as decomposições em 700 e 800°C e 10.000x em 900°C, enquanto em todas as amostras resintetizadas foi usado um aumento de 10.000x.

As Figuras 106, 107 e 108 mostram as micrografias MEV das amostras da mistura A após a decomposição térmica e a ressíntese. Observa-se que após a decomposição térmica as partículas apresentam a superfície mais limpa, sem o ligante PVDF que foi decomposto durante a queima, e com partículas menores com contornos mais definidos e aderidas às partículas maiores.

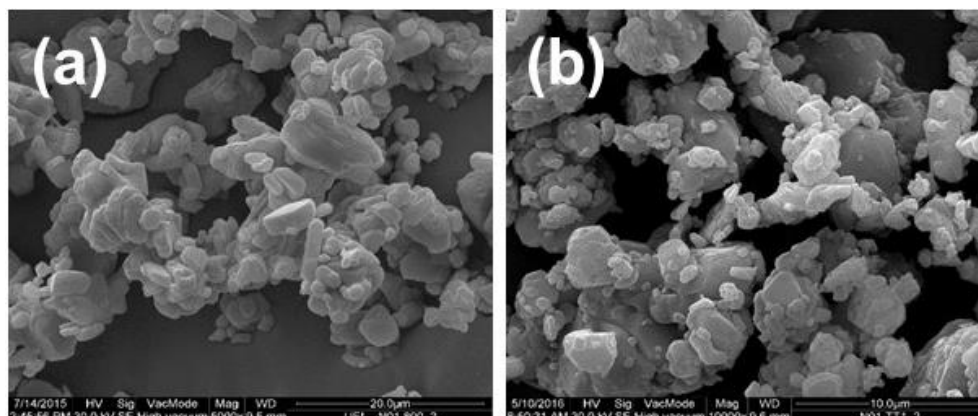
Após a ressíntese em estado-sólido observa-se que existe uma maior heterogeneidade nos tamanhos das partículas certamente devido à fragmentação ocorrida na etapa de mistura da amostra com o Li_2CO_3 em moinho de bolas, antes ressíntese em 750°C. Essa mesma heterogeneidade nos tamanhos é observada em todas as ressínteses. Além disso, elas não apresentam morfologia específica e possuem diâmetros menores que 10 μm , em concordância com o LiCoO_2 sintetizado a partir do Co_3O_4 comercial [138].

Figura 106 – Amostra A após a) decomposição térmica em 700°C e b) após ressíntese em estado-sólido



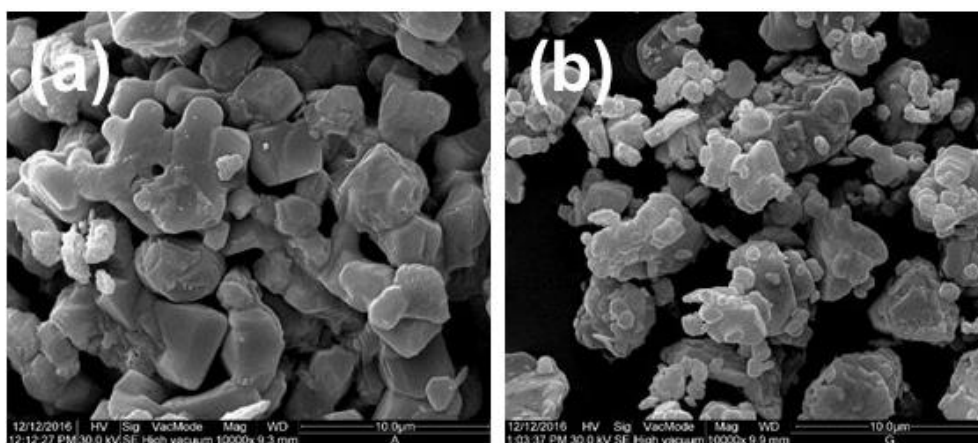
Fonte: a própria autora

Figura 107 – Amostra A após a) decomposição térmica em 800°C e b) após ressíntese em estado-sólido



Fonte: a própria autora

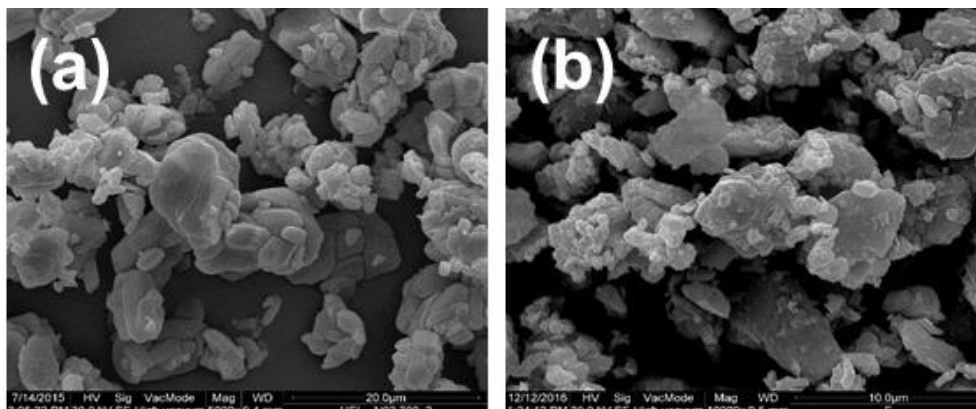
Figura 108 – Amostra A após a) decomposição térmica em 900°C e b) após ressíntese em estado-sólido



Fonte: a própria autora

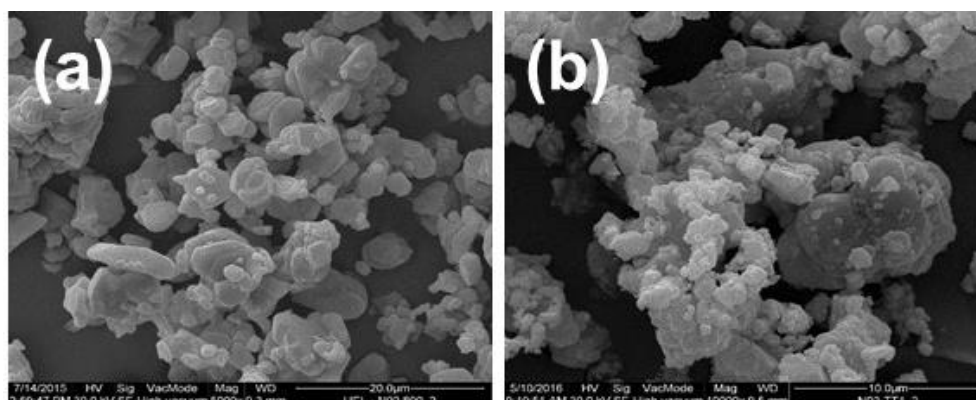
Nas Figuras 109, 110 e 111 são mostradas as imagens da amostra M-A e observa-se igualmente uma superfície mais limpa devido à queima do PVDF e aglomerados de partículas grandes e pequenas. Nas amostras ressintetizadas a superfície das partículas é mais irregular, com algumas partículas muito pequenas aparentemente aderidas às nas partículas maiores, talvez efeito da fragmentação no moinho de bolas.

Figura 109 – Amostra M-A após a) decomposição térmica em 700°C e b) após ressíntese em estado-sólido



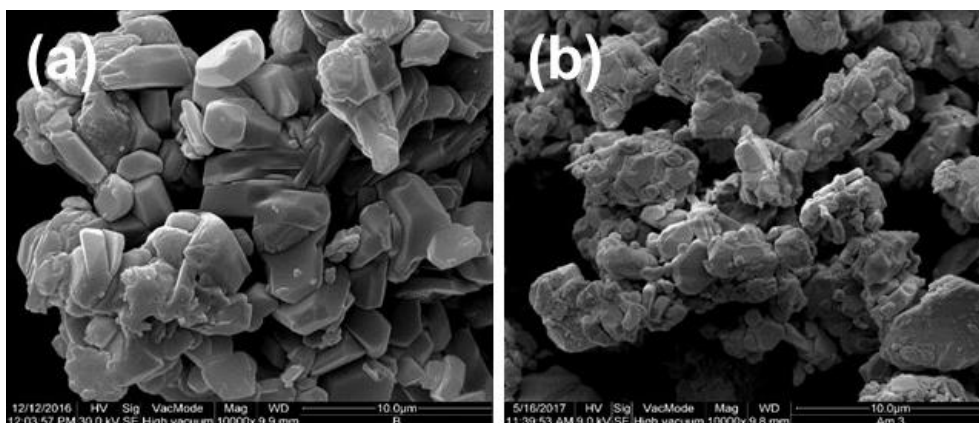
Fonte: a própria autora

Figura 110 – Amostra M-A após a) decomposição térmica em 800°C e b) após ressíntese em estado-sólido



Fonte: a própria autora

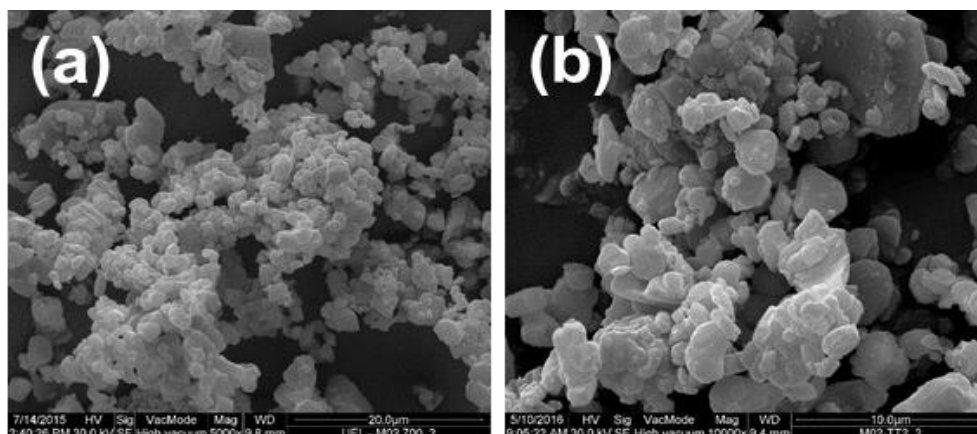
Figura 111 – Amostra M-A após a) decomposição térmica em 900°C e b) após ressíntese em estado-sólido



Fonte: a própria autora

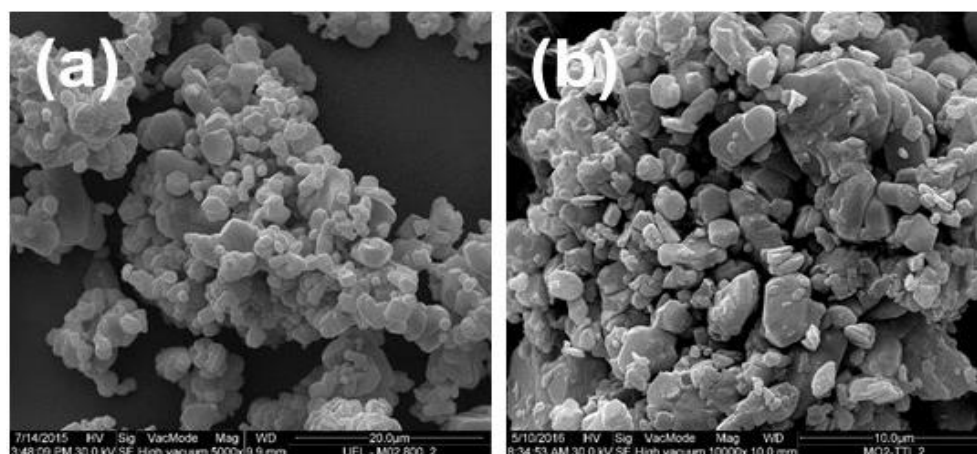
Nas Figuras 112, 113 e 114 são mostradas as imagens de MEV da amostra M-B e nas Figuras 115, 116 e 117 são mostradas imagens da amostra B, onde se observa partículas livres do PVDF com tamanhos menores do que aqueles apresentados pelas partículas das amostras A e M-A, com exceção das amostras M-B com queima em 900°C que apresentou partículas grandes e bem definidas. Este efeito é causado pelo processo de fragmentação do material do catodo devido à sucessivas ciclagens. A morfologia das amostras ressintetizadas após a queima em 700 e 800°C não sofrem alterações significativas, mas a ressintetizada após a queima em 900°C apresentou partículas grandes isoladas e aglomerados formado por partículas muito pequenas fundidas às partículas maiores.

Figura 112 – Amostra M-B após a) decomposição térmica em 700°C e b) após ressíntese em estado-sólido



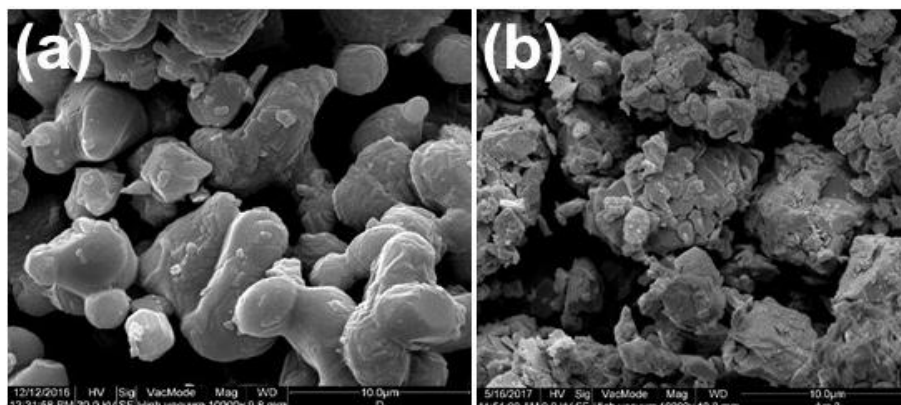
Fonte: a própria autora

Figura 113 – Amostra M-B após a) decomposição térmica em 800°C e b) após ressíntese em estado-sólido



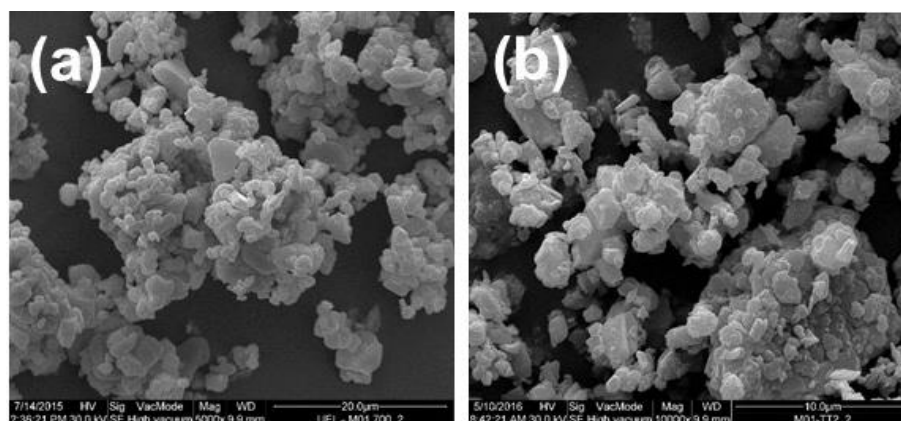
Fonte: a própria autora

Figura 114 – Amostra M-B após a) decomposição térmica em 900°C e b) após ressíntese em estado-sólido



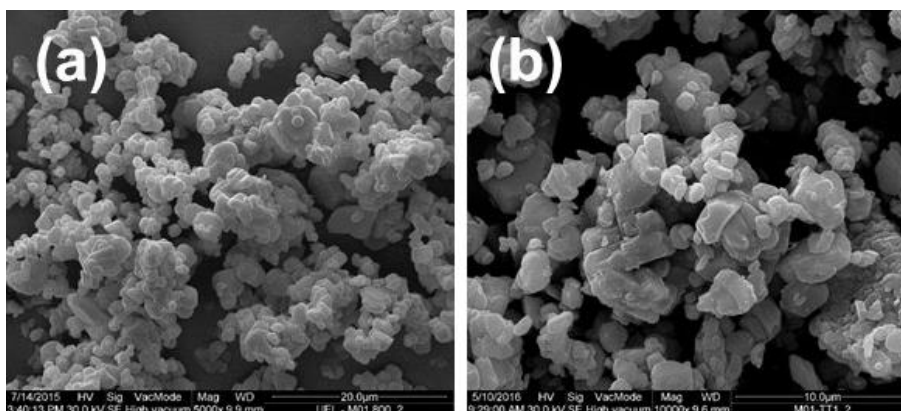
Fonte: a própria autora

Figura 115 – Amostra B após a) decomposição térmica em 700°C e b) após ressíntese em estado-sólido



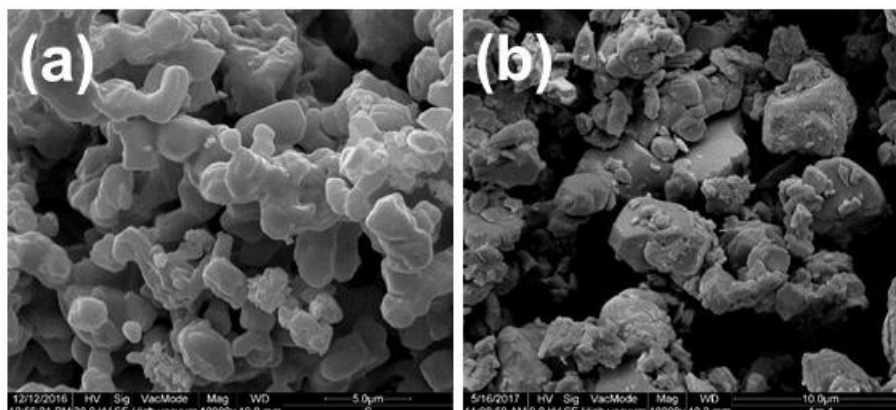
Fonte: a própria autora

Figura 116 – Amostra B após a) decomposição térmica em 800°C e b) após ressíntese em estado-sólido



Fonte: a própria autora

Figura 117 – Amostra B após a) decomposição térmica em 900°C e b) após ressíntese em estado-sólido

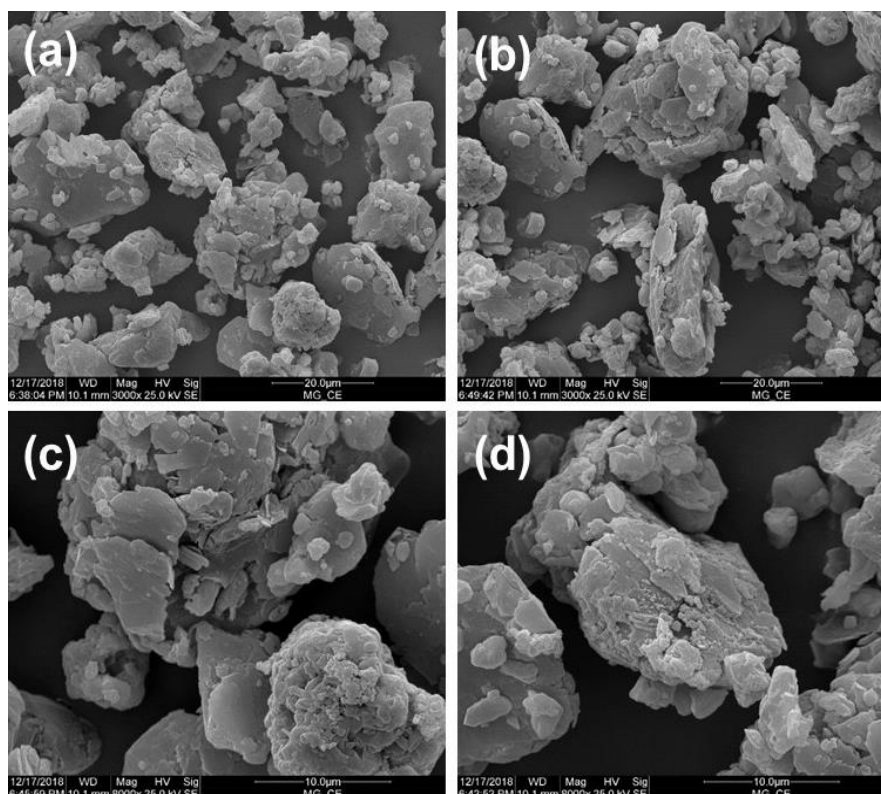


Fonte: a própria autora

5.2.6.2 Amostras de mistura geral

A Figura 118 mostra imagens da mistura geral sem decomposição térmica, com aumentos de 3.000x e 8.000x. Observa-se que as partículas são, em geral, maiores que aquelas encontradas no material apenas do catodo (discutido no item anterior), apresentando diâmetros de até 20 µm, e têm um aspecto de flocos compactados, formando as partículas maiores (Figura 118-c). Além disso, existem regiões de aglomerados de partículas menores, e há uma espécie de material aderido à superfície de algumas partículas ou aglomerados das mesmas, que pode ser atribuído ao ligante PVDF.

Figura 118 – Amostra de mistura geral na forma como-extraída com aumentos de a) e b) 3.000x, c) e d) 8.000x

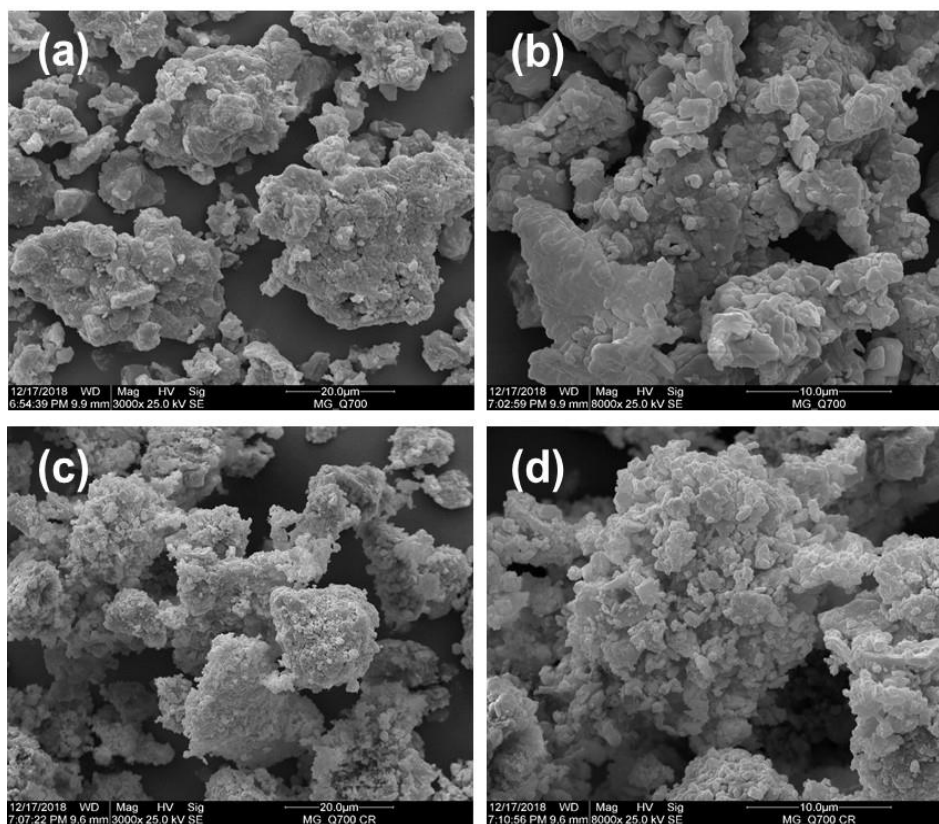


Fonte: a própria autora

Nas Figuras 119, 120 e 121 são mostradas as imagens de MEV da mistura geral com decomposição térmica em 700, 800 e 900°C, respectivamente, e com ressíntese em estado-sólido, com aumentos de 3.000x e 8.000x cada uma.

Na Figura 119 observa-se que após a decomposição térmica as partículas continuam com a mesma distribuição de tamanhos que amostra como-extraída e apresentam superfície com um aspecto poroso e irregular, mas com os grãos mais limpos. Nas amostras ressintetizadas a superfície é ainda mais irregular, mas além disso não há grandes alterações morfológicas.

Figura 119 – Mistura geral após a) e b) decomposição térmica em 700°C e c) e d) após ressíntese em estado-sólido

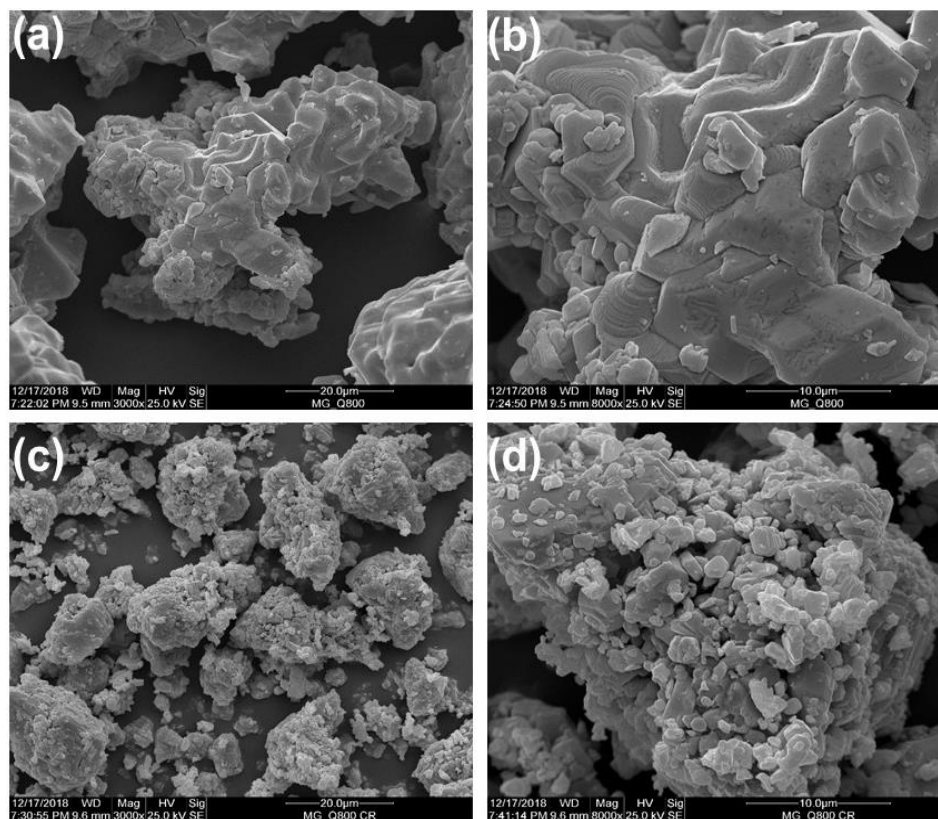


Fonte: a própria autora

Quando a mistura geral foi submetida a decomposição térmica em 800°C, ocorreram mudanças significativas na morfologia das partículas: além de provocar a limpeza da superfície das mesmas, a queima fez com que as partículas ficassem com a superfície mais polida e uniforme, com aglomerados de partículas muito bem aderidas umas às outras e com distribuição de tamanhos de diâmetros maiores que 20 μm , como pode ser observado na Figura 120 (a e b).

Após a ressíntese houve alterações na superfície das partículas, como mostra a Figura 120 (c e d), pois ainda existem algumas partículas maiores, mas em geral, são formadas por aglomerados de pequenas partículas aderidas umas às outras, que ocorreu durante a ressíntese, onde a amostra foi prensada e tratada termicamente na forma de pastilha, onde as partículas ficam fortemente prensadas entre si para garantir o contato entre elas durante a ressíntese.

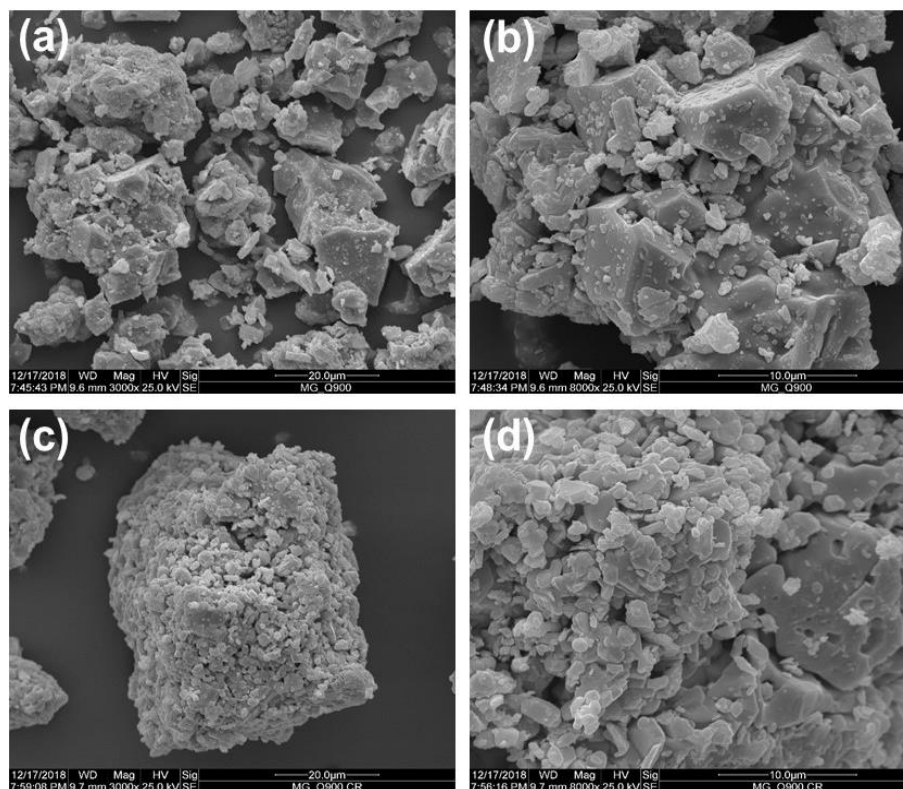
Figura 120 – Mistura geral após a) e b) decomposição térmica em 800°C e c) e d) após ressíntese em estado-sólido



Fonte: a própria autora

A mistura geral com decomposição térmica em 900°C é mostrada na Figura 121, onde pode-se observar que os grãos estão mais limpos e existem algumas partículas da ordem de 20 μm de diâmetro com outras partículas menores aderidas à sua superfície, formando um aglomerado. A superfície dessas partículas menores é mais regular do que a da amostra com queima em 700°C, mas é menos polida que a superfície da partícula queimada em 800°C. No processo de ressíntese em estado-sólido as amostras foram prensadas para garantir o contato entre as partículas, provocando o efeito observado na Figura 121 (c e d), onde foram formados grandes aglomerados de partículas que apresentam a superfície irregular e com diâmetros da ordem de 30 μm.

Figura 121 – Mistura geral após a) e b) decomposição térmica em 900°C e c) e d) após ressíntese em estado-sólido



Fonte: a própria autora

5.2.6.3 Amostras de misturas combinadas

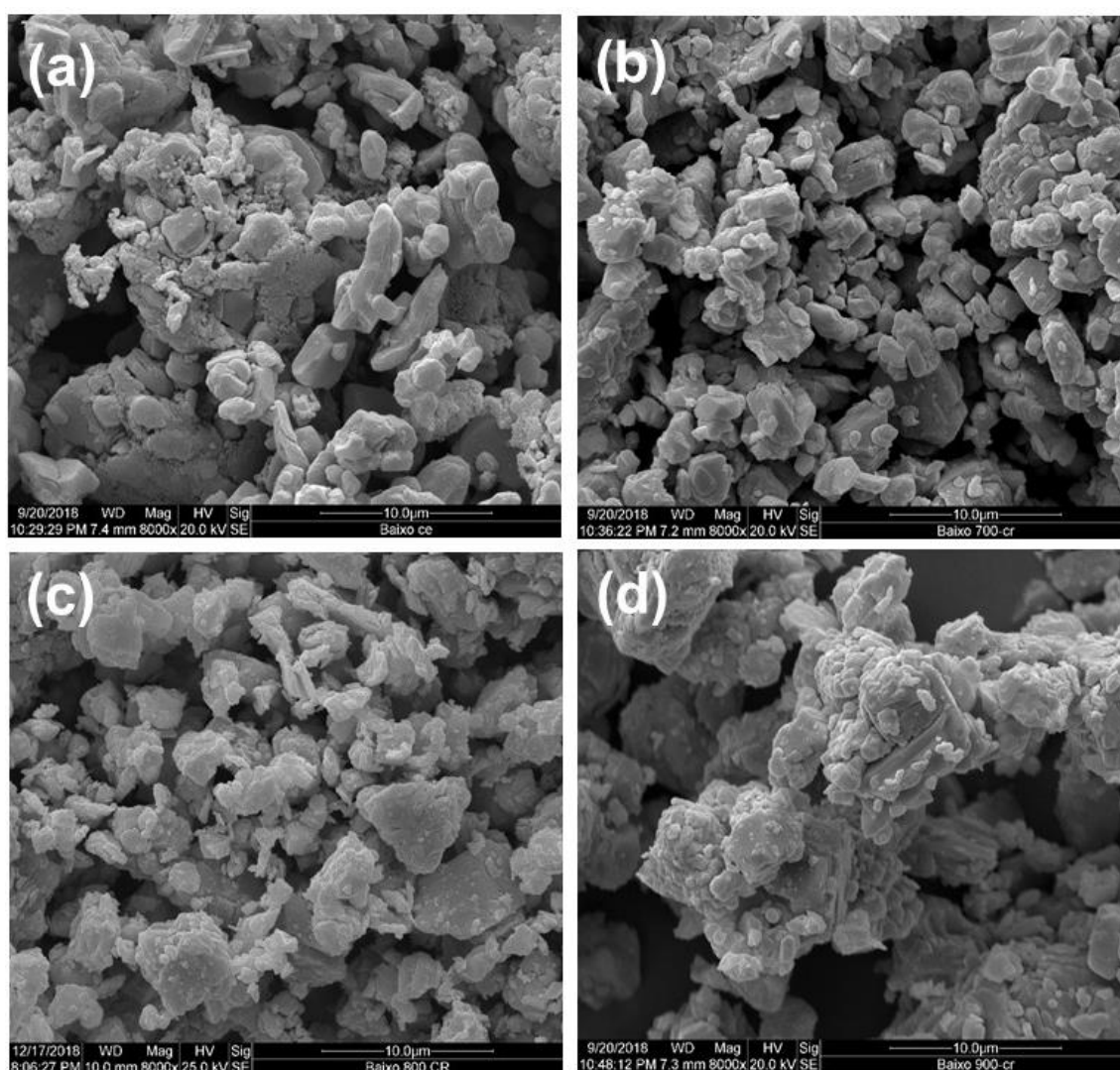
No conjunto de misturas combinadas, foram realizadas as medidas de MEV apenas nas amostras como-extraídas dos catodos das baterias e após o processo de ressíntese em estado-sólido, onde os aumentos utilizados para a obtenção de todas as imagens foi de 8.000x. Não foi realizada análise por MEV das misturas combinadas após a decomposição térmica em diferentes temperaturas.

Comparando a Figura 122-a, Figura 123-a e Figura 124-a, observa-se que existe uma diferença entre a distribuição de tamanho de partículas dessas misturas de catodo em sua forma como-extraída: a mistura de alto SOH apresenta partículas com distribuição de tamanho de até 10 μm e com a superfície uniforme, a mistura de baixo SOH é formada por partículas com menores distribuições de tamanho e alguns aglomerados dessas partículas, podendo ser observada algumas pequenas trincas nas partículas, enquanto a mistura de todos os SOHs

apresenta partículas com diâmetros que variam entre 2 μm e 10 μm , aproximadamente, além de ter alguns aglomerados de partículas também.

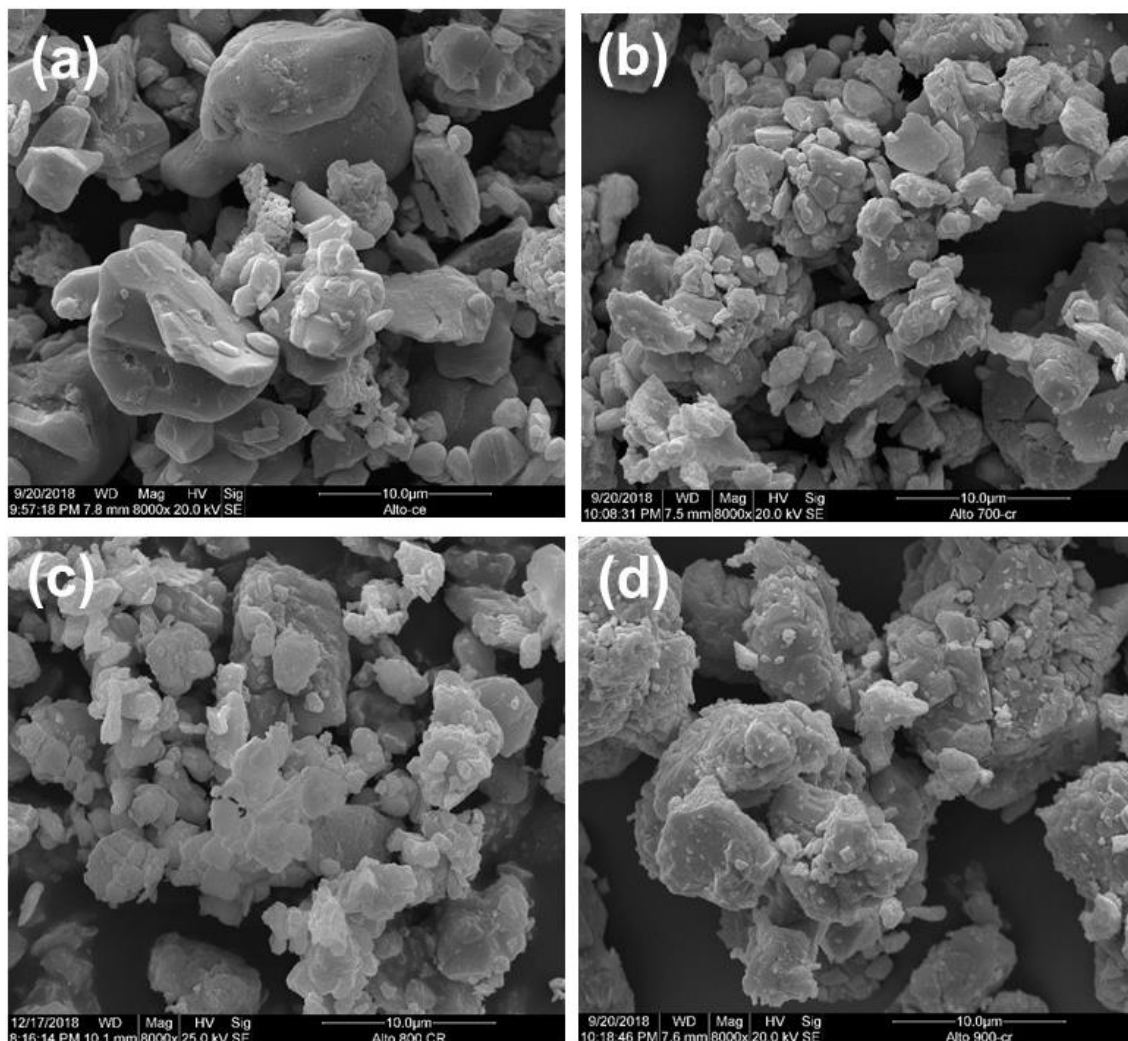
Ainda nas amostras como-extraídas é possível observar a presença do material que pode ser atribuído ao ligante PVDF, presente na superfície das partículas e junto dos aglomerados das mesmas.

Figura 122 – Mistura combinada de baixo SOH a) na forma como-extraída dos catodos das baterias e resintetizadas após decomposição térmica em b) 700°C, c) 800°C e d) 900°C



Fonte: a própria autora

Figura 123 – Mistura combinada de alto SOH a) na forma como-extraída dos catodos das baterias e ressintetizadas após decomposição térmica em b) 700°C, c) 800°C e d) 900°C



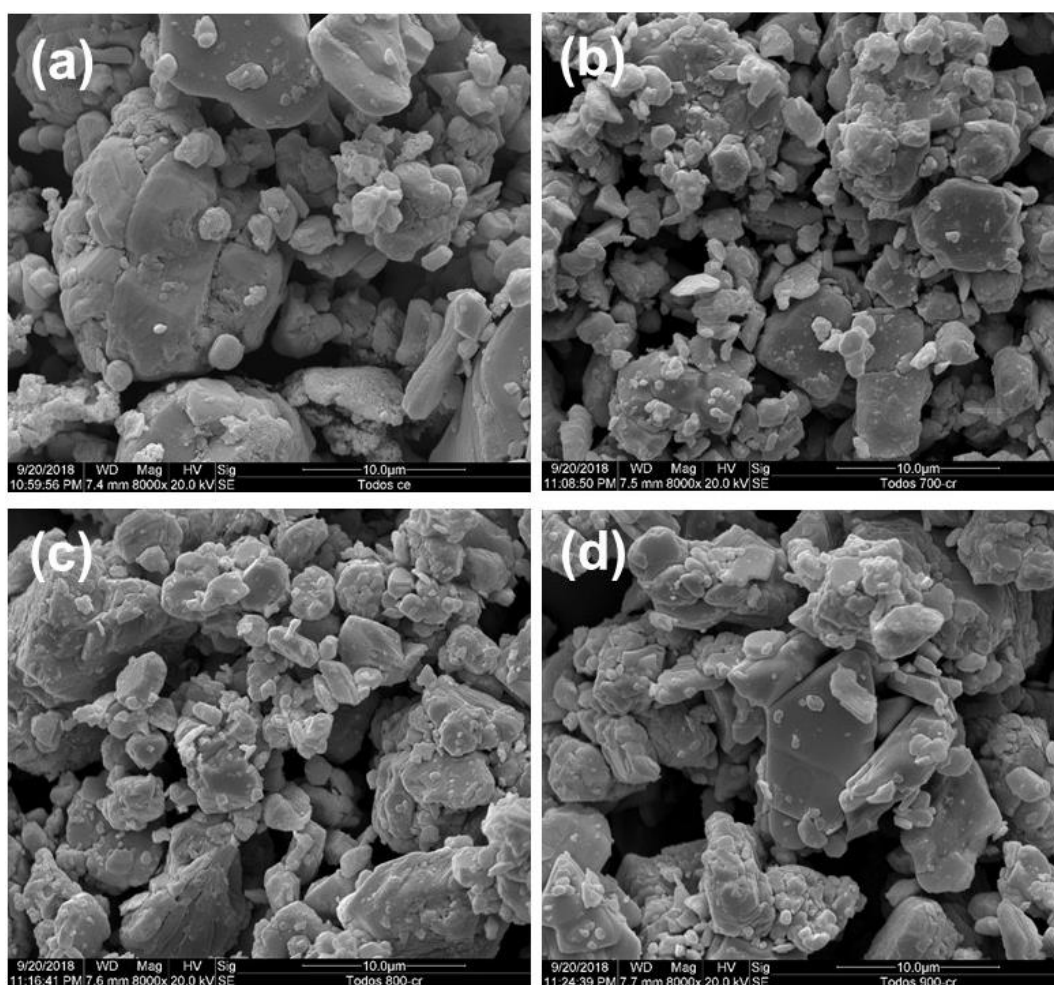
Fonte: a própria autora

Nas misturas de alto, baixo e todos os SOH que foram ressintetizadas observa-se que o ligante PVDF não está mais sobre a superfície das partículas, que são mais irregulares quando comparamos com as correspondentes amostras como-extraídas. O processo de ressíntese não alterou de forma significativa a distribuição dos tamanhos de partículas, que continuam com o mesmo perfil das amostras como-extraídas: partículas maiores nas misturas de alto SOH e partículas mais fragmentadas nas misturas de baixo SOH.

Um comportamento interessante foi apresentado pelas misturas quando submetidas a decomposição térmica em 900°C e em seguida ressintetizadas, pois estas possuem partículas fragmentadas altamente aderidas entre si e aderidas à algumas partículas maiores presentes nas

amostras. A distribuição de tamanho de partícula é da ordem de 10 μm para as misturas ressintetizadas após queima em 900°C fazendo com que elas apresentem morfologias similares.

Figura 124 – Mistura combinada de todos os SOHs a) na forma como-extraída dos catodos das baterias e ressintetizadas após decomposição térmica em b) 700°C, c) 800°C e d) 900°C



Fonte: a própria autora

5.3 DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE LiCoO_2 RESSINTETIZADO

O desempenho eletroquímico dos eletrodos de LiCoO_2 ressintetizados foi avaliado a partir das suas capacidades de carga específicas (mAh/g), quando ciclado à taxa de 0,2C no intervalo de potencial de 3,6 a 4,2 V vs Li/Li^+ , e são discutidos a seguir.

5.3.1 LiCoO_2 resintetizado das amostras individuais

As Figuras 125 e 126 mostram as capacidades de carga específicas das amostras A e B, respectivamente, durante os primeiros 20 ciclos eletroquímicos. Observa-se claramente que há uma diferença significativa na capacidade de carga dos eletrodos confeccionados a partir das amostras como-extraídas dos catodos das baterias (25°C) com aqueles preparados a partir do LiCoO_2 resintetizado, mostrando que a reutilização do material extraído do catodo de baterias descartadas para confecção do catodo de novas baterias, é inviável caso não seja aplicado a ele um processo de regeneração, visto que o desempenho eletroquímico apresentado por essas amostras é muito baixo, principalmente após 20 ciclos.

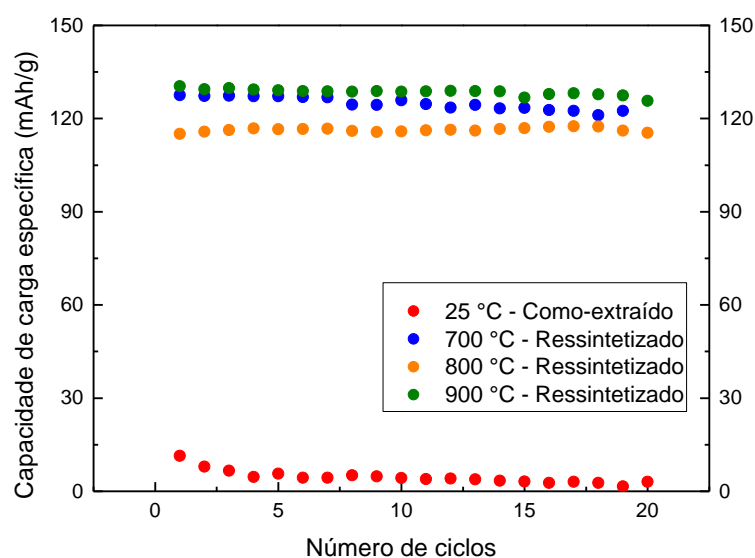
Este baixo desempenho pode ser causado por diferentes fatores, entre eles pode-se destacar que o material do catodo na sua forma como-extraída e sem decomposição térmica tem o ligante PVDF e o carbono-grafite usados pelos fabricantes no processo de fabricação dos catodos das baterias. E durante o processo de confecção dos eletrodos em nosso laboratório, é adicionado *carbon-black* e PVDF à amostra, e a adição desses materiais prejudicam o contato entre as partículas de LiCoO_2 e delas com o eletrólito. Além disso, como discutido anteriormente, a amostra como-extraída do catodo das baterias de íons de lítio já apresenta problemas em sua estrutura cristalina que podem influenciar na perda de capacidade de carga.

O desempenho eletroquímico do LiCoO_2 resintetizado após decomposição térmica é muito superior ao apresentado pelas amostras como-extraídas, aumentando de 10 mAh/g para uma média de 120 mAh/g, ou seja, um aumento da ordem de 1200% para o LiCoO_2 submetido ao processo de regeneração. Na Figura 125 pode-se observar que o LiCoO_2 resintetizado após decomposição térmica em diferentes temperaturas apresentam desempenho diferentes entre si, indicando que a capacidade de carga do LiCoO_2 resintetizado é influenciada pela temperatura de decomposição térmica usada em uma das etapas do processo de resíntese.

Observa-se na Figura 125 e na Tabela 34 que o LiCoO_2 resintetizado proveniente da amostra A com queima em 800°C apresentou uma capacidade de carga inicial de 115 mAh/g, sendo a menor capacidade inicial entre os três eletrodos de LiCoO_2 resintetizado, mantendo a capacidade de carga quase constante ao longo de 20 ciclos com uma taxa de retenção próxima a 100% da capacidade inicial. Eletrodos construídos com o LiCoO_2 resintetizado após decomposição em 700 e 900°C apresentaram capacidades no primeiro ciclo iguais a 127,0 e 130,4 mAh/g, respectivamente e ao final do vigésimo ciclo capacidades de 122,5 e 125,7

mAh/g, indicando uma taxa de retenção de aproximadamente 96,4% para esses dois eletrodos e capacidades de carga próximas à capacidade teórica do LiCoO_2 , equivalente a 136,6 mAh/g [27]. As altas taxas de retenção observadas indicam uma alta estabilidade desses eletrodos às reações de intercalação e de-intercalação após 20 ciclos de carga-descarga.

Figura 125 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material da amostra A como-extraído (25°C) e o resintetizado após decomposição térmica em diferentes temperaturas



Fonte: a própria autora

Tabela 34 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 resintetizados da amostra A após decomposições térmicas em diferentes temperaturas

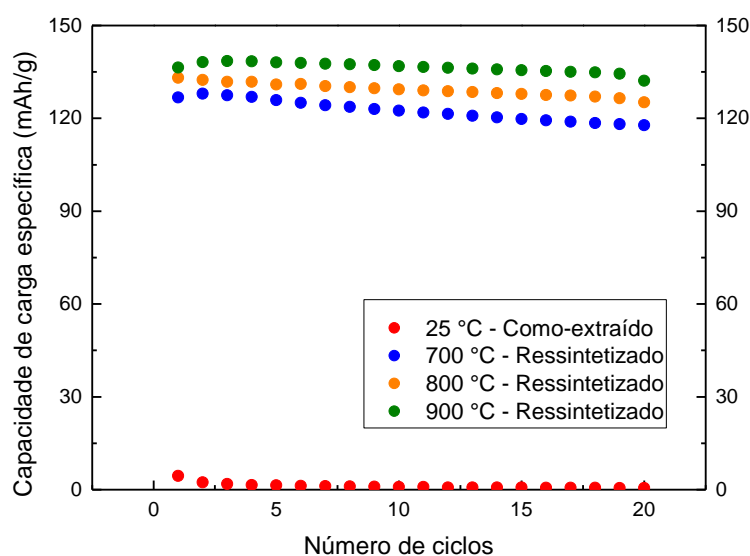
Temperatura de decomposição térmica	Capacidade de carga no 1° ciclo (mAh/g)	Capacidade de carga no 20° ciclo (mAh/g)
$\text{LiCoO}_2_{700^\circ\text{C}}$	127,0	122,5
$\text{LiCoO}_2_{800^\circ\text{C}}$	115,0	115,4
$\text{LiCoO}_2_{900^\circ\text{C}}$	130,4	125,7

Fonte: a própria autora

Para o LiCoO_2 resintetizado a partir da amostra B observa-se que o desempenho eletroquímico dos eletrodos também é influenciado pela temperatura de decomposição térmica,

de forma que ocorre um aumento da capacidade de carga específica com o aumento da temperatura de decomposição térmica, como pode ser observado na Figura 126 e Tabela 35, que mostram que as maiores capacidades de carga foram obtidas para o eletrodo de LiCoO_2 construído do material da decomposição em 900°C , que apresentou 96,8% de retenção da capacidade de carga inicial após 20 ciclos, enquanto o LiCoO_2 ressintetizado após as queimas em 700 e 800°C apresentaram 92,9 e 94,0% de retenção, respectivamente. Esses resultados mostram que a performance dos eletrodos de LiCoO_2 dependem do SOH da bateria da qual o pó de LiCoO_2 é extraído, mas também da temperatura na qual ele é decomposto termicamente.

Figura 126 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material da amostra B como-extraído (25°C) e o ressintetizado após decomposições térmicas em diferentes temperaturas



Fonte: a própria autora

Tabela 35 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 ressintetizado da amostra B após decomposições térmicas em diferentes temperaturas

Temperatura de decomposição térmica	Capacidade de carga	
	no 1º ciclo (mAh/g)	no 20º ciclo (mAh/g)
$\text{LiCoO}_2_{700^\circ\text{C}}$	126,8	117,8
$\text{LiCoO}_2_{800^\circ\text{C}}$	133,1	125,2
$\text{LiCoO}_2_{900^\circ\text{C}}$	136,4	132,1

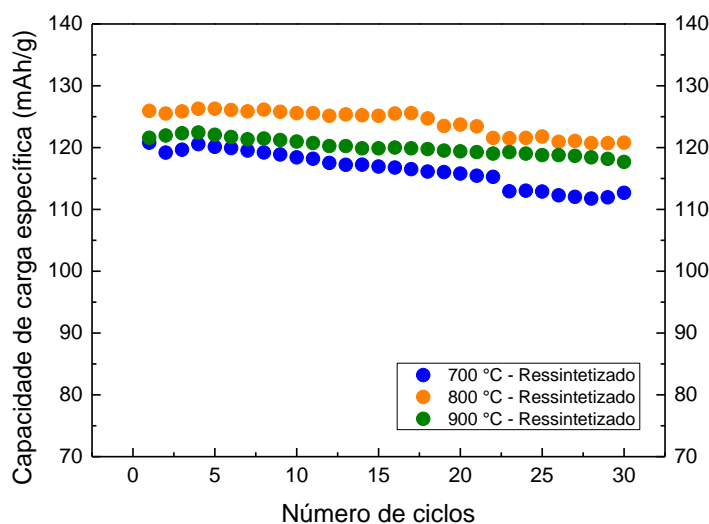
Fonte: a própria autora

Comparando os resultados obtidos das amostras A e B observa-se que ambas apresentaram altas capacidade de carga específica inicial e também altas taxas de retenção da capacidade, com a amostra B apresentando as maiores capacidades iniciais. Pode ser argumentado que os menores tamanhos e maior homogeneidades das partículas da amostra B explicam o melhor desempenho dos correspondentes eletrodos, e por terem uma maior área superficial específica e menor caminho para a difusão dos íons de lítio, enquanto que partículas grandes têm menor mobilidade aos íons de lítio, refletindo capacidade de carga, especialmente em altas correntes [139].

5.3.2 LiCoO_2 resintetizado da mistura geral

As capacidades de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 resintetizados da amostra de mistura geral são mostradas na Figura 127, onde se observa uma diferença no desempenho dos eletrodos, em função da temperatura de decomposição térmica da amostra.

Figura 127 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado da mistura geral após decomposições térmicas em diferentes temperaturas



Fonte: a própria autora

A maior capacidade de carga foi obtida para a temperatura de decomposição térmica de 800°C, seguida das temperaturas de 900 e 700°C, para os trinta ciclos, como mostrado na

Tabela 36. As capacidades variaram entre 120,8 e 125,9 mAh/g no primeiro ciclo, e 112,7 e 120,8 mAh/g após o trigésimo ciclo, enquanto a capacidade de retenção de carga apresentou os valores de 93,3%, 95,9% e 96,8% para as temperaturas de 700, 800 e 900°C, respectivamente, mostrando que ocorre um aumento da retenção de carga no eletrodo com o aumento da temperatura de decomposição térmica do material da mistura geral, usado para construção do eletrodo.

Tabela 36 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO₂ construídos a partir do material resintetizado da mistura geral após sua decomposição térmica em diferentes temperaturas

Temperatura de decomposição térmica	Capacidade de carga no 1° ciclo (mAh/g)	Capacidade de carga no 30° ciclo (mAh/g)
LiCoO ₂ _700°C	120,8	112,7
LiCoO ₂ _800°C	125,9	120,8
LiCoO ₂ _900°C	121,6	117,7

Fonte: a própria autora

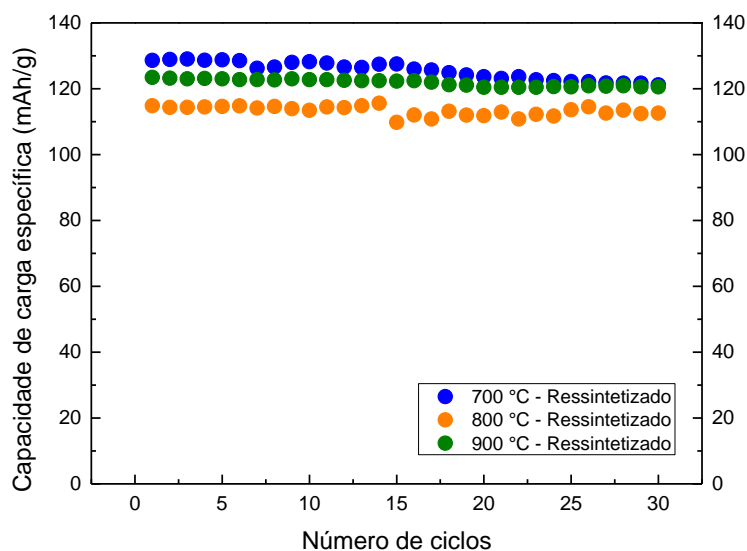
5.3.3 LiCoO₂ resintetizado das misturas combinadas

As Figuras 128, 129 e 130 mostram as capacidades de carga específica dos eletrodos de LiCoO₂ obtidos das ressínteses realizada com o material das misturas combinadas, decomposto termicamente em 700, 800 e 900°C, em função do número de ciclos de carga e descarga.

Para a Figura 128, as capacidades de carga no primeiro ciclo dos eletrodos de LiCoO₂ construídos com o material resintetizado da mistura do material de catodos de baterias de alto SOH foram iguais a 129,0, 123,0 e 114,3 mAh/g para as decomposições em 700, 900 e 800°C, respectivamente (Tabela 37), apresentando uma taxa de retenção da capacidade de carga inicial de 93,9% para queimas em 700°C, 98,5% para 800°C e 97,9% para 900°C, mostrando que o LiCoO₂ resintetizado da mistura com decomposição térmica de 700°C apresentou a maior capacidade de carga inicial mas em contrapartida apresentou a menor taxa de retenção da capacidade. Os eletrodos de LiCoO₂ construídos com os materiais das misturas decompostas

em 800 e 900°C apresentaram desempenho eletroquímico similares entre si ao longo dos 30 ciclos.

Figura 128 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material ressintetizado da mistura de alto SOH após decomposições térmicas em diferentes temperaturas



Fonte: a própria autora

Tabela 37 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material ressintetizado da mistura de alto SOH após decomposições térmicas em diferentes temperaturas

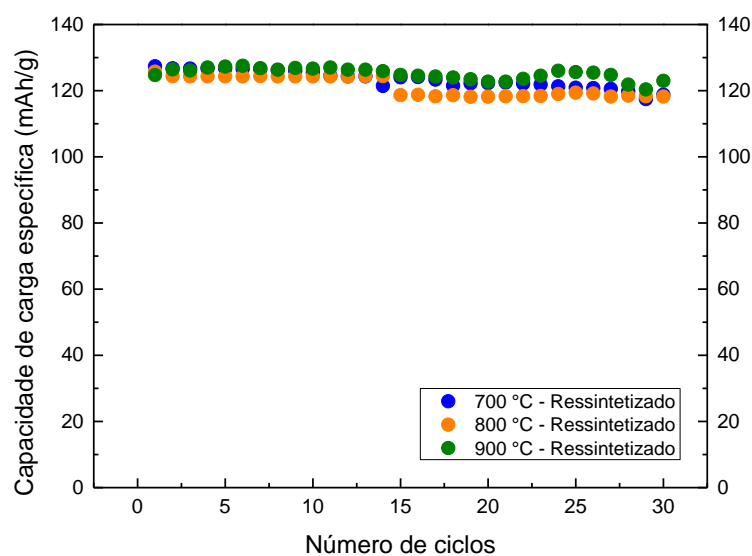
Temperatura de decomposição térmica	Capacidade de carga no 1° ciclo (mAh/g)	Capacidade de carga no 30° ciclo (mAh/g)
$\text{LiCoO}_2_{700^\circ\text{C}}$	129,0	121,2
$\text{LiCoO}_2_{800^\circ\text{C}}$	114,3	112,6
$\text{LiCoO}_2_{900^\circ\text{C}}$	123,0	120,5

Fonte: a própria autora

O desempenho eletroquímico dos eletrodos de LiCoO_2 obtidos do material ressintetizado da mistura de baixo SOH após a queima em diferentes temperaturas é mostrado na Figura 129 e na Tabela 38.

As capacidades de carga dos eletrodos provenientes das misturas queimadas em 700, 800 e 900°C não apresentam diferenças significativas entre si, ao longo dos 30 ciclos de carga e descarga do eletrodo, como mostrado na Tabela 38. Pode-se concluir que para esse eletrodo a temperatura de decomposição térmica de decomposição não tem efeito significativo na sua capacidade de carga, embora tenha influência na retenção de carga, que foi de 93,0, 94,0 e 98,5% para as decomposições em 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Figura 129 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material ressintetizado da mistura de baixo SOH após decomposições térmicas em diferentes temperaturas



Fonte: a própria autora

Tabela 38 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material ressintetizado da mistura de baixo SOH após decomposições térmicas em diferentes temperaturas

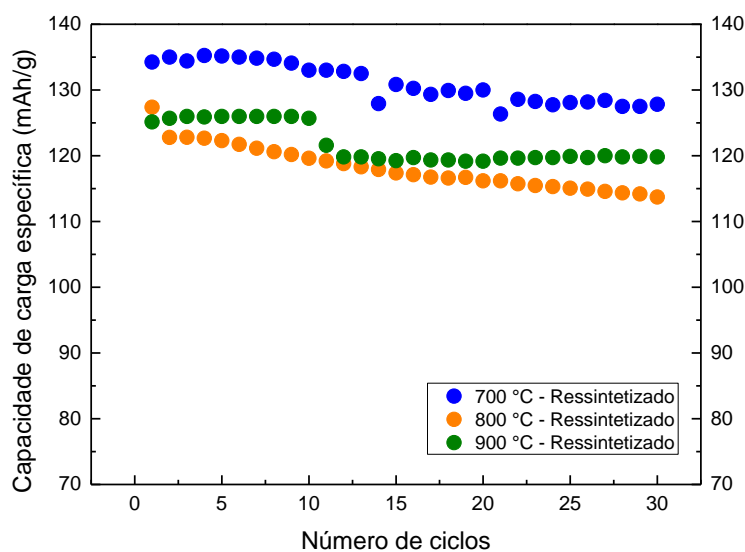
Temperatura de decomposição térmica	Capacidade de carga no 1° ciclo (mAh/g)	Capacidade de carga no 30° ciclo (mAh/g)
$\text{LiCoO}_2_{700^\circ\text{C}}$	127,3	118,8
$\text{LiCoO}_2_{800^\circ\text{C}}$	125,7	118,2
$\text{LiCoO}_2_{900^\circ\text{C}}$	124,7	122,9

Fonte: a própria autora

Este mesmo comportamento foi observado para a amostra individual de baixo SOH (Figura 126), onde foram encontradas as taxas de retenção de 92,9%, 94,0% e 96,8% para as temperaturas de 700, 800 e 900°C, respectivamente, mostrando que o desempenho eletroquímico do LiCoO_2 ressintetizado a partir do material extraído do catodo de apenas uma ou de diversas baterias de baixo SOH apresentam dependência com a temperatura de decomposição térmica usada durante o processo. Além disso, as maiores capacidades específicas medidas no primeiro ciclo foram obtidas dessas mesmas amostras provenientes de baterias de baixo SOH e que apresentaram partículas com diâmetros médios menores que o das amostras de alto SOH e maior área superficial específica.

Para os eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material ressintetizado da mistura de todos os SOHs observa-se pela Figura 130 uma diferença significativa nos desempenhos eletroquímicos em função da temperatura de decomposição térmica da mistura. A maior capacidade de carga foi obtida sob a queima em 700°C, seguidas das decomposições em 900 e 800°C, como mostra a Tabela 39. As taxas de retenção da capacidade de carga dos eletrodos foram iguais a 95,0, 89,0 e 95,7% para as decomposições realizadas em 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Figura 130 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material ressintetizado da mistura de todos os SOHs após decomposições térmicas em diferentes temperaturas



Fonte: a própria autora

Tabela 39 – Capacidade de carga específica dos eletrodos de LiCoO₂ construídos com o material resintetizado da mistura de todos os SOHs após decomposições térmicas em diferentes temperaturas

Temperatura de decomposição térmica	Capacidade de carga no 1° ciclo (mAh/g)	Capacidade de carga no 30° ciclo (mAh/g)
LiCoO ₂ _700°C	134,2	127,8
LiCoO ₂ _800°C	127,7	113,7
LiCoO ₂ _900°C	125,1	119,8

Fonte: a própria autora

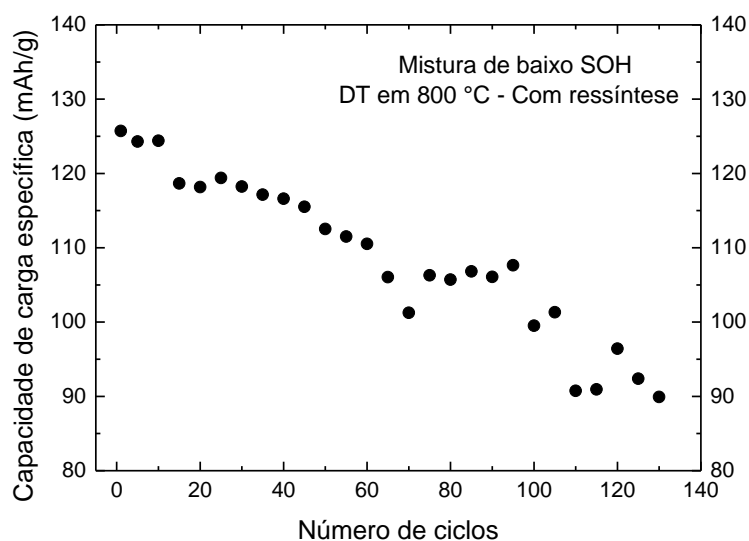
O eletrodo de LiCoO₂ da mistura de baixo SOH foi o que apresentou valores de capacidades mais próximas entre si e a maior diferença foi encontrada para o LiCoO₂ proveniente das misturas de todos os SOHs.

Considerando então o desempenho eletroquímico de todos eletrodos de LiCoO₂ construídos de materiais resintetizados observa-se que a menor capacidade de carga medida foi de 114,3 e 112,6 mAh/g no primeiro e o trigésimo ciclo, respectivamente, com taxas de retenção de entre 89% e 100 %, indicando que o método de resíntese proposto nesse trabalho tem potencial para ser utilizado na fabricação do catodo de LiCoO₂ para novas baterias.

Para analisar a capacidade de carga e a taxa de retenção para um maior número de ciclos de carga e descarga o eletrodo de LiCoO₂ construído com o material resintetizado da mistura de baixo SOH decomposto termicamente em 800°C, cuja capacidade nos 30 primeiros ciclos é mostrada na Figura 129, foi submetido a outros 100 ciclos como mostrado na Figura 131.

No primeiro ciclo a capacidade de carga foi de 125,7 mAh/g e após o 130° ciclo foi de 89,9 mAh, com taxa de retenção de 71,5% no 130° ciclo, comparáveis com os da literatura, de 73% após 100 ciclos completos [138] e de 75% após 50 ciclos [149].

Figura 131 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado da mistura de baixo SOH após decomposição térmica em 800°C após 130 ciclos



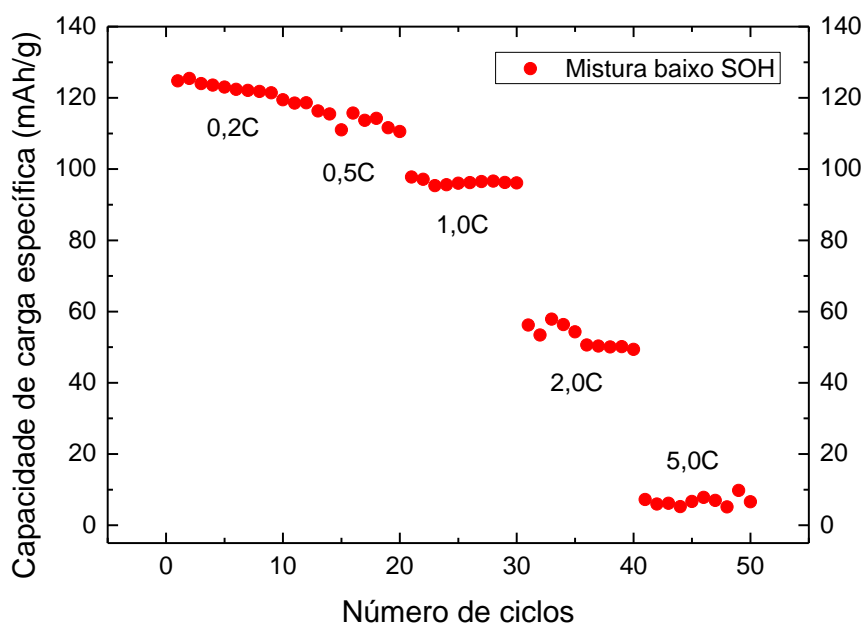
Fonte: a própria autora

5.3.4 Desempenho eletroquímico sob diferentes taxas de corrente

O desempenho dos eletrodos construídos com o LiCoO_2 resintetizado foi analisado também sob as taxas de descargas de 0,2C, 0,5C, 1,0C, 2,0C e 5,0C, cujas capacidades são mostradas na Figura 132 e na Tabela 40.

De acordo com a Tabela 40, à medida que a taxa de corrente é aumentada de 0,2C até 5,0C ocorre uma diminuição da capacidade de carga média do eletrodo, de 123 para 7 mAh/g, o que equivale a uma diminuição de 94% da capacidade de carga inicial. Este efeito pode ser atribuído à efeitos de polarização da célula eletroquímica, principalmente o aumento da polarização ôhmica, causada pela baixa taxa de transferência dos íons de lítio e de elétrons dentro da estrutura do LiCoO_2 , tendo em conta que o potencial da polarização é proporcional à intensidade da corrente aplicada [46, 138, 150].

Figura 132 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos a partir do material resintetizado da mistura de baixo SOH após decomposição térmica em 800°C ciclado sob diferentes taxas de corrente



Fonte: a própria autora

Tabela 40 – Valores médios da capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado da mistura de baixo SOH medida sob diferentes taxas de corrente

Taxa de corrente	Capacidade de carga específica média (mAh/g)
0,2C	123
0,5C	114
1,0C	96
2,0C	53
5,0C	7

Fonte: a própria autora

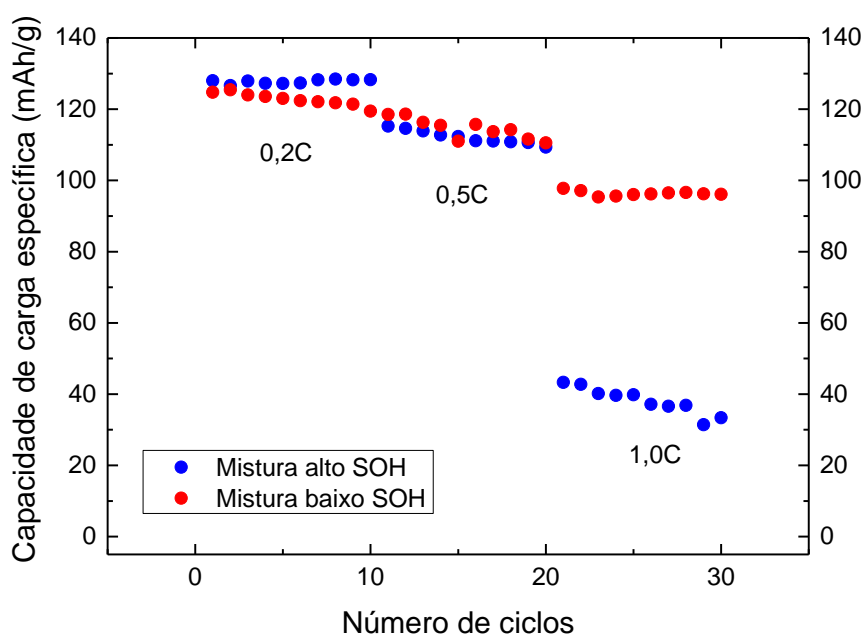
Maiores taxas C significam altas correntes e implicam em mudanças rápidas na concentração de íons de lítio nos planos lamelares na estrutura LiCoO_2 e, como consequência, mudanças rápidas na tensão da bateria em pouco tempo, ou seja, maiores taxas de corrente implicam em menor tempo de carregamento/descarregamento e consequentemente, menor capacidade de carga [46, 111, 149, 151]. Segundo Gao *et al.*, existe uma taxa de corrente crítica,

que é de 1C e quando a corrente excede esse valor crítico, ocorre um aumento da degradação da capacidade de carga e um aumento da resistência, influenciando no desempenho eletroquímico desse material [152].

Além disso, na mistura de baixo SOH analisada, as partículas apresentam diâmetros menores e área superficial específica maior, como mostrado nas análises por BET. Conseqüentemente, fica mais difícil de manter a estrutura estável na interface, o que intensifica a interação entre o eletrólito e as partículas de LiCoO_2 , além de aumentar a produção da camada passivante SEI [138].

A Figura 133 mostra a capacidade de carga específica do eletrodo de LiCoO_2 resintetizado as misturas de alto e baixo SOH após a decomposição térmica em 800°C para diferentes taxas de carregamentos e descarregamentos.

Figura 133 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado das misturas de baixo e alto SOH após decomposição térmica em 800°C ciclado sob taxas de 0,2C, 0,5C e 1,0C



Fonte: a própria autora

Nota-se que para as taxas de 0,2C e 0,5C a capacidade de carga dos eletrodos de LiCoO_2 proveniente das misturas de alto e baixo SOH não apresentam diferenças significativas entre si, como mostra a Figura 133 e Tabela 41, mas quando ciclado sob taxa de 1,0C foram

obtidas capacidades de 38 mAh/g e 96 mAh/g para as misturas de alto e baixo SOH, respectivamente.

Tabela 41 – Capacidade de carga específica de eletrodos de LiCoO_2 construídos com o material resintetizado das misturas de baixo e alto SOH após decomposição térmica em 800°C ciclado sob diferentes taxas

Taxa de corrente	Capacidade de carga específica média – mistura alto SOH	Capacidade de carga específica média – mistura baixo SOH
0,2C	128 mAh/g	123 mAh/g
0,5C	112 mAh/g	114 mAh/g
1,0C	38 mAh/g	96 mAh/g

Fonte: a própria autora

Os resultados mostram que a performance dos eletrodos fabricados com o material resintetizado do pó do catodo extraído de baterias com baixo e alto SOH não difere significativamente em operações de descarga sob taxas de até 0,5C. No entanto, sob a taxa de descarga de 1C o eletrodo de LiCoO_2 proveniente do catodo de baterias de baixo SOH mostrou uma performance melhor que o proveniente de baterias de alto SOH. Uma possível razão é a taxa de difusividade dos íons Li^+ nos grãos do material do catodo, que é maior nos catodos de baixo SOH devido aos menores tamanhos de grãos desse material, quando comparados aos tamanhos de grão dos catodos de alto SOH, suportando então maiores taxas de descarga.

6 CONCLUSÕES

Com o objetivo de restabelecer a estrutura cristalina do composto eletroativo LiCoO_2 extraído de catodo de baterias descartadas de íons de lítio de diferentes marcas, modelos e estado de saúde (SOH), e recuperar a sua capacidade de carga, foram realizadas decomposições térmicas em altas temperaturas (700, 800 e 900°C) do material do catodo desgastado seguido de uma ressíntese do composto LiCoO_2 , via estado-sólido, com os produtos da decomposição e carbonato de lítio (Li_2CO_3). Foram realizados estudos em diferentes conjuntos de amostras, discriminados pelo estado de saúde das baterias, diretamente associado ao nível de degradação do correspondente catodo.

Análises por fluorescência de raios X indicaram a presença do elemento Co em todos os pós como extraídos dos catodos, provenientes do composto LiCoO_2 identificados nos difratogramas de raios X do material dos catodos das amostras.

As decomposições térmicas em altas temperaturas resultaram no composto estequiométrico $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e no Co_3O_4 , cuja concentração relativa tende a crescer com o aumento da temperatura de decomposição térmica e com a diminuição do SOH da correspondente bateria. Imagens obtidas por microtomografia computadorizada de raios X mostraram que as fases cristalinas $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ e Co_3O_4 coexistem na mesma partícula: o $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$ na parte externa (casca) e o Co_3O_4 na parte interna das partículas (caroço). Observou-se alterações nos parâmetros de rede do composto LiCoO_2 , produto da decomposição térmica, com as temperaturas de decomposição.

Observou-se uma correlação entre o SOH das baterias com as razões c/a e $I_{(003)}/I_{(104)}$ do LiCoO_2 como-extraído dos seus catodos. Além disto, imagens por MEV e análises por BET permitiram associar o SOH das baterias à morfologia das partículas dos pós do material do catodo, ao tamanho das partículas, às áreas superficiais específicas e aparência. As análises por espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que o SOH de uma bateria é fortemente correlacionado com sua resistência interna, uma das causas que levam à diminuição da sua capacidade de carga.

Análises por DRX e refinamento pelo método de Rietveld realizadas nas amostras ressintetizadas identificaram apenas o composto cristalino LiCoO_2 estequiométrico, mostrando que o processo de ressíntese via estado-sólido com Li_2CO_3 é eficiente para a transformação do

Co_3O_4 resultante da decomposição térmica em LiCoO_2 estequiométrico, com estrutura cristalina altamente ordenada e com bom desempenho eletroquímico, como mostraram as análises de carga e descarga. Observou-se que a capacidade de carga de eletrodos confeccionados com o LiCoO_2 resintetizado depende da temperatura de decomposição térmica do material do catodo e indiretamente do tamanho das suas partículas. Quando ciclados em taxas menores que 1,0C esses eletrodos mostraram capacidades de carga típicas de eletrodos comerciais, porém com desempenho eletroquímico ruim sob taxas de 2,0C e 5,0C.

Em resumo, mostrou-se que o composto LiCoO_2 resintetizado pelo método da decomposição térmica a partir do material eletroativo extraído de catodos de baterias descartadas de íons de lítio são promissores para a confecção de catodos de novas baterias, com uma performance eletroquímica dependente da temperatura de decomposição térmica.

REFERÊNCIAS

- 1 RYDH, C. J.; SVÄRD, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. **Science of the Total Environment**, v. 302, p. 167–184, 2003.
- 2 DEWULF, J.; VAN DER VORST, G.; DENTURCK, K. *et al.* Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 229–234, 2010.
- 3 PAIANO, A.; LAGIOIA, G.; CATALDO, A. A critical analysis of the sustainability of mobile phone use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 162-171, 2013.
- 4 CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n° 401/2008, de 4 de novembro de 2008. Dispões sobre os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado. **Diário Oficial da União**: Seção 1, Brasília, DF, ano 2008, n° 215, p. 108-109, 4 nov. 2008.
- 5 SHI, Y.; CHEN, G.; CHEN, Z. Effective regeneration of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles. **Green Chemistry**, v. 20, n° 4, p. 851–862, 2018. Royal Society of Chemistry.
- 6 XU, J. *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.
- 7 GEORGI-MASCHLER, T. *et al.* Development of a recycling process for Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 207, p. 173-182, 2012.
- 8 BUSNARDO, N. G.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Recuperação de cobalto e de lítio de baterias íon-lítio usadas. **Química Nova**, v. 30, n° 4, p. 995-1000, 2007.
- 9 LEE, C. K.; RHEE, K. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 109, p. 17-21, 2002.
- 10 KIM, S. *et al.* Resynthesis of LiCo_{1-x}Mn_xO₂ as a cathode material for lithium secondary batteries. **Metals and Materials International**, vol. 18, n° 2, p. 321-326, 2012.
- 11 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.
- 12 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, 2009.
- 13 J. M. TARASCON; M. ARMAND. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, v. 414, p. 171–179, 2001.

-
- 14 SHARMA, N.; PETERSON, V. K.; ELCOMBE, M. M. *et al.* Structural changes in a commercial lithium-ion battery during electrochemical cycling: An in situ neutron diffraction study. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 8258–8266, 2010.
- 15 CHAGAS, Luciana Gomes. **Análise térmica diferencial e termogravimétrica de Catodos de LiCoO₂ de Baterias de Telefones Celulares.** 2009. 34 p. Trabalho de Conclusão Curso (Bacharelado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.
- 16 SANTHANAM, R.; RAMBABU, B. Research progress in high voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 5442–5451, 2010.
- 17 WU, W.; JIANG, F. Simulated annealing reconstruction and characterization of a LiCoO₂ lithium-ion battery cathode. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n° 36, p. 4692–4695, 2013.
- 18 LIANG, J.; WU, D.; HU, M. *et al.* Could Li/Ni Disorder be utilized positively? Combined experimental and computational investigation on pillar effect of Ni at Li sites on LiCoO₂ at high voltages. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 784–791, 2014.
- 19 WILSON, J. R.; CRONIN, J. S.; BARNETT, S. A.; HARRIS, S. J. Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO₂ positive electrode. **Journal of Power Sources**, v. 196, n° 7, p. 3443–3447, 2011.
- 20 FERGUS, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 939-954, 2010.
- 21 WANG, R.; LIN, Y.; WU, S. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. **Hydrometallurgy**, v. 99, p. 194–201, 2009.
- 22 HONG, Y. *et al.* Charge/discharge behavior of Li[Ni_{0.20}Li_{0.20}Mn_{0.60}]O₂ and Li[Co_{0.20}Li_{0.27}Mn_{0.53}]O₂ cathode materials in lithium secondary batteries. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 1035–1042, 2005.
- 23 WU, K. *et al.* Effect of precursor and synthesis temperature on the structural and electrochemical properties of Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 393-398, 2012.
- 24 YANG, K. *et al.* Significant improvement of electrochemical properties of AlF₃-coated LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials. **Electrochimica Acta**, v. 63, p. 363-368, 2012.
- 25 WENG, Y. *et al.* Synthesis and performance of Li[(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}Mg_x]O₂ prepared from spent lithium ion batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v.246, p. 163-172, 2013.
- 26 REDDY, M. V.; JIE, T. W.; JAFTA, C. J. *et al.* Studies on Bare and Mg-doped LiCoO₂ as a cathode material for Lithium ion Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 192–197, 2014.
- 27 EHRLICH, Grant M. Lithium-ion Batteries. In: LINDEN, David, REDDY, Thomas B, **Handbook of Batteries**. 2. Ed. McGraw-Hill, 2001, p. 35.01 – 35.91.
- 28 LI, L.; BIAN, Y.; ZHANG, X. *et al.* Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. **Waste Management**, v. 71, p. 362–371,

2018.

29 GEDER, J.; HOSTER, H. E.; JOSSEN, A.; GARCHE, J.; YU, D. Y. W. Impact of active material surface area on thermal stability of LiCoO₂ cathode. **Journal of Power Sources**, v. 257, p. 286–292, 2014.

30 ZHANG, W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, n° 1, p. 13–24, 2011.

31 ZHANG, X.; WANG, A.; LV, R.; LUO, J. A corrosion-resistant current collector for lithium metal anodes. **Energy Storage Materials**, v. 18, p. 199–204, 2019.

32 WANG, G.; XIONG, X.; XIE, D. *et al.* Suppressing dendrite growth by a functional electrolyte additive for robust Li metal anodes, **Energy Storage Materials** (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.02.026>.

33 FAN, H.; DONG, Q.; GAO, C.; HONG, B.; LAI, Y. Powder-sintering derived 3D porous current collector for stable lithium metal anode. **Materials Letters**, v. 234, p. 69–73, 2019.

34 GU, M.; HE, Y.; ZHENG, J.; WANG, C. Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges. **Nano Energy**, v. 17, p. 366–383, 2015.

35 OZANAM, F.; ROSSO, M. Silicon as anode material for Li-ion batteries. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 213, p. 2–11, 2016.

36 EFTEKHARI, A. Low voltage anode materials for lithium-ion batteries. **Energy Storage Materials**, v. 7, p. 157–180, 2017.

37 CASIMIR, A.; ZHANG, H.; OGOKE, O. *et al.* Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. **Nano Energy**, v. 27, p. 359–376, 2016.

38 ZHANG, W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, n° 1, p. 13–24, 2011.

39 MARKEVICH, E.; SALITRA, G.; AURBACH, D. Influence of the PVDF binder on the stability of LiCoO₂ electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 1298–1304, 2005.

40 BISWAS, A.; HENKEL, K.; SCHMEISSER, D.; MANDAL, D. Comparison of the thermal stability of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) based on in situ thermal Fourier transform infrared spectroscopy. **Phase Transitions**, p. 1–9, 2017.

41 HANNAN, M. A.; HOQUE, M. M.; MOHAMED, A.; AYOB, A. Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 771–789, 2017.

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

43 SARRE, G.; BLANCHARD, P.; BROUSSELY, M. Aging of lithium-ion batteries.

Journal of Power Sources, v. 127, p. 65–71, 2004.

44 ZHENG, H.; ZHANG, L.; LIU, G.; SONG, X.; BATTAGLIA, V. S. Correlation between electrode mechanics and long-term cycling performance for graphite anode in lithium ion cells. **Journal of Power Sources**, v. 217, p. 530–537, 2012.

45 GABRISCH, H.; OZAWA, Y.; YAZAMI, R. Crystal structure studies of thermally aged LiCoO₂ and LiMn₂O₄ cathodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 1499–1506, 2006.

46 YAZAMI, R.; OZAWA, Y.; GABRISCH, H.; FULTZ, B. Mechanism of electrochemical performance decay in LiCoO₂ aged at high voltage. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 385–390, 2004.

47 BROUSSELY, M.; BIENSAN, P.; BONHOMME, F. *et al.* Main aging mechanisms in Li ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 146, p. 90–96, 2005.

48 CHOI, S. H.; SON, J. W.; YOON, Y. S.; KIM, J. Particle size effects on temperature-dependent performance of LiCoO₂ in lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 1419–1424, 2006.

49 RAMADASS, P. *et al.* Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells. **Journal Power Sources**, v. 123, p. 230–240, 2003.

50 MUKHOPADHYAY, A.; SHELDON, B. W. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. **Progress in Materials Science**, v. 63, p. 58–116, 2014.

51 KONDRAKOV, A. O.; SCHMIDT, A.; XU, J. *et al.* Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n° 6, p. 3286–3294, 2017.

52 LIU, X. *et al.* Fabrication of FePO₄ layer coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂: Towards high-performance cathode materials for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 253–258, 2012.

53 LIANG, J.; WU, D.; HU, M. *et al.* Could Li/Ni Disorder be Utilized Positively? Combined Experimental and Computational Investigation on Pillar Effect of Ni at Li Sites on LiCoO₂ at High Voltages. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 784–791, 2014.

54 VERMA, P.; MAIRE, P.; NOVÁK, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 55, n° 22, p. 6332–6341, 2010.

55 AN, S. J.; LI, J.; DU, Z.; DANIEL, C.; WOOD, D. L. Fast formation cycling for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 846–852, 2017.

56 WOOD, D. L.; LI, J.; DANIEL, C. Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 234–242, 2015.

57 RANDALL, A. V. *et al.* Controls oriented reduced order modeling of solid-electrolyte interphase layer growth. **Journal Power Sources**, v. 209, p. 282–288, 2012.

-
- 58 LI, B. *et al.* Properties of solid electrolyte interphase formed by prop-1-ene-1,3-sultone on graphite anode of Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v.105, p. 1-6, 2013.
- 59 LIU, Q.; CRESCE, A.; SCHROEDER, M. *et al.* Insight on lithium metal anode interphasial chemistry: Reduction mechanism of cyclic ether solvent and SEI film formation. **Energy Storage Materials**, v. 17, p. 366–373, 2019.
- 60 AGUBRA, V. A.; FERGUS, J. W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 153–162, 2014.
- 61 SHI, S.; LU, P.; LIU, Z. *et al.* Direct calculation of Li-ion transport in the solid electrolyte interphase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 15476–15487, 2012.
- 62 PARK, Y.-S.; LEE, S.-M. Effects of particle size on the thermal stability of lithiated graphite anode. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 3339–3343, 2009.
- 63 MÜLLER, V.; KAISER, R.; POLLER, S.; SAUERTEIG, D. Importance of the constant voltage charging step during lithium-ion cell formation. **Journal of Energy Storage**, v. 15, p. 256–265, 2018.
- 64 EDDAHECH, A.; BRIAT, O.; VINASSA, J. M. Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase. **Journal of Power Sources**, v. 258, p. 218–227, 2014.
- 65 BIRKL, C. R.; ROBERTS, M. R.; MCTURK, E.; BRUCE, P. G.; HOWEY, D. A. Degradation diagnostics for lithium ion cells. **Journal of Power Sources**, v. 341, p. 373–386, 2017.
- 66 ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. **Journal of Power Sources**, v. 137, p. 134–139, 2004.
- 67 CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA N°257/1999, de 30 de junho de 1999. Dispõe sobre pilhas e baterias. **Diário Oficial da União**, n° 139, de 22/07/1999, págs. 28-29. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=257>>. Acesso em 09 fev. 2019.
- 68 BRASIL. Decreto-lei n° 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei n° 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, D.F, pt. 1, p. 3, 3 ago. 2010.
- 69 FURTADO, J. S. **Baterias esgotadas**: legislação & modelos de gestão. Fev. 2004. 95p.
- 70 ANATEL – Agência Nacional de Telecomunicações. Números do Setor. Disponível em: <<https://www.anatel.gov.br/dados/2015-02-04-18-43-59>>. Acesso em 10 de fev. de 2019.
- 71 HUANG, B.; PAN, Z.; SU, X.; AN, L. Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. **Journal of Power Sources**, v. 399, p. 274–286, 2018.
- 72 GARCIA, E. M.; LINS, V. D. F. C.; TARÔCO, H. A. *et al.* The anode environmentally friendly for water electrolysis based in LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 16795–16799, 2012.

73 LI, L.; ZHANG, X.; LI, M. *et al.* The Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: a Review of Current Processes and Technologies. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 1, n° 4, p. 461–482, 2018.

74 GAINES, L.; RINHA, K.; SPANGENBERGER, J. Key issues for Li-ion battery recycling. **MRS Energy & Sustainability**, v. 5, p. 1-14, 2018.

75 PAULINO, J. F.; BUSNARDO, N. G.; AFONSO, J. C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p.843-849, 2008.

76 LI, L. *et al.* Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 30, p. 2615-2621, 2010.

77 YUN, L.; LINH, D.; SHUI, L. *et al.* Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, p. 198–208, 2018.

78 ZHANG, T. *et al.* Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v.240, p. 766-771, 2013.

79 JHA, M. K. *et al.* Recovery of lithium and cobalto from waste lithium ion batteries of mobile phone. **Waste Management**, v. 33, p. 1890-1897, 2013.

80 SUN, L.; QIU, K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 378-384, 2011.

81 LI, J. *et al.* A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. **Chemosphere**, v. 77, p. 1132-1136, 2009.

82 DOS SANTOS, C. S. *et al.* A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO₂ from spent mobile phones batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 458-466, 2018.

83 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.

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

85 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.

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

87 LI, L.; CHEN, R. J.; ZHANG, X. X. *et al.* Preparation and electrochemical properties of re-synthesized LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, n° 32, p. 4188–4194, 2012.

-
- 88 ROSSEN, E.; REIMERS, J. N.; DAHN, J. R. Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO₂. **Solid States Ionics**, v. 62, p. 53-60, 1993.
- 89 NIE, H. *et al.* LiCoO₂: recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis. **Green Chem.** 2015. DOI: 10.1039/c4gc01951b.
- 90 CHAGAS, Luciana Gomes. **Estudo da reciclagem de catodos de baterias de íon-lítio.** 2012. 45f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.
- 91 CHANG, W. Y. The State of Charge Estimating Methods for Battery: A Review. **ISRN Applied Mathematics**, p. 1–7, 2013.
- 92 LEE, B. S.; WU, Z.; PETROVA, V. *et al.* Analysis of rate-limiting factors in thick electrodes for electric vehicle applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 165, n° 3, p. A525–A533, 2018.
- 93 RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A.; ABRANTES, J. C. C. **Revista IBRACON de estruturas e materiais**, vol. 8, n° 4, p. 529-549, 2015.
- 94 ZHU, J. *et al.* Studies on the medium-frequency impedance arc for lithium-ion batteries considering various alternating current amplitudes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, p. 157-167, 2016.
- 95 ZHANG, S. S.; XU, K; JOW, T. R. Formation of solid electrolyte interface in lithium nickel mixed oxide electrodes during the first cycling. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 5, n° 5, p. A92-A94, 2002.
- 96 ITAGAKI, M. *et al.* In-situ EIS to determine impedance spectra of lithium-ion rechargeable batteries during charge and discharge cycle. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 737, p. 78–84, 2015.
- 97 DOKKO, K. *et al.* Kinetic Characterization of Single Particles of LiCoO₂ by AC Impedance and Potential Step Methods. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n° 5, p. A422-A426, 2001.
- 98 VELUCHAMY, A.; DOH, C. H.; KIM, D. H. *et al.* Thermal analysis of Li_xCoO₂ cathode material of lithium ion battery. **Journal of Power Sources**, v. 189, p. 855–858, 2009.
- 99 AN, S. J.; LI, J.; DANIEL, C. *et al.* The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. **Carbon**, v. 105, p. 52–76, 2016.
- 100 ARORA, P.; WHITE, R. E. Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, p. 3647-3667, 1998.
- 101 LIAO, J-Y.; MANTHIRAM, A. Surface-modified concentration-gradient Ni-rich layered oxide cathodes for high-energy lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 282, p. 429-436, 2015.

-
- 102 SILVA, Stephany Pires da. **Processamento e caracterização do material eletroativo do catodo de baterias descartadas de íon-lítio para fim de reciclagem**. 2015. 81f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2015.
- 103 FLORIANO, R. et al; **IJRRAS**, vol. 17, n° 2, p. 158-166, 2013.
- 104 REIMERS, J. N.; DAHN, J. R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 . **Journal of Electrochemical Society**, v. 139, n° 8, p. 2091-2097, 1992.
- 105 SITA, L. E.; DA SILVA, S. P.; DA SILVA, P. R. C.; SCARMINIO, J. 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.
- 106 SHI, Y.; CHEN, G.; CHEN, Z. Effective regeneration of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles. **Green Chemistry**, v. 20, n° 4, p. 851–862, 2018. Royal Society of Chemistry.
- 107 REIS NETO, J. M. dos. *et al.* “A microtomografia computadorizada de raios X integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas”. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n° 3, p. 498-508, 2011.
- 108 LIMA, Y.; APPOLONI, C.; OLIVEIRA, L.; LOPES, R. T. Caracterização de materiais cerâmicos através da microtomografia computadorizada 3D. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v. 1, n° 2, p. 22-27, 2007.
- 109 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.
- 110 KAWATA, Bianca Akemi. **Desempenho eletroquímico de eletrodos de LiCoO_2 reativados termicamente**. 2015. 60 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.
- 111 DA SILVA, S. P.; DA SILVA, P. R. C.; URBANO, A.; SCARMINIO, J. Analysis of a commercial portable lithium-ion battery under low current charge-discharge cycles. **Química Nova**, v. 39, n° 8, p. 901–905, 2016.
- 112 VERMA, P.; MAIRE, P.; NOVÁK, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 55. p. 6332–6341, 2010.
- 113 PING, P.; WANG, Q.; HUANG, P.; SUN, J.; CHEN, C. Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method. **Applied Energy**, v. 129, p. 261–273, 2014.
- 114 GAO, Y. *et al.* Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stresses. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 103-114, 2017.
- 115 BANDHAUER, T. M.; GARIMELLA, S.; FULLER, T.F. A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries. **Journal of Electrochemical Society**, v. 158. p. R1–R25, 2011. doi:10.1149/1.3515880.

-
- 116 XU, J. et al. A new method to estimate the state of charge of lithium-ion batteries based on the battery impedance model. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 277-284, 2013.
- 117 LIU, X. *et al.* Fabrication of FePO₄ layer coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂: Towards high-performance cathode materials for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 253–258, 2012.
- 118 TRÖLTZSCH, U.; KANOUN, O.; TRÄNKLER, H.-R. Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1664–1672, 2006.
- 119 TAKEUCHI, T.; KYUNA, T.; MORIMOTO, H.; TOBISHIMA, S. I. Influence of surface modification of LiCoO₂ by organic compounds on electrochemical and thermal properties of Li/LiCoO₂ rechargeable cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n° 5, p. 2790–2801, 2011.
- 120 SHI, Y.; CHEN, G.; CHEN, Z. Effective regeneration of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles. **Green Chemistry**, v. 20, n° 4, p. 851–862, 2018.
- 121 AN, S. J.; LI, J.; DU, Z.; DANIEL, C.; WOOD, D. L. Fast formation cycling for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 846–852, 2017.
- 122 WANG, Q.; SUN, J.; CHEN, X.; CHU, G.; CHEN, C. Effects of solvents and salt on the thermal stability of charged LiCoO₂. **Materials Research Bulletin**, v. 44, p. 543–548, 2009.
- 123 LI, Q.; CHEN, J.; FAN, L.; KONG, X.; LU, Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. **Green Energy & Environment**, v. 1, n° 1, p. 18–42, 2016.
- 124 BERNARDI, D. M.; GO, J. Y. Analysis of pulse and relaxation behavior in lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 412–427, 2011.
- 125 TAKAHASHI, Y.; KIJIMA, N.; DOKKO, K. *et al.* Structure and electron density analysis of electrochemically and chemically delithiated LiCoO₂ single crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n° 1, p. 313–321, 2007.
- 126 AKIMOTO, J.; GOTOH, Y.; OOSAWA, Y. Synthesis and structure refinement of LiCoO₂ single crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, n° 1, p. 298–302, 1998.
- 127 DA SILVA, S. P.; SITA, L. E.; DOS SANTOS, C. S. *et al.* Physical and chemical characterization of LiCoO₂ cathode material extracted from commercial cell phone batteries with low and high states of health. **Materials Chemistry and Physics**, v. 213, p. 198–207, 2018.
- 128 T. OHZUKU, A. UEDA, M. NAGAYAMA, Y. IWAHOSHI, H. K. Comparative study of LiCoO₂, LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ and LiNiO₂ for 4 volt secondary. **Electrochimica Acta**, v. 38, n° 9, p. 1159–1167, 1993.
- 129 DAHN, J. R.; FULLER, E. W.; OBROVAC, M.; YON SACKEN, U. Thermal stability of Li_xCoO₂, Li_xNiO₂ and 2-MnO₂ and consequences for the safety of Li-ion cells. **Solid State Ionics**, v. 69, p. 265–270, 1994.

-
- 130 PAVONI, F. H.; SITA, L. E.; DOS SANTOS, C. S. *et al.* 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.
- 131 JIANG, J.; DAHN, J. R. Effects of particle size and electrolyte salt on the thermal stability of Li_{0.5}CoO₂. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2661–2666, 2004.
- 132 FURUSHIMA, Y.; YANAGISAWA, C.; NAKAGAWA, T.; AOKI, Y.; MURAKI, N. Thermal stability and kinetics of delithiated LiCoO₂. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 2260–2263, 2011.
- 133 BABA, Y.; OKADA, S.; YAMAKI, J. ICHI. Thermal stability of Li_xCoO₂ cathode for lithium ion battery. **Solid State Ionics**, v. 148, p. 311–316, 2002.
- 134 HE, Y. B.; TANG, Z. Y.; SONG, Q. S. *et al.* The thermal stability of fully charged and discharged LiCoO₂ cathode and graphite anode in nitrogen and air atmospheres. **Thermochimica Acta**, v. 480, p. 15–21, 2008.
- 135 ANTOLINI, E. Lithium loss from lithium cobalt oxide: hexagonal Li_{0.5}Co_{0.5}O to cubic Li_{0.065}Co_{0.935}O phase transition. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 721–726, 2001.
- 136 OHZUKU, T.; UEDA, A. Solid-State Redox Reactions of LiCoO₂ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n° 11, p. 2972, 2006.
- 137 CAO, K.; SHEN, T.; WANG, K.; CHEN, D.; WANG, W. Influence of different lithium sources on the morphology, structure and electrochemical performances of lithium-rich layered oxides. **Ceramics International**, v. 43, n° 12, p. 8694–8702, 2017.
- 138 WU, B.; WANG, J.; LI, J. *et al.* Morphology controllable synthesis and electrochemical performance of LiCoO₂ for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 315–322, 2016.
- 139 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) LiCoO₂ obtained from Co(OH)₂ recycled of spent lithium ion batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 86, p. 5–9, 2017.
- 140 YAMAKI, J. I.; BABA, Y.; KATAYAMA, N. *et al.* Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO₂ cathode or lithiated carbon anode. **Journal of Power Sources**, v. 119–121, p. 789–793, 2003.
- 141 LEE, S. H.; JUNG, J. M.; OK, J. H.; PARK, C. H. Thermal studies of charged cathode material (Li_xCoO₂) with temperature-programmed decomposition-mass spectrometry. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 5049–5051, 2010.
- 142 YANG, Y. *et al.* Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, **Hydro-metallurgy**, 2015. Article in press.
DOI:doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.025

-
- 143 ANTOLINI, E. M. F. Synthesis and Thermal Stability of LiCoO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, p. 1–7, 1995.
- 144 MOORE, R. J.; WHITE, J. Equilibrium relationships in the systems Li-Co-O and Li-Ni-O. **Journal of Materials Science**, v. 9, p. 1401–1408, 1974.
- 145 ANTOLINI, E. Lithium loss from lithium cobalt oxide: hexagonal Li_{0.5}Co_{0.5}O to cubic Li_{0.065}Co_{0.935}O phase transition. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 721–726, 2001.
- 146 KIM, N. Y.; YIM, T.; SONG, J. H.; YU, J. S.; LEE, Z. Microstructural study on degradation mechanism of layered LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode materials by analytical transmission electron microscopy. **Journal of Power Sources**, v. 307, p. 641–648, 2016.
- 147 SHLYAKHTIN, O. A.; CHOI, S. H.; YOON, Y. S.; OH, Y.-J. Characterization of nanocrystalline HT-LiCoO₂ cathode materials for secondary lithium batteries. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 511–516, 2004.
- 148 XU, Y.; HU, E.; ZHANG, K. *et al.* In situ Visualization of State-of-Charge Heterogeneity within a LiCoO₂ Particle that Evolves upon Cycling at Different Rates. **ACS Energy Letters**, v. 2, p. 1240–1245, 2017.
- 149 ZHANG, L. M.; WANG, X. B.; TAO, S. *et al.* Layered Li₂RuO₃-LiCoO₂ composite as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries. **Materials Letters**, v. 179, p. 34–37, 2016.
- 150 LI, Y.; QIAN, K.; HE, Y. B. *et al.* Study on the reversible capacity loss of layered oxide cathode during low-temperature operation. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 24–30, 2017.
- 151 RAMADASS, P.; HARAN, B.; WHITE, R.; POPOV, B. N. Performance study of commercial LiCoO₂ and spinel-based Li-ion cells. **Journal of Power Sources**, v. 111, p. 210–220, 2002.
- 152 GAO, Y.; JIANG, J.; ZHANG, C. *et al.* Lithium-ion battery aging mechanisms and life model under different charging stresses. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 103–114, 2017.

APÊNDICE

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA SEMINA: CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS EM 2015

DOI: 10.5433/1679-0375.2015v36n1p11

Otimização do processo de extração do pó de LiCoO_2 de catodos de baterias de íon-lítio por dissolução química **Optimization of LiCoO_2 powder extraction process from cathodes of lithium-ion batteries by chemical dissolution**

Lucas Evangelista Sita¹; Stephany Pires da Silva²; Paulo Rogério Catarini da Silva³,
Alexandre Urbano⁴; Jair Scarminio⁵

Resumo

Um processo químico tem sido aplicado para extrair o pó de LiCoO_2 do catodo de baterias descartadas de íon-lítio, por dissolução do ligante usado na aglutinação do pó e na sua adesão ao coletor de Al. Foram usados os solventes dimetilformamida (DMF) e N-metilpirrolidona (NMP) e otimizou-se o processo de dissolução sob quatro variáveis: área superficial das amostras do catodo, temperatura da solução, potência do banho de ultrassom e condição de agitação da solução. Verificou-se que as soluções de NMP são em geral mais eficientes para a extração do pó de LiCoO_2 que as soluções de DMF. Soluções de NMP a 100 °C e sob agitação mecânica ou sob banho de ultrassom de baixa potência otimizam a extração de LiCoO_2 neste solvente. Extração do pó do catodo com DMF são mais lentas e a eficiência da dissolução aumenta em solução sob banho de ultrassom de potência média e com o catodo picotado em áreas pequenas. O pó de LiCoO_2 decantado pela dissolução com DMF pode ser separado por filtração, enquanto que o pó em suspensão na solução de NMP é separado por centrifugação.

Palavras chave: Baterias de íon-lítio. Extração de LiCoO_2 . Reciclagem. Otimização de processo

Abstract

A chemical process has been applied to extract LiCoO_2 powder from cathodes of spent lithium-ion batteries by dissolution of the binder that agglutinate the powder particle each other as well to the Al collector surface. As solvents dimethylformamide (DMF) and N-methylpyrrolidone (NMP) were employed and the variables, cathode area, solution temperature, ultrasound bath power and solution stirring were chosen to optimize the extraction process. NMP solutions presented best results for powder extraction than DMF solutions. At 100 °C and under mechanical stirring or low power ultrasound bath NMP solution optimizes the binder dissolution. Powder extractions under DMF solutions are slow and an increase in the powder extraction efficiency was observed for crushed cathodes on solutions under ultrasound bath, at medium power. Filtration processes can separate the decanted LiCoO_2 powder extracted upon DMF dissolution while the powder in suspension in the NMP solutions is separated by centrifugation techniques.

Keywords: Lithium-ion batteries. LiCoO_2 extraction. Recycling. Process optimization

¹ Aluno de graduação do Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina

² Aluna de mestrado do Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina

³ Técnico de nível superior do Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina

⁴ Docente do Departamento de Física; Universidade Estadual de Londrina; aurbano@uel.br

⁵ Docente do Departamento de Física; Universidade Estadual de Londrina; scarmini@uel.br

APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA QUÍMICA NOVA EM 2016

Quim. Nova, Vol. 39, No. 8, 901-905, 2016<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160109>**ANALYSIS OF A COMMERCIAL PORTABLE LITHIUM-ION BATTERY UNDER LOW CURRENT CHARGE-DISCHARGE CYCLES**Stephany Pires da Silva, Paulo Rogério Catarini da Silva, Alexandre Urbano e Jair Scarminio*
Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 86057-970, Londrina – PR, Brasil

Recebido em 16/11/2015; aceito em 18/04/2016; publicado na web em 17/06/2016

The dependence between the transferred charge and the corresponding transference time to charge and discharge a portable cell phone Li-ion battery (LiCoO₂/C) under cycles of low intensity currents was studied in detail. The voltage curve profile between 3.0 and 4.2 V and the charging and discharging time are strongly influenced by the applied current intensity. A linear dependence between the stored and extracted charges, into and from the battery, with the intensity of applied current was also observed. Allometric equations were found to describe the correlation between the charge transference time and the applied current intensity to charge and discharge the battery.

Keywords: lithium-ion battery; charging and discharging; CC protocol, low currents.

INTRODUCTION

Batteries of Li-ions (BILs) operate over reversible electrochemical oxidation and reduction reactions between a Li₂MO₂ cathode (M: Co, Ni, Mn and its compounds) and a carbon (graphite) based anode, with Li salts dissolved in organic compound solution as the electrolyte. Under conditions of electrolyte chemical stability and redox reaction reversibility, the batteries of Li₂CoO₂ cathodes operate between the voltages of 3.7 to 4.2 V, with the Li concentration in the 0.5 < x < 1.0 range.¹ The spontaneous reaction (in discharge) occurs by the electrochemical insertion of Li⁺ cations into the Li₂CoO₂ compound (under Co reduction) in conjunction with the oxidation of the C anode (with the output of Li⁺ ions from the C material to the electrolyte), lowering the battery voltage. When x ≅ 1.0 the battery is fully discharged and external electric power should be provided to cathode oxidation and anode reduction reactions. When x = 0.5 the battery is fully charged and its voltage is 4.2 V.² Due to the redox reaction simplicity, the BIL's are very stable devices when properly operated between its voltage and current limits. However, its charge capacity decreases progressively with the number of charge-discharge cycles.

Different protocols have been proposed to charge the BILs, including: application of a constant current followed by a constant voltage (CC+CV protocol),³ current pulses,⁴ continuously decreasing or multi-stage currents,^{5,6} constant current (CC),⁷ and other strategies and algorithms that seek to maximize the storage charge and minimize the charging time.⁸ They have in common the feature that at some stage in the charging process, a continuous, variable or pulsed current is applied, which may be preceded or followed by the application of a voltage.

Commercial battery chargers commonly use the CC+CV protocol, where a constant current (CC) is applied until the battery reaches 4.2 V, followed by a step where the voltage is maintained at this value (CV) until the current between the battery electrodes fall to a predetermined low value.³ Studies show that the CC step in the CC+CV charging protocol can charge up to 80% or even more of the battery charge capacity, for currents up to 0.5C.⁷ The storage charge and the charging time will depend, in this step, on the battery states of charge (SOC) and health (SOH) and on the intensity of the applied electrical

current, since low charging current intensities imply long charging times and high charge storage, while under highly charging currents (higher than 0.5 C), the charge stored in the battery will be lower, but within shorter charging times.⁹

Apart from directly influencing the charge capacity and the battery charging time, the intensity of the charging current contributes to the kinetics of formation of the solid-electrolyte interface passivation layer (SEI) on the anode surface, during the first battery charging cycles.¹⁰ This can be responsible for Li electroplating the graphite anode during the charging processes^{11,12} and for increasing the battery potential during their charging and discharging, due to polarization effects. The SEI, the electrodeposited Li and polarization potential have influences on battery performance and determine, together with other parameters, its life cycle.

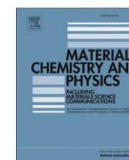
A BIL is discharged when operating as a power sources for electrical and electronic devices. The intensity of the discharging current will depend on the power required by the device. The discharging time is a function of the battery SOH, the stored charge in it, the battery SOC, and the current intensity required along the discharge. Discharges can occur under continuous current or even for high-frequency current pulses as in cell phones, in the GSM protocol.¹³

Although many studies about charge and discharge processes on BIL can be found, most of them are performed by applying charging and discharging currents from medium to high intensities (higher than 0.5 C). We present a detailed analysis of charge and discharge parameters of a commercial cell-phone lithium-ion battery, when submitted to continuous charge and discharge cycles under constant charging and discharging currents of low intensities (0.04C to 0.52 C). The effects of the applied current intensity on the voltage profile, on the charging and discharging time, on the stored charge (charge capacity) and extracted charge (discharge capacity), and the functional dependence between the charging and discharging time with the applied current intensity were studied.

EXPERIMENTAL

The studies were performed on a commercial LiCoO₂/C cell phone battery, with nominal discharge capacity equal to 960 mA h (technically the battery charge capacity) and a SOH equal to 98%. These batteries have a prismatic case, both the cathode and anode are strips, with a polymeric insulating separator between them, containing

*e-mail: scarmini@uel.br



Re-synthesis of LiCoO_2 extracted from spent Li-ion batteries with low and high state of health



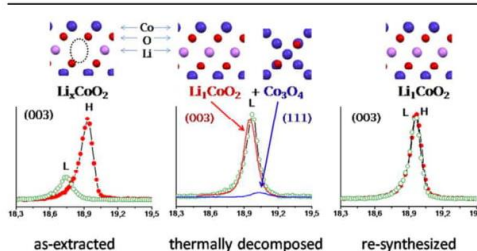
Lucas Evangelista Sita, Stephany Pires da Silva, Paulo Rogério Catarini da Silva, Jair Scarminio*

Universidade Estadual de Londrina, Depto. de Física, 86.057-970, Londrina, PR, Brazil

HIGHLIGHTS

- Li_xCoO_2 extracted from discarded Li-ion batteries with different SOH.
- A solid-state process to re-synthesize Li_xCoO_2 was proposed.
- LiCoO_2 particle sizes in electrodes and battery's SOH.
- Charge capacity of re-synthesized LiCoO_2 electrodes and battery's SOH.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 August 2016
Received in revised form
14 December 2016
Accepted 15 March 2017
Available online 21 March 2017

Keywords:
 LiCoO_2 recycling
Thermal decomposition
Solid-state re-synthesis
battery's state of health (SOH)
Charge capacity

ABSTRACT

A combined thermal decomposition followed by a solid-state reaction route was employed to re-synthesize non-stoichiometric LiCoO_2 extracted from cathodes of two discarded batteries with low and high state of health (SOH). Stoichiometric and structurally ordered Li_1CoO_2 compounds were obtained from the re-synthesis process, without any influence of the battery's SOH. However, smaller grains and higher specific discharge capacity were obtained for the Li_1CoO_2 electrodes manufactured from the re-synthesized cathode powder extracted from the low SOH battery. Results indicate that the battery's SOH is a parameter that should be considered in LiCoO_2 re-synthesis processes based on solid-state reactions, since it affects grain morphology and electrochemical properties of the electrodes manufactured from the re-synthesized LiCoO_2 .

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Great amounts of lithium-ion batteries have been manufactured to meet the global demand for power source required for portable electric devices, electrical and hybrid vehicles and other applications. However, the charge capacity of the batteries fades after

thousands of charge-discharge cycles, due to the degradation effects on their components. The batteries are subsequently discarded and must be recycled for environmental and sustainability reasons [1–3].

Since LiCoO_2 is currently the electroactive cathode material employed in most commercial Li-ion batteries, several processes for the extraction of valuable metals, such as Co and Li, or to re-functionalize the electrochemical properties of the LiCoO_2 extracted from discarded batteries have been proposed and tested [4,5]. The high price of the metals Co and Li plus environmental, resource

* Corresponding author.
E-mail address: scarmini@uel.br (J. Scarminio).



Contents lists available at ScienceDirect

Powder Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/powtec

Short communication

LiCo₂ particle size distribution as a function of the state of health of discarded cell phone batteries



Fernando Henrique Pavoni ^a, Lucas Evangelista Sita ^a, Caroline Santana dos Santos ^b,
Stephany Pires da Silva ^a, Paulo Rogério Catarini da Silva ^a, Jair Scarminio ^{a,*}

^a Universidade Estadual de Londrina, Depto. de Física, 85.057-979 Londrina, PR, Brazil

^b Universidade Estadual de Londrina, Depto. de Química, 85.057-979 Londrina, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2017

Received in revised form 3 December 2017

Accepted 16 December 2017

Available online 19 December 2017

Keywords:

LiCo₂

Battery SOH

Particle size distribution

Acoustic attenuation spectroscopy

SEM

ABSTRACT

The size of LiCo₂ cathode particles have fundamental importance on the electrochemical performances of corresponding lithium-ion batteries, especially on their charge capacity and retention upon charge-discharge cycling. Battery cycling and storage are known to promote changes in the crystalline structure of LiCo₂ cathodes as well as cracks, fractures and dissolution of their particles. However, up to now there are no measurements reporting systematic changes in cathode particle sizes, as described in this study, in which the sizes of LiCo₂ particles extracted from cathodes of discarded batteries decrease with the battery's state of health (SOH).

© 2017 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The performance of lithium-ion batteries is greatly influenced by the size, morphology, shape and crystalline structure of the electroactive particles of their electrodes [1–5]. In particular, the size of active particles from which the electrodes are manufactured correlates with important electrodes and battery parameters such as cyclability, charge density and capacity, rate capability, charge capacity retention, intercalation kinetics and power capacity [1,4].

A correlation between the electrochemical and kinetic properties of lithium-ion battery cathodes with particle sizes ranging from nano to tens of micrometer have been reported [1]. Nanoparticles-mounted cathodes present large surface area and short diffusion length, resulting in fast intercalation–deintercalation kinetics of Li⁺ ions, which favors high-rate discharges [6,7,8]. On the other hand, some drawbacks such as formation of passivation layer on the cathode particles are observed due to large particle surface area in contact with the electrolyte, resulting in lower retention capacity and cycle life. LiCo₂ and LiMn₂O₄ cathodes with particles sized in the micrometer range presented better cyclability and charge capacities for the electrodes manufactures with the smaller particles [9,10].

In what concerns nano and micro electroactive particle sizes, it seems that there are intermediate particle sizes whose electrodes

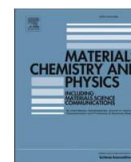
present better electrochemical performances. At high-rates discharges (1C and 9C) LiCo₂ cathodes manufactured with 50 nm, 100 nm, 300 nm and 1 μm medium particle sizes showed the highest charge capacity and better cyclability for the 300 nm sized particles [6]. Likewise, among LiCr_{0.2}Ni_{0.4}Mn_{1.4}O₄ electrodes manufactured with eight mean particle sizes ranging from 55 nm to 3210 nm the highest discharge capacities and cyclability were found for those with particles larger than 700 nm [11]. Electrodes of porous nanostructured LiFePO₄ particles presented better charge capacities when manufactured under average particle size of 170 nm compared with that of 600 nm [12]. All these characterizations were performed on particles of fresh electrodes.

Moreover, several phenomena have been identified to occur in the cathode particles as a consequence of the electrode/battery cycling and storage, such as the formation of a solid organic-inorganic surface layers over the cathode particles due to electrolyte decomposition reaction, dissolution/migration of cathode transition metals (Co, Mn) to electrolyte and anode surface, structural disorder with exchange between transition metal and Li atomic positions, particle cracks and fractures caused by lattice expansion and contraction of electrode particles during lithium-ion extraction and insertion into the crystalline structure of these compounds [13–16].

However, measurements of cathode particle size after battery cycling or storage for long time are very scarcely reported. Post-mortem analysis on aged battery does not report changes in the Li[NiMnCo]O₂ particle sizes of a commercial battery [15]. LiCo₂ particle SEM images taken from an electrode submitted to 150 cycles do not show visible change

* Corresponding author.

E-mail address: scarmini@uel.br (J. Scarminio).



Physical and chemical characterization of LiCoO_2 cathode material extracted from commercial cell phone batteries with low and high states of health



Stephany Pires da Silva^a, Lucas Evangelista Sita^a, Caroline Santana dos Santos^b, Fernando Henrique Pavoni^a, Henrique de Santana^b, Avacir Casanova Andrello^a, Paulo Rogério Catarini da Silva^a, Jair Scarminio^{a,*}

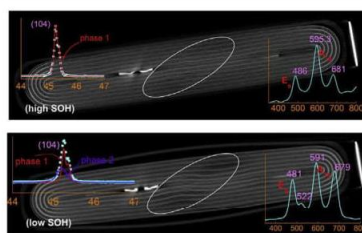
^a Universidade Estadual de Londrina, Depto. de Física, 86057-970, Londrina, PR, Brazil

^b Universidade Estadual de Londrina, Depto. de Química, 86057-970, Londrina, PR, Brazil

HIGHLIGHTS

- LiCoO_2 cathodes from high and low SOH cell phone batteries were analyzed.
- Hexagonal crystalline phases, lattice parameters and atomic disorder, are battery's SOH dependent.
- Raman scattering corroborates the crystallographic findings.
- Differentiated infrared absorptions were observed in the O-Co-O vibrational bending region.
- A decrease in LiCoO_2 particle sizes is supposed to occur under battery cycling.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 July 2017
Received in revised form
2 February 2018
Accepted 7 April 2018
Available online 10 April 2018

Keywords:

LiCoO_2
Battery SOH
Spectroscopy
X-ray diffractometry
Particle sizes

ABSTRACT

Technological and scientific efforts have been driven in order to clarify the changes in physical, chemical, and mechanical properties of lithium-ion battery components that lead to aging and failures in such batteries. Most of these studies have been carried out in laboratory scale and under accelerated battery aging processes. For a more realistic approach, cell phone batteries with low and high state of health (L and H SOH), discarded by their users were analyzed. LiCoO_2 cathode material (L and H cathodes) showed properties deeply dependent on the battery SOH. Two hexagonal crystalline phases, expanded lattice and atomic disordering, were observed in the L cathode material by X-ray diffractometry and Raman spectroscopy measurements. Distinct infrared absorption profiles were observed for L and H cathode materials in the O-Co-O bending vibration region. Measurements of particle size distributions suggest a progressive fragmentation of LiCoO_2 particles with the battery cycling. Additionally, mechanical deformations in the electrode's winding and in the battery case were observed for the lower SOH battery.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lithium-ion batteries are currently the most employed

* Corresponding author. Tel.: +55 043 33714266; fax: +55 043 33714166.
E-mail addresses: scarmini@uel.br, labfilmat@gmail.com (J. Scarminio).

APÊNDICE F – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS EM
2019

Journal of Alloys and Compounds 810 (2019) 151933



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>



Effects on the phases and crystalline structures of LiCoO₂ cathode under thermal treatments up to 400 °C



Stephany Pires da Silva^a, Lucas Evangelista Sita^a, Caroline Santana dos Santos^b,
Jair Scarminio^{a,*}

^a State University of Londrina, Physics Department, 86057-970, Londrina, PR, Brazil

^b State University of Londrina, Chemistry Department, 86057-970, Londrina, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 May 2019

Received in revised form

15 August 2019

Accepted 17 August 2019

Available online 18 August 2019

Keywords:

LiCoO₂

Cathode

Thermal decomposition

Crystalline phases

Co–O and Li–O bonds

ABSTRACT

The performance of lithium-ion batteries is very much affected by the temperature under which they are running due to changes in the properties of the battery components. By employing techniques of thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) followed by Rietveld refinements, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM), we show that the LiCoO₂ cathode material of a lithium-ion battery is specially affected in their composition and structural properties when the entire cathode (cathode material + current collector) was heat-treated from room temperature till 400 °C. After 250 °C, the starting electroactive cathode material, Li_{0.94}CoO₂, decomposes thermally in the Li₁CoO₂, Co₃O₄ and O₂ reaction products, with their relative masses changing with the temperatures of heat treatments. Concomitantly, the treatments promoted changes in the lattice parameters of the pristine and decomposed cobalt oxides, as well as in the Li–O and Co–O interatomic distances, in the angles between the O–Co–O and O–Li–O bonds and in the intensity of infrared absorption of Co–O vibrational modes. Very surprisingly, all these parameters presented minimum or maximum values under the thermal treatment at 350 °C. This effect is believed to be related to the rate of Li_{0.94}CoO₂ mass decomposition that reaches its maximum value at 335 °C, close to the temperature of 350 °C. The α, β and γ crystalline phases of the polyvinylidene difluoride (PVDF) binder and the agglomeration states of the cathode particles are as well affected by the thermal treatment performed.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

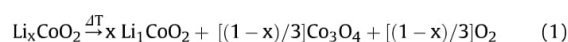
1. Introduction

Indisputably, lithium-ion batteries (LIBs) are currently the prevalent mobile power source in portable devices as smartphones, laptops and electric tools, with increasing use in high energy and power consumption systems as electric and hybrid vehicles, back-up power, among others. To work properly and safely, these batteries should operate under well-established voltage and temperature ranges, as well as charge and discharge rates (the battery nominal parameters).

Temperature in lithium-ion batteries is a critical issue on their performance, cycle life and safety [1,2]. Running on the nominal parameters, the overall temperature of lithium-ion cells increases especially during the cell discharge, but no more than 30 °C [3–5] as an effect of entropy changes in the battery electrodes [6,7].

However, upon abusive operating conditions, as overcharge or overdischarge or operating on high ambient temperatures, an overheating is generated by successive self-sustainable exothermic reactions [8] leading the batteries to thermal runaway [9–12] by increasing the generated heat and rising their temperature to values as high as 500 °C [13,14], leading to fire and explosion [15–18].

Running at low temperatures, the electrolyte ionic conductivity is specially affected, while at high temperatures both the electrolyte conductivity and the cathode charge capacity are changed [19]. In special, the Li_xCoO₂ compound, one of most employed cathode in LIBs, is thermally unstable in its non-stoichiometric composition ($x < 1$), undergoing a thermal decomposition at temperatures higher than 200 °C [20–22] according to the reaction



This reaction conveys only part of the information about the

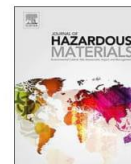
* Corresponding author.

E-mail address: scarmini@uel.br (J. Scarminio).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO_2 from spent mobile phone batteries

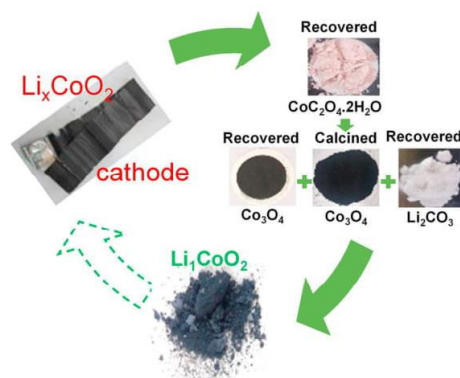
Caroline Santana dos Santos^a, João Carlos Alves^a, Stephany Pires da Silva^b, Lucas Evangelista Sita^b, Paulo Rogério Catarini da Silva^b, Lucio César de Almeida^a, Jair Scarminio^{b,*}

^a Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, 86057-970 Londrina, PR, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 86057-970 Londrina, PR, Brazil



GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
 LiCoO_2
 Cathode
 Recovering
 Resynthesis
 Recycling

ABSTRACT

In the last decades, the demand for lithium-ion batteries (LIBs) has been growing fast to attend the markets of electric and hybrid vehicles and of electric portable devices. As scarce metals like cobalt and lithium are employed in their manufacturing the recycling of spent LIBs is a strategic solution for the sustainability of these minerals and also the maintenance of the LIBs production. Therefore, efforts should be driven to produce low cost, environment-friendly and industrially scalable recycling processes. In this study, a closed-loop process with these characteristics was developed to recover cobalt and lithium compounds from LiCoO_2 cathodes of spent cell phone lithium-ion batteries. The process employs citric acid as green leaching agent to recover cobalt as $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Co_3O_4 and lithium as Li_2CO_3 . Lithium compound was recovered from a proposed new and original method based on simple chemical procedures as evaporation-calcination and water dissolution. The developed process also allows the resynthesis of LiCoO_2 as a stoichiometric, well crystallized and structurally ordered compound from the recovered Co and Li compounds, in a closed-loop recycling process. The obtained results indicate that the developed process has great potential to be scaled up to a recycling industrial plant of spent lithium-ion batteries.

* Corresponding author.

E-mail address: scarmini@uel.br (J. Scarminio).

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.039>

Received 30 May 2018; Received in revised form 5 September 2018; Accepted 12 September 2018

Available online 13 September 2018

0304-3894/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.