



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA-UFU  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA

VINÍCIUS SILVA MARTINS

**Análise documental de levantamento bibliográfico sobre o uso de micro-ondas para síntese ou para assistência de síntese em materiais catódicos de baterias de íons de lítio**

Uberlândia – MG

2022

VINÍCIUS SILVA MARTINS

**Análise documental de levantamento bibliográfico sobre o uso de micro-ondas para síntese ou para assistência de síntese em materiais catódicos de baterias de íons de lítio**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção do título de Licenciatura em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientação: Professor Dr. Fábio Augusto Amaral

Uberlândia- MG

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
 Instituto de Química  
 Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 3239-4264 -



## ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Licenciatura em Química				
Defesa de:	[GQL042 Trabalho de Conclusão de Curso]				
Data:	[31/03/2022]	Hora de início:	[10:00]	Hora de encerramento:	[12:40]
Matrícula do Discente:	[11511QMI200]				
Nome do Discente:	[Vinícius Silva Martins]				
Título do Trabalho:	[Análise documental de levantamento bibliográfico sobre o uso de micro-ondas para síntese ou para assistência de síntese em materiais catódicos de baterias de íons de lítio]				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se no ambiente virtual [<https://conferenciaweb.mnp.br/webconf/acoes-e-estrategias-pedagogicas-em-tempo-de-pandemia>], da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Curso de Graduação em [Licenciatura em Química], assim composta: Professores: [Regis Márcus de Sousa - Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Tocantins - IFTO; Ricardo Francisco Brocenschi - IQUFU UFU e Fábio Augusto do Amaral IQUFU UFU orientador(a) do(a) candidato(a)].

Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa, Dr(a). [Fábio Augusto do Amaral], apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra, para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a) Nota [78]

OU

Aprovado(a) sem nota.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por Fabio Augusto do Amaral, Professor(a) do Magistério Superior, em 31/03/2022, às 12:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus familiares e amigos, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado nos momentos necessários. Com eles, as dificuldades se tornaram transponíveis, e muitos desafios que surgiram, aos poucos foram sendo superados.

A Deus, por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar durante a realização deste trabalho.

Aos professores Régis e Ricardo, por aceitarem participar e contribuir nesse momento tão importante da graduação.

E ao Prof. Dr. Fábio Amaral, por ter me orientado em diversas situações, sempre com muita atenção, dedicação e amizade.

## RESUMO

Diante da alta demanda por processos mais eficientes tanto caráter econômico quanto sustentável na produção de materiais apropriados para armazenamento de energia, esse trabalho buscou realizar por meio de levantamento de revisão da literatura, o estudo e análise sobre o uso de micro-ondas em processos de síntese de materiais catódicos.

Para o desenvolvimento dessa revisão bibliográfica realizou-se coleta de dados na base de dados *Web of Science*, na qual, utilizando primeiramente os descritores *LiCoO<sub>2</sub> AND Microwaves AND Synthesis* e posteriormente os descritores *LiCoO<sub>2</sub> AND Hydrothermal AND Microwaves* obteve-se um resultado de busca de trinta e seis artigos.

O estudo se aprofundou em parâmetros que envolvem o modo de aquecimento dos materiais sintetizados, em que foram analisadas as temperaturas, potências e períodos de tempo em que esses materiais foram submetidos às micro-ondas.

Para melhor compreensão de como esses parâmetros podem influenciar os resultados dessas sínteses, foram primeiramente analisados resultados de características morfológicas e estruturais, por meio de DRX, MEV e MET, e posteriormente resultados de caráter eletroquímico, como capacidade específica reversível e retenção da capacidade em testes de descarga.

Verificou-se que os principais pontos de melhoria no processo de síntese relatam aceleração da cinética de cristalização, bem como do processo de nucleação e crescimento dos cristais, permitindo diminuição drástica do tempo de reação dos materiais e, conseqüentemente, maior controle de tamanho de partículas e distribuição de poros, além disso, por meio de testes eletroquímicos, constatou-se que, materiais catódicos com capacidades de armazenamento de carga superiores a 80% do valor previsto teoricamente foram obtidos.

## ABSTRACT

Faced with the high demand for more efficient processes, both economic and sustainable in the production of appropriate materials for energy storage, this work sought to carry out, through a literature review survey, the study and analysis of the use of microwaves in processes of synthesis of cathode materials.

For the development of this bibliographic review, data collection was carried out in the Web of Science database, in which, first using the descriptors LiCoO<sub>2</sub> AND Microwaves AND Synthesis and later the descriptors LiCoO<sub>2</sub> AND Hydrothermal AND Microwaves, a search result of thirty and six articles.

The study delved into parameters involving the heating mode of the synthesized materials, in which the temperatures, powers and periods of time in which these materials were subjected to microwaves were analyzed.

For a better understanding of how these parameters can influence the results of these syntheses, results of morphological and structural characteristics were first analyzed by means of XRD, SEM and TEM, and later results of an electrochemical character, such as specific reversible capacity and capacity retention in tests of discharge.

It was found that the main points of improvement in the synthesis process report acceleration of crystallization kinetics, as well as the nucleation and crystal growth process, allowing a drastic reduction in the reaction time of the materials and, consequently, greater control of the size of the crystals. particles and pore distribution, in addition, through electrochemical tests, it was found that cathodic materials with charge storage capacities greater than 80% of the theoretically predicted value were obtained.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Capacidade mundial instalada de baterias de 1996 a 2016 (GW).....	12
<b>Figura 2:</b> Projeção de demanda de baterias de íons de lítio para veículos elétricos até 2030 (em GW).....	13
<b>Figura 3:</b> Microscopia eletrônica de varredura do material catódico $\text{LiCo}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{O}_2$ preparado com ampliações de 20 (a) e 50K (b).....	15
<b>Figura 4:</b> 89% e 84% das cargas específicas iniciais permaneceram em taxas de descarga de 1C e 2C respectivamente.....	16
<b>Figura 5:</b> Distribuição dos artigos encontrados por continente. ....	18
<b>Figura 6:</b> Distribuição dos artigos encontrados por país na Ásia.....	19
<b>Figura 7:</b> Foto ilustrativa de um forno de micro-ondas da marca Kenstar doméstico.....	21
<b>Figura 8:</b> Foto ilustrativa de um Aparelho de micro-ondas SINEO MAS-II.....	21
<b>Figura 9:</b> Foto ilustrativa de aparelho de micro-ondas Atom Paar monowave 300.....	22
<b>Figura 10:</b> Foto ilustrativa de aparelho de micro-ondas Atom Paar Gmbh Synthos 3000.....	22
<b>Figura 11:</b> Padrões de DRX para $\text{LiCoO}_2$ preparados com diferentes tempos de irradiação de microondas: (a) amostra comercial, (b) 25, (c) 22, (d) 20, (e) 18, (f) 15, (g) 10 e (h) 5 minutos.....	26
<b>Figura 12:</b> Padrões de DRX de $\text{LiCoO}_2$ calcinado em FC a $400^\circ\text{C}$ e em FM por 10 minutos a 600, 700, 800, 850 e $900^\circ\text{C}$ .....	27
<b>Figura 13:</b> Padrões de DRX de materiais.....	28
<b>Figura 14:</b> Imagens de MEV das amostras (a), (b) e (c).....	29
<b>Figura 15:</b> Imagens de MEV do material $\text{LiCo}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{O}_2$ com ampliações de 20 (a) e 50 K (b).....	30
<b>Figura 16:</b> Carga eletroquímica específica de $\text{LiCoO}_2$ (a) após ciclagem eletroquímica em diferentes taxas de descarga. Dependência da carga específica de $\text{LiCoO}_2$ (b) durante descarga na taxa de descarga de 0,5 a 32C com $1\text{C} \approx 180 \text{mAhg}^{-1}$ .....	33

<b>Figura 17:</b> Curvas iniciais de carga e descarga de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ entre 2,5 e 4,6 V na taxa de taxa de 0,1-C.....	35
<b>Figura 18:</b> A comparação de carga-descarga de micro-ondas e processo convencional.....	36
<b>Figura 19:</b> Capacidade de descarga de materiais catódicos tratados por micro-ondas com diferentes tempos de imersão por potência de micro-ondas de 200 W.....	36
<b>Figura 20:</b> Gráfico de Nyquist de materiais $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ na faixa de frequência entre 100 kHz e 5 mHz.....	37
<b>Figura 21-a:</b> Perfis de primeira carga e descarga dos materiais obtidos por micro-ondas (ion-exchange) e sem micro-ondas (sol-gel).....	39
<b>Figura 21-b:</b> Comportamentos de retenção de capacidade de materiais obtidos por micro-ondas (ion-exchange) e sem micro-ondas (sol-gel).....	39
<b>Figura 22:</b> Comportamentos de retenção de capacidade de materiais obtidos por micro-ondas (azul) e sem micro-ondas (roxo).....	40

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-a:</b> Artigos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas na síntese de $\text{LiCoO}_2$ sem adição de outros metais.....	23
<b>Tabela 1-b:</b> Artigos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas na síntese de $\text{LiCoO}_2$ com adição de outros metais.....	24
<b>Tabela 1-c:</b> Artigos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas em que o material sintetizado não foi $\text{LiCoO}_2$ .....	24
<b>Tabela 1-d:</b> Artigos dos trabalhos que não utilizaram radiação micro-ondas, revisões e que o texto não foi encontrado nem disponibilizado.....	25
<b>Tabela 1-e:</b> Intensidade relativa dos principais picos do padrão DRX e parâmetros de rede de (a), (b) e (c).....	28
<b>Tabela 2-a:</b> Resultados estruturais e morfológicos dos trabalhos que utilizaram RM na síntese de $\text{LiCoO}_2$ sem adição de outros metais.....	29
<b>Tabela 2-b:</b> Resultados estruturais e morfológicos dos trabalhos que utilizaram RM na síntese de $\text{LiCoO}_2$ com adição de outros metais.....	31
<b>Tabela 2-c:</b> Resultados estruturais e morfológicos dos trabalhos que utilizaram RM, mas que o material sintetizado não foi $\text{LiCoO}_2$ . ....	32
<b>Tabela 3-a:</b> Resultados eletroquímicos dos trabalhos que utilizaram RM na síntese de $\text{LiCoO}_2$ sem adição de outros metais.....	34
<b>Tabela 3-b:</b> Resultados eletroquímicos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas na síntese de $\text{LiCoO}_2$ com adição de outros metais.....	38
<b>Tabela 3-c:</b> Resultados eletroquímicos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas em que o material sintetizado não foi $\text{LiCoO}_2$ . ....	40

## LISTA DE ABREVIACOES

DRX	Difratometria de raios X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FC	Forno convencional
FM	Forno de micro-ondas
GW	Gigawatts
IEEE	Instituto de engenheiros elétricos e eletrônicos
LiCoO <sub>2</sub>	Cobaltato de lítio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
R <sub>ct</sub>	Resistência a transferência de carga
RM	Radiao micro-ondas
WOS	Web of science

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	12
RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.....	13
MICRO-ONDAS PARA SÍNTESE DE MATERIAIS CATÓDICOS .....	15
OBJETIVOS.....	16
METODOLOGIA.....	17
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
GEOGRAFIA DOS RESULTADOS DAS PESQUISAS.....	18
ASPECTOS GERAIS E DIVISÃO DOS RESULTADOS.....	19
PARTE 1: DIVISÃO DOS ARTIGOS .....	20
PARTE 2: RESULTADOS ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICOS .....	25
PARTE 3: RESULTADOS ELETROQUÍMICOS .....	32
CONCLUSÕES .....	41
REFERÊNCIAS .....	41

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho trata-se de um estudo teórico de levantamento bibliográfico, de caráter documental, de análise dos artigos científicos na área de materiais catódicos. Nesta investigação documental, executou-se consulta na base de dados documentais *Web of Science*, a partir das palavras chaves da área de armazenamento de energia, separando os artigos de revisão bibliográfica sobre o tema.

Como a demanda por aparelhos eletrônicos portáteis e fontes de energia com baixo índice de carbono aumentaram consideravelmente nas últimas décadas, e em consequência disso, a busca por dispositivos de armazenamento de energia mais eficientes e com menores custos se tornou tema de inúmeras pesquisas, e então o estudo sobre metodologias de síntese de matérias desse tipo pode fornecer informações importantes para futuros trabalhos.

Dentre as várias tecnologias para armazenamento de energia disponíveis, os sistemas de armazenamento em bateria apresentam números bem interessantes. De acordo com pesquisas recentes, além da alta taxa de crescimento nos anos anteriores (Figura 1), essa tecnologia ainda apresenta uma forte expectativa de crescimento também para as próximas décadas (SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO EM BATERIAS, 2019).

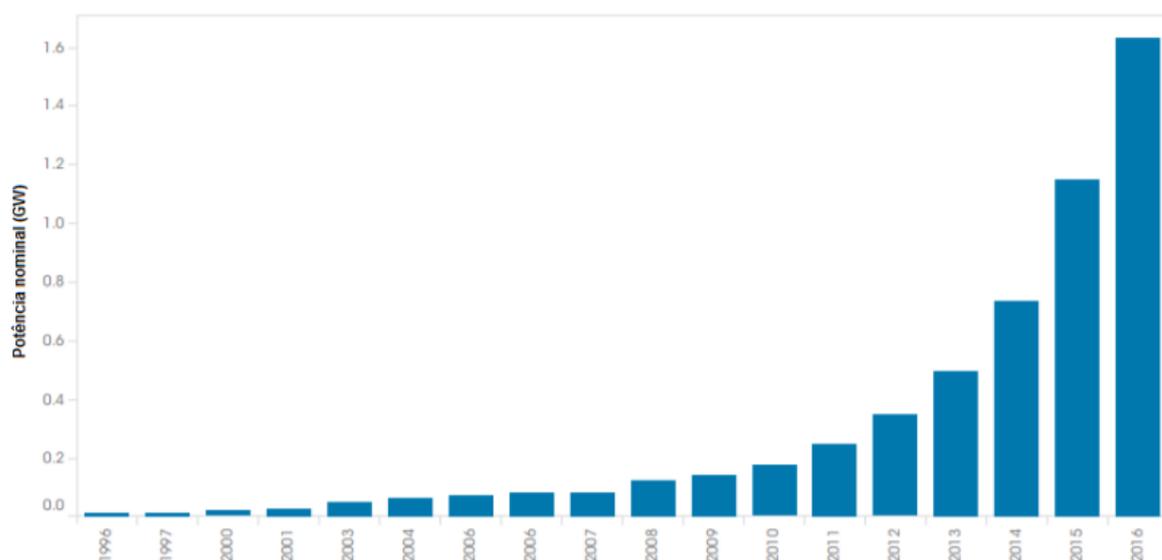


Figura 1: Capacidade mundial instalada de baterias de 1996 até 2016 (em GW).

FONTE: Adaptado de: Sistemas de armazenamento em baterias, 2019. Consultado em 10 de Novembro de 2021.

As tecnologias presentes nas baterias de íons de lítio são a forma que mais cresce no mercado mundial, com potencial para dominar o mercado no curto prazo (EUREPEAN COMMISSION *et al.* 2022, P.11).

Além de serem adequadas para uma grande variedade de eletrônicos portáteis e também para veículos, possuem eficiência de armazenamento de carga que varia entre 80 e 90% (IEEE PES POWERAFRICA 2012 CONFERENCE AND EXPOSITION, 2012).

Na Figura 2 pode ser visualizado que, num futuro não muito distante, as baterias de íons de lítio terão tanta capacidade instalada (mais que 1,2 GW) quanto todas as baterias vigentes em 2015.

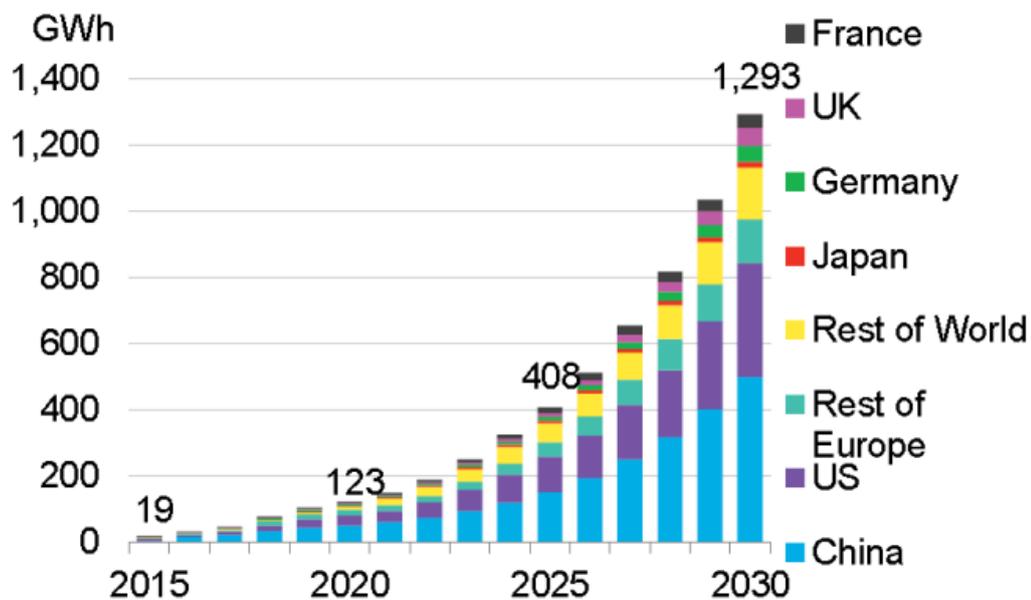


Figura 2: Projeção de demanda de baterias de íons de lítio para veículos elétricos até 2030 (em GW).

FONTE: Adaptado de: Sistemas de armazenamento em baterias, 2019. Consultado em 10 de Novembro de 2021.

Diante dessa realidade de demanda ainda crescente por dispositivos de armazenamento baseados em Lítio, o estudo de trabalhos que apresentem sínteses de materiais catódicos executadas por diferentes metodologias de aquecimento pode trazer boas alternativas para futuras pesquisas.

## RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

De acordo com Dudley (2015), a metodologia baseada no uso de radiação de micro-ondas para conduzir reações químicas já está presente em várias áreas de pesquisa, e isso se deve principalmente às várias vantagens que podem ser observadas, dentre elas, o aquecimento rápido e conveniente, resultando em taxas de reação significativamente mais altas, maior seletividade do produto e controle das propriedades dos materiais.

O fundamento físico da interação de micro-ondas com moléculas em solução, dada em sua forma mais simples pela teoria de Debye, envolve a coerção do momento dipolar no

meio condensado e essas interações geram calor por processos não ressonantes (ou seja, processos de perda), e desse modo qualquer aceleração nas taxas de reação deve estar relacionada ao processo fundamental de perda dielétrica geradora de calor (Leadbeater, 2011).

As micro-ondas são originadas pela inversão do dipolo, deste modo, a carga positiva e carga negativa invertem as posições provocando o campo reverso, e conseqüentemente a inversão da força que atua sobre ele, quando realizado de maneira contínua é determinado como oscilação. Deste modo, o aquecimento é gerado no interior do material diferentemente do aquecimento por fornos convencionais onde a transmissão de energia ocorre por meio de transferência de calor condutiva, convectiva ou radiativa. Por possuírem baixa energia (0,03 kcal/mol) não afetam diretamente nas ligações moleculares uma vez que as ligações químicas possuem energia que variam de 20 a 50 kilocalorias por mol, por este motivo, é considerada uma radiação não ionizante (Aguilar-Reynosa *et al.*, 2017).

Ainda de acordo com Aguilar-Reynosa *et al.*, 2017, a propagação de calor se dará por dois diferentes mecanismos. Pela condução iônica, onde há íons livres ou espécies iônicas, e as moléculas orientam-se pelo movimento gerado pelo campo elétrico, causando aquecimento rápido, há mais colisões entre as partículas e, portanto, há maior energia cinética envolvida. Ou então pela rotação bipolar, quando ocorre o alinhamento das moléculas polares com o campo elétrico, este movimento causa atrito entre as moléculas gerando a transferência de energia, quando o campo é removido e as moléculas retornam à sua orientação.

Assim, propriedades dielétricas exercem grande importância no aquecimento por micro-ondas, uma vez que materiais dielétricos podem ser polarizados por um campo elétrico e possuem boa interação eletromagnética. A propriedade dielétrica ou permissividade é a capacidade de um material dielétrico de armazenar energia eletrostática na presença de um campo elétrico (Silva, 2011).

Essa fonte de excitação eletromagnética pode reduzir a temperatura de síntese e o tempo de processamento das reações químicas em comparação com os métodos tradicionais de síntese (Su *et al.*, 2020). Quando comparado com o método tradicional, o aquecimento por micro-ondas pode também acelerar a cinética de cristalização acelerando a nucleação e o crescimento, o que pode diminuir notavelmente o tempo de reação de 10 horas para 10 minutos (Pan *et al.*, 2018).

Em pesquisas voltadas para materiais de armazenamento de energia, como baterias e capacitores, os resultados morfológicos e eletroquímicos são tão importantes quanto aqueles relacionados com a melhoria do procedimento de síntese. Não seria interessante aperfeiçoar uma metodologia se o produto final desse processo apresentasse qualidade inferior àqueles desenvolvidos por métodos convencionais.

### MICRO-ONDAS PARA SÍNTESE DE MATERIAIS CATÓDICOS

Segundo Yan *et al.* (1998), materiais catódicos de  $\text{LiCoO}_2$  sintetizados por micro-ondas podem fornecer uma grande área de interface cátodo/eletrólito na célula, e por consequência, as baterias compostas de  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado por esse método possuem alta capacidade recarregável, boa ciclagem e capacidade de suportar grande densidade de corrente.

De fato, as micro-ondas proporcionam um tratamento térmico eficaz em todas as redes do material, resultando em partículas com tamanho de grão médio de 150 nm distribuídas de forma não homogênea e bem dispersas sem qualquer aglomeração conforme pode ser visualizado na Figura 3 (Yan p. 647-650 apud Prahasini p. 347).

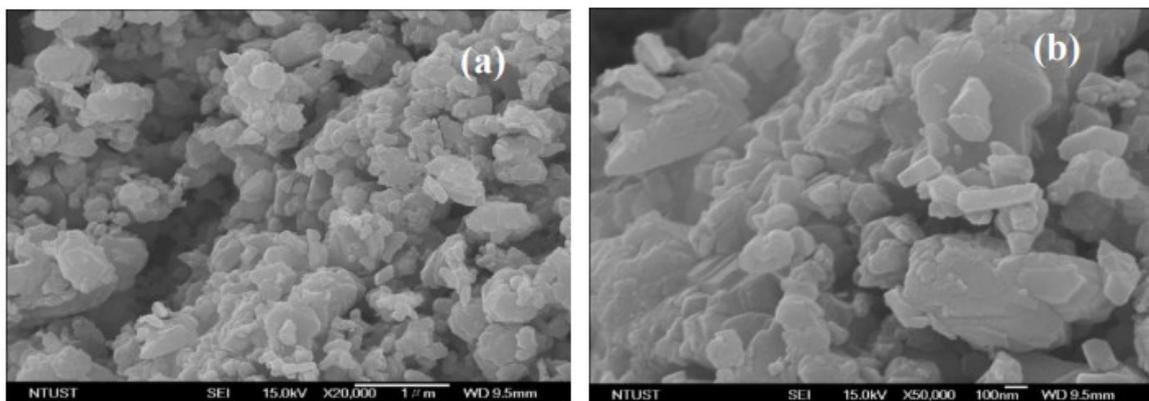


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura do material catódico  $\text{LiCo}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  preparado com ampliações de 20 (a) e 50K (b).

FONTE: Prahasini, 2012, p. 347.

Como consequência de maior controle morfológico, maior eficiência eletroquímica pode ser observada.

De acordo com Vandenberg e Hintennach (2008), além de velocidade, eficiência e resultados fáceis de reproduzir, o  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado com radiação micro-ondas obteve cargas específicas experimentais notavelmente altas após 1500 ciclos e, em taxas de descarga de 1C e 2C, altas porcentagens de retenção permaneceram referente as cargas iniciais.

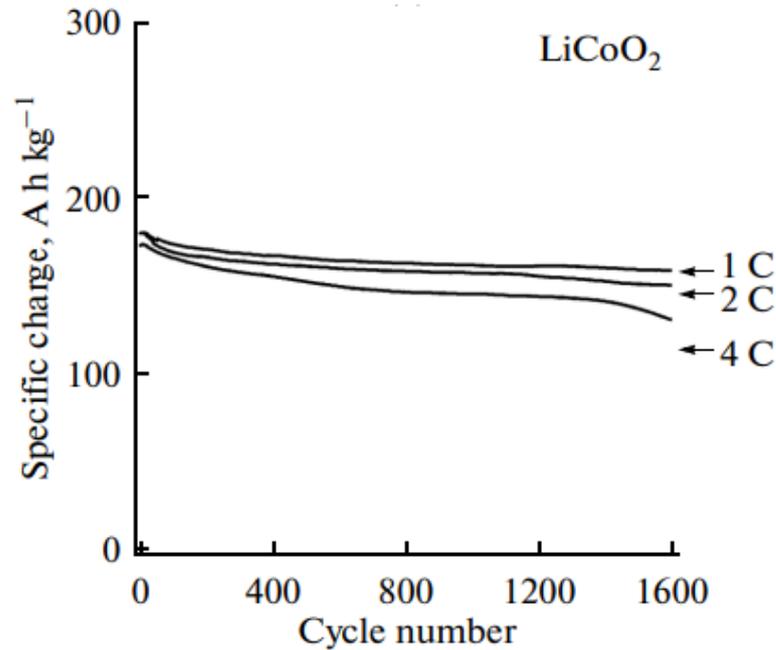


Figura 4: 89% e 84% das cargas específicas iniciais permaneceram em taxas de descarga de 1C e 2C respectivamente.

FONTE: Adaptado de: Vandenberg e Hintennach, 2008, p.316.

## OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi realizar um levantamento de revisão da literatura sobre o uso de micro-ondas no tema de síntese de materiais catódicos e apresentar a discussão de 36 artigos selecionados na base de dados *Web of Science* entre o período de 1997 e 2020.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Elencar referências que demonstrem o emprego de Radiação micro-ondas em sínteses na área do tema;
- Levantar as condições de aquecimento (Tempo; Temperatura e Potência) que possam melhorar os resultados de síntese de materiais catódicos;
- Comparar resultados de sínteses assistidas por micro-ondas entre os diversos autores;
- Analisar as técnicas espectroscópicas, estruturais e morfológicas discutidas nos artigos selecionados.

## METODOLOGIA

Este estudo trata-se de uma revisão bibliográfica, utilizando a coleta de dados em bases científicas, visando identificar estudos relacionados à aplicação de materiais catódicos. A pesquisa foi realizada nas bases de dados *Web of Science*.

As bases de dados onde foram realizadas as buscas bibliográficas pelo uso do método dos operadores booleanos, demonstrando o número de artigos encontrados e exposição das referências incluídas, assim como todos os cruzamentos de descritores, sempre no idioma inglês, realizados para seleção dos artigos, a fim de compreender melhor como essas variáveis poderiam afetar os resultados de sínteses de materiais catódicos duas pesquisas foram feitas. Na primeira delas, foram pesquisados os descritores: *LiCoO<sub>2</sub> AND Microwaves AND Synthesis*, e na segunda, foram pesquisados os descritores: *LiCoO<sub>2</sub> AND Hydrothermal AND Microwaves*. Em ambas, apenas o filtro “Artigos” foi selecionado.

Com os artigos encontrados foram feitas minuciosas análises das metodologias e resultados relatados. Na parte metodológica buscou-se elencar as informações sobre quais materiais foram sintetizados, se foi empregado o aquecimento em forno de micro-ondas (FM), forno convencional (FC), ou ambos, quando no caso, as amostras são primeiramente expostas a radiação de micro-ondas e posteriormente sinterizadas em forno convencional, qual temperatura ou potência foi aplicada e por qual período de tempo.

Na parte de resultados e discussão focou-se primeiro em analisar e compreender os resultados relacionados à morfologia e estrutura dos materiais sintetizados, nesse caso, optou-se por analisar os resultados de difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Após analisar esses resultados referentes à estrutura e morfologia buscou-se compreender também o comportamento eletroquímico desses materiais, analisando dessa vez testes de capacidade específica, ciclagem e impedância eletroquímica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Enquanto a pesquisa na WOS utilizando os descritores *LiCoO<sub>2</sub> AND Microwaves AND Synthesis* teve um resultado de busca de trinta e cinco artigos, a segunda pesquisa, utilizando os descritores *LiCoO<sub>2</sub> AND Hydrothermal AND Microwaves* teve um resultado de busca de apenas quatro artigos, e desses quatro encontrados, três deles (Cheng, 2014; Liu, 2014 e Neef, 2013) também foram encontrados na primeira pesquisa, totalizando então trinta e seis artigos nas duas pesquisas, todos em língua inglesa.

### GEOGRAFIA DOS RESULTADOS DAS PESQUISAS

Dos resultados encontrados, a maioria é de origem asiática. Conforme podem ser visualizados abaixo (Figura 5), 72,22% dos artigos encontrados foram de pesquisas realizadas nesse continente, enquanto que 13,88% foram de origem europeia e outros 13,88% da América do norte.

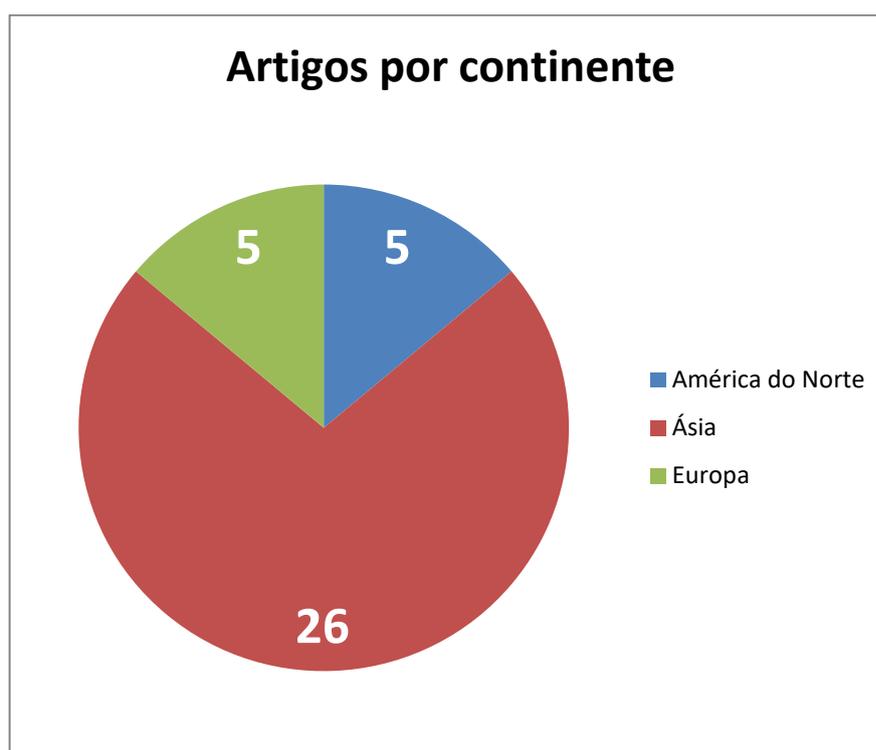


Figura 5: Distribuição dos artigos encontrados por continente.

FONTE: O autor.

Dentre os países asiáticos em que os trabalhos foram desenvolvidos, destacam-se China e Índia, com dez e oito publicações respectivamente (Figura 6).

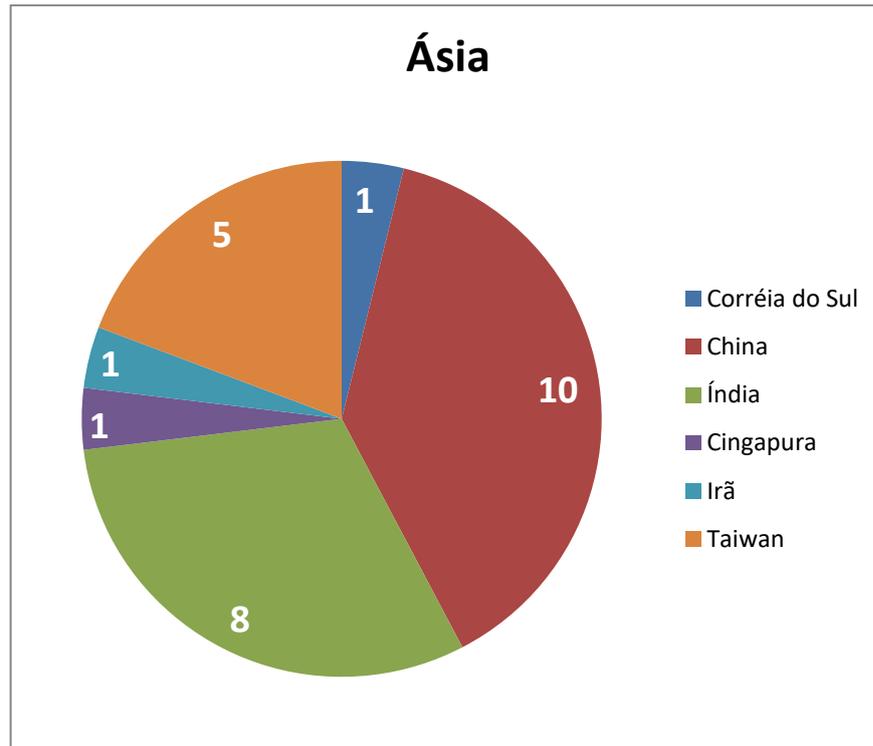


Figura 6: Distribuição dos artigos encontrados por país na Ásia.

FONTE: O autor.

## ASPECTOS GERAIS E DIVISÃO DOS RESULTADOS

Os artigos foram publicados entre os anos de 1997 e 2020, assim optou-se por numerá-los por ordem cronológica do mais recente para o mais antigo, conforme pode ser visualizado na primeira coluna de cada tabela, sendo o número 1 o artigo mais recente, publicado em 2020, e o número 36, o artigo mais antigo, publicado em 1997.

Para melhor compreensão de como esses trabalhos foram executados, esses resultados foram divididos em três partes. Na parte 1 (Tabelas 1-a, 1-b, 1-c e 1-d) estará tabelado na primeira coluna, o número indicativo da ordem cronológica, na segunda coluna constam as informações referentes à autoria, ano e localização, na terceira coluna o material que foi sintetizado e na quarta coluna, nomeada modo de aquecimento, constam as informações referentes ao aquecimento do material, como temperatura ou potência, o período de tempo em que a amostra foi aquecida, e se esse material foi aquecido em Forno micro-ondas, Forno convencional ou ainda em ambos.

Alguns autores optaram por trabalhar em conjunto com os aquecimentos em forno de micro-ondas e fornos convencionais, nesse caso, as siglas FM para fornos de micro-ondas e FC para fornos convencionais foram empregadas para melhor explicar esses processos.

Na parte 2 (Tabelas 2-a, 2-b e 2-c) estão expostos e discutidos os resultados referentes à estrutura e morfologia dos óxidos produzidos e que foram apresentados na parte 1. Nessa parte optou-se por expor resultados de difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

Na parte 3 (Tabelas 3-a, 3-b e 3-c) aparecem expostos e discutidos os resultados eletroquímicos. Nessa parte são expostos resultados referentes a testes de capacidade, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

## **PARTE 1: DIVISÃO DOS ARTIGOS**

Desconsiderando os oito artigos de trabalhos que não utilizaram radiação micro-ondas, revisões e trabalhos em que o texto do artigo não foi encontrado nem disponibilizado (tabela 1-d), foram contabilizados vinte e oito artigos. Desse total, dez sintetizaram LiCoO<sub>2</sub> sem adição de outros metais (tabela 1-a), doze sintetizaram LiCoO<sub>2</sub> adicionando outros metais (tabela 1-b) e seis sintetizaram óxidos sem o cobalto (tabela 1-c).

Dentre todos os vinte e oito artigos, dezessete (60,71%) não relataram em qual temperatura o aquecimento foi executado, mas sim qual potência foi aplicada. Em alguns casos, o motivo dessa ocorrência é o fato de alguns pesquisadores utilizarem aparelhos de micro-ondas domésticos (Figura 7), como é o caso do aparelho relatado na metodologia de Nythia (2012).



Figura 7: Foto ilustrativa de um forno de micro-ondas doméstico.

FONTE: [www.flipkart.com/kenstar-kj23gsl3-gill-23-l-microwave-oven/p/itmd5ptehhfyhg58](http://www.flipkart.com/kenstar-kj23gsl3-gill-23-l-microwave-oven/p/itmd5ptehhfyhg58). Consultado em 22 de Novembro de 2021.

Em outros casos, trata-se da opção de relato do pesquisador, como é o caso em Wu (2018), quando a informação de aquecimento foi de 700 W e o equipamento mencionado na metodologia foi um aparelho automatizado específico para pesquisas (Figura 8).



Figura 8: Foto ilustrativa de um Aparelho de micro-ondas SINEO MAS-II.

FONTE: [www.sineomicrowave.com/products.aspx?ProductsCateId=115&ProductsId=130&orderid=54](http://www.sineomicrowave.com/products.aspx?ProductsCateId=115&ProductsId=130&orderid=54). Consultado em 25 de Novembro de 2021.

Outros pesquisadores, além de relatarem as temperaturas aplicadas, também relataram rampas em que essas temperaturas foram elevadas gradualmente em determinando

período de tempo. Nesse caso, ao se pesquisar os modelos dos equipamentos citados, percebeu-se que se trata de modernos equipamentos específicos para laboratórios, como é o caso dos aparelhos utilizados por Su (2020) e Jahnne (2018), Figuras 9 e 10 respectivamente.



Figura 9: Foto ilustrativa de aparelho de micro-ondas Atom Paar monowave 300.

FONTE: <https://www.selectscience.net/products/microwave-synthesis-monowave-300/?prodID=85291#tab-1>.  
Consultado em 27 DE Novembro de 2021.



Figura 10: Foto ilustrativa de aparelho de micro-ondas Atom Paar GmbH Synthos 3000

FONTE: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Anton-Paar-GmbH/Synthos-3000-Microwave-synthesis-platform-;i574>. Consultado em 27 de Novembro de 2021.

Outro ponto a chamar a atenção nas tabelas da parte 1 de é referente ao tempo de aquecimento das amostras. Entre todos os trabalhos aqui elencados, em apenas nove deles (25%) o tempo de aquecimento em FM foi maior ou igual que 30 minutos, o que confirma um

dos principais benefícios esperados com o emprego desse equipamento que é a redução do tempo de síntese.

Na Tabela 1-a estão elencados os dez artigos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas na síntese de  $\text{LiCoO}_2$  sem adição de outros metais, desses trabalhos, Wu (2018); Cheng (2016) e Baht (2000) empregaram o aquecimento em FM como auxílio na calcinação, utilizando posteriormente o FC. Vandenberg (2015); Yu (2005); Subramanian (2001); Yan (1998) e Yan (1997) utilizaram apenas FM, e ainda, Hu (2004) e Jahne (2012) abordaram a comparação de aquecimento convencional com o aquecimento de micro-ondas, promovendo sínteses separadas.

Tabela 1-a: Relação de artigos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas na síntese de  $\text{LiCoO}_2$  sem adição de outros metais

Nº	Autoria/País/Ano	Modo de aquecimento
4	Wu, Y China (2018)	700 W + FC: (Tempo não informado)
8	Cheng, Q EUA (2016)	160 °C/ 30 min. + FC: 500 °C/ 2 h
9	Vandenberg, A Alemanha (2015)	350 W/ 3 min; 150 W/ 30 seg; 780 W/ 9 min.
17	Jahne, C Alemanha (2012)	170 °C/ 30 min. 200 °C/ 30 min. 200 °C/ 72 h
27	Yu, YL China (2005)	300 W/ 10 min
29	Hu, GR China (2004)	FC: 900 °C 900 °C/ 120 min.
32	Subramanian, V Taiwan (2001)	900 W – Variando o tempo
33	Baht, MH Índia (2000)	980 W/ 10 minutos + FC: 900 °C/ 1 h
35	Yan, HW China (1998)	600 a 900 °C/ 10 min.
36	Yan, HW China (1997)	600 a 900 °C/ 10 min.

FONTE: O autor.

Na Tabela 1-b estão os trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas em síntese de  $\text{LiCoO}_2$  com adição de outros metais. Dentre os doze trabalhos elencados nessa tabela, Su (2020); Cheng (2014); Kim (2014); Prahasini (2013); Gonzalo (2010); Fey (2010); Zaheena (2009) empregaram o aquecimento em forno micro-ondas como auxílio na calcinação, utilizando posteriormente o forno convencional, Nyhtia (2012); Nythia (2011); Elumalai (2004) e novamente Elumalai (2004) utilizaram apenas FM, e Chang (2007), em sua pesquisa, abordou várias comparou materiais sintetizados com e sem assistência de Micro-ondas, além

disso, também comparou a sínteses assistidas por micro-ondas executadas com variações de tempo e potência.

Tabela 1-b: Relação de artigos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas na síntese de  $\text{LiCoO}_2$  com adição de outros metais

Nº	Autoria/País/Ano	Síntese	Modo de aquecimento
2	Su, Ls EUA (2020)	$\text{LiCoO}_2 + \text{Ti}$	Rampa: Até $150\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min.}$ Patamar: 1 minuto + FC: $750\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$
11	Cheng, JH Taiwan (2014)	$\text{LiCoO}_2 + \text{Mg}$	400 W/ 20 min + FC: 4 h
12	Kim, KC Coréia do Sul (2014)	$\text{LiCoO}_2$ revestido c/ $\text{FePO}_4$	$130\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min.}$ + 6 h FC
16	Nythia, C Índia (2012)	$\text{LiCoO}_2 + \text{Mg e Cu}$	800 W/ 20 min.
18	Prahasini, P Índia, 2013	$\text{LiCoO}_2 + \text{Cu}$	30 min. (temperatura e potência não relatados) + FC: $800\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$
19	Nythia, C Índia, 2011	$\text{LiCoO}_2 + \text{Cu}$	800 W/ 25 min.
20	Gonzalo, EC Espanha (2010)	$\text{LiCoO}_2 + \text{Ga}$	350 W/ 5 min. + FC: $800\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$
21	Fey, GTK Taiwan (2010)	$\text{LiCoNiMnO}_2$	FC: $950\text{ }^\circ\text{C}/9\text{ h}$ 630 W/ 15 min. + FC: $950\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$
22	Zaheena, CN Índia (2009)	$\text{LiMgCoO}_2$	400 W (tempo não relatado) + FC: $850\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$
24	Chang, HY Taiwan (2007)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	200 W/ 5/15/30min. FC: $1100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$
28	Elumalai, P Índia (2004)	$\text{LiCoO}_2 + \text{Ni}$	400 W/ 15 min. + 800 W/ 5 min.
30	Elumalai, P Índia (2004)	$\text{LiCoO}_2 + \text{Al}$	400 W/ 15 min. + 800 W/ 5 min.

FONTE: O autor.

Na Tabela 1-c estão elencados os seis artigos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas, mas que a síntese não foi de  $\text{LiCoO}_2$ . Dentre esses trabalhos, Wu (2000); Huang (2017); Neef (2013) e Whitfield (2000) utilizaram apenas FM em suas sínteses, enquanto que Pan (2017) e Huang (2009) utilizaram FM em conjunto com FC.

Tabela 1-c: Relação de artigos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas em que o material sintetizado não foi  $\text{LiCoO}_2$ .

Nº	Autoria/País/Ano	Síntese	Modo de aquecimento
1	Wu, Js Reino Unido (2020)	Óxido de grafeno	800W (Tempo não informado)
5	Pan, X China (2017)	Óxido de Grafeno dopado	10 min. + FC: $500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$
6	Huang, Z China (2017)	$\text{LiFePO}_4$ (Camada de carbono)	700 W/ 4 min.
15	Neef, C Alemanha (2013)	$\text{LiMnPO}_4$	Rampa de 10 min. até $220\text{ }^\circ\text{C}$ Patamar: 20 min.
23	Huang, BJ Taiwan (2009)	$\text{LiNiMnO}_2$	FC: $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ + FC: $900\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h}$ + FM: 100 W/ 10 min.
34	Whitfield, OS Canadá (2000)	$\text{LiMnO}_4$ e $\text{LiMnO}_4\text{F}$	800 W/ 30 minutos

FONTE: O autor.

Na Tabela 1-d estão elencados os artigos dos trabalhos que não utilizaram radiação micro-ondas, revisões e trabalhos em que o texto do artigo não foi encontrado nem disponibilizado. Como os textos de alguns deles não foram encontrados, as informações contidas na tabela 1-d se tratam de partes do resumo disponibilizado na WOS.

Tabela 1-d: Relação de artigos dos trabalhos que não utilizaram radiação micro-ondas, revisões e que o texto não foi encontrado nem disponibilizado.

Nº	Autoria/País/Ano	Síntese	Modo de aquecimento
3	Yang, MH China (2019)	LiCoO <sub>2</sub> + Mg	Utilizado para testar absorção do material sintetizado
7	Liu, A Canadá (2017)	LiCoO <sub>2</sub> dopado com Mg e Mn	900 °C por 10 h
10	Reddy, MV Singapura (2014)	LiCoO <sub>2</sub> dopado com Mg	800 °C por 6 h (método sal-fundido)
12	Liu, Y China (2013)	Materiais catódicos	Revisão
14	Kalantarian, MM Irã (2013)	Materiais catódicos	Revisão
25	Zhai, XJ China (2005)	LiCoO <sub>2</sub>	Texto não disponibilizado e não encontrado
26	Subramania, A Índia (2005)	LiCoO <sub>2</sub>	Texto não disponibilizado e não encontrado
31	Yan, HW EUA (2003)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e SnO <sub>2</sub>	400 °C/ 1 hora

FONTE: O autor.

## PARTE 2: RESULTADOS ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICOS

Na “parte 2” são apresentados os resultados referentes à estrutura e morfologia dos materiais sintetizados. As tabelas a seguir (2-a, 2-b e 2-c) trazem os resultados obtidos por Difractometria de raios-x, Microscopia eletrônica de varredura e, na última coluna, Microscopia eletrônica de transmissão. Resultados estruturais e morfológicos referentes à tabela 1-d (Artigos dos trabalhos que não utilizaram radiação micro-ondas, revisões e que o texto não foi encontrado nem disponibilizado) foram descartados. Optou-se por assinalar com a letra “X” nas colunas em que o trabalho não produziu determinado resultado.

Ao analisar a Tabela 2-a fica evidente que muitos materiais apresentaram bons resultados no DRX, no entanto, em certas condições, outras fases foram detectadas, como foi o caso de Subramanian (2001), em que vários períodos de tempo de irradiação diferentes foram explorados, e constatou-se que períodos de irradiação menores que vinte minutos não foram suficientes para alcançar a fase pura.

De acordo com o autor, os materiais aquecidos por menos de quinze minutos em uma síntese que utilizou apenas FM, apresentaram picos correspondendo às fases  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não reagidas (Figura 11), indicando que o tempo de irradiação não foi suficiente para formar uma fase  $\text{LiCoO}_2$  completa e que quando os materiais foram aquecidos por vinte minutos ou mais, todos os picos indexáveis na rede hexagonal em camadas foram correspondentes a uma estrutura de  $\text{LiCoO}_2$ .

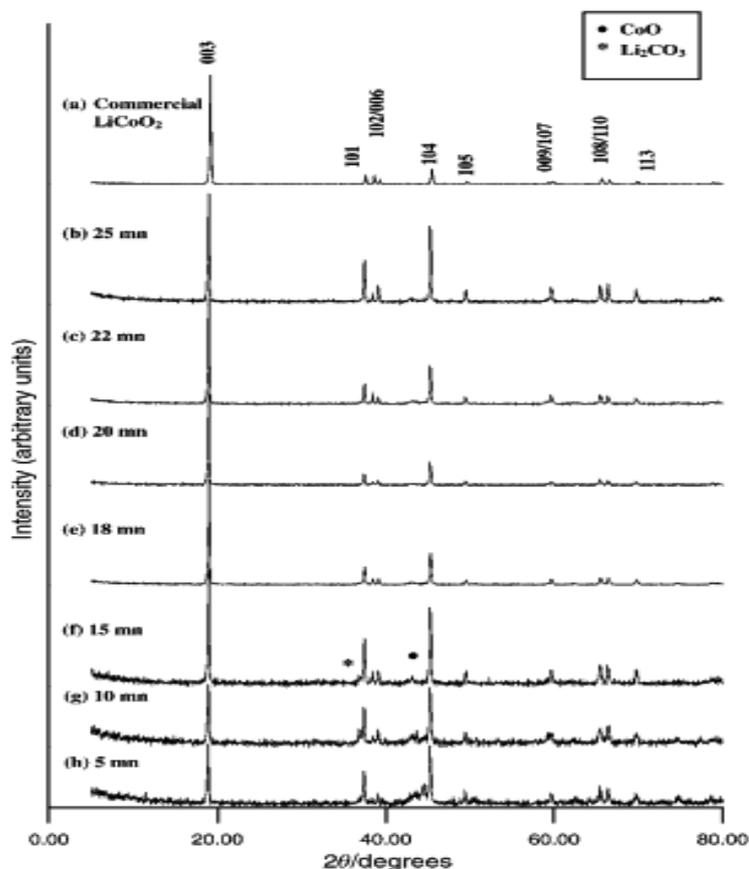


Figura 11: Padrões DRX de  $\text{LiCoO}_2$  preparados com diferentes tempos de irradiação de microondas: (a) amostra comercial, (b) 25, (c) 22, (d) 20, (e) 18, (f) 15, (g) 10 e (h) 5 minutos.

FONTE: Subramanian, 2001, p. 3349.

Além da variação de tempo observada por Subramanian, Yan (1997) promoveu sínteses com variação da temperatura aplicada no FM e as comparou com resultados de DRX de óxidos calcinados apenas em FC. A Figura 12 mostra os padrões de difração de raios X do material calcinado apenas em FC a 400 °C e após o aquecimento por micro-ondas por 10 minutos a 600, 700, 800, 850 e 900 °C, respectivamente. Antes da calcinação em FM, a amostra consiste em óxido de cobalto (impureza) e  $\text{LiCoO}_2$ . Mas após o aquecimento por micro-ondas de 600 a 900 °C, apenas  $\text{LiCoO}_2$  é observado. Isso indica que o  $\text{LiCoO}_2$  pode ser

sintetizado rapidamente em temperaturas mais baixas por energia de micro-ondas. Comparando o pico de difração de raios X de várias amostras, pode-se observar que as linhas de difração estão se estreitando e a intensidade do pico aumenta com o aumento da temperatura de síntese, assim em temperaturas mais altas parece que uma fase  $\text{LiCoO}_2$  mais perfeita pode ser obtida.

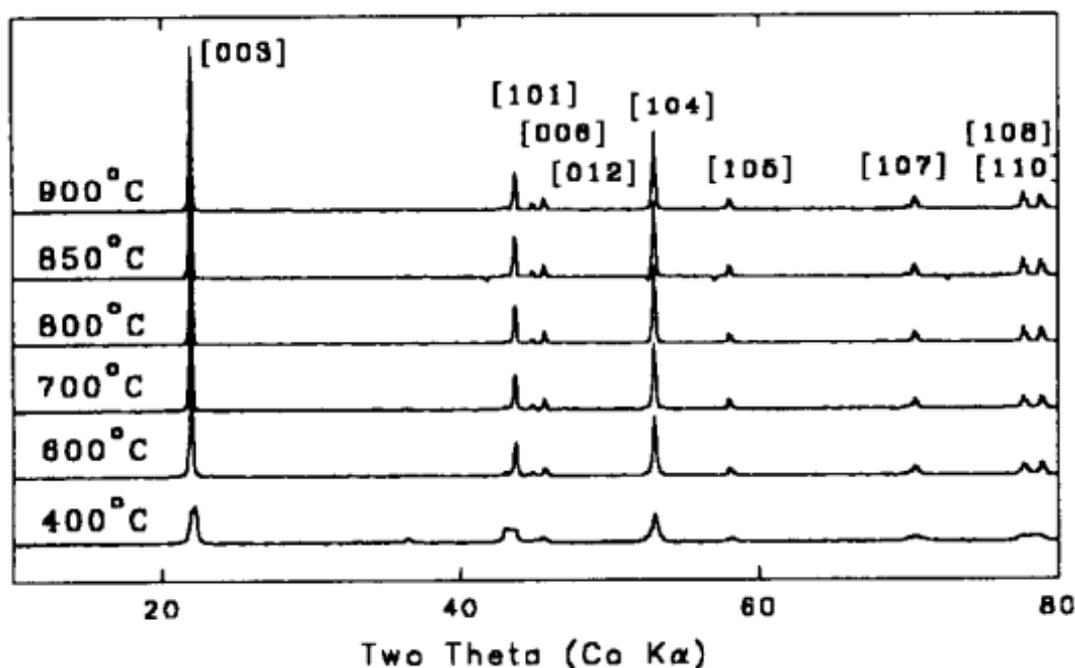


Figura 12: Padrões de DRX de  $\text{LiCoO}_2$  calcinado em FC a 400 °C e em FM por 10 minutos a 600, 700, 800, 850 e 900 °C.

FONTE: Yan, 1997.

Em outro artigo, Hu (2004) também obteve resultados comparativos para calcinações utilizando apenas FC ou apenas FM. A Figura 13 exibe a comparação do material calcinado em FC a 900 °C (a), com as estruturas cristalinas dos materiais calcinados em FM a 900 °C por 120 minutos (b) e 180 minutos (c). Ao analisar aos padrões de DRX das amostras (b) e (c), verifica-se que a intensidade do pico aumenta com o aumento do tempo de calcinação, como pode ser visto pelos valores de  $I_{003}$  e  $I_{104}$ .

Nos padrões de DRX, o pico (003) indica a propriedade da estrutura da camada de  $\text{LiCoO}_2$ , o pico (104) indica a propriedade das unidades básicas de Co-O-Co que forma este tipo de composto de camada e a razão de intensidade de pico (003) e pico (104) indica a perfeição da cristalização.

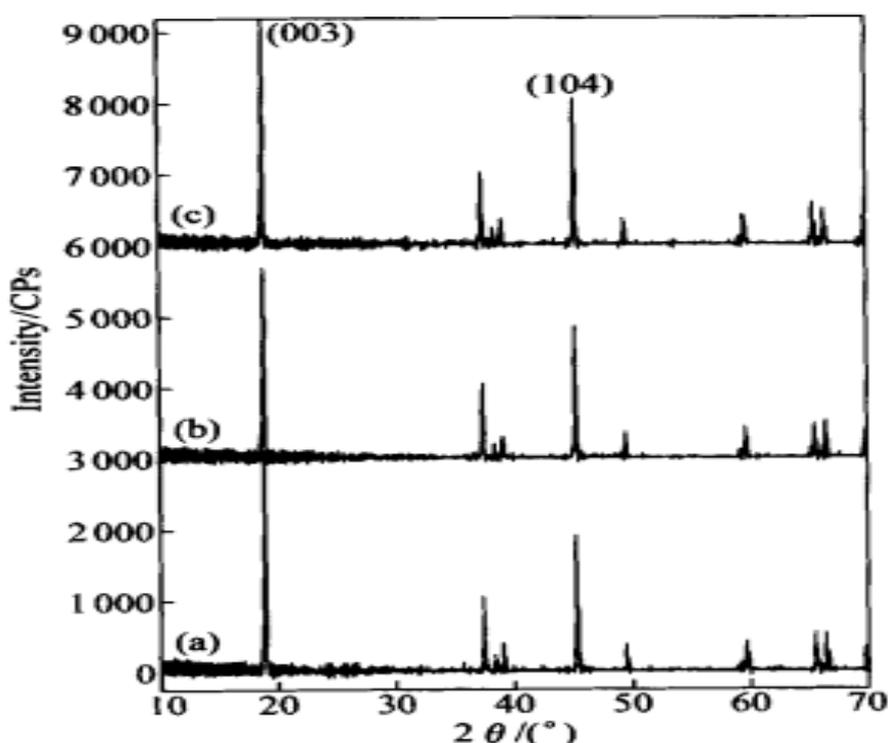


Figura 13: Padrões de DRX de: (a) Calcinado em FC a 900°C; (b) Calcinado em FM a 900°C por 120 minutos e (c) Calcinado em FM a 900°C por 180 minutos.

FONTE: Hu, 2004.

A partir da Tabela 1-e, pode-se concluir que com o aumento do tempo de calcinação, a cristalização da amostra (c) não é tão perfeita quanto da amostra (b), o que pode ser observado pela diminuição do valor de  $I_{003}/I_{104}$ . Ao mesmo tempo, devido à diminuição do valor de  $c/a$ , pode-se prever que a intercalação e desintercalação dos íons  $\text{Li}^+$  pode se tornar mais difícil. Como resultado, a capacidade de carga e descarga será afetada. Da Tabela 1, também pode ser constatado que a cristalização das amostras (b) e (c) não é tão perfeito como o da amostra (a), ou seja, nesse estudo, a melhor opção seria unir os tipos de aquecimento.

Tabela 1-e: Intensidade relativa dos principais picos do padrão DRX e parâmetros de rede de (a), (b) e (c).

Amostra	$I_{003}/\text{CPs}$	$I_{104}/\text{CPs}$	$I_{003}/I_{104}$
(a)	3085	1908	1,6168
(b)	2374	1546	1,5355
(c)	2418	1579	0,5313

Amostra	a/nm	c/nm	c/a
(a)	0,2809	1,4021	4,9911
(b)	0,2820	1,4077	4,9920
(c)	0,2818	1,4064	4,9910

FONTE: Adaptado de Hu, 2004.

Ainda analisando os resultados do artigo de Hu (2004) pode-se observar nas imagens de MEV (Figura 14) que o tamanho das partículas das amostras (b) e (c) é próximo ao da amostra (a), mas as partículas das amostras (b) e (c) não agregam e distribuem

homogeneamente como as da amostra (a). Conforme discutido anteriormente, para a amostra sintetizada pelo método de micro-ondas, como o valor de  $I_{003}/I_{104}$  é muito menor que o da amostra sintetizada pelo método convencional, sua cristalização não é tão perfeita quanto deste último.

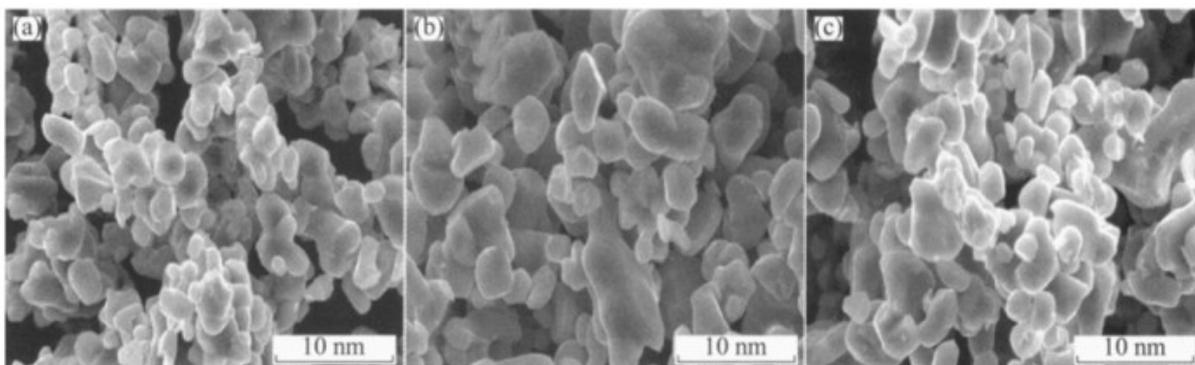


Figura 14: Imagens de MEV das amostras (a), (b) e (c).

Fonte: Aadaptado de Hu, 2004.

Ainda analisando a Figura 14, percebe-se que em períodos de tempo muito curtos ou muito longos, a RM promoveu mais prejuízos do que benefícios nas características morfológicas e estruturais de materiais catódicos. Períodos em que o aquecimento em FM se deu entre 20 e 120 minutos demonstraram ser mais eficazes para se alcançar materiais de maior fase única.

Tabela 2-a: Resultados estruturais e morfológicos dos trabalhos que utilizaram RM na síntese de  $\text{LiCoO}_2$  sem adição de outros metais

N°	DRX	MEV	MET
4	Presença de outras fases	Nanofolhas 2D uniformes e independentes	Porosidade abundante
8	Presença de outras fases	Claro empilhamento de camadas	Estrutura hexagonal correspondente
9	Fase única	X	X
17	FM: Fase única FC: Fase única	FM: Morfologia aglomerada em forma de placa com tamanhos entre 20 e 100 nm.	X
27	Fase única	Pós cristalinos com facetas bem definidas. Tamanhos cerca de $5\mu\text{m}$ .	X
29	Fase única em ambos	Partículas agregadas e bem distribuídas	X
32	Presença de outras fases em aquecimentos inferiores a 20 minutos	20 nm	X
33	Presença de outras fases antes de calcinar	X	X
35	X	Partículas relativamente grandes: 0,5 a $1,0\mu\text{m}$	X

36	Fase única	Partículas: 0,1 a 0,5 $\mu\text{m}$	X
----	------------	-------------------------------------	---

FONTE: O autor.

Dentre artigos de trabalhos em que houve a adição de outros metais ao  $\text{LiCoO}_2$ , analisando os resultados de DRX, novamente percebe-se que a maioria deles apresentou fase única (Tabela 2-b). Cheng (2014), no entanto, apresentou outras fases aplicando uma potência de 400 W em um aquecimento de 20 minutos no FM e posterior calcinação em FC por 4 horas. Nesse caso, tanto o tempo de aquecimento em FM quanto o emprego de calcinação em FC estiveram em concordância com trabalhos que apresentaram bons resultados.

Para caráter de comparação, Nythia (2012) sintetizou  $\text{LiCoO}_2$  adicionando os metais Magnésio e Cobre pelo mesmo tempo de aquecimento de 20 minutos, no entanto, aplicou-se nesse caso uma potência de 800 W, e os resultados de DRX e MEV para esse material mostraram fase única e partículas com tamanho submicrométrico entre 0,5 e 1  $\mu\text{m}$ .

Prahasini (2013) por sua vez, promoveu uma síntese aplicando maiores períodos de aquecimento, tanto no FM quanto na calcinação em FC. Ao utilizar um período de 30 minutos no FM e uma calcinação de 6 horas no FC, obteve fase única e estrutura em camadas altamente ordenada. Ratificando o ótimo resultado em DRX, as imagens de MEV (Figura 15) apresentaram partículas com tamanho médio de grão de 150 nanômetros e distribuído de forma heterogênea e bem disperso sem qualquer aglomeração. De acordo com o autor, esse resultado é possível porque as micro-ondas fornecem tratamento térmico eficaz em todas as redes do material e supera assim a aglomeração nas partículas resultantes.

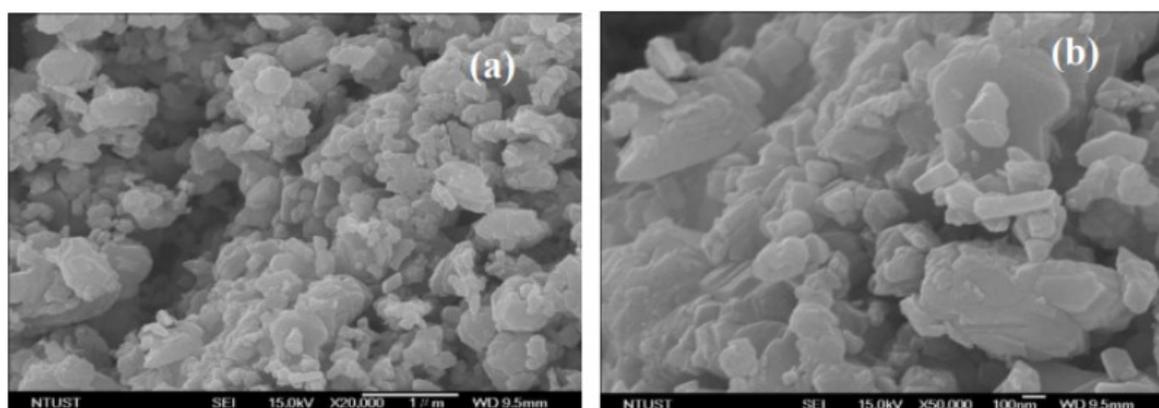


Figura 15: Imagens de MEV do material  $\text{LiCo}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{O}_2$  com ampliações de 20 (a) e 50 K (b).

FONTE: Adaptado de Prahasini, 2013, p. 347.

Quanto aos resultados de MET dos seis trabalhos que fizeram micrografias, em cinco os tamanhos de partículas foram menores que 50 nanômetros. Desses cinco, quatro utilizaram

ambos os tipos de aquecimento em suas sínteses enquanto que Elumalai (2004) utilizou apenas FM, mas variando potência e tempo em seu aquecimento, visto que, conforme explicado em Huang (2009), materiais com um tamanho de partícula menor tendem a apresentar melhor desempenho geral da bateria pela profundidade uniforme de carga de cada partícula.

Tabela 2-b: Resultados estruturais e morfológicos dos trabalhos que utilizaram RM na síntese de  $\text{LiCoO}_2$  com adição de outros metais

Nº	DRX	MEV	MET
2	X	X	Partículas de 10 a 20 nm
11	Fase não reagida insignificante	X	X
12	Fase única	Dezenas de micrômetros	Espessura da camada de 40nm
16	Fase única	Submicrométricos: 0,5 a 1 $\mu\text{m}$	X
18	Fase única e estrutura em camadas altamente ordenada	Tamanho: 150 nm distribuídos homogeneamente e bem dispersos sem qualquer aglomeração.	X
19	Fase única	125 nm	X
20	Fases cúbica (fase LT) ou hexagonal (fase HT) dependendo da potência e tempo de irradiação.	Tamanho de partícula: 2 $\mu\text{m}$ .	Tamanho variando entre 30 e 40 nm
21	Fase única	Acúmulo observado	Espessura dos grãos de 15 a 20 nm
22	Fase única	Ampla faixa de distribuição variando de 0,5 a 1 $\mu\text{m}$ .	Partículas de 50 a 100 nm
24	FC: Fase não reagida insignificante FM: Fase única depende da potência	FC: partículas maiores FM: Partículas menores	X
28	Fase única	Partículas cristalinas com facetas bem definidas em $\text{LiCoO}_2$	Partículas na faixa de 1 a 10 $\mu\text{m}$ .
30	Fase única	Faixa de distribuição (1-10 $\mu\text{m}$ ).	X

FONTE: O autor.

Ainda analisando resultados estruturais e morfológicos, nos seis trabalhos em que o material catódico não foi  $\text{LiCoO}_2$  (Tabela 2-c) três utilizaram apenas FM em suas sínteses, e novamente, alguns apresentaram impurezas nos resultados de DRX, confirmando a necessidade de se empregar a calcinação em FC.

Tabela 2-c: Resultados estruturais e morfológicos dos trabalhos que utilizaram RM, mas que o material sintetizado não foi  $\text{LiCoO}_2$ .

N°	DRX	MEV	MET
1	X	Estrutura altamente poroza	Estrutura grafitica hexagonal bem cristalizada
5	Diminuição do parâmetro de rede	X	Tamanho de partícula entre 10 e 15 nm
6	Fase única	60 a 300 nm com morfologia esférica.	Revestidas com sucesso por uma camada de carbono com uma espessura de cerca de 3-4 nm
15	Impureza	X	X
23	Fase única	Partículas nanométricas não aglomeradas	Estrutura em camadas bem observaada
34	Presença de impurezas	Partículas relativamente grandes	X

FONTE: O autor.

### PARTE 3: RESULTADOS ELETROQUÍMICOS

Na “parte 3” são apresentados os resultados referentes aos testes eletroquímicos aplicados nos eletrodos produzidos com os óxidos sintetizados. As tabelas a seguir (3-a, 3-b e 3-c) trazem os resultados obtidos em testes de carga e descarga, retenção de carga inicial e espectroscopia de impedância eletroquímica. Novamente, resultados referentes à tabela 1-d (Artigos dos trabalhos que não utilizaram radiação micro-ondas, revisões e que o texto não foi encontrado nem disponibilizado) foram descartados.

Analisando alguns autores que utilizaram apenas FM em suas sínteses, destaca-se que Subramanian (2001) obteve valores de capacidade de descarga abaixo dos demais. O teste de desempenho de  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado foi examinado. A primeira capacidade de descarga reversível do material aquecido por 15 minutos foi de  $105 \text{ mA h g}^{-1}$  e após o décimo ciclo foi de  $100 \text{ mA h g}^{-1}$ . Quando o tempo de irradiação foi aumentado para 18 minutos, observou-se aumento das capacidades de descarga reversíveis tanto no primeiro como no décimo ciclos para  $111$  e  $104 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente. Por fim, um aumento para 20 minutos mostrou uma capacidade de descarga reversível de  $112 \text{ mA h g}^{-1}$  para o primeiro ciclo e  $103 \text{ mA h g}^{-1}$  após 10 ciclos.

Para melhor comparação, Vandenberg (2013), ao sintetizar seu material também num curto tempo de 12 minutos e meio, mas variando a potência, iniciando em  $350 \text{ W}$  por 3 minutos, passando para  $150 \text{ W}$  por 30 segundos e finalizando com  $780 \text{ W}$  por 9 minutos, obteve materiais catódicos com capacidades reversíveis próximas de  $179 \text{ mA h g}^{-1}$ .

Como podem ser observadas na Figura 16, todas as taxas de descarga diferentes exibiram altas cargas específicas restantes após 1500 ciclos. Para taxas de descarga de 1 e 2

C, respectivamente, cerca de 89% e 84%, respectivamente, das cargas específicas iniciais de cerca de  $179,8 \text{ mA h g}^{-1}$  e  $179,1 \text{ mA h g}^{-1}$  permaneceram. Além disso, ainda 70% da carga específica inicial permaneceu nas taxas de descarga muito altas de 4 C.

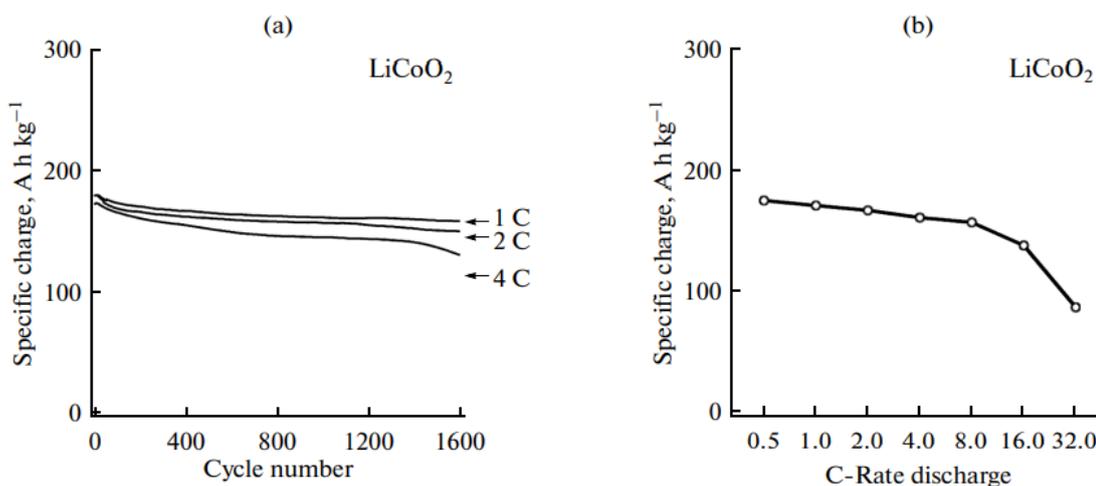


Figura 16: Carga eletroquímica específica de  $\text{LiCoO}_2$  (a) após ciclagem eletroquímica em diferentes cargas/descarga. Dependência da carga específica de  $\text{LiCoO}_2$  (b) durante descarga na taxa de descarga de 0,5 a 32C com  $1\text{C} \approx 180 \text{ mA h g}^{-1}$ .

FONTE: Adaptado de Vandenberg, 2013, p.316.

Além de resultados eletroquímicos referente síntese via somente micro-ondas, Jahne (2012) demonstra também uma comparação entre resultados eletroquímicos de síntese em que somente FM ou FC foi empregado. Nesse trabalho o cátodo C-200 (produzido com o óxido que foi sintetizado somente via FC a  $200^\circ\text{C}$  por 72 horas) apresenta uma capacidade inicial reversível de  $130 \text{ mA h g}^{-1}$ . Os respectivos valores para M-170 (cátodo produzido com o óxido que foi sintetizado somente via FM a  $170^\circ\text{C}$  por 30 minutos) indicam  $131 \text{ mA h g}^{-1}$ .

A Tabela 3-a traz o panorama geral dos resultados eletroquímicos quando o material catódico sintetizado foi  $\text{LiCoO}_2$ . Ao se comparar com a capacidade específica teórica para esse material, que é de  $274 \text{ mA h g}^{-1}$  Ritchie *et al.* (1999), percebe-se que muitos não apresentaram resultados muito próximos dessa, enquanto que, os materiais catódicos produzidos por Wu (2018), número 4, que utilizou FM em conjunto com FC em sua síntese e Vandenberg (2015), número 9, que utilizou apenas FM mas promoveu a variação da potência durante o aquecimento, obtiveram resultados de capacidade específica reversível mais próximas da teórica.

Tabela 3-a: Resultados eletroquímicos dos trabalhos que utilizaram RM na síntese de  $\text{LiCoO}_2$  sem adição de outros metais

Nº	Capacidade	Retenção	Impedância
4	170,4 mA h g <sup>-1</sup>	90% após 10 ciclos	X
8	131 mA h g <sup>-1</sup>	74% após 50 ciclos	X
9	179,8 mA h g <sup>-1</sup>	Alta retenção após 1500 ciclos	X
17	FM: 131 mA h g <sup>-1</sup> FC: 130 mA h g <sup>-1</sup>	C/20: FM: 67% FC: 76%	X
27	134 mA h g <sup>-1</sup>	92,6%	X
29	FM: 168 mA h g <sup>-1</sup> FC: 159 mA h g <sup>-1</sup>	FM: 95% após 10 ciclos	X
32	18 min: 111 mA h g <sup>-1</sup> 20 min: 112 mA h g <sup>-1</sup> 22 min: 100 mA h g <sup>-1</sup>	Após 10 ciclos: 18 min: 93,7% 20 min: 92% 22 min: 89%	Coefficientes de difusão similares ao $\text{LiCoO}_2$ comercial
33	X	X	X
35	140 mA h g <sup>-1</sup>	93% após 40 ciclos	Aumento da capacitância
36	140 mA h g <sup>-1</sup>	93% após 40 ciclos	X

FONTE: O autor.

Dentre os materiais catódicos que tiveram adição de outros metais ao  $\text{LiCoO}_2$  (Tabela 3-b), aqueles que aplicaram combinações de potência e tempo não muito baixas no FM ou combinaram FM e FC em suas sínteses obtiveram bons resultados.

Fey (2010) ao aplicar uma potência de 630 W em 15 minutos com posterior calcinação em FC por mais uma hora obteve resultados eletroquímicos parecidos com os resultados de sua outra síntese, na qual não houve utilização de FM e o tempo total de calcinação em FC foi de 15 horas.

A Figura 17 mostra o comportamento de ciclagem da amostra calcinada apenas em FC (nomeada nesse gráfico de SC) da e da amostra que utilizou FM (nomeada nesse gráfico de MM). Numa taxa de 0,1/C as capacidades de descarga reversíveis foram 195 e 194 mA h g<sup>-1</sup> respectivamente. Além disso, ambas as amostras exibiram excelente estabilidade de ciclagem ao longo de 50 ciclos.

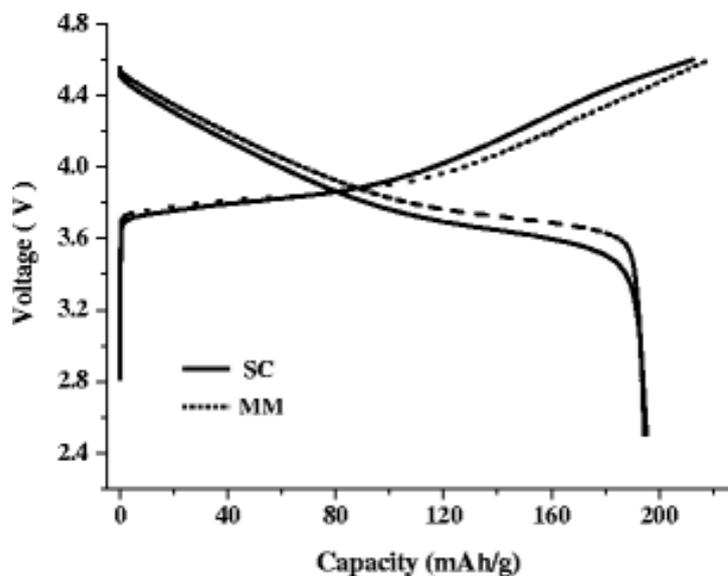


Figura 17: Curvas iniciais de carga e descarga de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  entre 2,5 e 4,6 V na taxa de taxa de 0,1C.

FONTE: Fey, 2018.

Os resultados de Chang (2007) também mostram que o emprego de FM traz melhorias na síntese de materiais catódicos. A Figura 18 mostra a comparação de materiais de catodo sintetizados com FM e FC separadamente para suas características de carga-descarga. Percebe-se maior capacidade de descarga no material tratado por micro-ondas a 200 W por 30 minutos do que o tratamento convencional a 1100 °C por 24 horas. Alta propriedade de descarga, ou seja, baixa irreversibilidade indicou que a cristalinidade, microestrutura, morfologia e homogeneidade de composição dos materiais catódicos sintetizados pelo processo de FM foram superiores ao processo convencional.

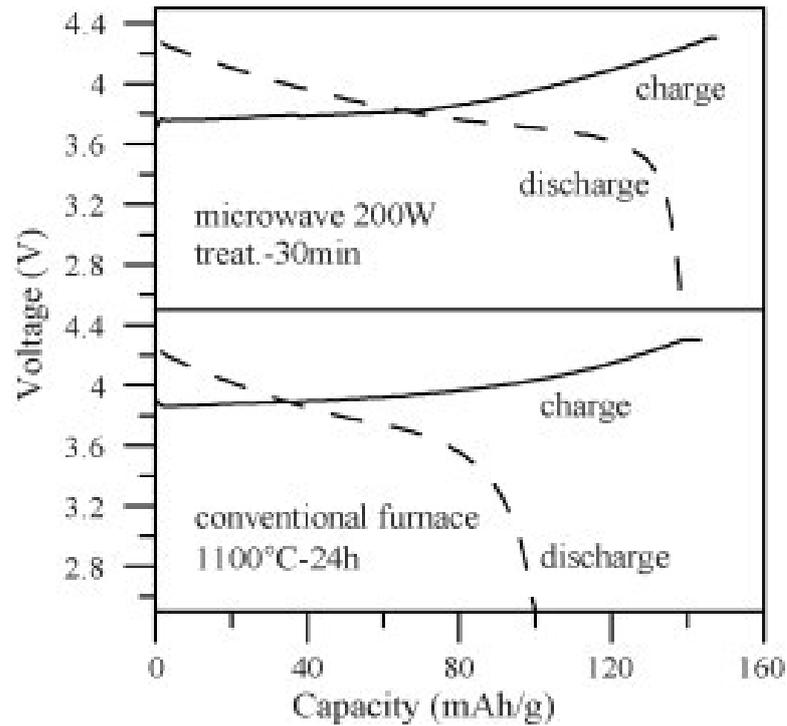


Figura 18: A comparação de carga-descarga de micro-ondas e processo convencional.

FONTE: Chang, 2007.

Além disso, ao comparar resultados de diferentes tempos de aplicação de radiação micro-ondas, a Figura 19 mostra que se obteve quase a mesma capacidade de descarga para aquecimentos 5 e 15 minutos de micro-ondas, mas houve um aumento significativo quando esse tempo foi elevado para 30 minutos. Esses resultados mostram que, mesmo em potências não tão altas, ao aumentar o tempo de aplicação de micro-ondas melhores resultados foram obtidos.

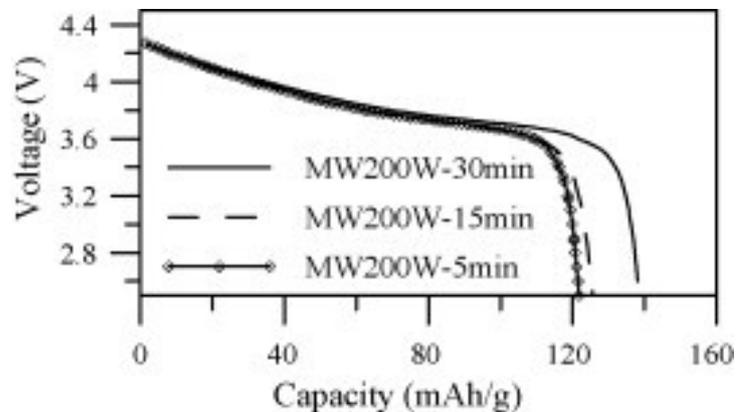


Figura 19: Capacidade de descarga de materiais catódicos tratados por micro-ondas com diferentes tempos de imersão por potência de micro-ondas de 200 W.

FONTE: Chang, 2007.

Além de resultados referentes às cargas e ciclagem, alguns artigos também realizaram EIE. O gráfico de Nyquist (Figura 20) obtido por Nythia (2012), que aplicou potência de 800 W por 15 a 25 minutos, mostrou que a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) diminui acentuadamente, o que está associado aos dopantes de Cu e Mg, aumentando a condutividade do material  $\text{LiCoO}_2$  e ao fato de que a síntese assistida por micro-ondas produz partículas de tamanho menor e alta ordenação de cátions entre as camadas de Lítio e metais de transição.

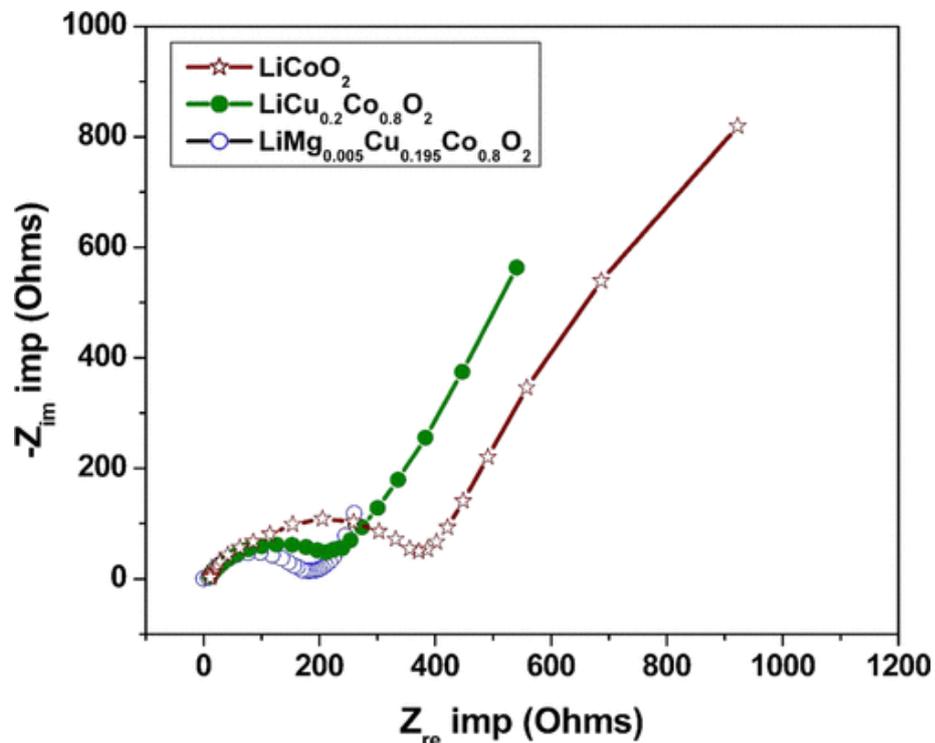


Figura 20: Gráficos de Nyquist de materiais  $\text{LiMg}_x\text{Cu}_y\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$  na faixa de frequência entre 100 kHz e 5 mHz.

FONTE: Adaptado de Nythia, 2012.

Além desse exemplo, os demais artigos que realizaram EIE também relataram que houve redução no valor de  $R_{ct}$  e que o aumento da impedância também foi reduzido. De acordo com Wu (2020) o  $R_{ct}$  é o principal fator que afeta a cinética do eletrodo durante o teste de capacidade de taxa, especialmente em alta taxa de corrente, e nesse caso, melhorias referentes à área de contato e condutividade eletrônica percebidas em materiais produzidos com o auxílio de micro-ondas resultam em menores  $R_{ct}$ s.

Tabela 3-b: Resultados eletroquímicos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas na síntese de  $\text{LiCoO}_2$  com adição de outros metais

Nº	Capacidade	Retenção	Impedância
2	X	Aumento do coeficiente de difusão do Lítio	Redução do aumento da impedância
11	Mg (15%): $162 \text{ mA h g}^{-1}$ Mg (10%): $145 \text{ mA h g}^{-1}$	Após 20 ciclos: Mg (15%): 90,12% Mg (10%): 86,20%	X
12	$192 \text{ mA h g}^{-1}$	92% após 50 ciclos	Aumento da impedância é diminuído
16	$193 \text{ mA h g}^{-1}$	87% após 100 ciclos	Forte diminuição do Rct
18	$100 \text{ mA h g}^{-1}$	84% após 30 ciclos	X
19	Cu (10%): $152 \text{ mA h g}^{-1}$ Mg (20%): $161 \text{ mA h g}^{-1}$	Após 50 ciclos: Cu (15%): 87% Cu (10%): 89%	X
20	Ga(0): $97 \text{ mA h g}^{-1}$ Ga(0,10): $144 \text{ mA h g}^{-1}$	84% após 5 ciclos 73% após 5 ciclos	X
21	FC: $179 \text{ mA h g}^{-1}$ FM + FC: $183 \text{ mA h g}^{-1}$	Após 50 ciclos FC: 91,8% FM + FC: 94,3%	X
22	$146 \text{ mA h g}^{-1}$	87% após 20 ciclos	X
24	FM: $140 \text{ mA h g}^{-1}$ FC: $100 \text{ mA h g}^{-1}$	FM: 95% após 50 ciclos	X
28	FM: $125 \text{ mA h g}^{-1}$	FM: 63% após 10 ciclos	Rct diminui à medida que os valores de estado de carga aumentam.
30	FM: $100 \text{ mA h g}^{-1}$	FM: 70% após 10 ciclos	Rct diminui à medida que os valores de estado de carga aumentam.

Fonte: O autor.

Por fim, os resultados eletroquímicos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas em que o material sintetizado não foi  $\text{LiCoO}_2$  (Tabela 3-c) foram analisados. Dos seis artigos alocados nesse grupo, três deles realizaram EIE, e todos relataram que foi observada redução da resistência a transferência de carga nos eletrodos produzidos com materiais sintetizados com o auxílio de micro-ondas.

Dentre os trabalhos em que houve comparação de métodos, Hwang (2009) obteve melhores resultados em testes de carga-descarga quando utilizou micro-ondas em sua síntese. Conforme pode ser visualizado na Figura 21-a, na medição realizada a 1 C, o material obtido pelo método de troca iônica com auxílio de micro-ondas (nomeado nessa figura de ion-exchange) apresentou capacidade de descarga inicial de aproximadamente  $190 \text{ mAhg}^{-1}$  enquanto que o material derivado do processo sol-gel, nesse caso sem auxílio de micro-ondas (nomeado nessa figura de sol-gel) apresentou uma capacidade de descarga inicial de  $125 \text{ mAhg}^{-1}$ .

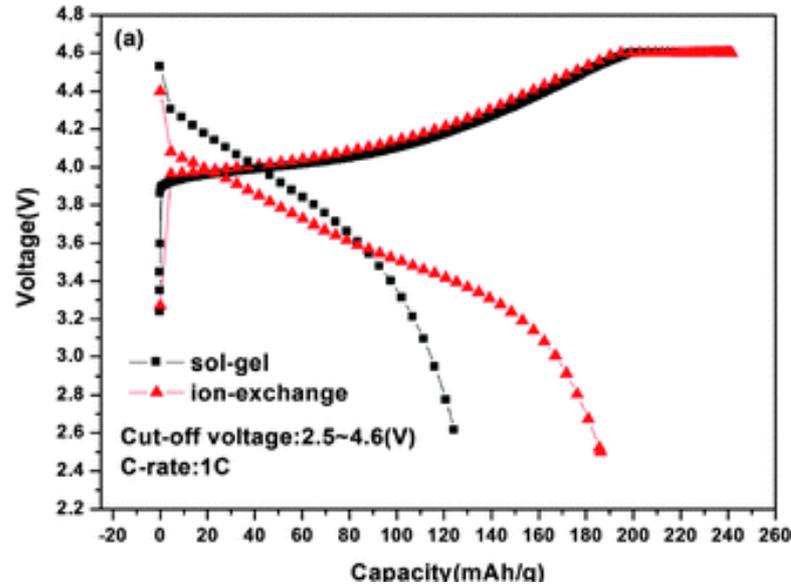


Figura 21-a: Perfis de primeira carga e descarga dos materiais obtidos por micro-ondas (ion-exchange) e sem micro-ondas (sol-gel).

FONTE: Adaptado de Hwang, 2009.

Os comportamentos de retenção de capacidade a 1,0 C para esses materiais são apresentados na Figura 21-b. Observa-se que o material obtido pelo método de troca iônica com auxílio de micro-ondas (nomeado também nessa figura de íon-exchange) mostra uma retenção de capacidade relativamente maior que o outro material, mostrando aproximadamente 63% de sua capacidade inicial após 30 ciclos.

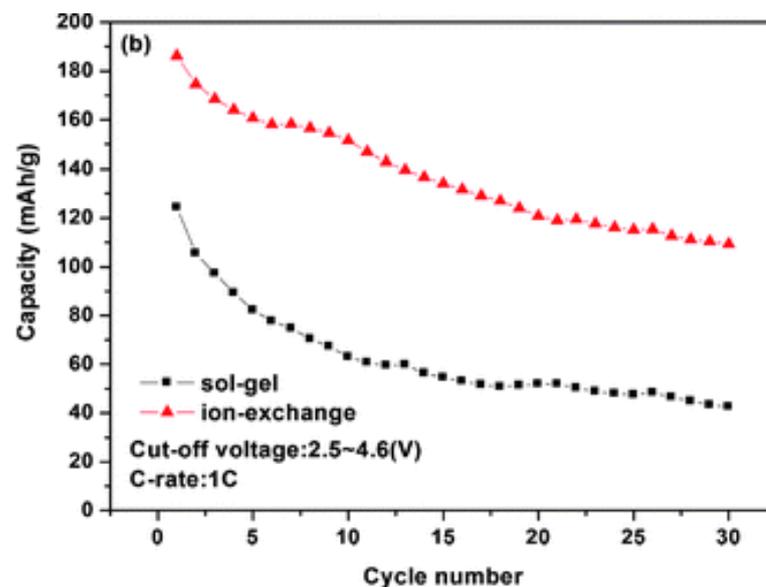


Figura 21-b: Comportamentos de retenção de capacidade dos materiais obtidos por micro-ondas (ion-exchange) e sem micro-ondas (sol-gel).

FONTE: Adaptado de Hwang, 2009.

Esses resultados mostram que os materiais sintetizados por um processo de troca iônica aprimorada por micro-ondas apresentaram alta capacidade e excelente ciclabilidade como o cátodo.

Wu (2020) também obteve resultados comparativos de materiais sintetizados com e sem o auxílio de micro-ondas. O eletrodo produzido com o material sintetizado com o auxílio de micro-ondas (azul no gráfico) mostrou um decaimento de capacidade suave ao longo de 100 ciclos (Figura 22), enquanto que o eletrodo produzido com material sintetizado em forno convencional (roxo no gráfico) sofreu um decaimento de capacidade rápido nos primeiros 20 ciclos, seguido por um decaimento de capacidade suave nos ciclos sucessivos. Após 100 ciclos, as retenções de capacidade foram de 87,7% para material sintetizado com o auxílio de micro-ondas e 74,6% para material sintetizado em forno convencional em relação às suas capacidades iniciais.

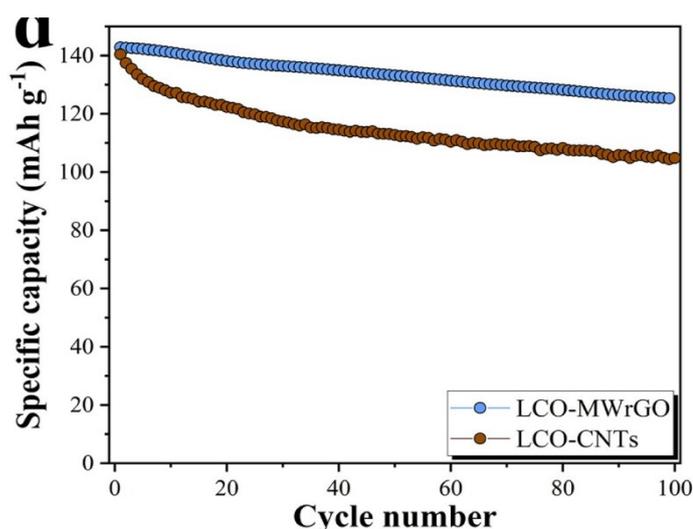


Figura 22: Comportamentos de retenção de capacidade dos materiais obtidos por micro-ondas (azul) e sem micro-ondas (roxo).

FONTE: Adaptado de Wu, 2020.

Tabela 3-c: Resultados eletroquímicos dos trabalhos que utilizaram radiação micro-ondas em que o material sintetizado não foi LiCoO<sub>2</sub>.

Nº	Capacidade	Retenção	Impedância
1	FM: 140 mA h g <sup>-1</sup>	FM: 87,7% após 100 ciclos	Redução do Rct
5	FM: 158,4 mA h g <sup>-1</sup>	FM: 66,9% após 100 ciclos	Redução do Rct
6	FM: 163,1 mA h g <sup>-1</sup>	FM: 93% após 1000 ciclos	Rct de 105 Ohms (baixo) E que não aumenta muito
15	X	X	X
23	FM: 165 mA h g <sup>-1</sup>	FM: 78,2% após 30 ciclos	X
34	X	X	X

Fonte: O autor.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho de caráter documental foram apontados os principais trabalhos na área de materiais catódicos obtidos a partir de síntese de micro-ondas ou assistida por micro-ondas. Destes trabalhos, verificou-se que os principais pontos de melhoria no processo de síntese relatam aceleração da cinética de cristalização, bem como do processo de nucleação e crescimento dos cristais, permitindo diminuição drástica do tempo de reação dos materiais e, conseqüentemente, maior controle de tamanho de partículas e distribuição de poros.

Quanto ao processo de síntese, verifica-se que a maioria dos trabalhos foi obtida por controle da potência das micro-ondas em comparação com controle de temperatura, já que a maioria dos trabalhos utiliza fornos de micro-ondas convencionais.

Nestes trabalhos utilizando síntese por micro-ondas foram obtidos materiais catódicos com capacidades de armazenamento de carga superiores a 80% do valor previsto teoricamente, em tempos muito inferiores aos alcançados somente pela síntese de reação em estado sólido, permitindo menores perdas de área ativa por sinterização do material.

Ademais, a síntese por micro-ondas permite menor gasto energético para obtenção dos materiais catódicos descritos nos artigos.

## REFERÊNCIAS

AGUILAR-REYNOSA, A., ROMANÍ, A., RODRÍGUEZ-JASSO, R. M., AGUILAR, C. N., GARROTE, G., RUIZ, H. A. Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview. **Energy Conversion and Management**, V. 136, 2017, Pages 50-65, ISSN 0196-8904. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.004>

BHAT, M. et al. Microwave synthesis of electrode materials for lithium batteries. **Bulletin Of Materials Science**, Bangalore, v. 23, n. 6, p. 461-466, jan. 2000. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02903884>.

CHANG, Horng-Yi et al. Synthesis of  $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material using spray-microwave method. **Journal Of Power Sources**, Amsterdam, v. 174, n. 2, p. 985-989, dez. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.077>.

CHENG, J. H. et al. “Effect of Mg Doping on the Local Structure of  $\text{LiMg}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  Cathode Material Investigated by X-Ray Absorption Spectroscopy”. **Journal of Power Sources**, vol. 252, abril de 2014, p. 292–97. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.130>.

CHENG, Q. et al. “Oxidation–Reduction Assisted Exfoliation of  $\text{LiCoO}_2$  into Nanosheets and Reassembly into Functional Li-Ion Battery Cathodes”. **Journal of Materials**

**Chemistry A**, vol. 4, no 18, 2016, p. 6902–10. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1039/C5TA09069E>.

DUDLEY, G. B. et al. “On the Existence of and Mechanism for Microwave-Specific Reaction Rate Enhancement”. **Chemical Science**, vol. 6, no 4, 2015, p. 2144–52. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1039/C4SC03372H>.

EUROPEAN COMMISSION ET AL. TOWARDS THE BATTERY OF THE FUTURE. 2018. **Open WorldCat**, <http://dx.publications.europa.eu/10.2779/674936>. Acwaaom: 11 jan. 2022.

ELUMALAI, P.; VASAN, H.N.; MUNICHANDRAIAH, N.. Microwave synthesis and electrochemical properties of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_2$  (M = Al and Mg) cathodes for Li-ion rechargeable batteries. **Journal Of Power Sources**, Amsterdam, v. 125, n. 1, p. 77-84, jan. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(03\)00815-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(03)00815-2).

ELUMALAI, P.; VASAN, H.N.; MUNICHANDRAIAH, N.. Synthesis of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  by microwave dielectric heating and its physical and electrochemical characterization. **Materials Research Bulletin**, Kidlington, v. 39, n. 12, p. 1895-1907, out. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.06.004>.

FEY, George Ting-Kuo; CHANG, Chung-Sheng; KUMAR, T. Prem. Synthesis and surface treatment of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for Li-ion batteries. **Journal Of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 14, n. 1, p. 17-26, 20 jan. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-008-0772-3>.

GONZALO, E.C. et al. Microwave-assisted synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ : structural features, magnetism and electrochemical characterization. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 121, n. 3, p. 484-488, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.011>.

HU, G. et al. Structure and electrochemical properties of  $\text{LiCoO}_2$  synthesized by microwave heating. **Journal Of Central South University Of Technology**, Changsha, v. 11, n. 3, p. 261-264, set. 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11771-004-0053-y>.

HUANG, Z. et al. “Preparation and Characterization of Core-Shell Structured  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Composite Using a Novel Carbon Source for Lithium-Ion Battery Cathode”. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 102, março de 2017, p. 115–20. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2016.11.011>.

HWANG, B. et al. Rapid microwave-enhanced ion exchange process for the synthesis of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  and its characterization as the cathode material for lithium batteries. **Journal Of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 19, n. 26, p. 4536, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b822854j>.

JÄHNE, C., KLINGELER, R. “Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Low-Temperature  $\text{LiCoO}_2$ ”. **Solid State Sciences**, vol. 14, no 7, julho de 2012, p. 941–47. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.033>.

KALANTARIAN, M. M. et al. “A Theoretical Approach to Evaluate the Rate Capability of Li-Ion Battery Cathode Materials”. **J. Mater. Chem. A**, vol. 2, no 1, 2014, p. 107–15. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1039/C3TA13387G>.

KAPPE, C. O. “Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis”. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 43, no 46, novembro de 2004, p. 6250–84. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1002/anie.200400655>.

KAPPE, C. O. How to measure reaction temperature in microwave-heated transformations. **Chemical Society Reviews**, London, v. 42, n. 12, p. 4977, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs00010a>.

LEONELLI, C; MASON, T. J. Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, Amsterdam, v. 49, n. 9, p. 885-900, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2010.05.006>.

LIU, Y. et al. “Nanostructured intercalation compounds as cathode materials for supercapacitors”. **Pure and Applied Chemistry**, vol. 86, no 5, maio de 2014, p. 593–609. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1204>.

LIU, A. et al. “Synthesis of Mg and Mn Doped LiCoO<sub>2</sub> and Effects on High Voltage Cycling”. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 164, no 7, 2017, p. A1655–64. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1149/2.1381707jes>.

LEADBEATER, N. E. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry, ed. **CRC Press**, Boca Raton, 2011.

NEEF, C. et al. “Morphology and Agglomeration Control of LiMnPO<sub>4</sub> Micro- and Nanocrystals”. **Langmuir**, vol. 29, no 25, junho de 2013, p. 8054–60. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1021/la3046498>.

NITHYA, C. et al. “High-Performing LiMg<sub>x</sub> Cu<sub>y</sub> Co<sub>1-x-y</sub> O<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries”. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol. 4, no 8, agosto de 2012, p. 4040–46. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1021/am300842x>.

NITHYA, C. et al. Microwave synthesis of novel high voltage (4.6V) high capacity LiCuxCo<sub>1-x</sub>O<sub>2±δ</sub> cathode material for lithium rechargeable cells. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 196, n. 16, p. 6788-6793, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.053>.

PAN, X. et al. “Rapid Synthesis of Cr-Doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries”. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 732, janeiro de 2018, p. 270–79. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.222>.

PRAHASINI, P. et al. Synthesis and Characterization of Cu Doped LiCoO<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium Batteries Using Microwave Assisted Sol-Gel Synthesis. **Advanced Materials Research**, [S.L.], v. 584, p. 345-349, out. 2012. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.584.345>.

REDDY, M. V. et al. “Studies on Bare and Mg-Doped LiCoO<sub>2</sub> as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries”. **Electrochimica Acta**, vol. 128, maio de 2014, p. 192–97. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.192>.

RITCHIE, A. G. et al. “Future Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries”. **Journal of Power Sources**, vol. 80, no 1–2, julho de 1999, p. 98–102. DOI.org (Crossref), [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00065-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00065-8).

ROBINSON, J. et al. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities—theory and experiment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v. 12, n. 18, p. 4750, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b922797k>.

SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO EM BATERIAS. Brasília: Empresa de Pesquisa Energética, nov. 2019. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-441/EPE-DEE-NT-098\\_2019\\_Baterias%20no%20planejamento.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-441/EPE-DEE-NT-098_2019_Baterias%20no%20planejamento.pdf). Acesso em: 18 jan. 2022.

SU, L. et al. Engineering lithium-ion battery cathodes for high-voltage applications using electromagnetic excitation. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 55, n. 26, p. 12177-12190, 28 maio 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-020-04871-5>.

SUBRAMANIAN, V. et al. Microwave-assisted solid-state synthesis of LiCoO<sub>2</sub> and its electrochemical properties as a cathodic material for lithium batteries. **Journal Of Materials Chemistry**, Cambs, v. 11, n. 12, p. 3348-3353, 17 out. 2001. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b105008g>.

VANDENBERG, Aurelius *et al.* A comparative microwave-assisted synthesis of carbon-coated LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> for lithium-ion batteries. **Russian Journal Of Electrochemistry**, [S.L.], v. 51, n. 4, p. 310-317, abr. 2015. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s102319351504014x>.

WHITFIELD, P. S.; DAVIDSON, I. J. Microwave Synthesis of Li[<sub>1.025</sub>]Mn[<sub>1.975</sub>]O[<sub>4</sub>] and Li[<sub>1+x</sub>]Mn[<sub>2-x</sub>]O[<sub>4-y</sub>]F[<sub>y</sub>] (x = 0.05, 0.15; y = 0.05, 0.1). **Journal Of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 147, n. 12, p. 4476, 2000. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1394089>.

WU, J. et al. “Rapid Microwave-Assisted Bulk Production of High-Quality Reduced Graphene Oxide for Lithium Ion Batteries”. **Materialia**, vol. 13, setembro de 2020, p. 100833. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100833>.

WU, Y. et al. “A General Strategy for the Synthesis of Two-Dimensional Holey Nanosheets as Cathodes for Superior Energy Storage”. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 6, no 18, maio de 2018, p. 8374–81. pubs.rsc.org, <https://doi.org/10.1039/C8TA02327A>.

YAN, H. et al. Colloidal-Crystal-Templated Synthesis of Ordered Macroporous Electrode Materials for Lithium Secondary Batteries. **Journal Of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 150, n. 8, p. 636-641, 2003. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1590324>.

YAN, H. et al. Microwave synthesis of LiCoO<sub>2</sub> cathode materials. **Journal Of Power Sources**, Amsterdam, v. 68, n. 2, p. 530-532, out. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(96\)02565-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(96)02565-7).

YAN, H et al. Electrochemical study on LiCoO<sub>2</sub> synthesized by microwave energy. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 113-115, n. 1-2, p. 11-15, 1 dez. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738\(98\)00360-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738(98)00360-9).

YANG, M., Zhou, W., Luo, F. Síntese de  $\text{LiCo}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{O}_2$  : um material promissor com alto desempenho dielétrico e de absorção de micro-ondas. **J Mater Sci: Mater Electron** 30, 15935-15942 (2019). <https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10854-019-01949-y>

YU, YL. Microwave synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials. **China Non-Ferrous Metals Society Transactions**. Vol. 15. Junho, 2005. P. 636-641.

ZAHEENA, C.N. et al. Microwave assisted synthesis and electrochemical behaviour of  $\text{LiMg}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$  for lithium rechargeable batteries. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 54, n. 10, p. 2877-2882, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.009>.

ZHENG, X. et al. A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. **Engineering**, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 361-370, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>.