

Centro Multiusuário de Manufatura, Validação e Certificação de Baterias

Palavras-Chave: Baterias de Lítio, Validação de Anodos, Eletroquímica

Autores(as):

ULIANI J.¹; MUBARAC S.K.S.O.²; QUEIROZ K.A.²; VICENTINI R.F.²; ¹IQ – UNICAMP; ²FEEC -

UNICAMP

Prof.^a. Dr.^a. Hudson Giovani Zanin (orientador), ²FEEC - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Com a modernização tecnológica da sociedade, a atualização das formas de propagação da eletricidade é crucial. Nesse contexto, as baterias de lítio desempenham um papel vital no século XXI, sendo amplamente utilizadas em dispositivos portáteis e veículos elétricos devido à sua alta densidade energética, potência, longa vida útil e menor impacto ambiental. Estas características são essenciais tanto para dispositivos menores quanto para o setor automobilístico, que demanda alta eficiência energética.

As baterias de lítio podem ser encontradas com diferentes combinações de metais em sua composição, o que também tem impacto significativo em sua estrutura e arranjo atômico devido aos diferentes raios atômicos e ligações formadas entre os constituintes. Como aqui o foco principal é a classe cátodos de intercalação, cuja principal característica deve ser a reversibilidade, algumas de suas subclasses mantêm sua popularidade por suas características únicas. Suas divisões estão em: *layered*, *spinel*, *olivine*, e *tavorite*, como representado na **Figura 1**. Cada um desses grupos possui comportamentos distintos e merecem melhor atenção dos pesquisadores.

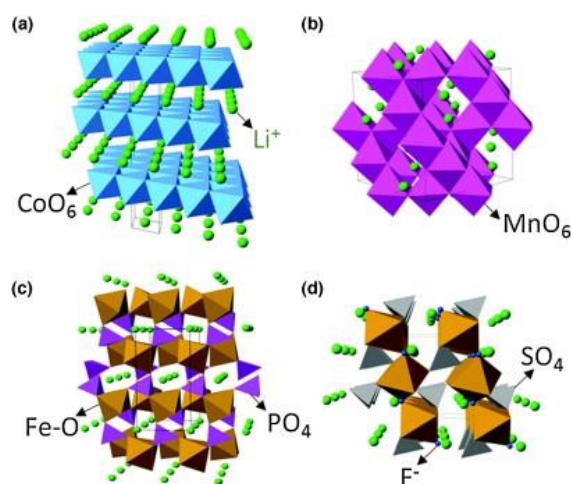


Figura 1: diferentes tipos de arranjo espacial adotado em baterias de lítio: (a) *layered*, (b) *spinel*, (c) *olivine*, (d) *tavorite*

A classe de materiais *olivine*, definida pela fórmula LiXPO_4 (onde X pode ser Mn, Fe ou Co), destaca-se na criação de dispositivos seguros e estáveis graças à forte ligação P-O do grupo fosfato. As capacidades específicas dos eletrodos são: 170 mAh/g para LiFePO_4 (LFP), 171 mAh/g para LiMnPO_4 e 167 mAh/g para LiCoPO_4 . Assim, os focos principais são as variantes com Manganês (Mn) e Ferro (Fe), já que o Cobalto, além de possuir alto custo, possui menor capacidade específica. A densidade de energia do LiFePO_4 é limitada pelo seu potencial de trabalho de 3.4V em relação ao Li, enquanto o LiMnPO_4 oferece uma voltagem maior de 4.1V e maior densidade de energia. A combinação de LiMnPO_4 e LiFePO_4 (LMFP), seja por dopagem ou inserção dos metais, resulta em dispositivos que atingem altas capacidades de descarga, mantêm a estrutura e fornecem potência adequada, tornando o material com Manganês e Ferro uma escolha promissora para o futuro.

Além do cátodo, a constituição integral da bateria, incluindo o ânodo e o eletrólito, é crucial. O eletrólito facilita a movimentação de íons entre o cátodo e o ânodo, que deve acomodar átomos de lítio sem alterar sua estrutura atômica. O carbono é o material mais usado para ânodos devido à sua capacidade de acomodar lítio sem perder a estrutura. A avaliação de diferentes tipos de grafite, com variações em componentes como cinzas, umidade e granulação, é essencial para garantir a eficiência da combinação cátodo-ânodo na performance da bateria.

METODOLOGIA:

O presente trabalho tem como finalidade comparar a performance tanto de LFP ou LMFP sintetizados quanto os comerciais. As sínteses foram realizadas segundo a consulta na literatura acerca de melhores e fáceis métodos, que garantissem menores partículas e uma síntese controlada, como o exemplo mostrado na **Figura 2**. Na **Figura 2**, temos, respectivamente, a síntese por meio de coprecipitação e sol-gel, ambas altamente reportadas na literatura. Outros métodos também foram testados segundo artigos lidos. Também, para aprimorar o conhecimento teórico e encontrar uma síntese eficaz, um Review acerca de LMFP está sendo produzido.



Figura 2: síntese de coprecipitação e síntese de sol-gel, respectivamente.

Para a validação de anodos de grafites diferentes adquiridos da Nacional de Grafite (sendo alguns deles próprios para baterias e outros apenas para usinagem, segundo consta no site da empresa), foi testada a performance do grafite vs. Li (branco) e grafite vs. LFP. Na **Tabela 1**, pode-se ver a descrição dos grafites aqui testados e a que suas classes se destinam. Ainda, no site da própria empresa encontram-se outras informações valiosas a respeito da constituição desses materiais, tais como: dopagem por outros metais, granulação, densidade aparente.

Tabela 1: informações da constituição dos grafites utilizados na pesquisa.

Produto	Tipo de Grafite	Aplicação do grafite	%Carbono	%Cinzas	%Umidade
9025	Micrograf®	Peças Metálicas	93,2	6,8	0,2
99503	Micrograf®	Peças Metálicas	99,9	0,1	0,2
99505	Micrograf®	Peças Metálicas	99,9	0,1	0,2
HC30	Micrograf®	Peças Metálicas	99,9	0,1	0,4
FP25	Grafmax®	Baterias	99,9	0,1	0,1
HC30Di	Grafmax®	Baterias	99,8	0,2	0,3

Os parâmetros aqui avaliados, tanto para síntese de LFP/LMFP e para validação dos grafites, foram: tempo e dificuldade de síntese, consumo de reagentes e performance final do dispositivo já montado, que é analisada por testes eletroquímicos, tais como voltametria cíclica, teste de carga e descarga, ciclabilidade etc.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Desde o início do projeto, várias sínteses foram testadas, incluindo coprecipitação, sol-gel e estado sólido. No entanto, a síntese solvotermal se mostra a mais eficaz para LFP e LMFP na literatura, devido ao seu ambiente controlado que evita variações nos estados de oxidação dos metais, especialmente do manganês. As sínteses testadas de LFP não alcançaram resultados satisfatórios, e embora LMFP tenha apresentado estabilidade em algumas metodologias, a capacidade específica do eletrodo foi baixa. Para ambos os materiais, a **Tabela 2** retrata o comportamento e consequente capacidade.

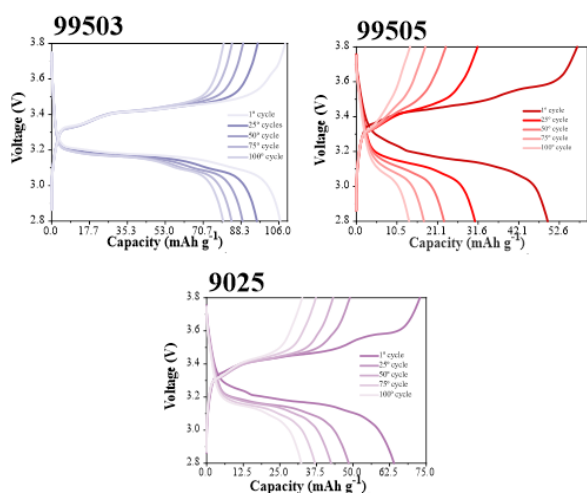
Assim, a síntese solvotermal, agora disponível para operação no laboratório, promete fornecer a estabilidade esperada e alcançar a capacidade teórica do material, com treinamento em andamento para a equipe responsável.

Tabela 2: testes para LFP

	Síntese	Tentativa	Estabilidade de comportamento	Capacidade específica (mAh/g)
LFP	Estado sólido	1 ^a	Muito líquida, não conseguimos fazer a tinta	-
		2 ^a	Estável	17,47mAh/g
		3 ^a	Tinta esfarelou	-
	Estado sólido 2	1 ^a	A tinta empelotou, não conseguimos fazer testes eletroquímicos	-
LMFP	Coprecipitação	1	Muito líquida, não foi possível fazer os eletrodos	-
		2	Estável, e além de tudo, foi triturada para homogeneização e mores partículas.	27mAh/g (Provavelmente o Mn oxidou)
	Sol-gel	1	Boa consistência e estabilidade, mas desempenho eletroquímico ruim.	25mAh/g (Provavelmente o Mn oxidou)

Já para a validação de anodos, devido à alta demanda por análise de grafites da Nacional De Grafite, um artigo está sendo produzido comparando os grafites presentes na **Tabela 1**. Os testes revelaram que, mesmo o grafite anteriormente subjugado como impróprio para bateria teve seu comportamento esperado para um bom desempenho de dispositivo, como é demonstrado pelo teste de ciclabilidade na **Figura 3**.

A)



B)

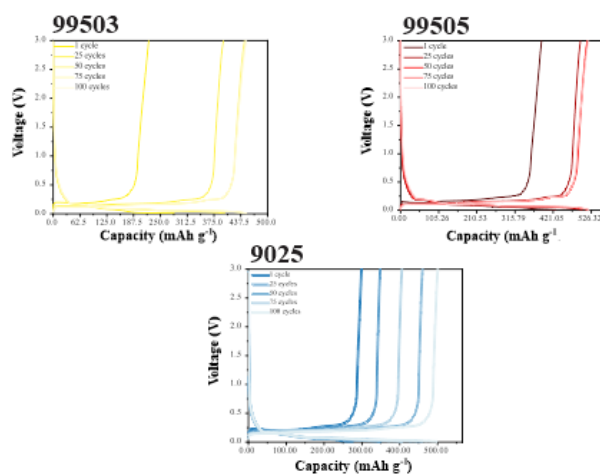


Figura 3: ciclabilidade para três dos grafites do grupo Micrograf inicialmente testados. A) testes realizados com LFP, capacidades específicas para cada grafite no 100^o ciclo: 99503 – 80mAh/g; 99505 – 12mAh/g; 9025 – 32mAh/g. B) testes do branco (vs. Li), capacidades específicas para cada grafite no 100^o ciclo: 99503 – 440mAh/g; 99505 – 510mAh/g; 9025 – 500mAh/g

CONCLUSÕES:

Espera-se que novas sínteses de LFP e LMFP sejam desenvolvidas com a produção do review e a consulta bibliográfica, além da finalização do artigo para testes de diferentes grafites. Isso deve resultar em uma contribuição significativa para o ramo de Baterias de Lítio, desenvolvendo o pensamento discente sobre todo o processo de manufatura, certificação e validação de baterias. O projeto também visa um futuro mais sustentável, com a expansão de dispositivos menores, portáteis e veículos híbridos e elétricos, gerando ganho tecnológico verde para as próximas gerações.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). **Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today***, 18(5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [2] Yang, L., Deng, W., Xu, W., Tian, Y., Wang, A., Wang, B., Zou, G., Hou, H., Deng, W., & Ji, X. (2021). **Olivine $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode materials for lithium ion batteries: Restricted factors of rate performances.** *Journal of Materials Chemistry A*, 9(25), 14214–14232. <https://doi.org/10.1039/d1ta01526e>
- [3] Chen, W., Liang, J., Yang, Z., & Li, G. (2019). **A review of lithium-ion battery for electric vehicle applications and beyond.** *Energy Procedia*, 158, 4363–4368. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.783>
- [4] Yang, K., Deng, Z., & Suo, J. (2012). **Synthesis and characterization of LiFePO_4 and LiFePO_4/C cathode material from lithium carboxylic acid and Fe^{3+} .** *Journal of Power Sources*, 201, 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.019>
- [5] Yang, W., Bi, Y., Qin, Y., Liu, Y., Zhang, X., Yang, B., Wu, Q., Wang, D., & Shi, S. (2015). **$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode material synthesized via co-precipitation method with superior high-rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries.** *Journal of Power Sources*, 275, 785–791. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.063>
- [6] Kim, J.-K., Vijaya, R., Zhu, L., & Kim, Y. (2015). **Improving electrochemical properties of porous iron substituted lithium manganese phosphate in additive addition electrolyte.** *Journal of Power Sources*, 275, 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.028>