



Síntese de fosfato de manganês litiado dopados com nióbio para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Gabriel H. M. O. Pinto^{1*} (G), Gabriel J. P. Tonon¹ (PG), Paulo F. R. Ortega¹ (PQ) and Garbas A. Dos Santos Junior¹ (PQ)

¹ Grupo de Estudos em Dispositivos de Armazenamento de Energia (GEDAE) Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brazil
E-mail: gabriel.michel@ufv.br

RESUMO

Com o crescente uso de dispositivos eletrônicos que demandam sistemas de armazenamento de energia, aliado à popularização dos veículos elétricos, torna-se cada vez mais necessário o desenvolvimento de novos materiais que ofereçam maior eficiência e capacidade energética. Nesse contexto, visando o aprimoramento do fosfato de manganês litiado (LMP), foram realizadas substituições parciais do manganês por nióbio, em pequenas proporções, utilizando a metodologia de síntese solvotermal. Os resultados obtidos demonstraram a eficácia do método aplicado, comprovada pelas análises de DRX, e indicaram um desempenho eletroquímico superior para os materiais modificados, especialmente no que se refere à capacidade específica, no qual a substituição de 1% apresentou uma capacidade de 99,63 mAh/g (0,1 A/g), cerca de 30,64% superior ao material sem dopagem. Esses resultados reforçam o potencial dos materiais desenvolvidos para aplicações em sistemas de armazenamento de energia.

Palavras-chave: nióbio, fosfato de manganês litiado, baterias aquosas, supercapacitor.

Introdução

Nas últimas décadas, observou-se um considerável aumento no consumo de dispositivos eletrônicos, impulsionado principalmente pelo crescimento populacional e pela maior facilidade de aquisição desses produtos. Entre os destaques, estão os veículos elétricos e híbridos, que se sobressaem devido aos menores custos de manutenção e ao fato de que o consumo de energia dos seus sistemas de armazenamento é significativamente inferior ao dos combustíveis fósseis utilizados em veículos com motor à combustão.^[1]

O Brasil teria muito a ganhar com a migração dos veículos com motor a combustão para os elétricos, considerando a forte dependência do transporte rodoviário tanto para cargas quanto para passageiros. Esse cenário é ainda mais relevante ao se observar que o transporte rodoviário responde por 93% do consumo total de energia do setor de transportes no país.^[2]

Esse é apenas um dos cenários em que os dispositivos eletroquímicos ganham destaque, graças à sua ampla aplicabilidade e às diversas formas de funcionamento. Eles têm papel essencial na nova geração de tecnologias que demandam alta densidade de energia, elevada potência, longa vida útil e baixo custo.^[3] O cátodo desses dispositivos é um dos principais fatores limitantes da densidade de energia e impacta diretamente no custo das baterias e de outros sistemas, o que torna foco de muitas pesquisas. Entre os materiais mais estudados, destaca-se o fosfato de manganês litiado, LiMnPO_4 (LMP)^[4].

O LMP é considerado um material promissor para a nova geração de sistemas de armazenamento de energia, principalmente devido ao seu potencial de trabalho em torno de 4,1 V (vs. Li/Li^+), o que proporciona alta densidade de potência. No entanto, sua baixa condutividade eletrônica (aproximadamente $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$)^[5] representa um desafio para aplicações práticas. Diversas estratégias vêm sendo exploradas para aprimorar o desempenho eletroquímico

do LMP, como dopagem, revestimento superficial e formação de compósitos.

Nesse contexto, o nióbio se destaca por sua ampla gama de aplicações. Segundo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), as reservas de nióbio de Araxá, no Brasil, correspondem a cerca de três quartos da oferta mundial de Nb^[6]. Além disso, o Nb_2O_5 apresenta bom desempenho eletroquímico, tendo uma condutividade eletrônica superior à do LMP (cerca de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$).

Experimental

Reagentes:

Os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich), H_3PO_4 (Sigma-Aldrich 85% m/m) e glicerina (Vetec).

Síntese de $\text{LiNb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$:

A síntese foi realizada pelo método solvotermal em solvente glicérol e água (1:1 v/v). Inicialmente, ácido fosfórico foi adicionado à 10 mL do solvente binário e em seguida $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado à mistura. Em outra mistura com 10 mL do solvente foram adicionados os sais de sulfatos de manganês e óxido de nióbio. Ambas misturas foram deixadas sob agitação por 30 minutos e em seguida as misturas foram levadas para uma autoclave de 50 mL e deixadas sob aquecimento em 180°C por 12 horas. Após o tempo de síntese, o material foi lavado diversas vezes com água e etanol, por fim, seco em estufa a 80°C por 48 horas.

Os fosfatos de manganês dopado com nióbio foram sintetizados seguindo as proporções de Mn:Nb, 1.00:0.00; 0.99:0.021 e 0.98:0.02; sendo nomeados, respectivamente, LMP, Nb1 e Nb2.

As olivinas sintetizadas foram revestidas com carbono, dispersando os materiais em etanol e água (1:1) com a dissolução da sacarose em 50% em peso do composto. A dispersão foi realizada em ultrassom de ponta (Sonificador Sonics Vibra-cell) e em seguida, o material foi calcinado a 550°C por 3 horas em atmosfera de nitrogênio.

Caracterização estrutural e eletroquímica:

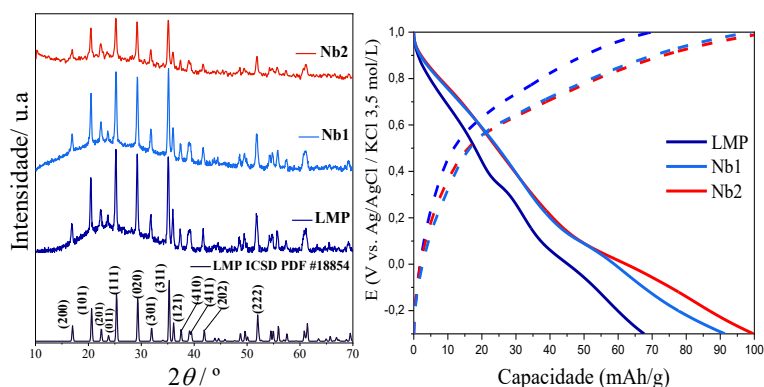
Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio da técnica de difração de raios-X, (DRX- D8 DISCOVER – BRUKER) com radiação ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular de 10-90 (2θ).

Para às análises eletroquímicas, foram preparados elétrodos com os materiais sintetizados, misturados com *carbon black* e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (proporções de 80%, 10% e 10%, respectivamente) em N-metilpirrolidona (NMP), formando uma pasta, que em seguida, foi espalhada em um tarugo de grafite (coletor de corrente) e foram secos a 80°C, *overnight*. Já as propriedades eletroquímicas foram avaliadas em células de três elétrodos, em potenciostato BIOLOGIC SP300 com medidas de carga e descarga galvanostática. Utilizando referência Ag/AgCl 3,5 mol/L, membranas de fibra de vidro como separador e eletrólito de Li_2SO_4 1 mol/L.

Resultados e Discussão

Pela análise dos difratogramas (**Figura 1 a**) é possível notar que o LMP foi obtido na fase pura de olivina ortorrômbica (PDF #18854), grupo espacial *Pnma*, o mesmo vale para as substituições com nióbio, Nb1 e Nb2. Observando o gráfico percebe-se que essa substituição gerou um deslocamento para valores de menores ângulos 2θ . Esse deslocamento indica um aumento nos parâmetros de célula unitária devido a inserção do metal na estrutura.

Figura 1. (a) Difratogramas de Raios-X para LMP, Nb1 e Nb2; (b) Curvas de carga e descarga em 0,1 A/g para LMP, Nb1 e Nb2.



Na análise eletroquímica de carga e descarga (Figura 1b), para a densidade de corrente de 0.1 A/g, o LMP apresentou uma capacidade específica de 76.26 mAh/g. Para os materiais dopados, Nb1 e Nb2, houve um aumento considerável na capacidade, de 19.59% (91.20 mAh/g) para Nb1 e de 30.64% (99.63 mAh/g) para Nb2. Os materiais também foram testados em outras densidades de

corrente — 0.25; 0.5; 1.0 e 1.5 A/g — e os resultados obtidos foram: para o LMP, 44.35; 27.46; 18.89 e 15.39 mAh/g; para o Nb1, 57.35, 39.51; 27.35 e 21.46 mAh/g; e para o Nb2, 59.63; 34.78; 22.10 e 17.51 mAh/g, respectivamente. Observa-se que ambos os materiais dopados com Nb apresentaram melhor desempenho em capacidade específica em todas as densidades de corrente avaliadas, quando comparados ao LMP puro. Quanto à retenção de capacidade a 1.5 A/g em relação a 0.1 A/g, os valores foram de 20.18% (LMP), 23.53% (Nb1) e 17.57% (Nb2). Esses resultados indicam que a dopagem com 1% de Nb proporciona uma melhora significativa no desempenho eletroquímico do fosfato de manganês litiado, tanto em capacidade específica quanto em *rate capability*.

Conclusões

Este trabalho apresentou a síntese e caracterização de fosfatos de manganês litiados modificados com diferentes proporções de nióbio, utilizando a metodologia de síntese solvotermal. As análises de DRX confirmaram a obtenção bem-sucedida dos materiais, demonstrando a eficácia do método empregado. Os compostos sintetizados apresentaram resultados eletroquímicos promissores, com capacidades específicas de 76.26 mAh/g (LMP), 91.20 mAh/g (Nb1) e 99.63 mAh/g (Nb2), evidenciando que a introdução de nióbio resultou em melhorias significativas na capacidade específica e na retenção de carga, especialmente para o material dopado com 1% de Nb. Esses resultados indicam que os materiais desenvolvidos possuem grande potencial para aplicações em sistemas de armazenamento de energia, destacando-se pelas melhorias observadas nas propriedades eletroquímicas após a dopagem com nióbio.

Agradecimentos

FAPEMIG (APQ-01313-24) e CAPES

Referências

1. AHSAN, M. B. F. et al. Lithium-ion battery and supercapacitor-based hybrid energy storage system for electric vehicle applications: A review. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH, v. 46, n. 14, p. 19826–19854, nov. 2022.
2. DE OLIVEIRA, M. B. et al. Factors influencing the intention to use electric cars in Brazil. TRANSPORTATION RESEARCH PART A-POLICY AND PRACTICE, v. 155, p. 418–433, jan. 2022.
3. SMDANI, G.; ISLAM, M. R.; YAHAYA AHMAD NAIM AHMAD AND BIN SAFIE, S. I. PERFORMANCE EVALUATION OF ADVANCED ENERGY STORAGE SYSTEMS: A REVIEW. ENERGY & ENVIRONMENT, v. 34, n. 4, p. 1094–1141, jun. 2023.
4. HLONGWA, N. W.; RALEIE, N. Lithiated Manganese-Based Materials for Lithium-Ion Capacitor: A Review. ENERGIES, v. 15, n. 19, out. 2022.
5. Yi.Hongming et al, Batteries-basel,9, (2023).
6. G.Ricardo, M. Bruno,Atelie Geográfico,14,142-162(2020)