

# Preparação de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ em pó por processo Pechini modificado

## Synthesis of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ and $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ powders by modified Pechini process

Bernard J.L. Gardes<sup>1</sup>; Antonio A. S. Alfaya<sup>2</sup>; Reni V. S. Alfaya<sup>3</sup>;  
Alexandre Urbano<sup>4</sup>; Jair Scarminio<sup>5</sup>

### Resumo

---

As fases  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  em pó foram preparadas por processo Pechini, modificado de maneira a diminuir o número de etapas e trabalhar com temperaturas inferiores ou iguais a 400°C. As 2 fases cristalizam no mesmo arranjo espinélio, com parâmetros de rede iguais a 8,21 e 8,22 Å respectivamente. Embora com temperatura de recozimento baixa, elas apresentaram boa qualidade cristalina e ausência de contaminação por resíduos orgânicos.

**Palavras-chaves:**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ , Processo Pechini.

### Abstract

---

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  powders were synthesized by Pechini process, modified in order to reduce the number of steps and to work at temperatures below or equal to 400°C. Both phases crystallize in the same spinel structure with lattice constants of 8.21 and 8.22 Å respectively. Although the annealing temperature was low, the crystallinity is good and no residual amounts of organic material were detected.

**Key words:**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Cr-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Pechini process.

---

<sup>1</sup> Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina – [bernard@uel.br](mailto:bernard@uel.br)

<sup>2</sup> Professor Adjunto D do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina

<sup>3</sup> Professora Associada A do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina

<sup>4</sup> Professor Adjunto B do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina

<sup>5</sup> Professor Associado C do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina

## Introdução

Apesar de seus altos custos de preparação, os óxidos litiados  $\text{LiNiO}_2$  e  $\text{LiCoO}_2$  são utilizados comercialmente como cátodos em baterias secundárias de íons lítio por apresentarem alta voltagem e boa recarregabilidade (JULIEN; NAZRI, 1994). Numerosos estudos, desenvolvidos nos últimos anos, mostraram que outros óxidos litiados de metais da primeira série de transição apresentam um bom desempenho eletroquímico em processos de inserção/desinserção de íons lítio, o que os capacitam como potenciais materiais alternativos para este fim (YANG-KOOK, 1999). O mais estudado é o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , que tem a vantagem de ser menos agressivo ao meio ambiente quando comparado a  $\text{LiNiO}_2$  e  $\text{LiCoO}_2$ , e de poder ser preparado por técnicas simples e consequentemente baratas (YANG et al., 1999a; YANG et al., 1999b; WU et al., 2002).

Infelizmente, a aplicação prática de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  é limitada pela significativa perda de capacidade de carga que ele apresenta durante a ciclagem (SINGH et al., 2002). Esta perda de capacidade é atribuída, principalmente, à deformação da estrutura espinélio, no processo de carga-descarga, por efeito Jahn-Teller sobre os íons  $\text{Mn}^{3+}$  em sítios octaédricos (PARK et al., 2000). A substituição parcial do Manganês por metais da primeira série de transição foi investigada com o objetivo de diminuir esse efeito (AMINE et al., 1997; WANG; FANG; CHEN, 2005; BAO et al., 2005; LI et al., 2005; MOLEND; PALUBIAK; MARZEC, 2005; TANIGUCHI; BAKENOV, 2005). Os estudos realizados com o Cromo mostraram que, em amostras do tipo  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  com  $y \leq 0,2$ , a estrutura espinélio original é mantida, com presença de íons cromo unicamente na valência (III) e diminuição do efeito Jahn-Teller (CHUAN et al., 2001; CHUAN et al., 2002; THIRUNAKARAV et al., 2001).

A preparação de óxidos litiados de metais de transição pode ser realizada por métodos químicos, eletroquímicos e físicos. Dentre os

métodos químicos, as técnicas de síntese a baixas temperaturas, tais como o processo sol-gel para a obtenção de filmes finos e o processo Pechini para a obtenção de pó, são as mais indicadas, pois elas possibilitam a formação de compostos metaestáveis onde o estado de oxidação do metal de transição é pouco comum, condição necessária a um bom desempenho eletroquímico (MANTHIRAM; KIM, 1998).

O processo Pechini foi desenvolvido, a princípio, para a síntese de óxidos de nióbio e titânio em pó (PECHINI, 1967) e, posteriormente, adaptado à preparação de óxidos de metais de transição litiados (LIU et al., 1996). Ele permite a obtenção de óxidos inorgânicos de excelente pureza e estequiometria controlada. Embora as suas diversas etapas sejam realizadas em temperaturas relativamente baixas, ele necessita de um tratamento térmico final a alta temperatura ( $800^\circ\text{C}$ ) para proporcionar a queima total da grande quantidade de matéria orgânica envolvida no processo e promover uma boa qualidade de cristalização do material preparado.

Neste trabalho, foram realizadas as sínteses de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e de  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  em pó por um processo Pechini modificado de forma a diminuir o número de etapas e a usar, em todas elas, tratamentos térmicos com temperaturas inferiores ou iguais a  $400^\circ\text{C}$ .

## Procedimento experimental

A primeira etapa da síntese de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  consistiu na dissolução, a  $90^\circ\text{C}$ , de nitrato de lítio e nitrato de manganês em uma solução de ácido cítrico com etilenoglicol. A esta temperatura, ocorreu a redução dos íons nitratos, com eliminação de  $\text{NO}_2$ , e a oxidação dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . A formação de quelatos, envolvendo os íons metálicos e o ácido cítrico, propiciou a obtenção de uma solução viscosa de cor castanha. Por aquecimento a  $120^\circ\text{C}$ , durante 24 horas, na presença do etilenoglicol, os quelatos sofreram esterificação, resultando em um precursor polimérico onde os íons metálicos são distribuídos de maneira

uniforme. O tratamento térmico final, para eliminação da matéria orgânica, ocorreu à temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , durante 96 horas, com fluxo de ar de  $115\text{dm}^3\text{h}^{-1}$ , e permitiu a obtenção de um pó fino de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

$\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  foi sintetizado pelo mesmo processo,

acrescentando apenas quantidade estequiométrica de nitrato de cromo durante a primeira etapa.

A figura 1 apresenta um esquema comparativo entre o processo Pechini original e o desenvolvido para as nossas sínteses (Pechini modificado).

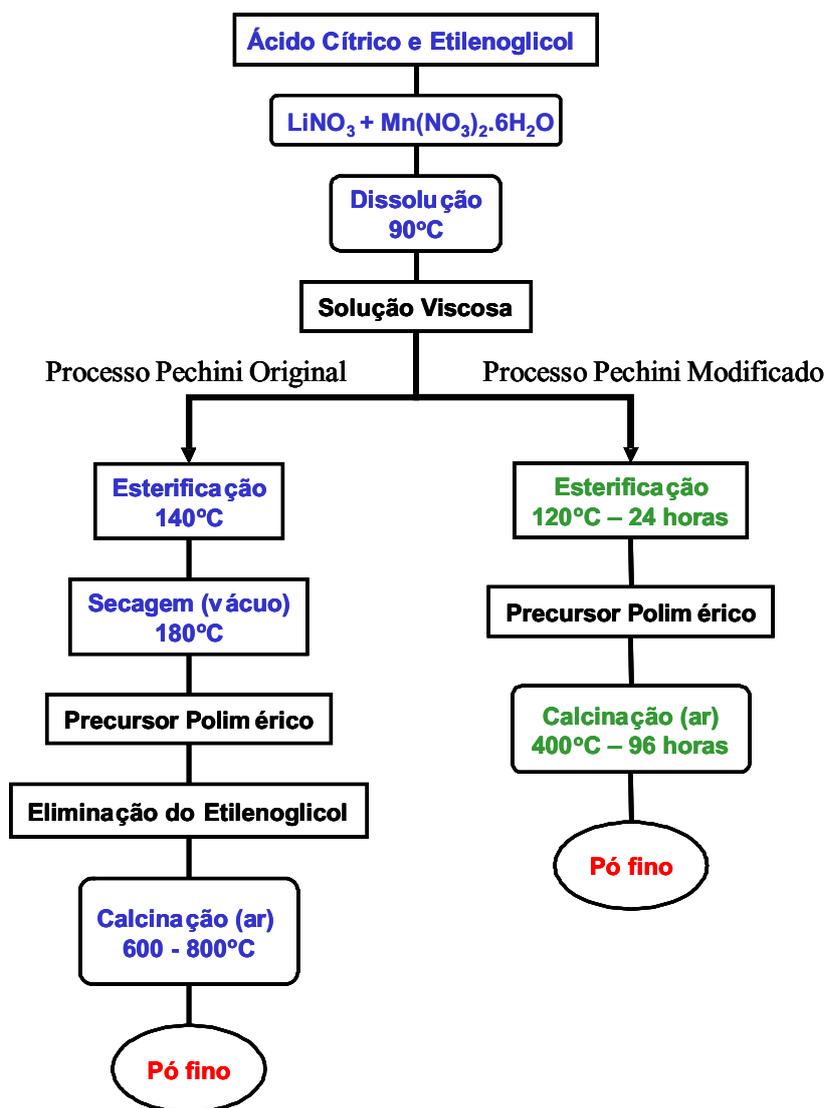


Figura 1. Esquema comparativo entre o processo Pechini original e o processo Pechini modificado.

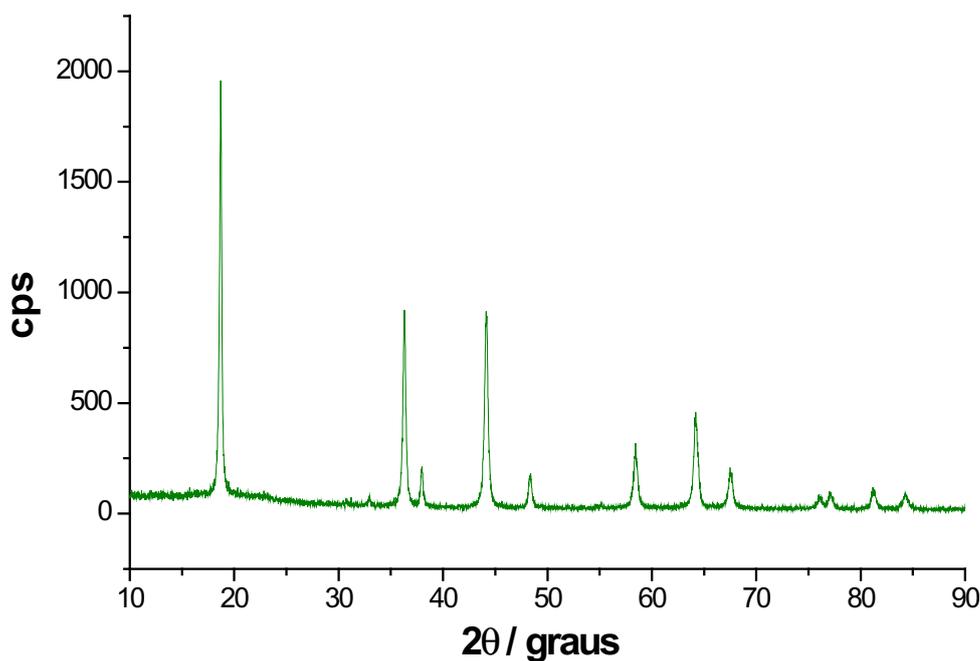
## Resultados e discussão

A caracterização de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , por difração de raios X, foi realizada em um difratômetro SHIMADZU XD-3 A com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a  $30\text{kV}$ , corrente de  $20\text{mA}$  e velocidade de varredura de  $2\theta\text{mn}^{-1}$ . O difratograma

obtido é apresentado na figura 2. Todos os picos foram indexados na estrutura espinélio, com grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}m$ . Os picos apresentaram-se finos, o que indica uma boa qualidade de cristalização. O valor do parâmetro de rede, de  $8,21\text{Å}$ , foi determinado a partir dos picos referentes aos planos  $(1,1,1)$ ,  $(3,1,1)$ ,  $(4,0,0)$ ,

(5,1,1) e (4,4,0) e é coerente com os valores encontrados na literatura (JOINT COMITEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, 1997). Não foi

detectada a presença de outras fases ou impurezas e a análise do espectro infravermelho comprovou que não há resíduos orgânicos na amostra.



**Figura 2.** Difratoograma de raios X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  em pó.

O difratograma de raios X de  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  é apresentado na figura 3. Verificou-se a presença de uma única fase de estrutura espinélio, isotipo de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , o que sugere que os íons  $\text{Cr}^{3+}$  substituam os íons  $\text{Mn}^{3+}$  nos sítios octaédricos. A substituição parcial de íons  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ) por íons  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ) em sítios octaédricos de íons  $\text{O}^-$ , de campo fraco, implica em aumento da energia de estabilização e consequente diminuição da deformação da estrutura por efeito Jahn-Teller. O parâmetro de rede é igual a 8,22 Å, muito próximo do parâmetro de rede de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e coerente com o encontrado na literatura (CHUAN et al., 2001). A qualidade de cristalização é boa e não foi detectada a presença de impurezas. Comprovou-se, por espectroscopia infravermelho, que não há resíduos orgânicos na amostra.

Num microscópio eletrônico de varredura Quanta FEI 200, foram obtidas imagens da morfologia dos grãos de  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  por meio dos elétrons secundários e a sua composição qualitativa por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). Esses resultados são apresentados nas figuras 4(b) e 4(a) respectivamente. Das micrografias, observa-se que o pó exibe diâmetro médio de 50 micra e alta irregularidade superficial. O espectro de EDX apresenta picos referentes ao manganês (5,8 keV), cromo (5,3 keV), oxigênio (500 eV) e carbono (250 eV). O carbono observado é consequência do recobrimento do óxido com grafite evaporado para fins de aumento da condutividade elétrica da superfície.

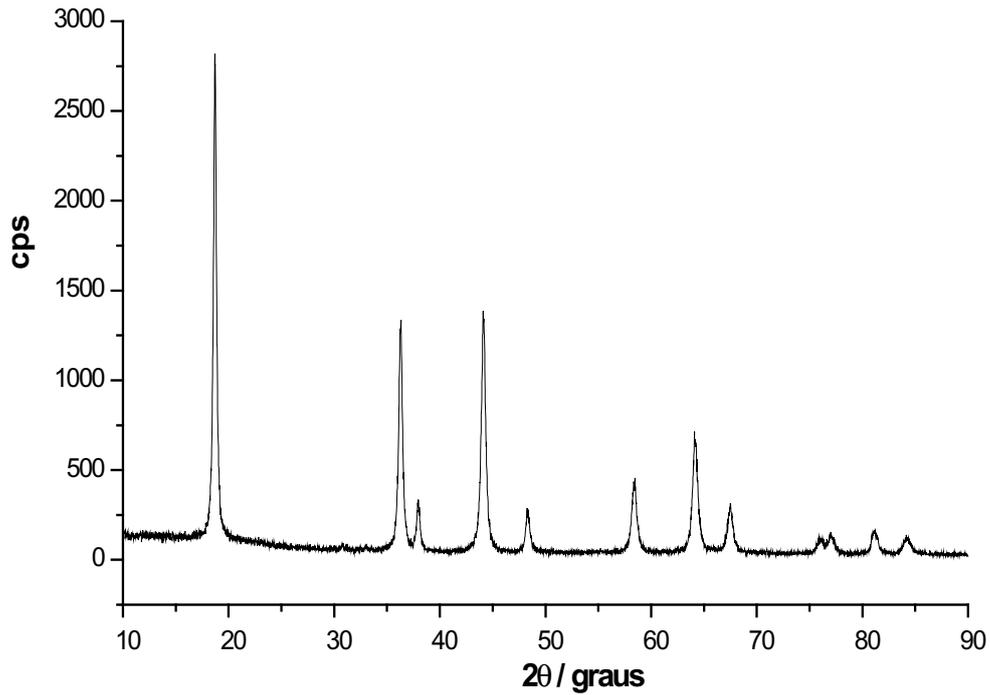
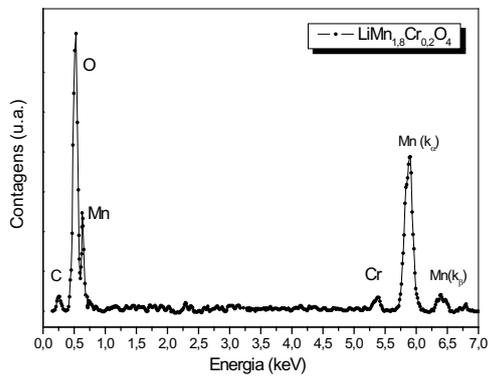
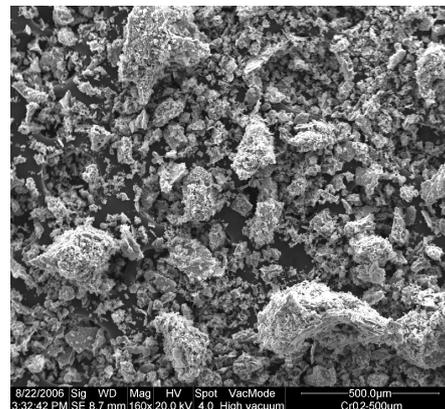


Figura 3. Difratoograma de raios X de  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  em pó.



(a)



(b)

Figura 4. (a) Espectro de fluorescência de Raios X por energia dispersiva, e (b) micrografia obtida por elétrons retroespalhados.

## Conclusão

As modificações realizadas no processo Pechini na ocasião das sínteses de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  em pó permitiram a obtenção de fases puras e de boa qualidade cristalina, isentas de contaminação por resíduos orgânicos, embora a temperatura de recozimento foi de apenas  $400^\circ\text{C}$ . As 2 fases apresentam o mesmo arranjo estrutural de tipo espinélio, com grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}m$  e parâmetros de rede  $a=8,21 \text{ \AA}$  para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $a=8,22 \text{ \AA}$  para  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ .

## Agradecimentos

Agradecemos ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem do I.Q.-UNICAMP pelos difratogramas de raios X.

## Referências

AMINE, K.; TUKAMOTO, H.; YASUDA, H.; FUJITA, Y. Preparation and electrochemical investigation of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  (Me: Ni, Fe, and  $x=0.5, 1$ ) cathode materials for secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 68, n. 2, p. 604-608, 1997.

BAO, S. J.; LIANG, Y. Y.; ZHOU, W. H.; HE, B. L.; LI, H. L. Enhancement of the electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  through  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{F}^-$  co-substitution. *Journal of Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 291, n. 2, p. 433-437, 2005.

CHUAN, W.; FENG, W.; LIQUAN, C.; XUEJIE, H. X-ray diffraction and x-ray photoelectron spectroscopy analysis of Cr-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 152, p. 335-339, 2002.

CHUAN, W.; ZHAOXIANG, W.; FENG, W.; LIQUAN, C.; XUEJIE, H. Spectroscopic studies on cation-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 144, n. 3/4, p. 277-285, 2001.

JOINT COMITEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. International centre for diffraction data. PCPDFWIN, v. 130, 1997.

JULIEN, C.; NAZRI, G. A. *Solid-State Batteries*. New York: Kluwer Academic Publishers, 1994.

LI, R. H.; GONG, F. Y.; LIN, H.; WANG, W. J. Co-precipitation synthesis and characterization of multiple substituted lithium manganese oxides in lithium ion batteries. *Ionics*, Amsterdam, v. 11, n. 5/6, p. 343-351, 2005.

LIU, W.; FARRINGTON, G. C.; CHAPUT, F.; DUNN, B. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials prepared by the Pechini process. *Journal of Electrochemical Society*, Baltimore, v. 143, n. 3, p. 879-884, 1996.

MANTHIRAM, A.; KIM, J. Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries. *Chemistry of Materials*, New York, v. 10, n. 10, p. 2895-2909, 1998.

MOLEND, J.; PALUBIAK, D.; MARZEC, J. Transport and electrochemical properties of  $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.1 < x < 0.5$ ) cathode materials. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 144, n. 1, p. 176-182, 2005.

PARK, Y. J.; KIM, J. G.; KIM, H. G.; CHANG, H. T.; PARK, Y. Electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films: suggestion of factors for excellent rechargeability. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 87, n. 1/2, p. 69-77, 2000.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *United States of Patent Office*, Arlington, n. 03330697, 1967.

SINGH, D.; KIM, W. S.; CRACIUM, V.; HOFMANN, R. K.; SINGH, R. K. Microstructural and electrochemical properties of lithium manganese oxide thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 197, p. 516-521, 2002.

TANIGUCHI, I.; BAKENOV, Z. Spray pyrolysis synthesis of nanostructured  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries. *Powder Technology*, Amsterdam, v. 159, n. 2, p. 55-62, 2005.

THIRUNAKARAV, R.; BABU, B. R.; KALAISELUI, N.; PERIASAMY, P.; KUMAR, T. P.; RENGANATHAN, N. G.; RAGHAVAN, M.; MUNIYANDI, N. Electrochemical behaviour of  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $M = \text{Cu}, \text{Cr}, 0 < y < 0,4$ ). *Bulletin of Materials Science*, Bangalore, v. 24, n. 7, p. 51-55, 2001.

WANG, L. F.; FANG, B. J.; CHEN, J. S. Rotating ring-disc electrode measurements of manganese dissolution and capacity loss of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  spinel electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 150, p. 1-10, 2005.

WU, X. M.; LI, X. H.; XU, M. F.; ZHANG, Y. H.; HE, Q. H.; WANG, Z. Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by aqueous solution deposition. *Material Research Bulletin*, Amsterdam, v. 37, n. 14, p. 2345-2353, 2002.

YANG, W. S.; LIU, Q. G.; QIU, W. H.; LU, S. G.; YANG, L. L. A citric method to prepare  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium-ion batteries. *Solid Stat. Ionics*, Amsterdam, v. 121, n. 1/4, p. 79-84, 1999a.

YANG, W. S.; ZHANG, G.; XIE, J. Y.; YANG, L. L.; LIU, Q. G. A combustion method to prepare spinel phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 81, p. 412-415, 1999b.

YANG-KOOK, S. Cycling behaviour of  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials prepared by PAA-assisted sol-gel method for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, Lausanne, v. 83, n. 1/2, p. 223-226, 1999.

