



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BIANCA AKEMI KAWATA

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE
LiCoO₂ REATIVADOS TERMICAMENTE**

Londrina
2015

BIANCA AKEMI KAWATA

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE
LiCoO₂ REATIVADOS TERMICAMENTE**

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

Orientador: Prof.Dr. Alexandre Urbano

Londrina
2015

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

K22d Kawata, Bianca Akemi.
Desempenho eletroquímico de eletrodos de LiCoO₂ reativados termicamente /
Bianca Akemi Kawata. – Londrina, 2015.
60 f. : il.

Orientador: Alexandre Urbano.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Catodo – Tratamento térmico –
Teses. 3. Telefonia celular – Baterias – Teses. 4. Rietveld, Método de – Teses.
5. Análise eletroquímica – Teses. I. Urbano, Alexandre. II. Universidade Estadual
de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física.
III. Título.

CDU 539.2

BIANCA AKEMI KAWATA

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE LiCoO_2
REATIVADOS TERMICAMENTE**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel
Universidade Estadual Paulista – UNESP

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

Londrina, 27 de março de 2015

*Aos meus pais Ieda e Celso e à minha
avó Dina, pelas oportunidades, apoio e
presença em todos os momentos de
minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Ieda e Celso e também a minha avó Dona Dina por sempre me incentivarem e acreditarem em meu potencial, me apoiando em todas as decisões que tomei em minha vida.

Agradeço ao meu orientador professor Alexandre Urbano por sempre servir de inspiração nestes anos de trabalho, por seus ensinamentos, confiança e por sempre me mostrar que a dedicação é o mais importante para se realizar um bom trabalho.

Agradeço ao professor Jair Scarminio pelas contribuições e incentivo dados durante todos os anos em que estive no laboratório.

Agradeço ao professor e grande amigo Paulo Rogério que esteve presente em minha vida acadêmica desde meu primeiro ano na universidade, sempre disposto a me ajudar e tirar dúvidas. A ele devo grande parte do desenvolvimento deste trabalho, que se tornou muito mais agradável com sua presença e colaboração.

Agradeço a minha grande amiga e companheira de trabalho Luciana Gomes Chagas, pois mesmo estando em outro país, sempre me ajudou no desenvolvimento deste trabalho, me passando seu conhecimento e ajudando com as dúvidas que surgiram no meio do caminho.

Agradeço ao meu mais antigo amigo de faculdade Khalil Portugal pela ajuda na organização deste trabalho escrito.

Agradeço aos meus grandes amigos Camila Veiga, Oton Marcori, Giovan do Nascimento, Poliane Cristina, Roberto do Carmo, Vinicius Sato e João Paulo Hirata por, mesmo que às vezes fisicamente distantes, sempre estarem presentes tanto nos momentos de diversão quanto nos momentos mais críticos desses últimos dois anos. Sem o apoio, as conversas, os desabafos e as risadas que me proporcionaram meus dias não teriam sido tão prazerosos.

Agradeço ao meu querido Felipe Azevedo por ter me apoiado e motivado nestes últimos meses de trabalho, se mostrando sempre presente mesmo com a distância que nos separa.

Agradeço aos meus familiares que sempre se orgulharam do meu trabalho e me apoiaram em todas as decisões.

Agradeço, por fim, a Capes pelo apoio financeiro fornecido durante estes anos de pesquisa.

*Foi o tempo que dedicastes à tua rosa
que fez tua rosa tão importante.
(Antoine de Saint-Exupéry)*

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.

RESUMO

Com o avanço do consumo de aparelhos eletrônicos portáteis e com tecnologia sem fio, o descarte de baterias de íon lítio tem se tornado um problema de resíduo sólido urbano e por isso técnicas de reciclagem precisam ser desenvolvidas de modo a minimizar o impacto sócio ambiental. A proposta deste trabalho foi investigar a eficiência de um processo termofísico para reciclagem de eletrodos positivos de baterias descartadas de íon lítio. Para fins de comparação e padronização, foram selecionadas quatro amostras para o estudo: duas provenientes da mistura de pós de catodos de baterias com alto estado de saúde ($\text{SOH} > 99\%$), denominadas A, nas formas *Como Extraída (CE)* e tratada termicamente, e outras duas provenientes da mistura de pós de baterias com baixo SOH, denominadas B, também nas formas *Como Extraída* e tratada termicamente. O tratamento térmico empregado foi de 900°C por 6 horas ao ar. O objetivo do tratamento térmico foi o de reordenar a estrutura cristalina e, conseqüentemente, a atividade eletroquímica do composto eletroativo LiCoO_2 . A morfologia dos grãos das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sua composição de fases e respectivas estruturas cristalinas foram investigadas por difração de raios X (DRX) utilizando-se o método de Rietveld de refinamento de estruturas e sua atividade eletroquímica foi obtida por medidas de cronopotenciometria em cela de dois eletrodos tipo botão. As micrografias revelaram que as superfícies dos grãos das amostras sem tratamento apresentavam-se envoltas por um material tipo amalgama, que foi evaporado após o tratamento. Além disso, os grãos das amostras tratadas apresentaram uma corrosão superficial. A difração de raios X revelou que as amostras CE possuíam apenas fases cristalográficas do composto LiCoO_2 e que as amostras tratadas apresentaram o aparecimento da fase de Co_3O_4 . Pelo refinamento Rietveld mostrou-se que o óxido de cobalto litiado presente era formado por pelo menos duas fases distintas, uma com parâmetros de rede compatíveis com os de um composto novo e outra com parâmetros de rede típicos de um composto estruturalmente desgastado, e que a concentração de Co_3O_4 varia apenas 7% entre amostras cujos estados de saúde variam 70%. Através das medidas de cronopotenciometria, observou-se que as amostras sem tratamento não apresentaram resposta eletroquímica relevante, enquanto que as amostras tratadas apresentaram cerca de 80mAh/g de capacidade de descarga, o que equivale a 60% da capacidade esperada para um eletrodo novo. Esse aumento de capacidade deve-se provavelmente à limpeza dos grãos durante o tratamento térmico e está relacionado à concentração de fases LiCoO_2 e Co_3O_4 presente nas amostras, já que tanto a amostra A quanto a amostra B apresentaram aproximadamente o mesmo valor de concentração de cada fase distinta.

Palavras chave: Baterias de íon lítio. Reciclagem. Óxido de cobalto litiado.

KAWATA, Bianca Akemi. **Electrochemical performance of LiCoO₂ electrodes thermally reactivated**. 2015. 60 p. Dissertation (Master's degree in physics) – Londrina State University, Londrina, 2015.

ABSTRACT

With the advance of consumer portable electronic devices and wireless technology, the disposal of lithium-ion batteries has become an urban solid waste problem and therefore recycling techniques need to be developed to minimize the socio-environmental impact. The purpose of this study was to investigate the efficiency of a thermophysical process for recycling positive electrodes of lithium-ion discarded batteries. For comparison and standardization purposes, four samples were selected for the study: two from the cathode powder mixture batteries with high state of health (SOH > 99%), named A, in forms such as *extracted* (CE) and thermally treated, and another two from the battery powder mixture with low SOH, labeled B, also in the forms as *extracted* and thermally treated. The thermal treatment employed was 900°C for 6 hours in air. The objective of the thermal treatment was to reorder the crystal structure, and consequently the electrochemical activity of the LiCoO₂ electroactive compound. The morphology of the samples grain was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), their phase composition and respective crystal structures were investigated by X-ray diffraction (XRD) using the Rietveld method of structure refinement and their electrochemical activity was obtained by chronopotentiometry measures in a two-electrode type coin cell. The micrographs showed that the grains surfaces samples without treatment were surrounded by an amalgam-like material, which was evaporated after the treatment. Furthermore, the sample grains treated exhibited a superficial corrosion. The X-ray diffraction revealed that CE samples contained only crystallographic phases of LiCoO₂ compound and the treated samples showed the appearance of Co₃O₄ phase. By the Rietveld refinement, it was shown that the present lithium cobalt oxide was formed by at least two distinct phases, one with cell parameters compatible with a new compound and other with typical cell parameters from a compound structurally worn, and that concentration of Co₃O₄ varies only 7% between samples whose the state of health conditions vary 70%. Through the chronopotentiometric measurements, it was observed that the samples without treatment showed no significant electrochemical response, while the treated samples had about 80 mAh/g of discharge capacity, which is equivalent to 60% of expected capacity for a new electrode. This capacity increase is probably due to cleaning of the grains during thermal treatment and is related to the Co₃O₄ and LiCoO₂ phases concentrations present in the samples, since both samples A and B had approximately the same concentration of each phase distinct.

Keywords: Lithium ion batteries. Recycling. Lithium cobalt oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Representação da estrutura do LiCoO_2 , onde as esferas pretas referem-se aos átomos de cobalto, as brancas aos átomos de oxigênio e as cinzas aos átomos de lítio.....20
- Figura 2** – Representação da estrutura lamelar de um composto tipo LiCoO_2 , com as esferas pretas representando os átomos de cobalto no sítio 3a, as brancas representando os íons de lítio no sítio 3b e os octaedros representando as ligações feitas com o oxigênio, posicionado no sítio 6c.21
- Figura 3** – Processo de carga e descarga em uma bateria de íon lítio.....22
- Figura 4** – Representação da estrutura cristalina do LiCoO_2 e dos planos (003) e (104).26
- Figura 5** – Difratoograma comparativo da influência da temperatura de tratamento na formação da fase Co_3O_4 e CoO em atmosfera inerte e oxidante.27
- Figura 6** – Figura ilustrativa do protocolo CC-CV.....29
- Figura 7** – Figura ilustrativa da obtenção da capacidade de descarga para cálculo do SOH das baterias analisadas.29
- Figura 8** – Método de obtenção das amostras A (alto SOH) e B (baixo SOH).....31
- Figura 9** – Representação do volume de interação do feixe primário com a amostra.....32
- Figura 10** – Representação da difração de raios X por planos de átomos.34
- Figura 11** – Representação da geometria Bragg-Brentano utilizada para análise de pós por difração de raios X.....34
- Figura 12** – Ilustração da cela eletroquímica tipo botão montada com o posicionamento dos eletrodos de trabalho (WE), referência (RE) e contra eletrodo (CE).....39
- Figura 13** – Fotos da sequência de montagem da cela eletroquímica tipo botão utilizada para os experimentos com seus componentes, sendo: (a) eletrodo positivo, (b) fibra de vidro com eletrólito, (c) cilindro utilizado para manter os componentes alinhados, (d) contato elétrico negativo com eletrodo de lítio metálico e (e) cela montada.....40

Figura 14 – Micrografias das amostras (a) A_CE; (b) A_900; (c) B_CE e (d) B_900.	42
Figura 15 – Imagens de MEV para as amostras (a) N (como extraída); (b) N (O ₂); (c) D (como extraída) e (d) D (O ₂).	43
Figura 16 – Difratogramas de raios X das amostras em pó como extraídas (CE) e após o tratamento térmico a 900 °C (900) por 6 horas.....	47
Figura 17 – Curvas de capacidade de carga e descarga no segundo ciclo dos eletrodos formados pelas amostras analisadas, sendo: (a) B_CE, (b) B_900, (c) A_CE e (d) A_900.....	50
Figura 18 – Curvas de capacidade de carregamento das amostras analisadas ao longo de 20 ciclos.	52
Figura 19 – Curvas de capacidade de descarregamento das amostras analisadas ao longo de 20 ciclos.	53
Figura 20 – Curvas de eficiência coulombiana das amostras analisadas.....	53
Figura 21 – Curvas de capacidade de carga e descarga no segundo ciclo considerando-se apenas a massa de LiCoO ₂ em cada eletrodo, sendo (a) B_900 e (b) A_900.....	54
Figura 22 – Mudança de fases na estrutura do Li _x CoO ₂ com a variação da concentração de lítio no eletrodo.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Classificação das condições de uma bateria através do seu SOH.....	24
Tabela 2	– SOH a 0,2 C de cada bateria selecionada.....	30
Tabela 3	– Relação das baterias utilizadas para extração dos pós precursores com seus respectivos valores de SOH e relação das misturas em pó analisadas.	41
Tabela 4	– Posicionamento dos átomos nos sítios de Wyckoff das fases analisadas.....	44
Tabela 5	– SOH das baterias, parâmetros de rede da célula unitária e concentração das fases 1 e 2 de Li_xCoO_2 das amostras precursoras e qualidade do ajuste em termos do parâmetro GOF.	46
Tabela 6	– Parâmetros de rede da célula unitária de LiCoO_2 e concentração de fases das misturas.	48
Tabela 7	– Qualidade do refinamento em termos de X^2 , concentrações e parâmetros de rede da célula unitária de CO_3O_4	48
Tabela 8	– Intensidade relativa dos picos (003) e (104) das fases 1 e 2 de LiCoO_2 e parâmetro c/a obtidos via refinamento Rietveld.	49
Tabela 9	– Valores de capacidade de carga e descarga máximos atingidos no segundo ciclo pela cela eletroquímica, considerando-se a massa total de cada catodo.	51
Tabela 10	– Valores de capacidade de carga e descarga máximos atingidos pela cela eletroquímica considerando-se apenas a massa de LiCoO_2 de cada eletrodo tratado.....	55
Tabela 11	– Valores de capacidade de carga e descarga em porcentagem da capacidade real do LiCoO_2 (140 mAh).	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	BATERIAS DE ÍON LÍTIO	17
3.2	COMPONENTES DE UMA BATERIA.....	19
3.2.1	A estrutura cristalina do LiCoO ₂	19
3.3	PROCESSO DE FUNCIONAMENTO DAS BATERIAS DE ÍON LÍTIO	21
3.4	CAPACIDADE DE CARGA E ESTADO DE SAÚDE	23
3.5	PROCESSOS DE PERDA DE CAPACIDADE DE CARGA	25
3.5.1	Recuperação da estrutura cristalina do LiCoO ₂	26
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
4.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
4.2	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS	32
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
4.2.2	Difração de Raios X.....	33
4.2.3	Refinamento Rietveld de Estruturas	35
4.3	ANÁLISE ELETROQUÍMICA.....	38
4.3.1	Confecção dos Eletrodos.....	38
4.3.2	Caracterização Eletroquímica	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	BATERIAS E AMOSTRAS ANALISADAS	41
5.2	MORFOLOGIA	41
5.3	ESTRUTURA CRISTALINA	44
5.4	PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	50
6	CONCLUSÕES	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Baterias de íon lítio são dispositivos de armazenamento de energia que equipam diversos aparelhos eletrônicos como celulares, *notebooks*, câmeras fotográficas e recentemente também estão sendo utilizadas em dispositivos de mais alta potência, como veículos híbridos e elétricos (KONG, 2013; KONAROVA, 2009).

O crescente aumento do consumo de dispositivos portáteis com alta tecnologia tem implicado no aumento do descarte das baterias de íon lítio que são, atualmente, suas fontes de energia. As baterias de íon lítio tornaram-se um resíduo sólido urbano com grande potencial de reciclagem devido a questões ambientais e econômicas, o que pode possibilitar o retorno do material reciclado ao ciclo de produção. Com mais de 20 anos no mercado, o acúmulo de baterias descartadas vem gerando uma grande quantidade de lixo tecnológico que muitas vezes não é reaproveitado.

Os materiais que compõem as baterias apresentam alto valor devido aos processos de produção (purificação) e por serem escassos na natureza, ou encontrarem-se em regiões do planeta com alta instabilidade política. No início de 2015 metais como o cobalto, alumínio e cobre foram cotados nos valores de US\$ 31,40/kg, US\$ 1,77/kg e US\$ 5,92/kg respectivamente (INFOMINE, 2015). Já o carbonato de lítio, de onde provém o lítio para diversos usos industriais, foi cotado em 2012 com o valor de US\$ 6,00/kg e com uma estimativa média de US\$ 6,76/kg para 2015 (FOX-DAVIES, 2013).

Dessa forma, processos de reciclagem que visem a recuperação específica dos compostos que fazem parte destas baterias podem contribuir com o suprimento auxiliar para a confecção de novos dispositivos, além de evitar seu descarte e contaminação do meio ambiente.

Até 2004 existiam apenas dois métodos industriais de reciclagem de baterias de íon lítio: os processos Toxco e Sony. O processo Toxco é um processo hidrometalúrgico que é aplicado para qualquer descarte que contenha lítio. Neste processo o material é resfriado em nitrogênio líquido antes de ir para o triturador. O material triturado é misturado em água que ao reagir com o lítio forma o hidróxido de lítio como composto final da reciclagem (ESPINOSA, 2004). Já o processo Sony consiste no aquecimento de todos os materiais a altas temperaturas. Neste processo, as baterias são perfuradas e incineradas para que os resíduos metálicos

sejam recuperados para o processamento de recuperação do cobalto usando técnicas hidrometalúrgicas. Os compostos orgânicos e o lítio são perdidos, porém um sistema de lavagem no incinerador evita problemas de emissão contaminante (LAIN,2001).

Ainda existem diversos processos de reciclagem destinados a todos os tipos de baterias e outros materiais. Alguns exemplos são descritos abaixo (ESPINOSA, 2004):

- *Sumitomo*: processo japonês de alto custo destinado a todos os tipos de baterias portáteis;
- *Recytec*: processo suíço com altos custos de operação destinado a todos os tipos de baterias portáteis e também lâmpadas fluorescentes e matérias contendo tubos de mercúrio;
- *Atech*: processo com custos mais baixos, baseado em tratamentos físicos de baterias fragmentadas, utilizado para todos os tipos de baterias.

Em escala laboratorial, existem vários processos de reciclagem sendo desenvolvidos até hoje. Em seu trabalho publicado em 2002 Lee e Rhee (LEE, 2002) apresentaram uma rota de reciclagem de baterias descartadas de íon lítio focando a recuperação do cobalto e do lítio para a síntese de LiCoO_2 . Para isso foram utilizados processos mecânicos, térmicos, hidrometalúrgicos e químicos, através do método sol-gel. A amostra de LiCoO_2 obtida foi então ciclada e apresentou valores de capacidade de carga e descarga acima de 90% do valor obtido pelo LiCoO_2 utilizado pela indústria de baterias, o que foi considerado pelos pesquisadores como uma boa performance de carga e descarga. Outro exemplo é apresentado no trabalho de Lu e colaboradores (LU, 2013) sobre resíntese de pós de baterias descartadas de íon lítio. Eles submeteram pós retirados de baterias à tratamentos térmicos e verificaram a formação de uma fase de Co_3O_4 . Posteriormente, via métodos químicos, o pó resultante do tratamento foi purificado obtendo-se apenas LiCoO_2 puro que, quando utilizado para confecção de eletrodos, apresentou um valor de capacidade de descarga de 106,8 mAh/g, que corresponde a 80% da capacidade específica real do LiCoO_2 .

Diversos trabalhos nesta área ainda estão sendo desenvolvidos, mostrando que a procura por métodos eficazes para recuperar e reutilizar os materiais que compõe as baterias é alvo de investigação atual, pois pode vir a solucionar diversos

problemas gerados pelo descarte dessas baterias, dentre eles o barateamento da tecnologia e a preservação tanto de reservas minerais como do meio ambiente.

A proposta deste trabalho consiste no desenvolvimento de um método de reciclagem de catodos de baterias descartadas de íon lítio através de um método físico, sem a geração de efluentes e com baixo custo, com foco na recuperação do composto LiCoO_2 , visando sua aplicação na confecção de novas baterias. Este método mostrou-se similar ao apresentado por LU (LU, 2013). Porém, no presente trabalho, não é realizada a etapa de purificação química do material tratado, visando a não geração de efluentes e o barateamento dos custos do processo, além de mostrar que a fase Co_3O_4 não inibe o eletrodo de apresentar um comportamento eletroquímico relevante.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi reativar as propriedades eletroquímicas de catodos de LiCoO_2 extraídos de baterias de íon lítio descartadas com diferentes estados de saúde e avaliar sua correlação com os reordenamentos cristalográficos pós tratamento térmico.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BATERIAS DE ÍON LÍTIO

Apesar deste tipo de bateria ter sido oficialmente lançado no mercado pela empresa Sony nos anos 90, o início de seu desenvolvimento começou em meados da década de 60. Nessa época o lítio metálico já era utilizado como eletrodo negativo em baterias primárias de eletrólito não aquoso. Ao comparar com baterias de eletrólito aquoso, as de eletrólito não aquoso apresentavam diversas vantagens como alta voltagem, alta densidade de energia e baixa taxa de autodescarregamento. Com isso, o desenvolvimento de baterias recarregáveis com lítio metálico como eletrodo negativo começou a avançar.

O primeiro composto de inserção utilizado em baterias recarregáveis com eletrólito não aquoso foi o Li_xTiS_2 , por volta de 1976. Estes dispositivos contavam com lítio metálico como eletrodo negativo e o lítio era inserido e retirado da estrutura de TiS_2 ($0 \leq x \leq 1$). Entretanto o potencial versus lítio destas celas era de apenas 2,2 V, o que não a tornava competitiva no mercado quando comparada com as baterias já existentes (GOODENOUGH, 2007). Além disso, esse tipo de sistema começou a apresentar problemas práticos devido à deposição de lítio no eletrodo negativo durante o processo de carga. Essa deposição formava dendritos de lítio metálico que ao encostarem no eletrodo positivo causavam curto circuito. Para superar o problema de dendritos que o lítio metálico apresentava, diferentes materiais que pudessem armazenar lítio passaram a ser estudados como possíveis substitutos para o eletrodo negativo. O estudo da intercalação de lítio e de outros metais alcalinos em grafite já era bastante popular entre pesquisadores nos anos 70 e 80 (DAHAN, 1993), porém o início de seu estudo se deu em 1955 quando Herold mostrou pela primeira vez a existência de compostos de intercalação de lítio em grafite (GUERARD, 1975). Em 1989 Mohri e seus colaboradores (MOHRI, 1989) publicaram um artigo sobre o desenvolvimento de um novo tipo de eletrodo de carbono feito por deposição de vapor químico de hidrocarbonetos. Os pesquisadores passaram então a desenvolver um novo tipo de bateria que utilizava o carbono como eletrodo negativo e óxidos metálicos (de vanádio ou de cromo) como eletrodo positivo. Para analisar o comportamento destes materiais, os eletrodos foram ciclados separadamente em celas eletroquímicas que utilizavam lítio como eletrodo

de referência e contra eletrodo e uma solução de LiClO_4 em carbonato de propileno a 1M como eletrólito. Este novo tipo de sistema se mostrou promissor, pois o novo eletrodo de carbono, por não trabalhar com deposição de lítio, não apresentava a formação de dendritos durante a ciclagem, o que possibilitava um maior tempo de vida útil. Com isso, os pesquisadores concluíram que a utilização deste tipo de carbono e óxidos metálicos como eletrodos poderia tornar possível a produção de baterias de íon lítio recarregáveis.

Devido ao baixo potencial eletroquímico obtido com o uso de materiais como o TiS_2 , a busca por novos compostos para o uso em eletrodos positivos persistiu. Embora óxidos pudessem estabilizar maiores estados de oxidação de um metal de transição do que um sulfeto, a formação de compostos do tipo MO_2 em camadas não era possível. Por outro lado, no final dos anos 70 já se utilizava o AgNiO_2 como catodo de baterias de óxido de prata em solução alcalina como eletrólito. Nessa estrutura, os átomos de prata alojavam-se entre as camadas de NiO_2 e podiam ser extraídos e inseridos eletroquimicamente. Isso levou os pesquisadores a indagarem se seria possível utilizar uma estrutura do tipo LiNiO_2 que se comportasse da mesma maneira que o AgNiO_2 . Eles buscavam saber se o lítio, assim como a prata, poderia ser extraído e inserido na estrutura de forma reversível e qual o eletrólito seria apropriado para este sistema. Pesquisas mostravam que os compostos LiCoO_2 e LiNiO_2 poderiam ser carregados e descarregados de forma reversível na presença de um eletrólito contendo sais de lítio. Goodenough (GOODENOUGH, 2007) reporta que foi possível obter um potencial de circuito aberto de 4,0 V versus lítio, porém empresas fabricantes de baterias dos Estados Unidos e da Europa não estavam interessadas em produzir baterias com catodos inicialmente descarregados como os óxidos de metais de transição litiados. Foi então que somente a empresa japonesa Sony demonstrou interesse neste tipo de dispositivo e seus pesquisadores passaram a estudar três compostos que se encaixavam nos estudos até então realizados: o LiCoO_2 , o LiNiO_2 e o LiMn_2O_4 . Considerando os méritos e deméritos de cada composto, por fim o LiCoO_2 (dióxido de cobalto litiado) foi escolhido como material mais promissor para o uso. Desde então o LiCoO_2 é empregado como material eletroativo de baterias de íon lítio e por isso sua demanda cresce proporcionalmente à produção de aparelhos eletrônicos com alta tecnologia. A Sony então nomeou estes dispositivos como

“baterias secundárias de íon lítio” para diferenciá-las das baterias recarregáveis à base de níquel já existentes no mercado (NISHI, 2001).

3.2 COMPONENTES DE UMA BATERIA

Baterias são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas. As baterias podem ser classificadas em dois tipos: primárias, nas quais estas reações são irreversíveis, e secundárias, que apresentam reações reversíveis, ou seja, são recarregáveis.

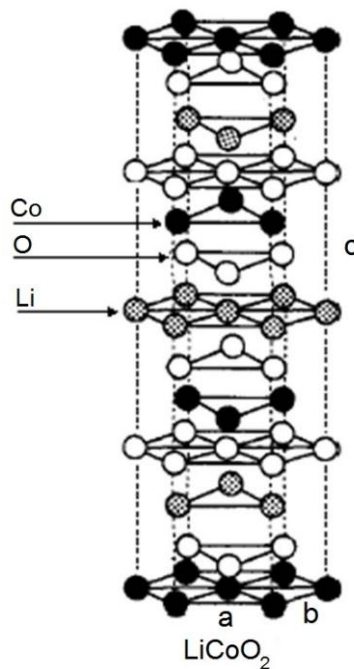
Os componentes básicos de uma bateria são o eletrodo positivo (catodo), eletrodo negativo (ânodo) e o material separador polimérico embebido em eletrólito. Atualmente os materiais utilizados como elementos eletroativos dos catodos de baterias de íon lítio são o dióxido de cobalto litiado (LiCoO_2), com mais de 90% de presença no mercado, de níquel (LiNiO_2), de manganês (LiMn_2O_4) ou suas misturas ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) (GOODENOUGH, 2007). Como anodos são utilizados o carbono grafite, o carbono coke entre outros tipos de carbonos. O eletrólito dessas baterias é composto de um sal de lítio dissolvido em solventes orgânicos. Podem ser utilizados como sais o hexafluorofostato de lítio (LiPF_6), o tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4), o perclorato de lítio (LiClO_4), entre outros. Os solventes orgânicos apróticos utilizados no eletrólito também podem variar e como exemplo tem-se o carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetil carbonato (DMC), suas misturas, entre outros (EHRlich, 2001). Apesar de existirem outros compostos litiados com melhor desempenho do que o LiCoO_2 este ainda domina a aplicação nas baterias atuais devido à fatores como alta voltagem *versus* lítio metálico, alta densidade de energia, baixa taxa de autodescarregamento, longa vida de ciclagem (cerca de 1000 ciclos) e baixo custo do processo de síntese (NISHI, 2011).

3.2.1 A estrutura cristalina do LiCoO_2

O LiCoO_2 sintetizado em altas temperaturas apresenta uma estrutura lamelar romboédrica (R), que pode ser indexada em uma estrutura hexagonal, fazendo parte do grupo de simetria $R\bar{3}m$ onde o lítio e o cobalto ocupam camadas alternadas entre os planos de oxigênio (SANTIAGO, 2003). A Figura 1 mostra uma

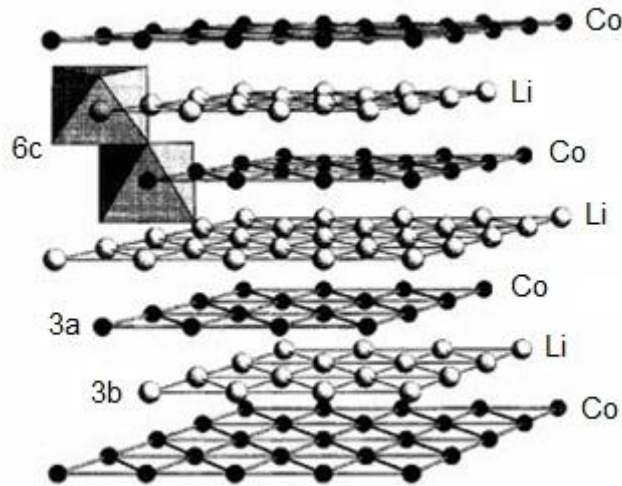
representação dessa estrutura hexagonal do LiCoO_2 . Na Figura 2 é apresentada uma esquematização de uma estrutura lamelar de um composto tipo LiMO_2 (com M sendo um metal de transição), onde as esferas pretas representam os metais de transição, como por exemplo o cobalto, localizados no sítio 3a das posições Wickoff, e as esferas brancas representam os íons de lítio situados no sítio 3b. Também são mostrados octaedros de LiO_6 e CoO_6 , representando as ligações feitas com o oxigênio. Os átomos de oxigênio ocupam os sítios 6c, que são representadas pelos vértices dos octaedros.

Figura 1 - Representação da estrutura do LiCoO_2 , onde as esferas pretas referem-se aos átomos de cobalto, as brancas aos átomos de oxigênio e as cinzas aos átomos de lítio.



Fonte: Adaptado de Ehrlich (2001)

Figura 2- Representação da estrutura lamelar de um composto tipo LiCoO_2 , com as esferas pretas representando os átomos de cobalto no sítio 3a, as brancas representando os íons de lítio no sítio 3b e os octaedros representando as ligações feitas com o oxigênio, posicionado no sítio 6c.



Fonte: Adaptado de Alcántara (1999)

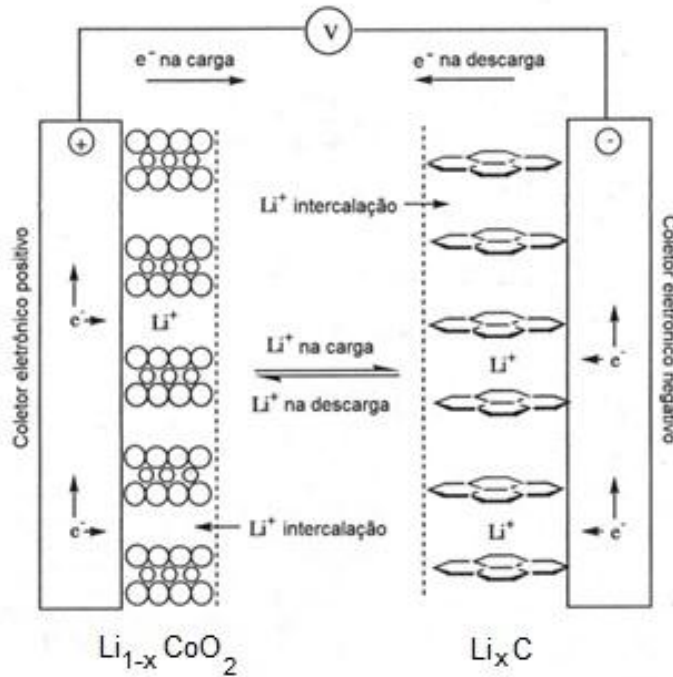
As características de uma rede hexagonal são: parâmetros de rede $a = b \neq c$ com ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (onde α é o ângulo formado entre os parâmetros de rede a e c , β é o ângulo entre c e b , e γ o ângulo entre a e b) (CHRISTMAN, 1988). Segundo Antolini (ANTOLINI, 2004), para uma síntese satisfatória a variação para os valores dos parâmetros a e b está entre 2,815 e 2,816 Å, enquanto que para o parâmetro c está entre 14,05 e 14,08 Å. A razão c/a define o quão expandida está a célula e Ormani e Johnson (ORMANI, 1984; JOHNTSON, 1958) apresentaram resultados onde o valor para esta razão é de aproximadamente 4,991.

3.3 PROCESSO DE FUNCIONAMENTO DAS BATERIAS DE ÍON LÍTIO

A denominação íon lítio atribuída a esse tipo de bateria deve-se ao processo de carregamento e descarregamento dessas baterias. Na carga os íons de lítio são deintercalados da estrutura cristalina do catodo e intercalados no ânodo. No processo de descarga (reação espontânea), os íons de lítio seguem o caminho contrário ao da carga. Para que haja a intercalação ou deintercalação de um íon de lítio na estrutura cristalina dos materiais dos eletrodos é necessário que

concomitantemente um elétron intercale ou deintercale da estrutura eletrônica dos mesmos. A este tipo de dispositivo de intercalação iônica reversível se dá o nome de “cadeira de balanço” (“rocking chair”). A Figura 3 apresenta uma representação dos processos de carga e descarga em uma bateria de íon lítio.

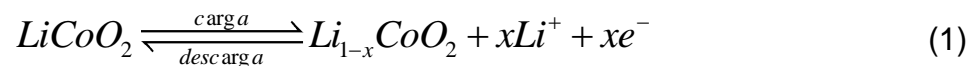
Figura 3 - Processo de carga e descarga em uma bateria de íon lítio.



Fonte: Adaptado de Ehrlich (2001)

As reações que ocorrem nos eletrodos das bateria, que tem como catodo o LiCoO_2 , durante os processo de carga e descarga são:

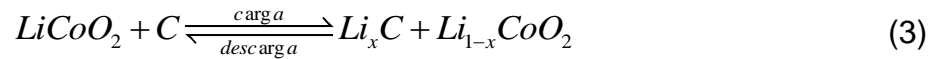
No eletrodo positivo:



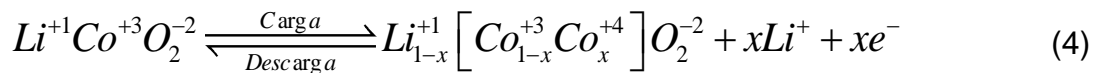
No eletrodo negativo:



Reação global:



Nessas equações tem-se que, enquanto os íons de lítio provêm da estrutura cristalina do $LiCoO_2$, os elétrons são originados dos íons de cobalto, conforme a reação a seguir:



3.4 CAPACIDADE DE CARGA E ESTADO DE SAÚDE

A capacidade de carga de uma bateria de íon lítio é determinada pela quantidade de íons de lítio, e conseqüentemente de elétrons, que podem intercalar e deintercalar nos eletrodos.

Apesar de ser um sistema de alta eficiência, o catodo de $LiCoO_2$ é o maior limitador do desempenho desse tipo de bateria. A capacidade específica teórica, ou seja, a quantidade de íons de lítio, e conseqüentemente de elétrons, disponíveis por massa no eletrodo é de 274 mAh/g, porém nem todo o lítio pode ser deintercalado da estrutura inicialmente litiada de $LiCoO_2$ por dois principais motivos: a janela de potencial de estabilidade dos eletrólitos e a perda de sítios disponíveis para o lítio. Quando a bateria é carregada, a estrutura do $LiCoO_2$ libera íons de lítio, até o limite de $x = 0,5$ em Li_xCoO_2 . Com isso, a capacidade específica reversível real fica limitada a aproximadamente 140 mAh/g (FURUSHIMA, 2001; HE, 2008).

Um método de se analisar a capacidade de carga de uma bateria é através de medidas eletroquímicas como a cronopotenciometria. Nesta técnica eletroquímica uma corrente constante é aplicada entre os eletrodos de uma bateria. A variável de controle desta técnica é o potencial da bateria. Para as baterias de íon lítio esse intervalo de potencial (janela de potencial) é de 4,20 V (bateria carregada) e de 3,60 V (bateria descarregada). O tempo para que este intervalo de potencial seja atingido multiplicado pela corrente elétrica transportada entre os eletrodos fornece a carga ou capacidade de carga medida.

A capacidade de carga é então a medida da quantidade de elétrons que foram extraídos ou inseridos nos eletrodos, e é diretamente proporcional à quantidade de íons lítio que se movimentaram entre eles ($1 e^- : 1 Li^+$). Em uma bateria real, a capacidade de carga diminui com a ciclagem e a razão entre a capacidade de carga medida e a capacidade de carga nominal da bateria (quando nova) fornece o percentual de carga que ainda pode ser inserida e extraída da bateria entre cada recarga. A este percentual é dado o nome de estado de saúde, ou a sigla SOH, do inglês "state of health".

O SOH de uma bateria pode ser determinado através da curva de descarga, mediante a integração da curva de corrente vs. tempo. Ele é definido pela razão percentual entre a carga parcial extraída no intervalo de 4,2 a 3,6 V (intervalo no qual uma bateria de telefone celular opera) e a capacidade de carga nominal fornecida pelo fabricante. Essa relação pode ser escrita como (TOSCANO, 2008):

$$SOH_{3,6V} = \frac{100[\%]}{C_N} \int_{t(4,2)}^{t(3,6)} I(t) dt \quad (5)$$

Uma bateria pode ser considerada excelente, boa, ou ruim através do seu SOH. A Tabela 1 apresenta um critério de avaliação, segundo Urbano e colaboradores (URBANO, 2009), das condições das baterias através do SOH.

Tabela 1 - Classificação das condições de uma bateria através do seu SOH.

SOH	Condição da bateria
85% < SOH < 100%	Excelente
70% < SOH < 85%	Boa
SOH < 70%	Ruim

Fonte: Urbano (2009)

Para baterias descartadas, através deste critério de avaliação do SOH, pode-se considerar uma possível causa para o descarte (TOSCANO, 2008):

- Baterias com 85% < SOH < 100%: foram descartadas de maneira prematura e podem ser reutilizadas.

- Baterias com $70\% < \text{SOH} < 85\%$: foram descartadas dentro das recomendações do fabricante, mas não necessariamente deveriam ser substituídas por baterias novas. Dessa forma, ainda podem ser reutilizadas.
- Baterias com $\text{SOH} < 70\%$: Não é possível reutilizá-las desta forma. Uma alternativa para a recuperação destas baterias é a reciclagem.

3.5 PROCESSOS DE PERDA DE CAPACIDADE DE CARGA

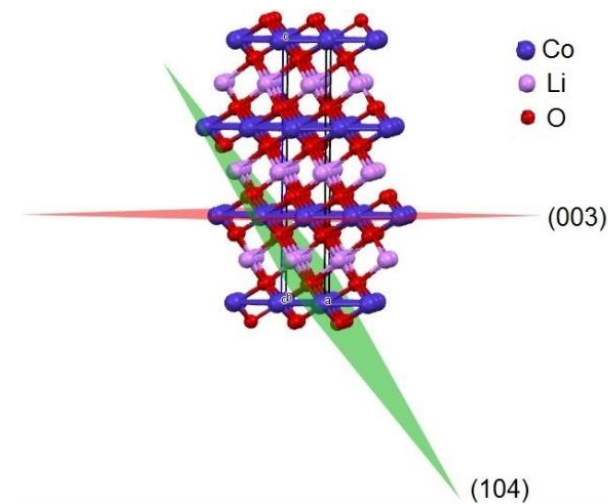
Toda bateria tem uma vida útil e no caso das baterias de íon lítio esta é contada em termos de número de ciclos. Arora e White (ARORA, 1998) apresentaram em seu trabalho *Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries* diversos fenômenos que podem ocorrer em uma bateria de íon lítio e influenciar sua capacidade de carga. Dentre estes estão fenômenos como formação de camadas passivantes, sobrecarga, decomposição do eletrólito, processos de autodescarga, mudanças de fase irreversíveis nos eletrodos, entre outros.

Com a expansão e contração volumétrica que ocorre no eletrodo de LiCoO_2 durante a deintercalação e intercalação de íons de lítio pode ocorrer a realocação do cobalto para sítios originalmente pertencentes ao lítio. Esse fenômeno é conhecido como troca catiônica e pode ser observado através de medidas de difração de raios X, avaliando-se a relação entre as intensidades dos picos (003) e (104). A Figura 4 mostra um modelo que indica os planos de reflexão (003), formado apenas por cobalto, e (104), que contém cobalto, oxigênio e lítio. Quando há a troca catiônica, o cobalto ocupa sítios destinados ao lítio, diminuindo a quantidade de átomos nos planos (003) e, conseqüentemente, a intensidade do pico de difração referente a este conjunto de planos. Com isso, há também um aumento da intensidade do pico referente aos planos (104), diminuindo a intensidade relativa entre eles. Estes fenômenos podem causar diminuição na capacidade de carga do eletrodo, e conseqüentemente da bateria.

A razão entre essas intensidades já foi estudada por diversos pesquisadores, entre eles HU, LIU e LEE, cujos trabalhos afirmam que quando a relação $I_{(003)}/I_{(104)} > 1,2$ o material do eletrodo positivo apresenta um bom

ordenamento cristalográfico e poucos indícios de troca catiônica (HU, 2011; LIU, 2012; LEE, 2007).

Figura 4 - Representação da estrutura cristalina do LiCoO_2 e dos planos (003) e (104).

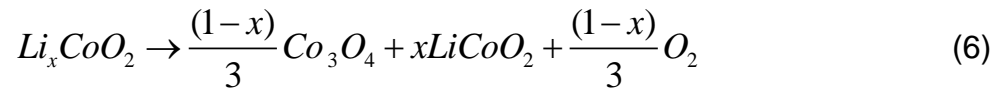


Fonte: o próprio autor

3.5.1 Recuperação da estrutura cristalina do LiCoO_2

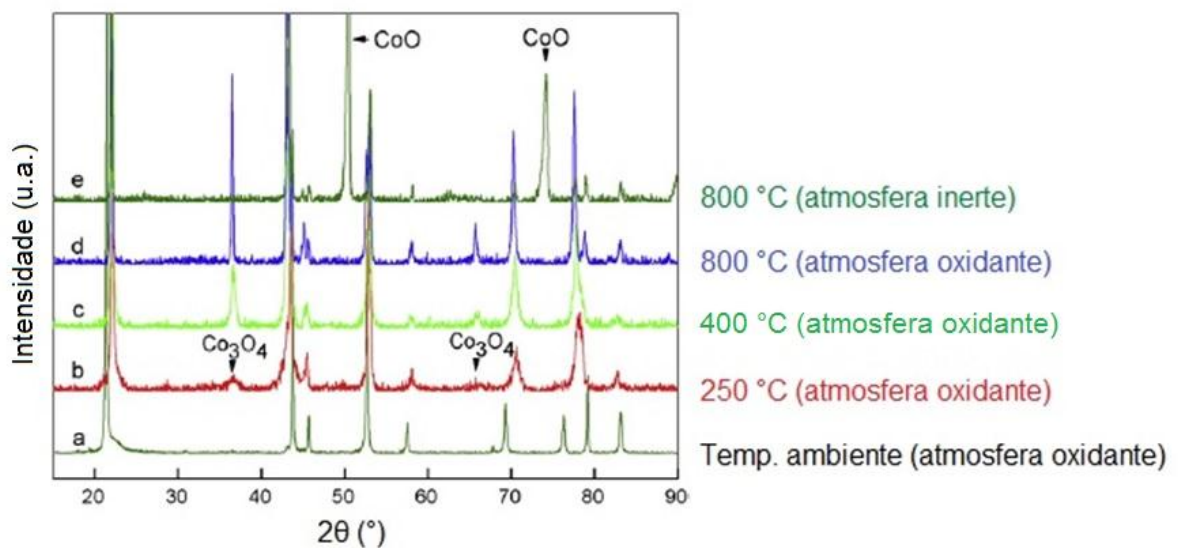
Com as diversas ciclagens, diferentes fenômenos podem ser responsáveis pela perda de capacidade de carga de uma bateria e, como já citado no item anterior, destaca-se a desordem estrutural que ocorre no eletrodo de LiCoO_2 , pois o foco deste trabalho está na recuperação da estrutura cristalina do LiCoO_2 proveniente de baterias descartadas.

Para recuperar o material proveniente de baterias já bastante utilizadas, um método sugerido e bastante encontrado na literatura é o tratamento térmico do pó em altas temperaturas. Diversos autores como He (HE, 2008), Antolini (ANTOLINI, 1998) e Furushima (FURUSHIMA, 2011) relatam que quando o óxido de cobalto litiado é tratado em atmosfera oxidante, além de se obter a fase estequiométrica de LiCoO_2 , surge também uma fase de Co_3O_4 , cuja concentração aumenta com o aumento da temperatura. A formação da fase Co_3O_4 é decorrente da decomposição térmica do Li_xCoO_2 em atmosfera oxidante, dada pela reação:



A Figura 5 apresenta os resultados do trabalho de HE e colaboradores (HE, 2008) sobre a influência da temperatura e da atmosfera de tratamento na formação de outras fases em amostras de óxido de cobalto litiado. Nota-se que a temperatura de tratamento em atmosferas oxidantes influencia na quantidade de Co_3O_4 formada, pois quanto maior a temperatura, mais intensos são os picos de difração desta fase. Já com o tratamento em atmosfera inerte em altas temperaturas surge a fase CoO , mas estudos realizados por CHAGAS (CHAGAS, 2012), mostraram que este tratamento não é eficiente na recuperação das propriedades eletroquímicas do material.

Figura 5 – Difratoograma comparativo da influência da temperatura de tratamento na formação da fase Co_3O_4 e CoO em atmosfera inerte e oxidante.



Fonte: adaptado de HE, 2008

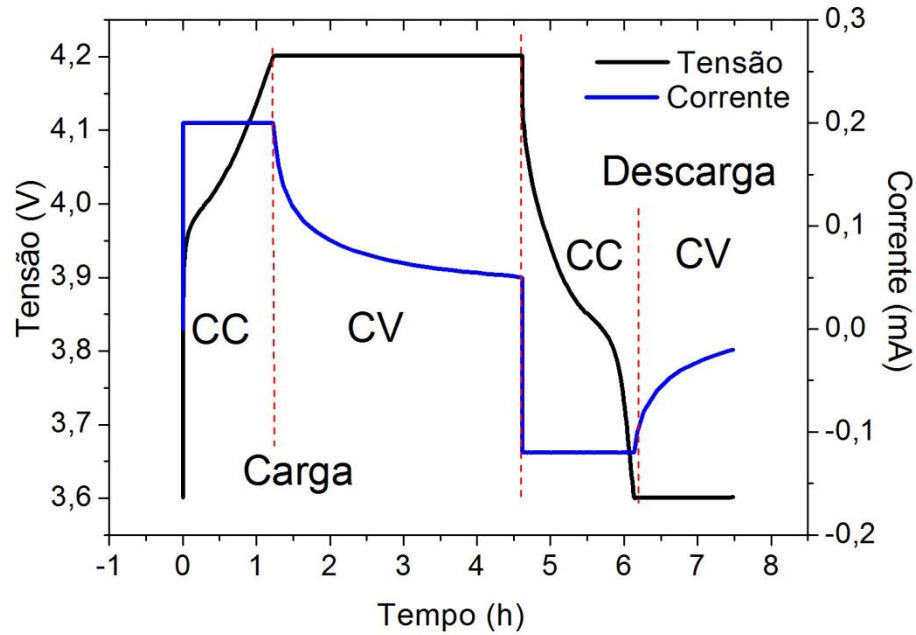
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras analisadas neste trabalho foram extraídas de baterias de íon lítio descartadas oriundas de aparelhos celulares que foram coletadas no depósito da empresa de telefonia Sercomtel Celular S.A. da cidade de Londrina – PR. As baterias coletas foram analisadas e classificadas de acordo com os critérios apresentados na Tabela 1 da página 24. As baterias selecionadas eram da marca M, com valor de capacidade de carga nominal de 850 mAh.

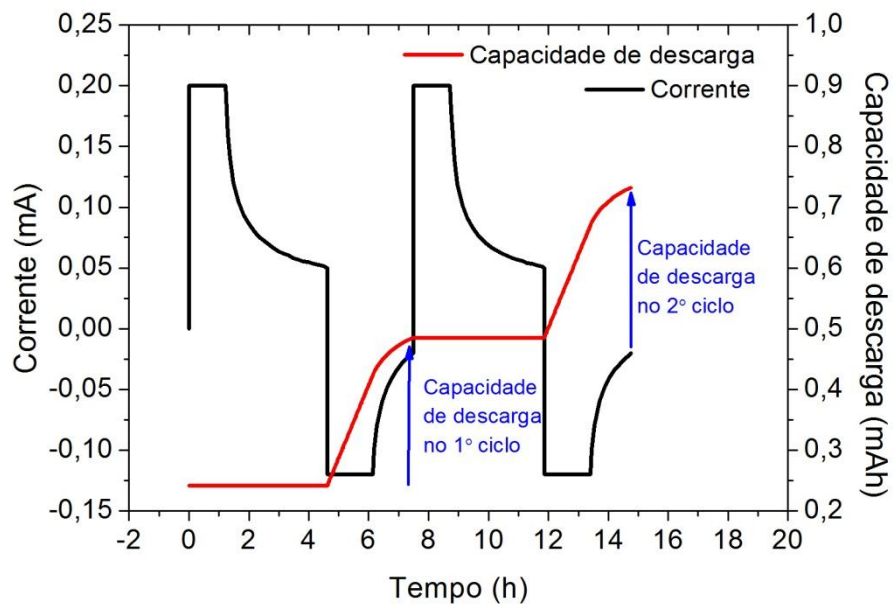
A determinação do SOH das baterias foi realizada utilizando-se o protocolo CC-CV (corrente constante e tensão constante, respectivamente) entre 3,6 e 4,2 V vs. Li/Li⁺ em um multipotenciostato da marca Arbin Instruments. Para auxiliar na compreensão do processo CC-CV, a Figura 6 mostra um ciclo de carga e descarga obtido para a amostra B_900, utilizada neste trabalho. O primeiro processo é um processo de carga em CC realizado com corrente de 0,12 mA (0,2 C, onde C é um valor de corrente calculado sobre a capacidade de carga real esperada para um eletrodo por grama de LiCoO₂), dentro da janela de potencial de 3,60 a 4,20 V vs. Li/Li⁺. Ao atingir o valor de 4,20 V, o equipamento passa a manter este valor de potencial constante (modo CV) até que a corrente decaia para 0,048 mA (0,08 C). Em seguida, o processo de descarga se inicia com uma corrente constante de -0,12 mA (- 0,2 C) no sentido contrário ao da carga, até que a bateria atinja o potencial de 3,60 V. Novamente inicia-se o modo CV, só que na descarga, e a bateria permanece em 3,60 V até que a corrente alcance um valor de -0,048 mA (- 0,08 C). Este processo foi repetido duas vezes para se obter uma média de capacidade de carga entre os dois ciclos. A Figura 7, também elaborada a partir de dados da amostra B_900, mostra um exemplo de como são obtidos os valores de capacidade de descarga em cada ciclo através do próprio programa do equipamento. O valor de capacidade de descarga em cada ciclo é calculado mediante a integração da curva de corrente vs. tempo e o SOH de cada bateria é calculado de acordo com a equação 5.

Figura 6 - Figura ilustrativa do protocolo CC-CV.



Fonte: o próprio autor

Figura 7 - Figura ilustrativa da obtenção da capacidade de descarga para cálculo do SOH das baterias analisadas.



Fonte: o próprio autor

De maneira geral baterias são descartadas por apresentarem um baixo SOH e não fornecerem mais aos equipamentos o desempenho desejado. Porém, muitas baterias são descartadas de forma prematura por diversos motivos, como o

desuso do equipamento. Devido a isso, para poder generalizar o método proposto neste trabalho e também para se obter um comparativo dos resultados apresentados por baterias com alto e baixo SOH, foram selecionadas 4 baterias descartadas consideradas como excelentes (SOH alto) e 4 baterias consideradas ruins (SOH baixo), segundo a classificação apresentada na Tabela 1. As baterias escolhidas para este trabalho pertenciam à mesma marca e mesmo modelo. A relação de SOH das baterias analisadas é mostrada na Tabela 2. Estes valores de SOH foram obtidos utilizando-se um valor de corrente de 0,2 C.

Tabela 2 - SOH a 0,2 C de cada bateria selecionada.

Numeração da bateria	SOH (%) a 0,2 C
A1	108,00
A2	109,13
A3	100,00
A4	110,53
B1	39,37
B2	40,03
B3	33,04
B4	25,86

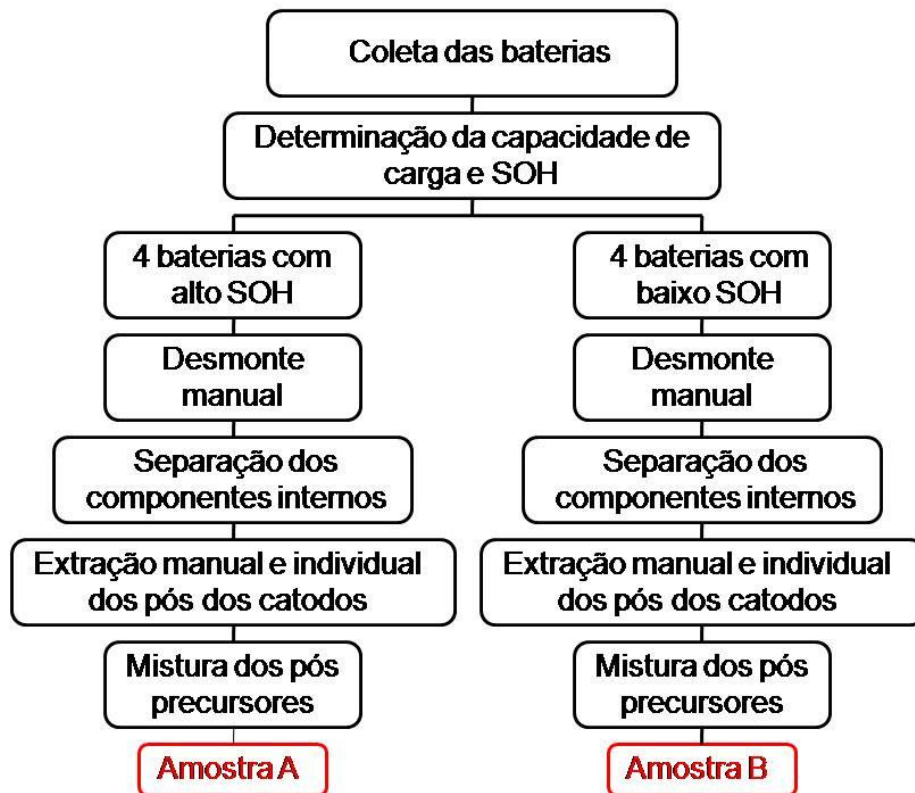
Fonte: o próprio autor

Os valores de SOH apresentados são porcentagens da capacidade de carga nominal das baterias fornecida pelo fabricante (850 mAh). Este parâmetro pode vir a apresentar valores superiores a 100%, como visto na Tabela 2, pois muitas vezes os fabricantes não indicam o valor preciso de capacidade de carga das baterias por motivos de segurança, havendo assim uma pequena inconsistência nos resultados.

As baterias foram levadas ao seu estado descarregado em 3,6 V e desmontadas com uma serra manual da marca Dremel MultiPro, modelo 395 T6. Após o desmonte, os eletrodos positivo e negativo foram separados entre si e o pó do catodo foi retirado do coletor eletrônico de alumínio manualmente. Parte dos pós obtidos por este processo foram então misturados em proporções iguais e

homogeneizados manualmente, formando duas amostras nomeadas como A (mistura dos pós provenientes de baterias com alto SOH) e B (mistura dos pós provenientes de baterias com baixo SOH). A mistura dos pós de diferentes baterias foi feita para simular um processo de reciclagem, onde os eletrodos das baterias seriam reciclados de forma conjunta e não isoladamente. O procedimento todo é resumido em um fluxograma apresentado pela Figura 8.

Figura 8 - Método de obtenção das amostras A (alto SOH) e B (baixo SOH).



Fonte: o próprio autor

Para observar a influência do tratamento térmico nas amostras, parte de cada uma delas foi submetida a um tratamento ao ar (visando o barateamento do processo), durante 6 horas, a uma temperatura de 900 °C, adotada por ser uma temperatura alta utilizada na síntese do LiCoO_2 . O tratamento foi feito em um forno tipo mufla da marca Nova Técnica modelo NT 380.

As amostras sem tratamento foram então denominadas como “CE” (como extraída) e as amostras tratadas foram denominadas como “900” (tratamento a 900 °C).

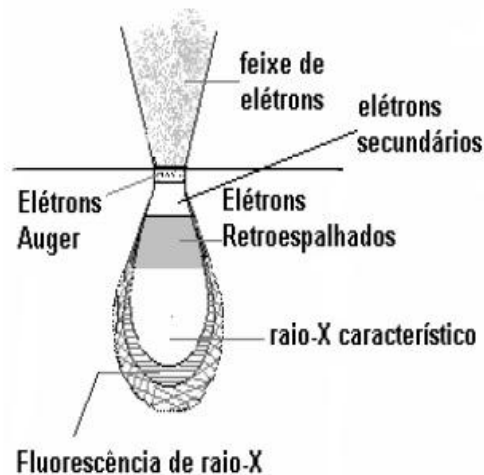
Tanto as amostras sem tratamento (A_CE e B_CE) quanto as amostras tratadas termicamente (A_900 e B_900) foram analisadas segundo suas características físicas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX), e suas propriedades eletroquímicas.

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na utilização de um feixe de elétrons para explorar a superfície de uma amostra sólida, ponto a ponto. A maioria destes equipamentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido que opera numa faixa de tensão de aceleração de 1 a 50 kV. Os elétrons que compõe o feixe produzido são chamados de elétrons primários e antes de interagir com a amostra passam por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra em análise. Quando o feixe incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. A Figura 9 mostra uma representação deste volume formado pela interação do feixe com a amostra.

Figura 9 - Representação do volume de interação do feixe primário com a amostra.



Fonte: Dedavid (2007)

Para serem detectados, as partículas e os raios X resultantes da interação devem retornar à superfície da amostra e por fim atingir o detector. A profundidade máxima de detecção e a resolução dependem da energia com que estas partículas ou radiações atingem o detector.

Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, porém os mais utilizados para formação da imagem são os provenientes dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são de baixa energia (< 50 eV) e formam micrografias com alta resolução (de 3 a 5 nm). Estes elétrons possuem um livre caminho médio dentro da amostra que varia de 2 a 20 nm, por isso somente os gerados junto à superfície podem ser reemitidos. Os elétrons retroespalhados possuem energia que varia de 50 eV até o valor de energia dos elétrons primários. Os elétrons retroespalhados de menor energia são responsáveis pelas informações de profundidade da amostra. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações como topografia e composição da amostra (DEDAVID, 2007; FLORIANO, 2009).

A morfologia das amostras foi analisada antes e após o tratamento térmico, por MEV com equipamento Philips – FEI Quanta 200, em alto vácuo com tensão de aceleração de 30 kV.

4.2.2 Difração de Raios X

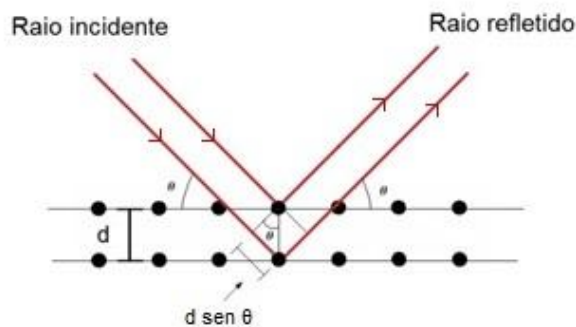
Dentre as várias técnicas existentes para o estudo da estrutura de um material, uma das mais utilizadas é a técnica de difração de raios X (DRX). Essa radiação apresenta um comprimento de onda da ordem de alguns angstroms, que é a mesma ordem do espaçamento entre os átomos de um cristal (OLIVEIRA, 2005).

Em 1913, W. L. Bragg apresentou uma explicação para o fenômeno de difração de feixes por um cristal. Um feixe, ao incidir com um ângulo θ sobre os planos de um cristal, é refletido specularmente formando o mesmo ângulo θ com estes planos. Os feixes difratados são formados quando as reflexões devido a planos paralelos de átomos do cristal produzem interferência construtiva. Isso ocorre quando a diferença de caminho entre os feixes for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente ($n\lambda$). A equação que descreve a condição para difração do feixe de raios X é a chamada Lei de Bragg (equação 7) e sua representação é mostrada na Figura 10 (KITTEL, 1978):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (7)$$

onde d é a distância entre dois planos paralelos, θ é o ângulo de incidência, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

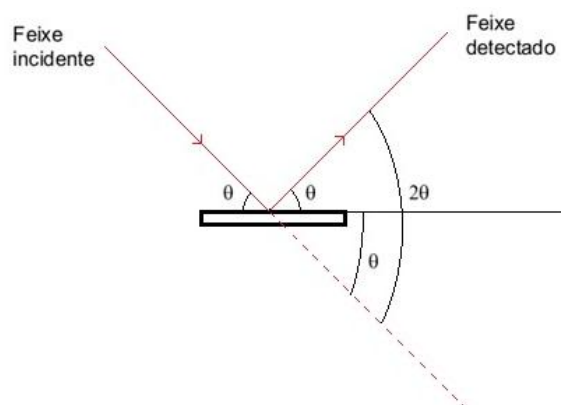
Figura 10 - Representação da difração de raios X por planos de átomos.



Fonte: o próprio autor

A geometria Bragg-Brentano, também conhecida como geometria θ - 2θ , é utilizada para analisar amostras em pó e consiste na incidência de uma radiação monocromática sobre uma amostra rotacionada de um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move de um ângulo 2θ . A Figura 11 mostra uma representação dessa geometria.

Figura 11 - Representação da geometria Bragg-Brentano utilizada para análise de pós por difração de raios X.



Fonte: o próprio autor

As fases cristalinas de cada amostra foram examinadas por difração de raios X com equipamento da marca Panalytical X'pert pro MPD, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) excitada sob tensão de 40 kV e corrente elétrica de 30 mA. Foi utilizado o método Bragg-Brentano, com ângulo de varredura de 15° a 90° e velocidade de varredura de $0,9^\circ/\text{min}$.

4.2.3 Refinamento Rietveld de Estruturas

Para analisar os resultados obtidos através da difração de raios X foi utilizado o método Rietveld de refinamento de estruturas. Este método permite que se obtenha os parâmetros cristalográficos de cada fase presente na amostra pelo método de mínimos quadrados até se obter a melhor concordância possível entre os perfis do difratograma obtido experimentalmente e o calculado (CHAGAS, 2012). Para isso, são utilizados padrões já determinados de estruturas similares as que se pretende investigar, obtidos em bases de dados como, por exemplo, o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). O refinamento da estrutura é feito através de algoritmos e de programas específicos como o DBWS, o X'Pert HighScore, entre outros.

Através do método Rietveld é possível obter informações estruturais do material analisado, como coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria e outras características (SILVA, 2011).

O método é baseado na equação:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{jk}^p I_k \quad (8)$$

onde, y_{ic} é a intensidade calculada no ponto i do padrão, y_{ib} é a intensidade de *background*, G_{ik} é a função de pico normalizada, I_k é a intensidade devido ao k -ésimo conjunto de planos de reflexão de Bragg, k_1 e k_2 são as contribuições da intensidade de reflexão para o ponto i e p são as possíveis fases presentes.

A intensidade do pico I_k , apresentada na equação 8, depende de diversos fatores e é dada pela expressão:

$$I_k = SM_k L_k |F_k|^2 P_k A_k E_k \quad (9)$$

onde, S é o fator de escala, M_k é a multiplicidade, L_k é o fator de polarização de Lorentz, F_k é o fator de estrutura, P_k está relacionado a efeitos de orientação preferencial (se não houver orientação preferencial $P_k=1$), A_k é a correção de absorção e E_k é a correção de extinção.

A função de pico G_{jk} usada neste trabalho é do tipo pseudo-voigt e é dada pela equação a seguir:

$$G_{jk} = \gamma \frac{C_o^{1/2}}{H_k \pi} \left[1 + C_o X_{jk}^2 \right]^{-1} + (1 - \gamma) \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left[-C_1 X_{jk}^2 \right] \quad (10)$$

onde $C_o = 4$, $C_1 = 4/n^2$, $X_{jk} = (2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$ e γ é o parâmetro de mistura das funções lorentziana e gaussiana. A largura a meia altura dos picos (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) varia com o ângulo de difração 2θ e depende das características físicas do material, sendo descrita pela função H_k , tal que:

$$H_k = \left[U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \right]^{1/2} \quad (11)$$

onde, U, V e W são parâmetros ajustáveis no refinamento.

O posicionamento dos chamados picos de Bragg, que são os picos de difração obtidos, é determinado pelos respectivos conjuntos de dimensão de cela juntamente com o comprimento de onda e constantes de difratometria utilizados para as medidas. Quando existe mais de uma fase no material, a análise quantitativa das mesmas é feita através do espalhamento referente a cada pico, onde o chamado *espalhamento de Bragg* é proporcional ao fator de escala. Este por sua vez depende de uma relação entre N (número de células unitárias que contribuem para o espalhamento) e V (volume da célula unitária). A fração em peso de uma certa fase “p” é determinada por:

$$W_p = \frac{(SZMV)_p}{\sum_i (SZMV)_i} \quad (12)$$

onde S é o fator de escala, Z é o número de compostos por célula unitária, M é o peso molecular do composto, V é o volume da célula unitária e i é o índice sobre todas as fases presentes na amostra.

Para se obter um bom refinamento, é preciso sempre observar alguns valores fornecidos pelo programa que o executa e informam a qualidade do ajuste. Estes valores são definidos pelas seguintes equações:

$$R_p(\text{perfil}) = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (13)$$

$$R_{Exp}(\text{esperado}) = \left[\frac{N - P}{\sum_i W_i (y_{io})^2} \right]^{1/2} \quad (14)$$

$$R_{WP}(\text{perfil} - \text{ponderado}) = \left[\frac{\sum_i W_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i W_i (y_{io})^2} \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{WP}}{R_{Exp}} \right)^2 \quad (16)$$

onde N é o número de observações, P é o número de parâmetros ajustados, y_{io} é a intensidade observada no i-ésimo ponto e y_{ic} é a intensidade calculada no i-ésimo ponto. O fator χ^2 , dado pela equação 16, é chamado “goodness of fit” e para um refinamento perfeito este parâmetro deve ter valor 1, mas na prática, valores de χ^2 menores do que 5 caracterizam um bom refinamento (FLORIANO, 2009).

As análises por refinamento Rietveld foram feitas através do programa X’Pert HighScore Plus. O melhor refinamento obtido foi feito utilizando-se dois

padrões de LiCoO_2 , com códigos ICSD 29225 e 48103. O padrão com código ICSD 36256 foi utilizado para refinar a fase Co_3O_4 .

O padrão de LiCoO_2 com código ICSD 29225 restringe o cobalto e o lítio respectivamente aos sítios 3a e 3b (posições de Wyckoff), enquanto que o padrão com código ICSD 48103 permite a alteração da concentração de cobalto nos sítios 3b (dividindo espaço com o lítio) e 3a (seu local de origem).

4.3 ANÁLISE ELETROQUÍMICA

4.3.1 Confeção dos Eletrodos

Foram confeccionados eletrodos com os pós das amostras com e sem tratamento térmico, nominadas como 900 e CE respectivamente. Aos pós das amostras foi adicionado Carbon Black, para aumento da condutividade elétrica e fluoreto de polivinilideno (PVDF) como ligante, na razão 85 wt %: 10 wt %: 5 wt % respectivamente (wt % = porcentagem em massa). Essa mistura (*slurry*) foi então espalhada sobre uma folha de alumínio de 0,017 mm de espessura e posta para secar a temperatura de 80 °C. Os eletrodos foram cortados na forma de discos de 11 mm de diâmetros e tratados em vácuo sob temperatura de 100 °C por 12 horas. Posteriormente eles foram prensados com 8 toneladas por 10 segundos e tratados novamente em vácuo a 100 °C por mais 12 horas para a retirada de toda umidade e impurezas e por fim colocados em uma *glove box* para evitar o contato com o ambiente úmido.

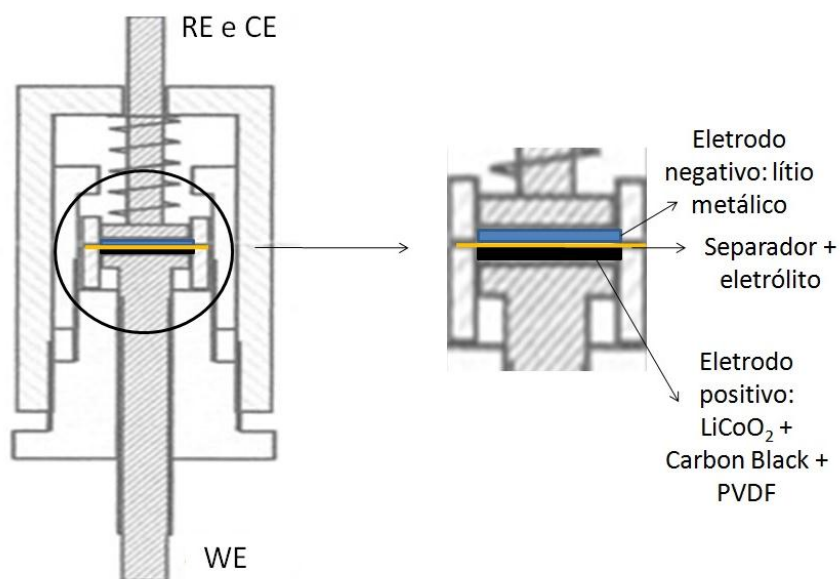
4.3.2 Caracterização Eletroquímica

Cada eletrodo foi caracterizado em uma cela eletroquímica de dois eletrodos, sendo o disco de LiCoO_2 sobre a folha de alumínio o eletrodo de trabalho (WE) e um disco de lítio metálico o eletrodo de referência (RE) curto circuitado ao contra eletrodo (CE). Os eletrodos foram separados entre si por um tecido de fibra de vidro da marca Whatman – GE Healthcare Life Sciences, embebido em eletrólito de $\text{LiClO}_4/\text{EC:DMC}$ (1:1) na concentração de 1M. A cela era constituída por coletores de aço inox 304 e invólucro de PVC. A Figura 12 apresenta uma ilustração da montagem da cela e a Figura 13 mostra uma sequência de fotos feita durante o

processo de sua montagem e seus componentes, sendo: (a) eletrodo positivo, (b) fibra de vidro com eletrólito, (c) cilindro utilizado para manter os componentes alinhados, (d) contato elétrico negativo com eletrodo de lítio metálico e (e) cela montada.

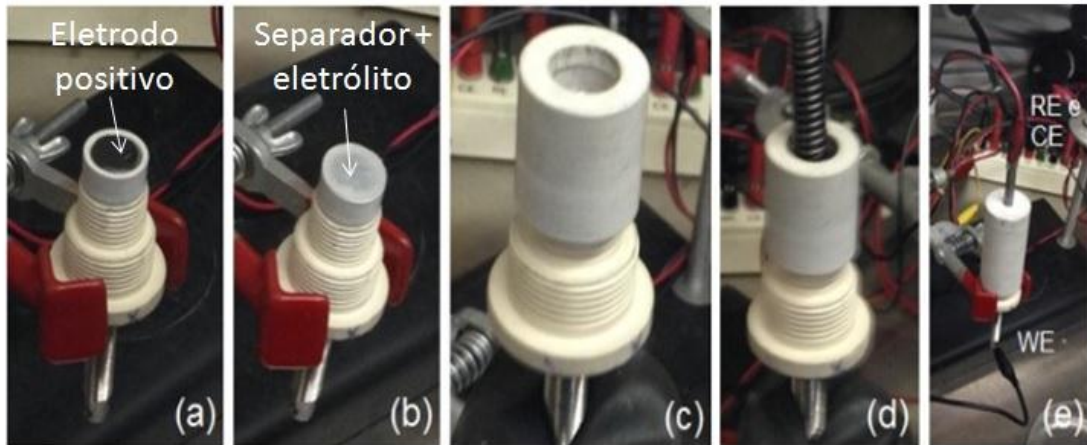
Antes da caracterização dos eletrodos a cela permaneceu em circuito aberto (OCV – open circuit voltage) durante 24 horas para estabilização dos eletrodos. Foi utilizado então o protocolo CC-CV, exemplificado na Figura 6 apresentada na página 29, para caracterização dos eletrodos no multipotenciostato da marca Arbin Instruments (MSTAT 8000/BT 2000). Este procedimento foi aplicado tanto para a carga quanto para a descarga, entre os potenciais de 3,60 e 4,20 V vs. Li/Li⁺. No processo de carga, foi aplicada uma corrente constante (CC) de 0,20 mA (0,33 C), até a tensão limite de 4,2 V. Ao se atingir este potencial, o equipamento alternava-se para modo potenciostático (CV) mantendo a tensão em 4,20 V até que a corrente elétrica decaísse para o valor estabelecido de 0,048 mA (0,08 C). Para o processo de descarga foi aplicado uma corrente de -0,12 mA (- 0,2 C) até um limite de tensão de 3,60 V, que era mantida neste valor durante o processo CV até que a corrente atingisse o valor de - 0,048 mA (-0,08 C).

Figura 12 - Ilustração da cela eletroquímica tipo botão montada com o posicionamento dos eletrodos de trabalho (WE), referência (RE) e contra eletrodo (CE).



Fonte: o próprio autor

Figura 13 - Fotos da sequência de montagem da cela eletroquímica tipo botão utilizada para os experimentos com seus componentes, sendo: (a) eletrodo positivo, (b) fibra de vidro com eletrólito, (c) cilindro utilizado para manter os componentes alinhados, (d) contato elétrico negativo com eletrodo de lítio metálico e (e) cela montada.



Fonte: o próprio autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 BATERIAS E AMOSTRAS ANALISADAS

Como já citado anteriormente, neste trabalho foram utilizadas as seguintes amostras:

- Baterias precursoras: 4 baterias com alto SOH e 4 baterias com baixo SOH;
- Amostras em pó: amostras A_CE e A_900 (proveniente da mistura dos pós extraídos das baterias com alto SOH) e amostras B_CE e B_900 (proveniente da mistura dos pós extraídos das baterias com baixo SOH).

A Tabela 3 apresenta uma relação das baterias utilizadas, seus respectivos valores de SOH e também a relação de amostras em pó (misturas das precursoras) analisadas.

Tabela 3 – Relação das baterias utilizadas para extração dos pós precursores com seus respectivos valores de SOH e relação das misturas em pó analisadas.

Baterias precursoras	SOH (%)	Amostras em pó
A1	108,00	A_CE
A2	109,13	
A3	100,00	A_900
A4	110,53	
B1	39,37	B_CE
B2	40,03	
B3	33,04	B_900
B4	25,86	

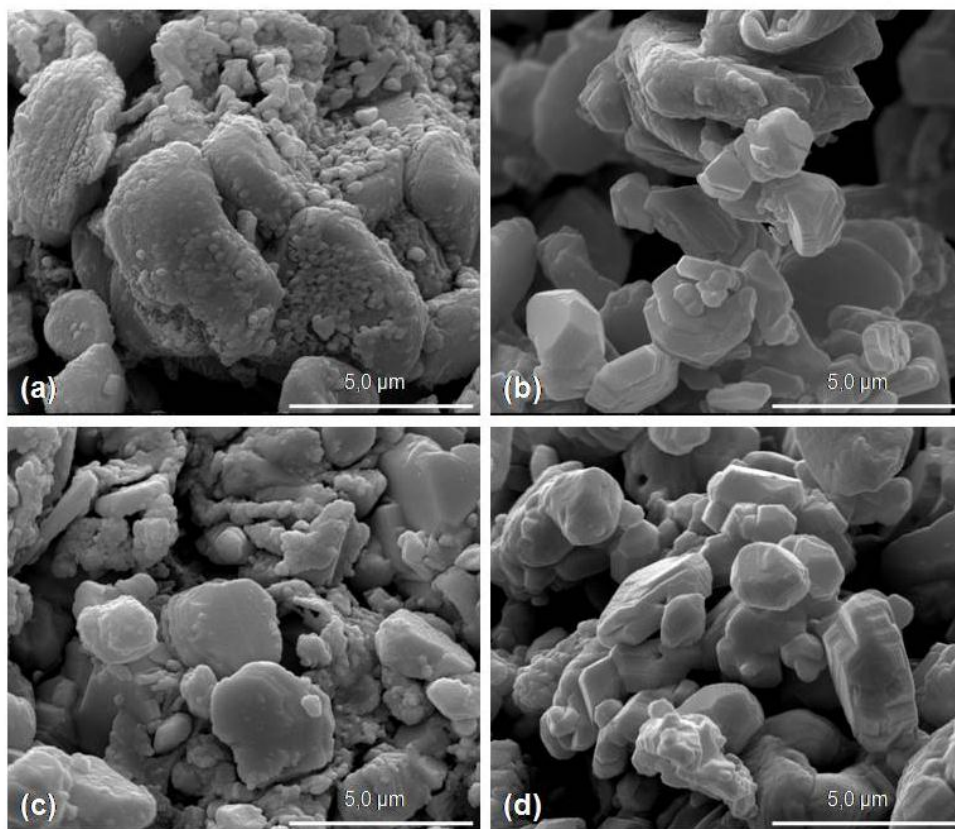
Fonte: o próprio autor

5.2 MORFOLOGIA

As micrografias das amostras A e B como extraídas (CE) e tratadas termicamente (900) são mostradas na Figura 14. É possível observar que antes do

tratamento, os grãos das amostras mostraram-se recobertos por um material, que provavelmente é o ligante PVDF e algum tipo de carbono condutor, os quais já vêm adicionados ao pó do catodo na fabricação da bateria. Após o tratamento térmico a 900 °C as superfícies das amostras apresentaram-se limpas, sem traços deste material recobrindo os grãos, e com áreas aparentemente similares quando comparadas entre si. Além disso, também foi possível observar uma leve corrosão no contorno dos grãos das amostras tratadas tanto de alto como de baixo SOH.

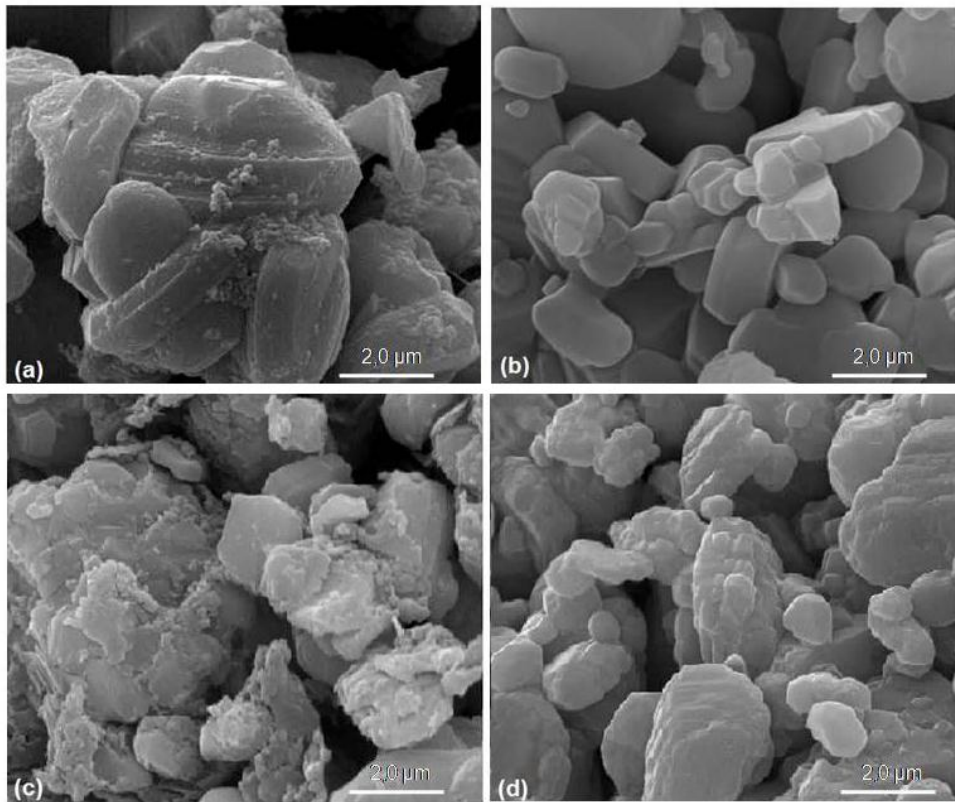
Figura 14 – Micrografias das amostras (a) A_CE; (b) A_900; (c) B_CE e (d) B_900.



Fonte: o próprio autor

Em um trabalho similar, Chagas (CHAGAS, 2012) também analisou a morfologia de duas amostras sob a influência de tratamentos térmicos em altas temperaturas. As amostras eram provenientes de um catodo de bateria nova(N) como extraída (N_CE) e tratada em atmosfera de O₂ (N_O₂) e de um catodo de bateria descartada(D) também como extraída (D_CE) e tratada em atmosfera de O₂ (D_O₂). Na Figura 15 são mostrados os resultados obtidos neste trabalho.

Figura 15 - Imagens de MEV para as amostras (a) N (como extraída); (b) N (O₂); (c) D (como extraída) e (d) D (O₂).



Fonte: Chagas (2012)

Assim como nos resultados mostrados na Figura 14, foi possível observar que os grãos das amostras N_CE e D_CE estão recobertos por um material que os aglutina e que após o tratamento térmico este material já não é mais observado. As amostras tratadas apresentaram grãos mais definidos, porém a amostra N_O₂ mostrou uma superfície mais polida, diferentemente da amostra D_O₂ que também apresentou uma leve corrosão no contorno dos grãos, como visto nas amostras A_900 e B_900. Isso é um indicativo de que as amostras provenientes de baterias já usadas apresentam um desgaste no contorno dos grãos devido aos diversos ciclos de carga e descarga sofridos ao longo da vida útil da bateria, enquanto que a amostra de uma bateria nova, por não ter sofrido os mesmos processos de ciclagem, apresenta uma superfície mais polida e uniforme.

5.3 ESTRUTURA CRISTALINA

Através dos resultados obtidos por DRX foi possível analisar os parâmetros de rede e a estrutura cristalina das amostras através do método Rietveld de refinamento. Pelo refinamento foi possível observar que a maioria das amostras apresentou duas fases diferentes de óxido de cobalto litiado e que as amostras tratadas termicamente apresentaram ainda a fase Co_3O_4 .

Como citado anteriormente, as fases de óxido de cobalto que melhor ajustaram os difratogramas foram as com código ICSD 29225, que restringe o cobalto e o lítio respectivamente aos sítios 3a e 3b, e com o código ICSD 48103, que permite a alteração da concentração de cobalto nos sítios 3b (dividindo espaço com o lítio) e 3a (seu local de origem).

A Tabela 4 apresenta as fases analisadas e as respectivas posições dos átomos nos sítios de Wyckoff.

Tabela 4 - Posicionamento dos átomos nos sítios de Wyckoff das fases analisadas.

Código ICSD do padrão	Átomos	Índice de Wyckoff
29225	Co	3a
	Li	3b
	O	6c
48103	Co1	3a
	Co2	3b
	Li 1	3a
	Li 2	3b
	O	6c

Fonte: Bilbao Crystallographic Server

Segundo Antolini (ANTOLINI, 2004), a variação encontrada na literatura para os valores do parâmetro c é entre 14,05 e 14,08 Å e com isso as fases foram denominadas como:

- **Fase 1 (código ICSD 29225)** - representada por um parâmetro de rede c compatível com o da literatura, cujo valor varia de 14,05 a 14,08 Å.

- **Fase 2 (código ICSD 48103)** - representada por um parâmetro de rede c alongado, caracterizando uma estrutura mais desgastada e com possível defasagem de lítio;

Com o padrão ICSD 29225 utilizado para ajustar a fase 1, fixou-se unicamente a estequiometria do composto em $\text{Li}_1\text{Co}_1\text{O}_2$. Já com o padrão ICSD 48103, utilizado para ajustar a fase 2, foi permitido variar a quantidade de átomos de lítio no sítio 3b e de cobalto nos sítios 3a e 3b e fixou-se em zero a quantidade de átomos de lítio no sítio 3a. A ocupação por átomos de cobalto no sítio 3b é o que se espera de uma eventual "troca catiônica".

A Tabela 5 apresenta as concentrações das fases 1 e 2 das amostras precursoras A e B. Pode-se observar então que as amostras com alto SOH (A1, A2 e A3) apresentaram uma maior concentração da fase 1, com parâmetros de rede c variando entre 14,066 e 14,074 Å e uma concentração mais baixa da fase 2, com parâmetros de rede c variando entre 14,139 e 14,163 Å. Apenas a amostra A4 apresentou somente a fase 1 com parâmetro de rede c de 14,084 Å. Já as amostras com baixo SOH (B1, B2, B3 e B4) apresentaram uma maior concentração da fase 2, com variação do parâmetro c entre 14,108 e 14,146 Å e uma menor concentração da fase 1, com parâmetro c variando entre 14,050 e 14,078 Å.

As concentrações das fases 1 e 2 em cada amostra precursora podem estar relacionadas ao SOH de suas respectivas baterias, já que as amostras com alto SOH tendem a ter uma melhor qualidade de estrutura cristalina do óxido de cobalto litiado e apresentam uma maior concentração de fase 1, enquanto que as amostras com baixo SOH apresentam uma maior quantidade de fase 2, que indica uma estrutura cristalina de pior qualidade. Além dos valores de concentração das fases 1 e 2, a Tabela 5 apresenta também os valores dos parâmetros de rede das fases obtidos por refinamento Rietveld, além de mostrar o valor de X^2 (GOF – *Goodness of fit*), que indica a qualidade do refinamento. Neste trabalho foi considerado um bom ajuste valores de GOF menores que 5.

Tabela 5 – SOH das baterias, parâmetros de rede da célula unitária e concentração das fases 1 e 2 de Li_xCoO_2 das amostras precursoras e qualidade do ajuste em termos do parâmetro GOF.

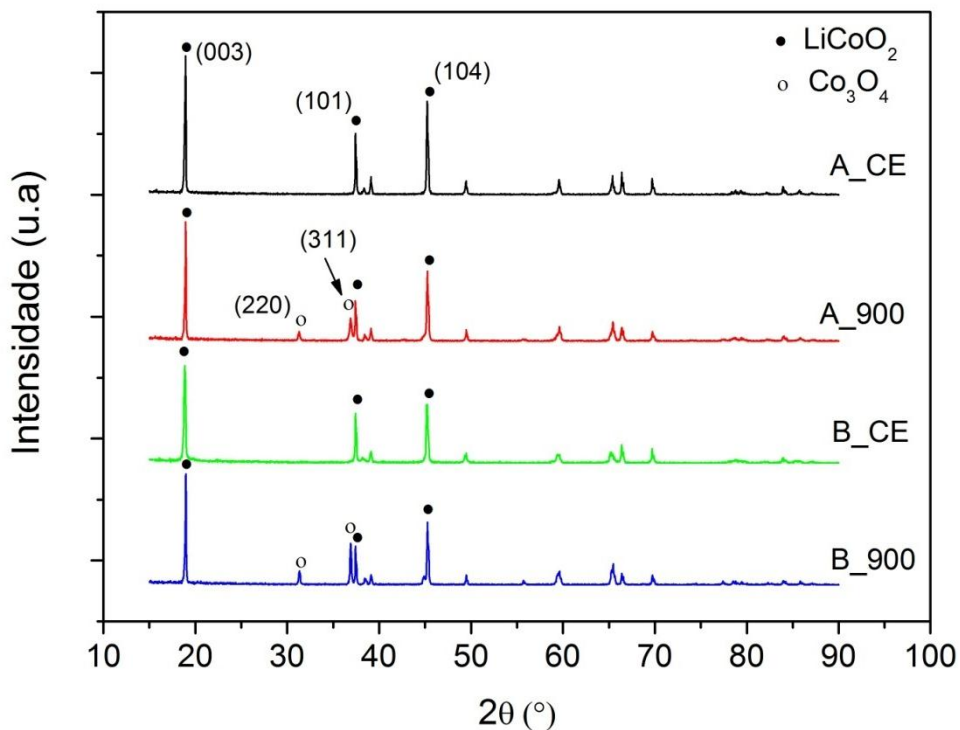
Amostra	SOH das baterias (%)	LiCoO ₂ Fase 1			LiCoO ₂ Fase 2			GOF χ^2
		Concentração (%)	a (Å)	c (Å)	Concentração (%)	a (Å)	c (Å)	
A1	108,00	71,4	2,813	14,069	28,6	2,812	14,153	1,46
A2	109,13	84,5	2,813	14,074	15,5	2,812	14,163	2,17
A3	100,00	72,4	2,813	14,066	27,6	2,813	14,139	1,51
A4	110,53	100	2,813	14,084	0,0	-	-	2,63
B1	39,37	38,9	2,813	14,078	61,1	2,813	14,146	1,78
B2	40,03	1,3	2,804	14,050	98,7	2,812	14,126	3,39
B3	33,04	8,1	2,812	14,050	91,9	2,810	14,108	2,33
B4	25,86	12,0	2,813	14,051	88,0	2,812	14,145	2,57

Fonte: o próprio autor

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros de rede e concentração das fases 1 e 2 para as misturas A e B. Foi possível observar que a amostra A_CE apresentou o mesmo padrão de concentração das duas fases, sendo a fase 1 a de maior concentração (91,5 %), com parâmetro de rede c igual a 14,081 Å e a fase 2 a de menor concentração (8,5 %), com parâmetro de rede c de 14,164 Å. O mesmo comportamento ocorreu para a amostra B_CE, que mostrou uma maior quantidade da fase 2 (92,4 %), com parâmetro c de 14,101 Å e uma pequena quantidade da fase 1 (7,6 %), com parâmetro c igual a 14,041 Å. Pode-se dizer então que o padrão de concentração relativa das fases 1 e 2 observadas nos precursores se mantém para suas respectivas misturas.

As amostras tratadas, A_900 e B_900, apresentaram, além das fases 1 e 2 de óxido de cobalto litiado, a fase Co_3O_4 refinada pelo padrão ICSD 36256. Os difratogramas das amostras tratadas e sem tratamento são mostrados na Figura 16.

Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras em pó como extraídas (CE) e após o tratamento térmico a 900 °C (900) por 6 horas.



Fonte: o próprio autor

Observando a Tabela 6, para a amostra A_900 pode-se notar que com a formação do Co_3O_4 há uma diminuição na concentração da fase 1 e isso é um indicativo de que esta fase seja a que mais contribui para a formação de Co_3O_4 . Já na amostra B_900 observa-se que juntamente com a formação da fase Co_3O_4 ocorre uma inversão de concentrações das fases 1 e 2, já que após o tratamento surge uma maior concentração da fase 1 e uma diminuição brusca da fase 2. A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros de rede, concentração da fase Co_3O_4 , além do valor de X^2 referente ao ajuste.

Tabela 6 - Parâmetros de rede da célula unitária de LiCoO_2 e concentração de fases das misturas.

Amostra	LiCoO_2 Fase 1			LiCoO_2 Fase 2		
	Concent. (%)	a (Å)	c (Å)	Concent. (%)	a (Å)	c (Å)
A_as open	91,5	2,813899	14,081050	8,5	2,813401	14,164160
A_900	69,9	2,814282	14,059380	6,2	2,817642	14,157060
B_as open	7,6	2,813410	14,041800	92,4	2,812618	14,101020
B_900	66,5	2,814608	14,065020	2,5	2,815471	14,148970

Fonte: o próprio autor

Tabela 7—Qualidade do refinamento em termos de X^2 , concentrações e parâmetros de rede da célula unitária de CO_3O_4 .

Amostra	Co_3O_4 (36256)		GOF
	Concentração (%)	a (Å)	X^2
A_as open	0,0	-	1,745
A_900	23,9	8,081004	1,387
B_as open	0,0	-	1,774
B_900	31,0	8,082159	1,340

Fonte: o próprio autor

A Tabela 8 mostra alguns dados que auxiliam na determinação da estrutura das fases de óxido de cobalto litiado das misturas, como a razão entre os parâmetros de rede c e a e também a intensidade relativa dos picos (003) e (104).

Tabela 8—Intensidade relativa dos picos (003) e (104) das fases 1 e 2 de LiCoO_2 e parâmetro c/a obtidos via refinamento Rietveld.

Amostra	LiCoO ₂ Fase 1 (29225)		LiCoO ₂ Fase 2 (48103)	
	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
A_as open	5,004	1,325	5,034	1,226
A_900	4,996	1,278	5,024	1,983
B_as open	4,991	1,496	5,013	1,472
B_900	4,997	1,323	5,025	3,003

Fonte: o próprio autor

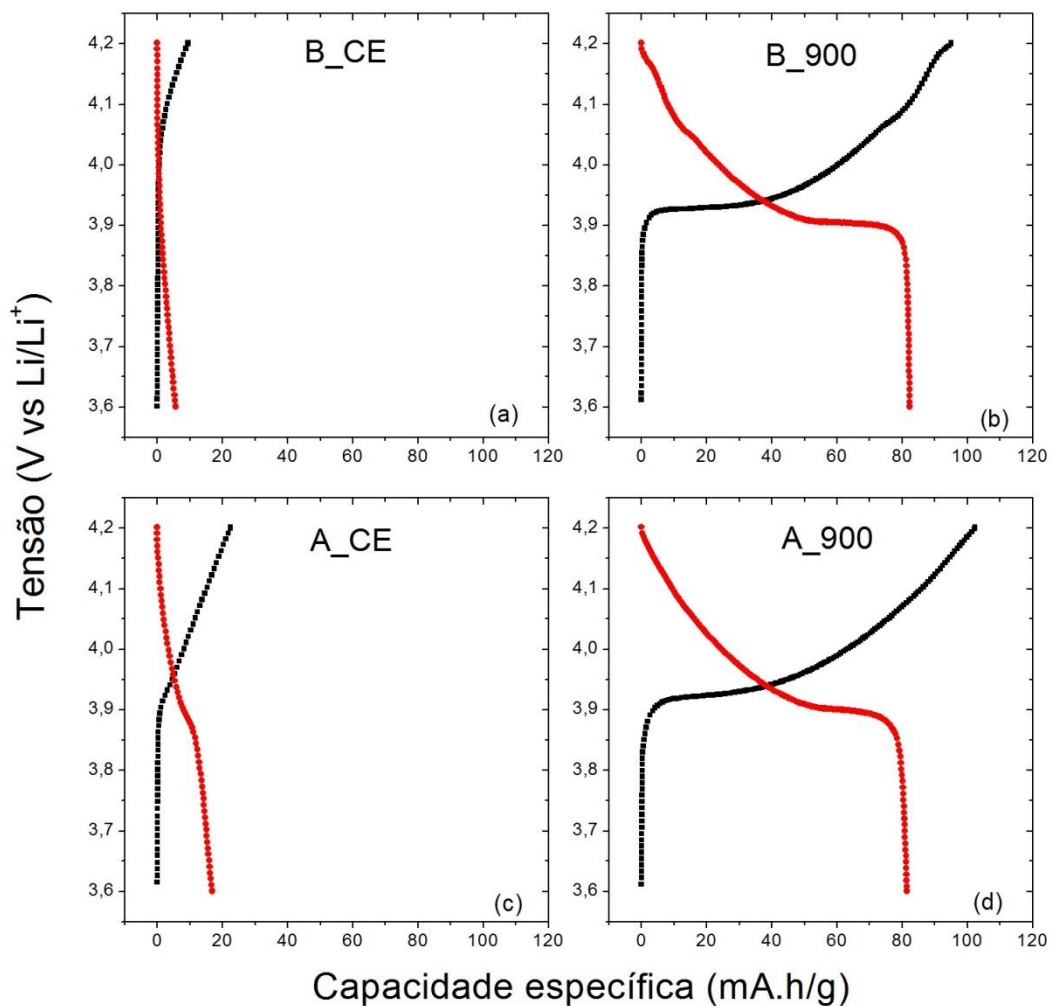
O parâmetro c/a está relacionado ao alongamento ou compactação da estrutura cristalina da amostra, sendo uma estrutura mais alongada caracterizada por um valor mais alto de c/a e uma estrutura mais contraída caracterizada por um menor valor de c/a . Segundo Ormani e Johnston (ORMANI, 1984; JOHNSTON, 1958), o valor médio esperado para a razão c/a em uma amostra de LiCoO_2 é de 4,991. Nota-se então que os valores obtidos para as fases 1 são mais próximos desta média do que os valores obtidos para as fases 2 em todas as amostras. Com isso, pode-se concluir que de fato a fase 1 apresenta uma estrutura mais compactada e mais ordenada do que a fase 2, independentemente do SOH das baterias de onde vieram as amostras.

Como apresentado no item 3.5, quando a relação de intensidade entre os picos (003) e (104) é maior que 1,2 há um indicativo de que a estrutura da amostra apresenta um bom ordenamento cristalográfico. Ao analisar os resultados de intensidade relativa dos picos (003) e (104) pode-se observar que todos apresentaram valores maiores que 1,2, mostrando assim que não há um indicativo de troca catiônica nestas amostras, mesmo para aquelas com baixo valor de SOH.

5.4 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

A Figura 17 mostra os resultados dos ensaios eletroquímicos de carga e descarga em CC-CV das amostras sem e com tratamento térmico. Pode-se observar que um melhor desempenho, tanto no carregamento quanto no descarregamento, foi obtido para as amostras tratadas a 900 °C por 6 horas. A Tabela 9 mostra os valores máximos de capacidade de carga e de descarga no segundo ciclo destes eletrodos, considerando-se a massa total de cada eletrodo, que compreende o material eletroativo à base de LiCoO_2 misturado ao PVDF e ao grafite.

Figura 17 - Curvas de capacidade de carga e descarga no segundo ciclo dos eletrodos formados pelas amostras analisadas, sendo: (a) B_CE, (b) B_900, (c) A_CE e (d) A_900.



Fonte: o próprio autor

Tabela 9 - Valores de capacidade de carga e descarga máximos atingidos no segundo ciclo pela cela eletroquímica, considerando-se a massa total de cada catodo.

Amostra	Capacidade de carga (mAh/g)	Capacidade de descarga (mAh/g)
A_as open	22,46	16,80
A_900	102,37	81,46
B_as open	9,39	5,68
B_900	94,98	82,32

Fonte: o próprio autor

Nota-se que após o tratamento térmico as amostras A_900 e B_900, mesmo com a presença da fase Co_3O_4 , passaram a apresentar valores de capacidade de carga e descarga maiores do que as amostras sem tratamento. Porém, como foi visto na Tabela 8 nenhuma das amostras apresentou indícios de troca catiônica, um fator que poderia justificar o baixo desempenho das amostras A_CE e B_CE. O que poderia vir a explicar o fato de as amostras A_CE e B_CE apresentarem um baixo desempenho eletroquímico é o resultado mostrado na Figura 14. Como visto, antes do tratamento térmico a superfície dos grãos das amostras em pó A_CE e B_CE mostrava-se recoberta por um material, que possivelmente seja o ligante PVDF, envolvendo os grãos eletroativos e diminuindo a superfície exposta às possíveis intercalações iônicas. Durante a confecção dos eletrodos para análise eletroquímica, como citado no item 4.3.1, mais PVDF foi adicionado à amostra para que o *slurry* pudesse aderir à superfície do coletor eletrônico de alumínio. Com isso, é possível que esta quantidade ainda maior de PVDF tenha tornado o eletrodo eletroquimicamente inativo, pois uma quantidade maior de ligante passou a envolver a superfície dos grãos.

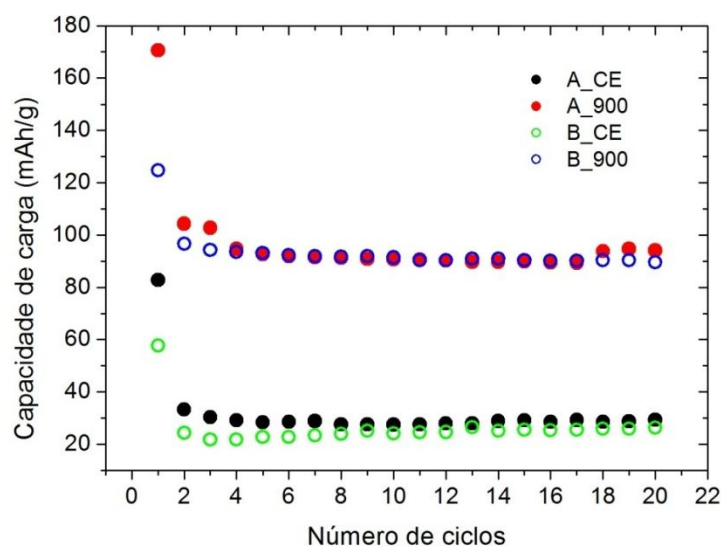
Quando o pó foi tratado termicamente, o PVDF presente na amostra como extraída foi evaporado e acredita-se que a quantidade de ligante adicionada para confecção do eletrodo não seja suficientemente grande para inibir a intercalação e deintercalação de íons de lítio. Sendo assim, as amostras A_900 e B_900 passaram a apresentar valores mais altos de capacidade de carga e descarga.

Na Figura 18 e na Figura 19 são mostrados os comportamentos das capacidades de carga e descarga dos eletrodos no decorrer de 20 ciclos.

Analisando a Figura 18, é possível notar que a amostra A_900 apresentou uma alta capacidade de carga no primeiro ciclo, em torno de 170 mAh/g, mas já no segundo ciclo este valor caiu para cerca de 112 mAh/g. A partir do quarto ciclo os valores de capacidade de carga já começaram a se estabilizar em torno de 95 mAh/g. Já a amostra B_900 apresentou uma capacidade de carga inicial um pouco menor, cerca de 124 mAh/g e já no segundo ciclo começou a estabilizar em torno de 98 mAh/g. As amostras sem tratamento, A_CE e B_CE, também apresentaram uma queda de capacidade considerável já no segundo ciclo e uma pequena flutuação em torno de 30 mAh/g durante toda a ciclagem.

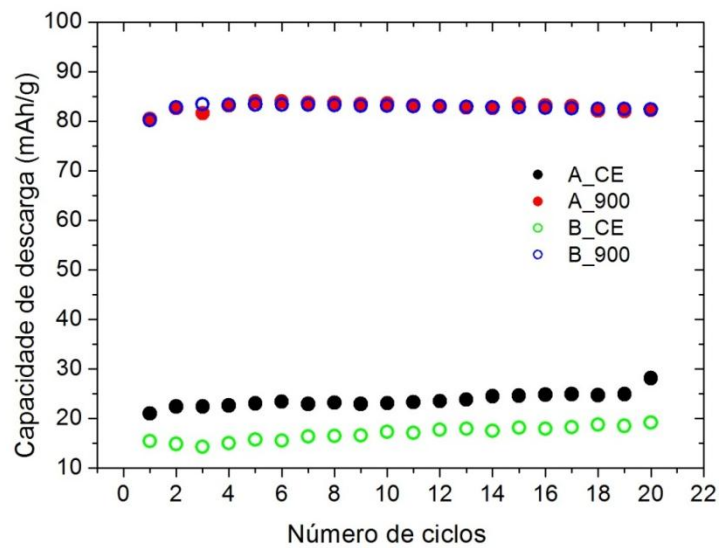
Na capacidade de descarregamento, Figura 19, os valores obtidos para as amostras A_900 e B_900 se mostraram estáveis desde o primeiro ciclo, ficando ambos em torno 80 mAh/g durante todo o processo. As amostras A_CE e B_CE apresentaram valores inferiores de capacidade de descarga, mas que ainda assim se mostraram estáveis ao longo de 20 ciclos. Com isso, pode-se dizer que, apesar de as amostras não terem apresentado um alto desempenho as reações de intercalação e deintercalação são reversíveis, ou seja, os eletrodos não perdem capacidade de carga e descarga ao longo dos ciclos, mantendo assim um perfil estável de capacidade específica tanto na carga quanto na descarga.

Figura 18 - Curvas de capacidade de carregamento das amostras analisadas ao longo de 20 ciclos.



Fonte: o próprio autor

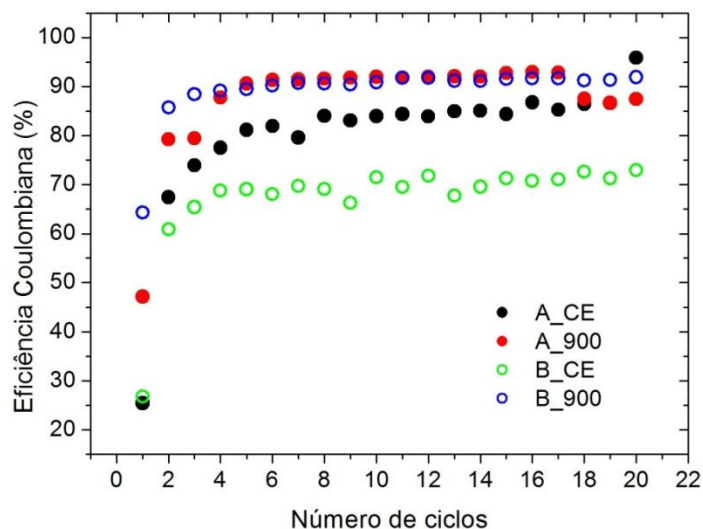
Figura 19 - Curvas de capacidade de descarregamento das amostras analisadas ao longo de 20 ciclos.



Fonte: o próprio autor

Na Figura 20 são apresentadas as curvas de eficiência coulombiana das quatro amostras. Pode-se notar que as amostras tratadas apresentaram uma melhor eficiência (entre 80 e 90%) ao longo dos primeiros 20 ciclos do que as amostras sem tratamento. A amostra B_CE obteve o pior desempenho. Com isso, é possível dizer que o tratamento não só possibilitou a obtenção de uma maior capacidade de carga, como também aumentou a eficiência das amostras de forma estável.

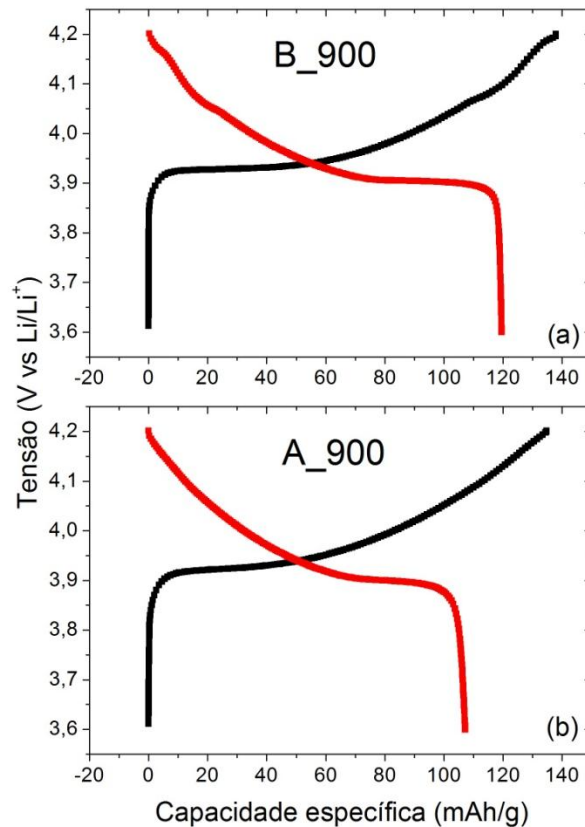
Figura 20 - Curvas de eficiência coulombiana das amostras analisadas.



Fonte: o próprio autor

Sabendo-se que a fase Co_3O_4 não intercala lítio dentro da janela de potencial analisada, foi possível calcular as capacidades específicas dos eletrodos considerando-se apenas a massa da fase ativa de LiCoO_2 nas amostras tratadas, de acordo com a porcentagem obtida pelo refinamento Rietveld de estruturas. A tabela 10 e a Figura 21 apresentam estes resultados. Os valores de capacidade de carga e descarga em termos de porcentagem da capacidade real do LiCoO_2 (140mAh/g) são mostrados na Tabela 11.

Figura 21 - Curvas de capacidade de carga e descarga no segundo ciclo considerando-se apenas a massa de LiCoO_2 em cada eletrodo, sendo (a) B_900 e (b) A_900.



Fonte: o próprio autor

Tabela 10 - Valores de capacidade de carga e descarga máximos atingidos pela cela eletroquímica considerando-se apenas a massa de LiCoO_2 de cada eletrodo tratado.

Amostra	Capacidade de carga (mAh/g de LiCoO_2)	Capacidade de descarga (mAh/g de LiCoO_2)
A_900	134,690	107,184
B_900	137,871	119,490

Fonte: o próprio autor

Tabela 11 - Valores de capacidade de carga e descarga em porcentagem da capacidade real do LiCoO_2 (140 mAh).

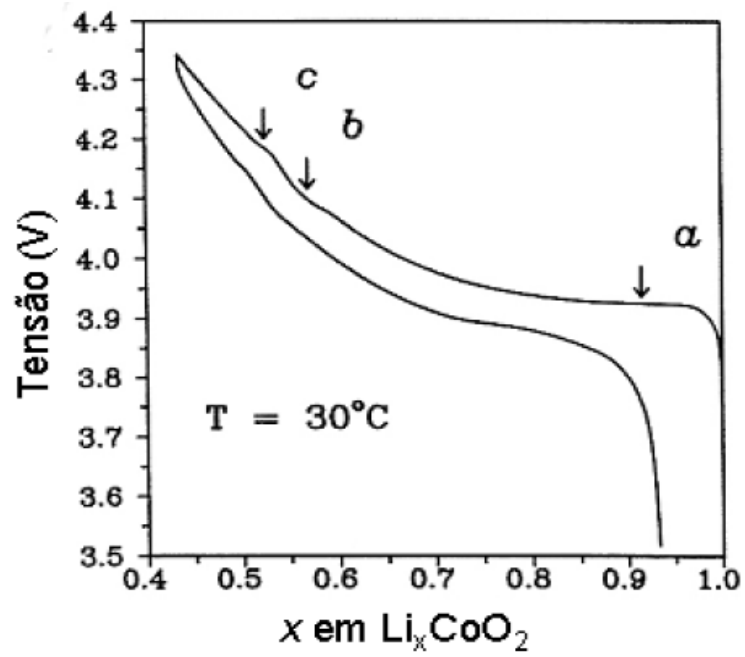
Amostra	Capacidade de carga em porcentagem do valor teórico de LiCoO_2 (%)	Capacidade de descarga em porcentagem do valor teórico de LiCoO_2 (%)
A_900	96,21	76,56
B_900	98,48	85,35

Fonte: o próprio autor

Pode-se notar então que ao se excluir a porcentagem de massa da fase Co_3O_4 e considerar apenas a massa do material eletroativo LiCoO_2 , o desempenho eletroquímico dos eletrodos passou a apresentar um valor mais próximo do esperado para eletrodos novos, já que os dois eletrodos tratados termicamente apresentaram uma alta porcentagem de capacidade de carga e descarga em relação à capacidade real esperada para o LiCoO_2 .

Pela cronopotenciometria da Figura 21a (amostra B_900) pode-se notar um patamar em aproximadamente 3,9 V, que é atribuído a uma transformação da fase cristalina hexagonal I para a fase hexagonal II. Um degrau de potencial também pode ser observado entre 4,05 e 4,15 V. Este degrau é atribuído a uma transformação da fase hexagonal II para a fase monoclinica. A Figura 22 mostra uma representação de como ocorrem essas transformações de fase com o potencial em função da variação da quantidade de lítio em Li_xCoO_2 . Nesta figura são indicados os patamares em aproximadamente 3,9 V (a), 4,05 V (b) e 4,15 V (c).

Figura 22 – Mudança de fases na estrutura do Li_xCoO_2 com a variação da concentração de lítio no eletrodo.



Fonte: Reimers (1992)

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado um processo termofísico de reciclagem de catodos de LiCoO_2 provenientes de baterias de íon lítio descartadas. As amostras investigadas foram uma mistura de pós de quatro catodos oriundos de baterias comerciais com alto SOH (A), utilizada como padrão de eletrodo sadio, e outra mistura de pós de catodos provenientes de quatro baterias com baixo SOH (B), cuja reativação da atividade eletroquímica era o que se pretendia alcançar. O tratamento térmico empregado para reativação do catodo a 900°C por 6 horas ao ar promoveu a limpeza dos grãos, revelando uma rugosidade superficial. Através do refinamento Rietveld de estruturas, observou-se que as amostras apresentavam duas fases de óxido de cobalto litiado: fase 1, com valores de parâmetros de rede dentro do esperado para uma amostra nova, e fase 2, com valores de parâmetros de rede acima do esperado para uma amostra nova. O tratamento térmico, além de limpar a superfície dos grãos, promoveu um aumento de concentração da fase 1 nas amostras analisadas e, além disso, proporcionou o aumento da capacidade de carga das celas eletroquímicas dos eletrodos tratados em aproximadamente 5 vezes. A reativação da capacidade específica está diretamente relacionada à concentração de fases cristalinas dos eletrodos, pois ambas as amostras apresentaram capacidade final de descarga em cerca de 80 mAh/g e aproximadamente a mesma quantidade em massa das fases de óxido de cobalto litiado e Co_3O_4 , sendo de 65 % correspondente a fase 1, 10 % correspondente a fase 2 e 25 % correspondente a fase Co_3O_4 .

REFERÊNCIAS

- ALCÁNTARA, R. et. al. Recent advances in the study of layered lithium transition metal oxides and their application as intercalation electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s.i.], v.3, p. 121-134, 1999.
- ANTOLINI, Ermet. Preparation and properties of Li-Co-O compounds. **Journal of European Ceramic Society**, Grã Bretanha, v.18, p. 1405-1411, 1998.
- ANTOLINI, Ermet. LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometric, electrochemical behavior and transport properties. **Solid State Ionics**, [s.i.], v. 170, p. 159-171, 2004.
- ARORA, Pankaj; WHITE, Ralph E. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries. **Journal of Electrochemical Society**, [s.i.], v. 145, n. 10, p. 3647 – 3667, 1998.
- Bilbao Crystallographic Server. Disponível em <<http://www.cryst.ehu.es/>>. Acesso em: 08 mar. 2014.
- CHAGAS, Luciana G. **Estudo da Reciclagem de Catodos de Baterias de Íon-Lítio**. 2012. 36 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- CHRISTMAN, J. Richard. Crystal Lattices. In:_____ **Fundamentals of Solid State Physics**. John Wiley & Sons, 1988, p. 16-46.
- DAHN, J.R. et al. Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon. **Electrochimica Acta**. Grã Bretanha, v. 38, p. 1179-1191, 1993.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmen Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostra**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, 60p.
- 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.
- ESPINOSA, Denise Croce Romano et. al. An overview on the current process for the recycling of batteries. **Journal of Power Sources**, [s.i.], v. 135, p. 311-319, 2004.
- FLORIANO, Ricardo. **Caracterização de baterias de níquel hidreto metálico e de íon-lítio de telefone celular**. 2009. 129 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- Fox-Davies. Disponível em <<http://www.globalstrategicmetalsnl.com>>. Acesso em: 06 mai. 2014.
- FURUSHIMA, Yoshitomo et al. Thermal stability and kinetics of delithiated LiCoO₂. **Journal of Power Sources**, [s.i.], v. 196, p. 2260-2263, 2011

GOODENOUGH, John, B. Cathode materials: A personal perspective. **Journal of Power Sources**, [s.i.], v. 174, p. 996-1000, 2007.

GUERARD, D., HEROLD, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. **Carbon**. Grã Bretanha, v. 13, p. 337-345, 1975.

HE, Yan-Bing et al. The thermal stability of fully charged and discharged LiCoO₂ cathode and graphite anode in nitrogen and air atmospheres. **Thermochimica Acta**, [s.i.], v. 480, p. 15-21, 2008.

HU, Chuan-Yue et. al. Effects of synthesis conditions on layered Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [s.i.], v. 21, p. 114-120, 2011.

InfoMine – **Mining Intelligence & Technology**. Disponível em: <<http://www.infomine.com>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

JOHNSTON, W. D., HEIKES, R. R., SESTRICH, D. The Preparation, crystallography, and magnetic properties of the Li_xCo_(1-x)O system. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.i.], v.7, p. 1-13, 1958.

KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1978. 572 p.

KONAROVA, Muxina; TANIGUCHI, Izumi. Physical and electrochemical properties of LiFePO₄ nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling. **Journal of Power Sources**, [s.i.], v. 194, p. 1029-1035, 2009.

KONG, J. Z. et al. Effects of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ lithium-ion cathode materials. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.i.], v. 554, p. 221-226, 2013.

LAIN, Michael, J. Recycling of lithium ion cells and batteries. **Journal of Power Sources**, [s.i.], v. 97-8, p. 736-738, 2001.

LEE, Chrul Kyoung, RHEE, Kang-In. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sourcer**, [s.i.], v. 109, p. 17-21, 2002.

LIU, Xizhenget. 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**, [s.i.], v. 83, p. 253-258, 2012.

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

MIZUSHIMA, K. et al. Li_xCoO₂ (0 ≤ x ≤ 1): a new cathode material for batteries of high energy density. **Materials Research Bulletin**, USA, v. 15, p. 783-789, 1980.

MOHRI, M. et al. Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode. **Journal of Power Sources**, [s.i.], v. 26, p. 545-551, 1989.

NISHI, Yoshio. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. **Journal of Power Sources**, [s.i.], v. 100, p. 101-106, 2001.

OLIVEIRA, Ivan S.; DE JESUS, Victor L.B. **Introdução à Física do Estado Sólido**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. 360 p.

ORMAN, H. J., WISEMAN, P. J. Cobalt (III) lithium oxide, CoLiO_2 : structure refinement by powder neutron diffraction. **Acta Crystallographica Section C**, [s.i.], v. 40, p. 12-14, 1984.

REIMERS, J. N.; DAHN, J.R. Electrochemical an insitu x-ray-diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 . **Journal of the Electrochemical Society**, [s.i.], v. 139, p. 2091 – 2097, 1992.

SANTIAGO, E. I. et al. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis. **Solid State Ionics**, [s.i.], v. 158, p. 91-102, 2003.

SILVA, Paulo Rogério Catarini da. **Eletrocromismo e transporte iônico em eletrodos de filmes finos de óxido de W, Mo e V e de seus óxidos binários**. 2011. 131p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

TOSCANO, Danilo et al. **Uma sugestão de reciclagem elétrica para baterias de íon-lítio comerciais**. Universidade Estadual de Londrina. Publicação técnica do laboratório de Filmes Finos e Materiais, Publicação interna, 7 p., 2008.

URBANO, Alexandre. et al. Método rápido de análise do estado de saúde (SOH) de baterias de íon lítio de telefones celulares descartados empregando os conceitos da técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT). **SEMINA: Ciências Exatas e Tecnológicas**. Londrina, V.