

# ANAIIS

## EICTI 2017

6° Encontro de  
Iniciação Científica

2° Encontro de Iniciação  
ao Desenvolvimento  
Tecnológico e Inovação

4 a 6 de outubro de 2017

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)  
Av. Tarquínio Joslin dos Santos, nº 1000  
Foz do Iguaçu, Paraná – Brasil



Realização:



Apoio:



# SÍNTESE QUÍMICA DE MATERIAIS POROSOS DE NÍQUEL E FERRO PARA BATERIAS DE SÓDIO-CLORETO METÁLICO

**DA SILVA, Caroline Machado**

Estudante do Curso de Engenharia Química, bolsista ITI-FPTI-BR - ILATIT-UNILA  
E-mail: caroline.machado@aluno.unila.edu.br

**SALGADO, José Ricardo Cezar**

Docente do curso de Química Licenciatura – ILACVN – UNILA  
E-mail: jose.salgado@unila.edu.br

**CANTANE, Daniel Augusto**

Pesquisador do Laboratório de Baterias – FPTI-BR  
E-mail: daniel.cantane@pti.org.br

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade atual busca alternativas ao uso de combustíveis fósseis no setor energético. Assim, há um desenvolvimento de tecnologias envolvendo fontes de energia renovável. Para melhor uso dessas tecnologias é necessário combinar com sistemas de armazenamento de energia, tal como, bateria (LARCHER; TARASCON, 2014, p. 19). Um fator importante na escolha da tecnologia de bateria a ser adotada é a sustentabilidade dos materiais que compõem seus eletrodos (LARCHER; TARASCON, 2014, p. 20). Nesse âmbito, as baterias que utilizam sódio como metal ativo são promissoras, devido a sua abundância, seu baixo custo e potencial padrão redox favorável (ELLIS; NAZAR, 2012, p. 168). Dentre as tecnologias de baterias de sódio, a tecnologia de sódio-cloreto metálico (bateria ZEBRA), que utiliza metal de transição (Ni ou Fe) e cloreto de sódio como materiais ativos, é comercialmente atraente por apresentar elevada densidade de energia específica ( $790 \text{ Wh Kg}^{-1}$ ), ser quimicamente segura, durável (>3000 ciclos) e reciclável (ELLIS; NAZAR, 2012, p. 170). No entanto, um desafio tecnológico é a diminuição da quantidade utilizada de metal no cátodo, garantindo uma condução elétrica satisfatória. Isso impacta diretamente na densidade de energia útil e no custo das baterias (LI *et al.*, 2016). Logo, o presente projeto de pesquisa tem como objetivo a síntese de estruturas metálicas interligadas e porosas, do tipo esponja, constituídas de Ni e Fe para atuarem como cátodos, visando ótima condução elétrica e menor quantidade do metal.

## 2 METODOLOGIA

O nitrato do precursor metálico ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) e o complexante F127 foram triturados e misturados em temperatura ambiente, com o uso de um cadinho e um pistilo, até a formação de uma mistura sólida homogênea. Após, a mistura foi transferida para um forno mufla por 18 horas na temperatura de 80 °C, seguido por combustão na temperatura de 300 °C, por 1 hora e 30 minutos. Por fim, as amostras foram reduzidas na temperatura de 300 °C e 600 °C em atmosfera de hidrogênio usando forno tubular. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Óptica (MO) para determinar a morfologia e estrutura sintetizada.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

A síntese por combustão (CS, *combustion synthesis*) utiliza-se de reações exotérmicas redox em diferentes fases (gasosa, líquida e sólida) para a produção de materiais e emergiu como um importante método na síntese de cerâmicas, compósitos e ligas metálicas. (PATIL *et al.*, 2002, p. 507). A CS em fase sólida pode ocorrer de duas formas: síntese auto-propagante em alta temperatura (SHS, *self-propagating high temperature synthesis*) ou síntese por combustão em volume (VCS, *volume combustion synthesis*). Na SHS a combustão começa localmente por ignição e depois se espalha para toda a amostra, de modo autossustentado. Já na VCS a amostra é aquecida uniformemente até a temperatura de ignição, ocorrendo uma combustão simultânea de forma homogênea (LIU *et al.*, 2015, p. 3; PATIL *et al.*, 2002, p. 507). Como a síntese VCS é apropriada para reações menos exotérmicas, esta foi utilizada nesse projeto. A VCS em estado sólido produz óxidos metálicos que podem ser convertidos para fase metálica por meio da redução térmica do produto óxido-metálico na presença de hidrogênio (PATIL *et al.*, 2002, p. 508-510).

O método de CS apresenta vantagens quando comparado com outros métodos térmicos por aquecimento em forno, tais como, menor consumo de energia devido ao calor liberado pela reação exotérmica (LIU *et al.*, 2015, p. 25); equipamentos relativamente simples e de baixo custos (PATIL *et al.*, 2002, p. 507); formação de produtos puros por remover as impurezas voláteis (PATIL *et al.*, 2002, p. 507; LIU *et al.*, 2015, p. 25); alta produtividade devido a reação ser instantânea (LIU *et al.*, 2015, p. 25) e versátil pois permite a síntese de diferentes materiais (PATIL *et al.*, 2002, p. 507). Diante do exposto, o desenvolvimento de rotas de síntese usando o método

VCS para a obtenção de estruturas metálicas interligadas e porosas (do tipo esponja) é estratégico.

#### 4 RESULTADOS

O método de síntese apresentou rendimentos satisfatórios de 90,83 % (amostra de Ni) e 80,02 % (amostra de Fe), ambos os valores foram calculados com base na quantidade de metal inicial. A morfologia das amostras sintetizadas foi obtida por meio de medidas de MO e MEV. As imagens de MO revelaram que a amostra de Ni apresentou poros e estrutura interconectada em rede, enquanto que, o material de Fe apresentou estrutura aglomerada e com ausência de poros (resultados não mostrados). A Figura 1 mostra as imagens obtidas por MEV para a amostra de Ni antes (Fig. 1a) e após (Fig. 1b) a redução térmica (600 °C). As imagens de MEV revelaram que a estrutura interconectada em rede é composta por macro e microporos, apresentando uma morfologia do tipo esponja. Nota-se que mesmo após a redução térmica a morfologia do tipo esponja ainda é preservada (Fig. 1b), alterando aparentemente a dimensão do poro.

A Figura 1 (c e d) apresenta os padrões de DRX obtidos para as amostras de Ni e Fe antes (st) e após a redução térmica em 300 °C e 600 °C. Observa-se que o difratograma do Ni st (Fig. 1c, linha vermelha) possui picos referentes aos planos cristalográficos da fase metálica e óxido (NiO – símbolos inseridos). No entanto, após a redução na temperatura de 300°C, a amostra revela um padrão de DRX típico de fase metálica, sugerindo a completa redução da fase NiO. Já os padrões de DRX referentes ao Fe st (Fig. 1d, linha preta) revelam fases cristalográficas relacionadas ao FeOOH e Fe(OH)<sub>3</sub>. No entanto, observa-se que com o tratamento térmico em 300 °C estas fases são parcialmente transformadas para estruturas de óxido misto, tais como, o Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já para o tratamento térmico na temperatura de 600 °C, os óxidos-hidróxidos e óxidos de ferro são convertidos para a fase de ferro metálico.

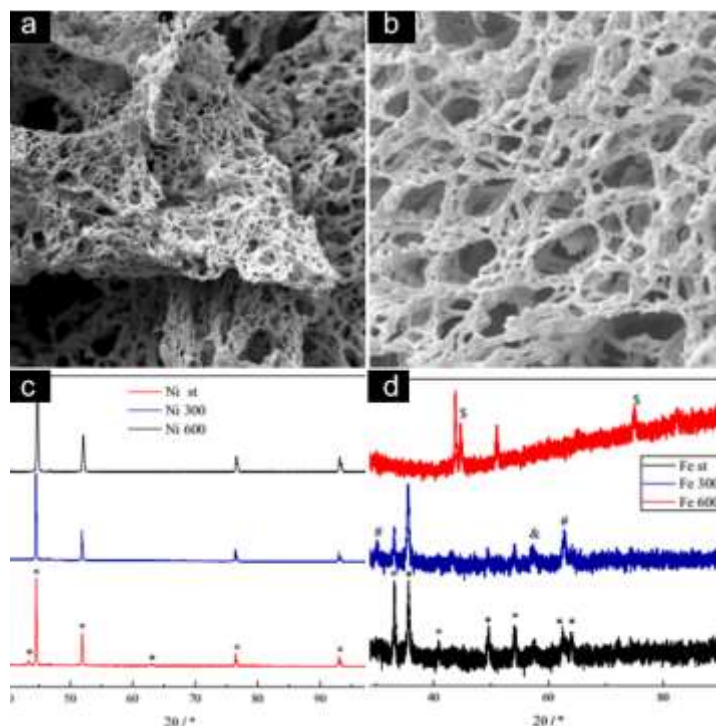


Figura 1 – Imagens de MEV (20  $\mu\text{m}$ ) da amostra de Ni antes (a) e após (b) a redução em 600  $^{\circ}\text{C}$ . Difratogramas das amostras de Ni (c); Símbolos: \* = NiO (ICDD 00-047-1049)  $^{\circ}$  = Ni (ICDD 00-004-0850) e Fe (d) antes após a redução em 300 e 600  $^{\circ}\text{C}$ ; Símbolos: \* = FeOOH (ICDD 00-044-1415)  $^{\circ}$  = Fe(OH)3 (ICDD 00-046-1436) # = Fe3O4 (ICDD 00-019-0629) & = Fe2O3 (ICDD 00-033-0664) \$ = Fe (ICDD 00-006-0696).

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o método de síntese é promissor para a síntese de estruturas metálicas porosas e interconectadas em rede do tipo esponja. Embora o método foi versátil para a síntese de ambos os materiais (Ni e Fe), ajustes nos parâmetros ainda são necessários para a amostra de ferro. Além disso, o método apresentou valores promissores de rendimentos para a síntese de estruturas complexas.

## 6 PRINCIPAIS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ELLIS, B. L.; NAZAR, L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 16, n. 4, p. 168–177, 2012.

LARCHER, D.; TARASCON, J.-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 19–29, 2014.

LI, G.; LU, X.; KIM, J. Y.; et al. Advanced intermediate temperature sodium–nickel chloride batteries with ultra-high energy density. **Nature Communications**, v. 7, p. 10683, 2016.

LIU, G.; LI, J.; CHEN, K. **Combustion synthesis**. Wiley Online Library, 2015.

PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: An update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 507–512, 2002.