

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FERRO, FÓSFORO, POTÁSSIO, TÂNTALO E FLÚOR NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO PARA BATERIAS DE ÍON LÍTIO.

M. A. GONÇALVES¹, A. F. LIMA²

Universidade de Uberaba¹, Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química – PPGEQ²

RESUMO – A aplicação do $TiNb_2O_7$ como material anódico em baterias de íon lítio, vem sendo considerado uma alternativa promissora para a substituição do grafite e do óxido misto de lítio e titânio, devido seu excelente desempenho de alta energia, carregamento rápido, longa vida útil e principalmente, segurança. Contudo os óxidos de nióbio, precursores do oxido misto de nióbio e titânio, são processados a partir de minérios complexos e de alto custo de purificação. Neste trabalho, foi possível entender a influência da presença do ferro, potássio, fósforo, tântalo e flúor, na síntese do $TiNb_2O_7$, na morfologia das partículas, principalmente quanto a aglomeração, e por fim, a influência na performance eletroquímica da bateria de íon lítio.

Palavras-chave: baterias de íon-lítio, óxido misto de titânio-nióbio, síntese hidrotérmica.

ABSTRACT - The application of $TiNb_2O_7$ as anodic material in lithium ion batteries, has been considered a promising alternative for the replacement of graphite and mixed lithium and titanium oxide, due to its excellent high energy performance, fast charging, long life and most importantly, security. However, niobium oxides, precursors of the $TiNb_2O_7$, are processed from complex ores with a high purification cost. In this work, it was possible to understand the influence of the presence of iron, potassium, phosphorus, tantalum and fluor, on the synthesis of $TiNb_2O_7$, on the morphology of the particles, and the influence on the electrochemical performance of the lithium ion battery .

Keywords: lithium ion batteries, titanium-niobium mixed oxide, hydrothermal synthesis.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, em vários setores produtivos, notou-se o crescimento da demanda de eletricidade. Contudo, há preocupação quanto aos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis, devido a liberação de gases poluentes como CO_2 , que é o principal responsável pelo efeito estufa. Outro fator que leva a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias de armazenamento de energia é o fato da redução da reserva mundial de petróleo e a constante variação em seu preço por fatores geopolíticos. Dessa forma, as tecnologias de geração e o armazenamento de energia vem se destacando principalmente quanto

ao consumo consciente da energia elétrica. Atualmente, as baterias de íon lítio, vêm recebendo atenção como uma tecnologia promissora de armazenamento de energia (BRUZIQUESI et al., 2019).

Embora os principais requisitos das baterias de lítio, de alta performance, sejam o carregamento rápido ou a entrega de alta potência energética, eles são obtidos através da combinação das características dos materiais catódicos para corresponder ao material anódico. Materiais de ânodo de alta tensão, como os óxidos de nióbio e tungstênio, apresentam algumas vantagens relevantes, como por exemplo a minimização da perda de Li em reações colaterais com o eletrólito. Já que alguns materiais aplicados em baterias promovem a geração de gás, evoluindo para o aumento de pressão, que decorre da catálise heterogênea entre a superfície do óxido metálico e o eletrólito orgânico.(GRIFFITH et al., 2018).

A síntese do óxido misto de nióbio e titânio (NTO), as características eletroquímicas e desempenho dos eletrodos de NTO estão sendo bastante investigadas pela comunidade científica, a fim de ser um material alternativo para substituir o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, para as baterias de lítio. O NTO, apresenta excelente desempenho de alta energia, carregamento rápido e longa vida útil. Portanto, as baterias de lítio com o anodo de NTO, deverá trazer contribuições importantes para a difusão dos veículos elétricos, principalmente por proporcionar veículos elétricos com autonomia de longas distancias e carregamento rápido (TAKAMI et al., 2018).

Este trabalho teve como objetivo, sintetizar o NTO, em composto de TiNb_2O_7 , com a presença de Fe, K, P, Ta e F, em diferentes proporções; caracterizar os materiais sintetizados, através de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, buscando entender o efeito das impurezas nas propriedades físico-químicas do produto e avaliar o desempenho dos diferentes materiais obtidos em baterias de íon de lítio.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A fonte de nióbio e titânio utilizada neste trabalho foi o Oxalato de Nióbio e Amônio (ANO) solúvel em água, e o Oxissulfato de Titânio a 15% m/v. Os reagentes foram devidamente pesados em balança analítica, para atender a estequiométrica de formação do TiNb_2O_7 , seguido de dissolução e homogeneização, sob agitação em um béquer de PTFE a 70°C . As impurezas foram adicionadas durante a agitação, usando proveta graduada e micropipeta em atendimento às contaminações mostradas na tabela 1. A solução foi submetida a 120°C , sob agitação lenta, até a completa evaporação da fase líquida da solução. O cristalizado obtido, foi submetido a 1000°C , em forno tipo mufla, onde ocorreu a reação de formação do TiNb_2O_7 . A reação entre o Nb_2O_5 e TiO_2 (Goodenough, 2014), é como mostrado a seguir:



Tabela 1: Resumo das dosagens das impurezas estudadas, na síntese do (TiNb₂O₇).

Elemento	Contaminação 1 (ppm)	Contaminação 2 (ppm)	Contaminação 3 (ppm)	Tipo de solução
Fe	200	2.000	20.000	10.000 mg/L, em solução de HNO ₃ 5% v/v
K	600	6000	60000	10.000 mg/L, em água
P	200	2.000	20.000	10.000 mg/L, em solução de HNO ₃ 2% v/v
Ta	200	2.000	20.000	10.000 mg/L, Ta ₂ O ₅ digerido em HF 48%; HCl 37%; HNO ₃ 65% e H ₂ O
F	100	1.000	10.000	Solução de HF 48%

Fonte: Autor (2021).

2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES

Os óxidos mistos obtidos, foram submetidos a análises pela técnica de Difração de raios X, com o objetivo de avaliar o impacto das impurezas na formação do TiNb₂O₇. Já as morfologias das partículas foram analisadas via técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2.2. PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO DO POTENCIAL ELETROQUIMICO DO OXIDO MISTO DE NIOBIO E TITANIO.

As avaliações eletroquímicas das amostras sintetizadas neste trabalho, foram realizadas com testes de cargas e descarga em baterias do tipo moeda, onde o eletrodo de NTO sintetizado atua como ânodo e um eletrodo de lítio metálico como cátodo. Nas baterias foram avaliadas a quantidade de corrente elétrica transmitida em miliampere-hora (mAh), contudo, quando essa quantidade de corrente elétrica é calculada em função da massa de material ativo da bateria, temos a capacidade gravimétrica, expressa em mAh/g⁻¹ de NTO

A etapa de montagem das baterias, é de extrema importância para sua performance eletroquímica, o revestimento do eletrodo, tipo e quantidade do agente condutor, tipos de eletrólitos, dentre outros, são

tecnologias muito estudadas para o aumento da performance da bateria. Neste trabalho, o procedimento de a montagem das baterias, foram padronizados, evitando interferências nas medições eletroquímicas.

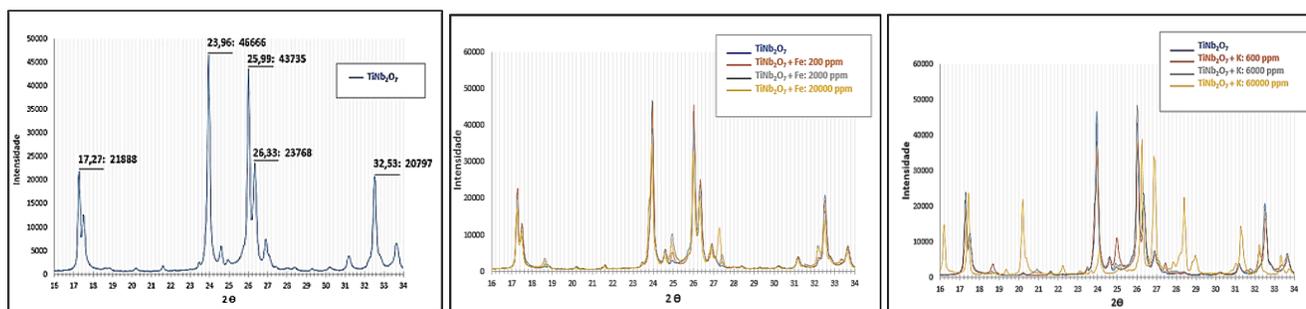
As avaliações do envelhecimento ou formação, no 2º ciclo de carga e descarga, a estabilidade da bateria em 53 ciclos de cargas e descargas e velocidades de cargas das baterias de 0,2C (300 min), 1C (60 min), 2C (30 min), 3C (20 min) e a 5C (12 min), foram realizadas em equipamento da marca Toyo System Co. (Japan), modelo Toscat-3100.

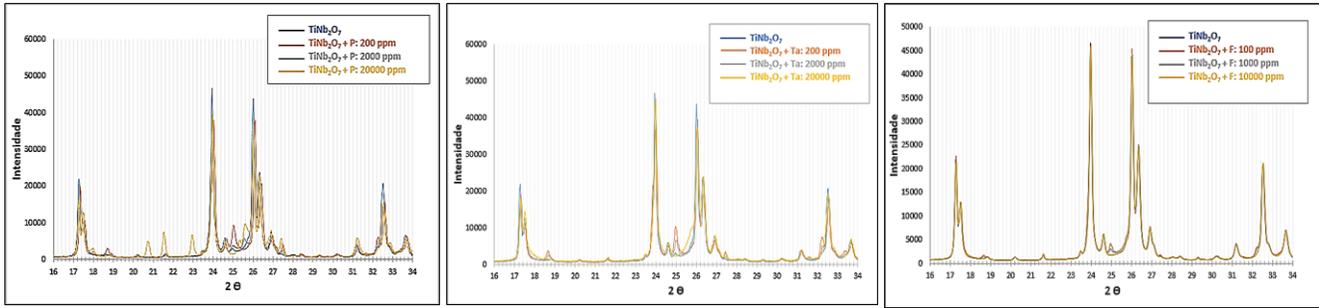
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. O EFEITO DOS CONTAMINANTES NA SÍNTESE DO $TiNb_2O_7$

Nas imagens das figuras 1 e 2, pode-se encontrar a caracterização dos óxidos mistos sintetizados. Os resultados nos mostram que, a presença do ferro e fósforo até 2.000 ppm, e do potássio até 6.000 ppm, promove o desequilíbrio na reação de formação do $TiNb_2O_7$, promovendo a formação do óxido misto $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ e a formação do TiO_2 . A presença do ferro em 20.000 ppm, promove a formação do $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ e do óxido misto $Ti_{0,78}Nb_{0,11}Fe_{0,11}O_2$. Não foi possível identificar o composto formado com a presença de 60.000 ppm de potássio, através do banco de dados do Power Difracton File (PDF, 2020), foram analisadas 138 fichas cristalográficas de compostos formados entre Nb-K-Ti-O, mas sem sucesso. O fósforo na ordem de 20.000 ppm, resultou na formação de $NbPO_5$ e Nb_9PO_{25} . A presença do tântalo, resultou na formação dos óxidos mistos $TiNb_2O_7$ e $TiTa_2O_7$. Em 20.000 ppm, resultou em óxidos mistos de alta pureza de fase (99%) em $TiNb_2O_7$ e $TiTa_2O_7$. A presença do flúor em até 10.000 ppm, não prejudicou a formação do $TiNb_2O_7$ de alta pureza de fase.

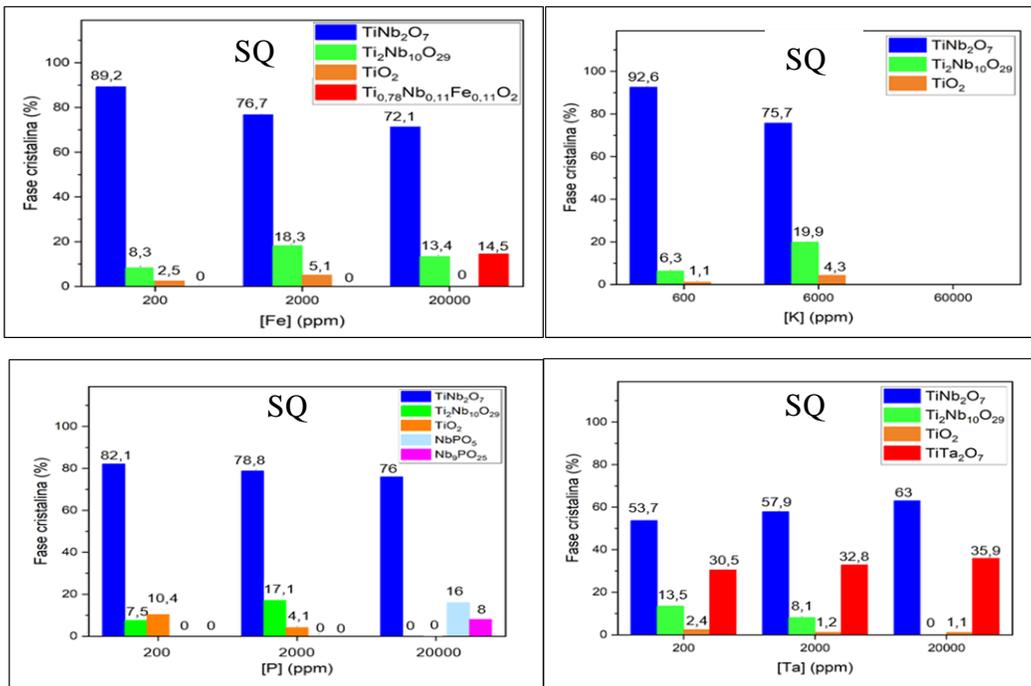
Figura 1: Difração de raios X, dos óxidos mistos obtidos com e sem a presença de contaminantes.





Fonte: Autor (2021).

Figura 2: Análises semi-quantitativa dos óxidos mistos obtidos com a presença de contaminantes.

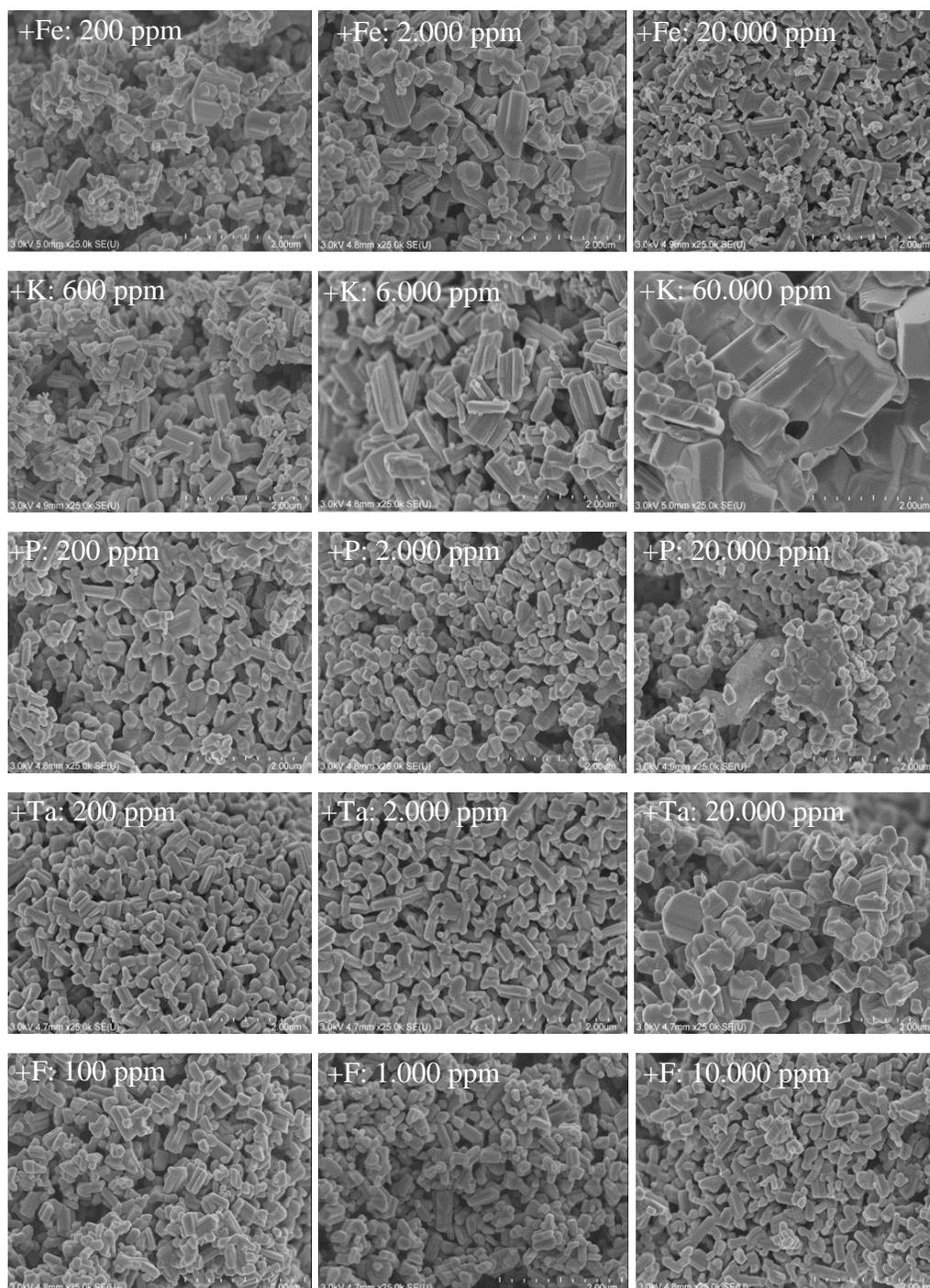


Fonte: Autor (2021).

3.2. MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS

A presença crescente do ferro, potássio e fosforo resulta em crescentes heterogeneidades das partículas do óxido misto obtido, quanto ao tamanho e geometria. A presença do potássio e fosforo resulta em aglomerados de alta dureza, podendo inviabilizar a preparação da pasta de materiais ativos do eletrodo da bateria. A presença do tântalo e flúor no sistema de síntese, promoveram partículas de boa qualidade quanto a homogeneidade em tamanhos e formato, e de fácil manuseio. As partículas primárias obtidas foram da ordem de 500 nm, a qual sugere o aumento da densidade de material ativo no eletrodo da bateria.

Figura 3: Análises da morfologia das partículas dos óxidos mistos sintetizado, neste trabalho.



Fonte: Autor (2021).

3.3. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA COM O USO DOS ÓXIDOS

MISTOS OBTIDOS COMO MATERIAL ANÓDICO.

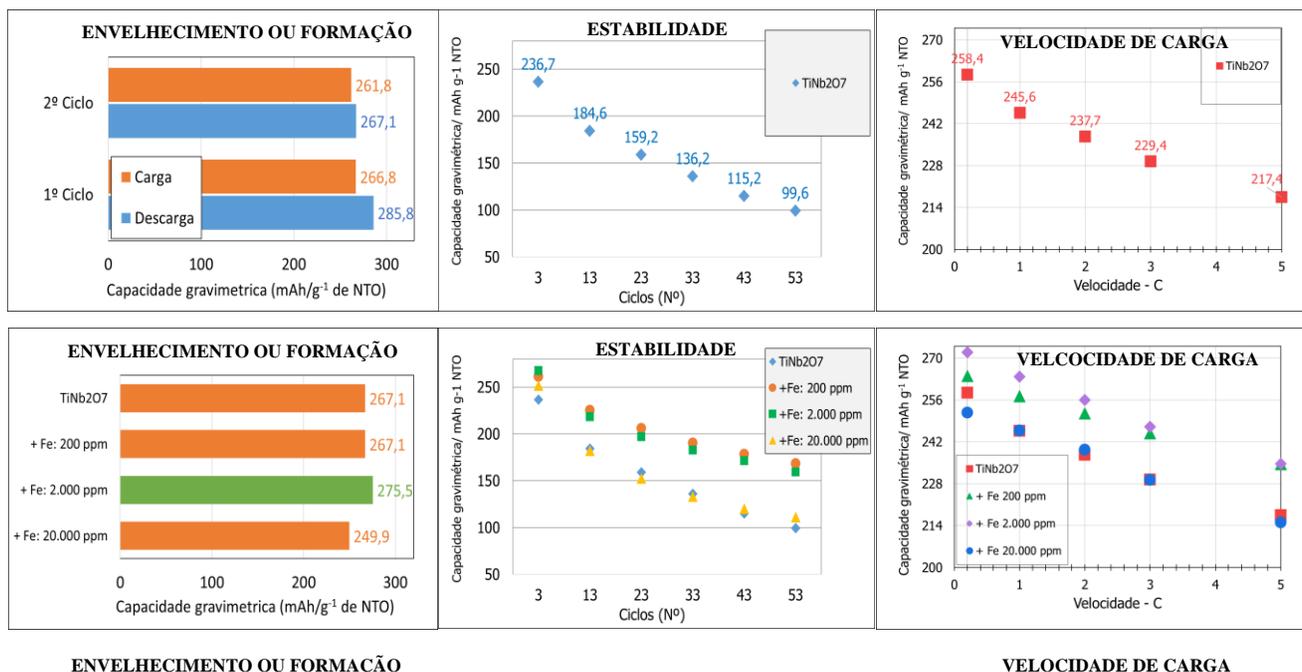
A presença do ferro em até 2.000 ppm, mostrou capacidade gravimétrica 3,1% superior quanto ao resultado obtido com o TiNb_2O_7 de alta pureza, nas medições de formação em segundo ciclo, 60% superior em estabilidade no 53º ciclo e em carga rápida de 5C, o resultado foi 8% superior.

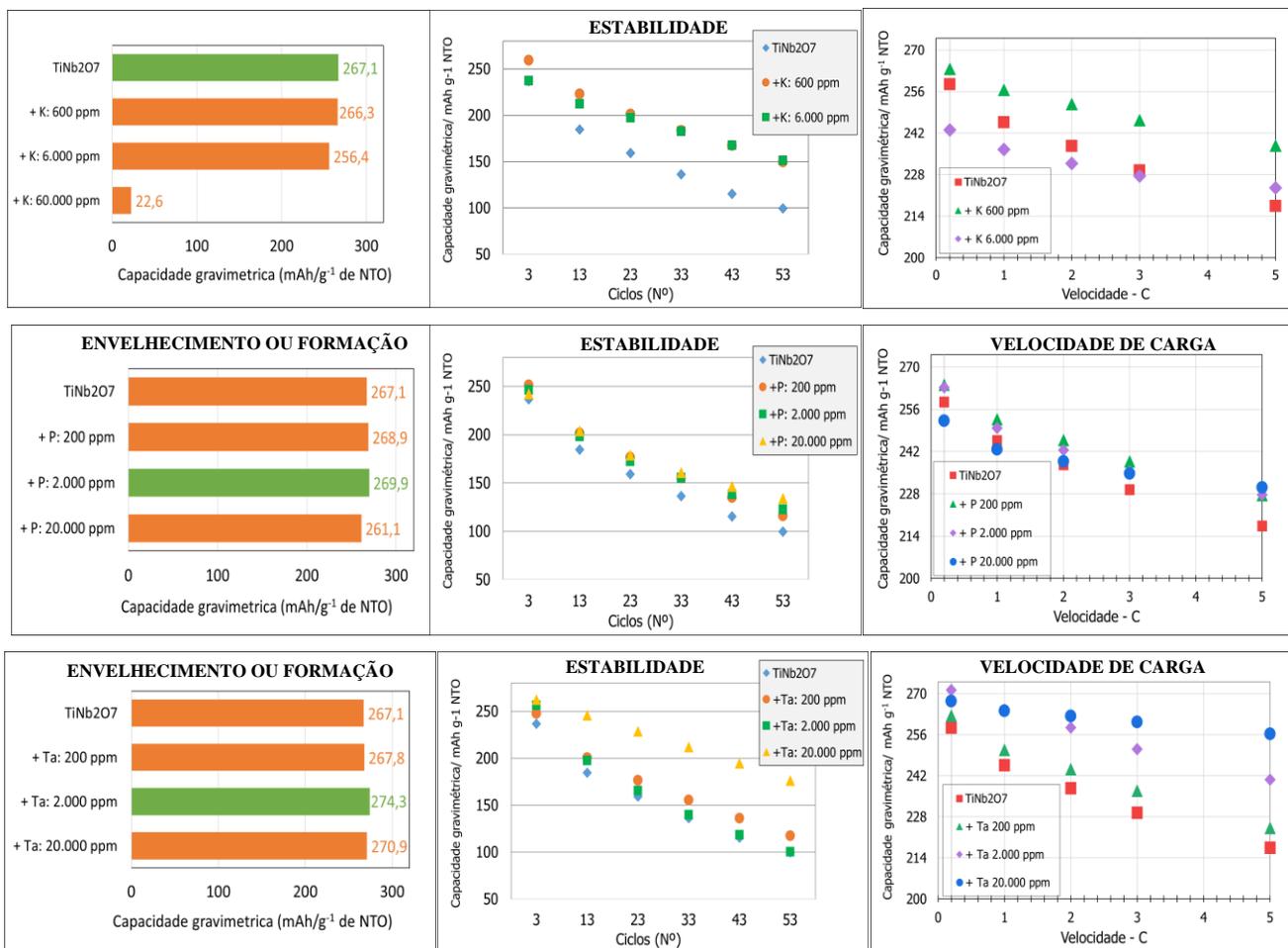
Apesar dos superiores resultados obtidos com a presença do potássio em 6.000 ppm e do fósforo em 2.000 e 20.000 ppm, essas impurezas possibilitaram aglomerações severas das partículas, o que inviabilizou a aplicação da metodologia de produção de pasta de material ativo para o eletrodo da bateria.

A presença do tântalo, em composto de oxido misto de TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 de alta pureza (99%), aumentou significativamente a performance da bateria nos testes eletroquímicos de formação em segundo ciclo (+3%), estabilidade em 53 ciclos (+77%) e em carga rápida de 5 C (+18%).

Devido a formação de óxidos mistos de alta pureza em TiNb_2O_7 , com a presença do flúor no sistema de síntese, esses óxidos não foram submetidos a avaliações eletroquímicas. Na figura 4, pode-se encontrar os resultados, obtidos nas medições eletroquímicas dos óxidos mistos sintetizados neste trabalho.

Figura 4: Medições eletroquímicas das baterias com os óxidos mistos sintetizados.





Fonte: Autor (2021).

4. CONCLUSÃO

Apesar do impacto na formação do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, a presença do ferro até 2.000 ppm na síntese do NTO, mostrou que pode ser positivo no processo de forma geral, podendo promover aumento da performance da bateria, atribuído ao aumento da condutividade no material ativo, bem como a redução de custos de purificação no processo de produção da fonte de nióbio.

A presença do potássio acima de 600 ppm e do fósforo acima de 200 ppm, mesmo que resulte em alguma melhoria na performance eletroquímica da bateria, promove sérios problemas nas etapas de preparação dos eletrodos, causando problemas no escalonamento industrial.

A significativa melhora da performance da bateria com a presença do tântalo, atribuída a formação do oxido mistos de alta pureza em TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 , deve ser enxergada com cautela, devido ao alto custos dos produtos de tântalo, frente a necessidade de baixo custo das futuras baterias e íon lítio para carros elétricos. Contudo, pode ser atrativo para os processos de produção de óxidos via minérios de altas concentrações de tântalo, que utiliza a separação Ta-Nb, via processo com ácido fluorídrico, já que o flúor não promove problemas na síntese do TiNb_2O_7 .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRUZIQUESI, C. G. O. **nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil**, 2019, Quim. Nova, Vol. 42, No. 10, 1184-1188, 2019,
2. GRIFFITH, K.J. et al. **Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage**. *Nature* 559, 556–563 (2018).
3. TAKAMI, N. **High-energy, fast-charging, long-life lithium-ion batteries using $TiNb_2O_7$ anodes for automotive applications**, *Journal of Power Sources* 396 (2018) 429–436.
4. GOODENOUGH, J. B. et al. **Niobium oxide compositions and methods for using same**, Patent N° US 8,647,773 B2; Feb. 11, 2014.