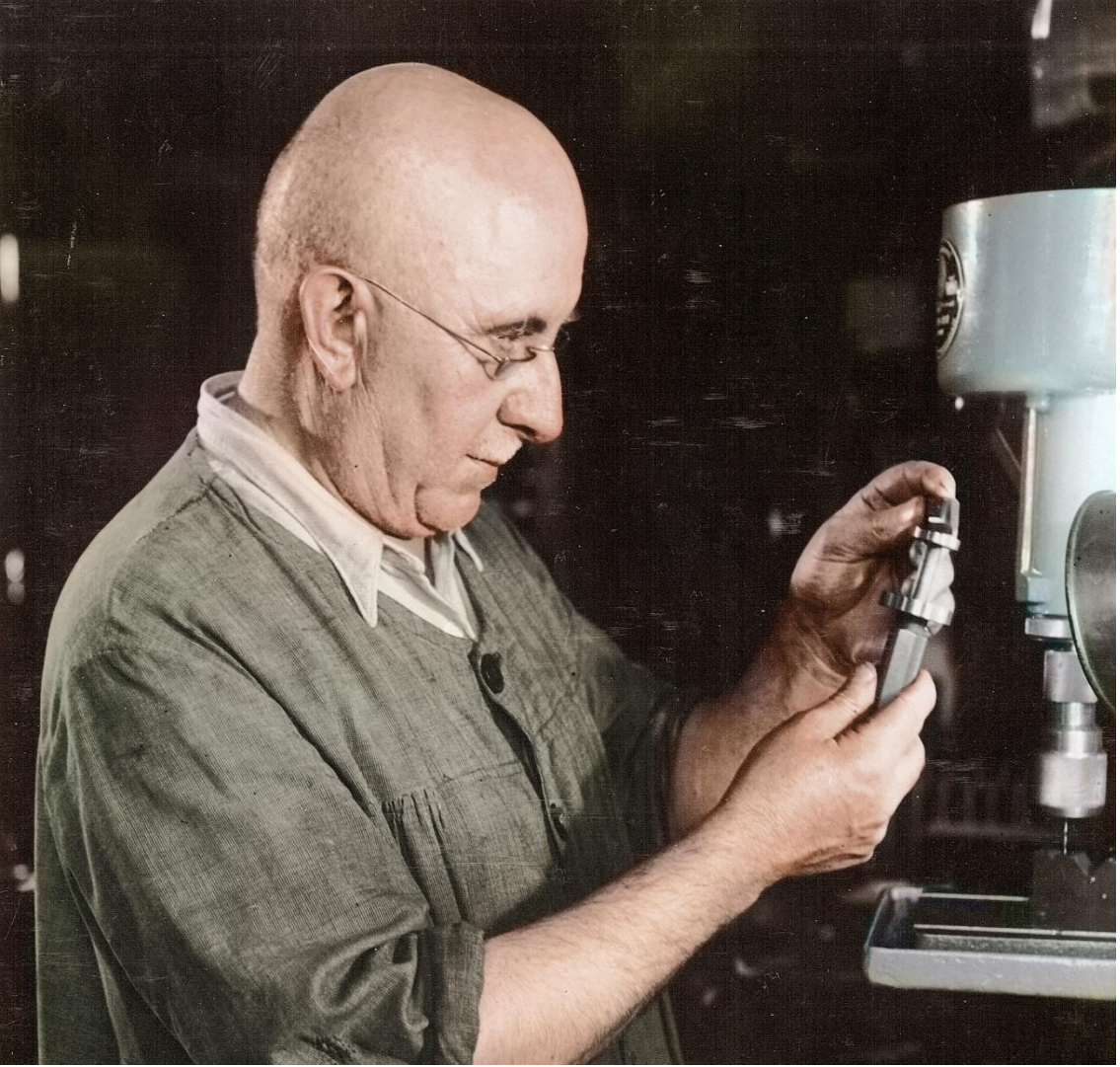
DA POROSIDADE À ESTABILIDADE: CARACTERIZAÇÃO AVANÇADA DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES DE ALTO DESEMPENHO

DANIELA BRESOLIN E GABRIELLA ARCANJO



FENIBAT 7ª Feira Nacional e Internacional de Baterias de Chumbo + Conferência

FENILITIO 3ª Feira Nacional e Internacional de Baterias de Lítio + Conferência

Anton Paar

Fundação em **1922**

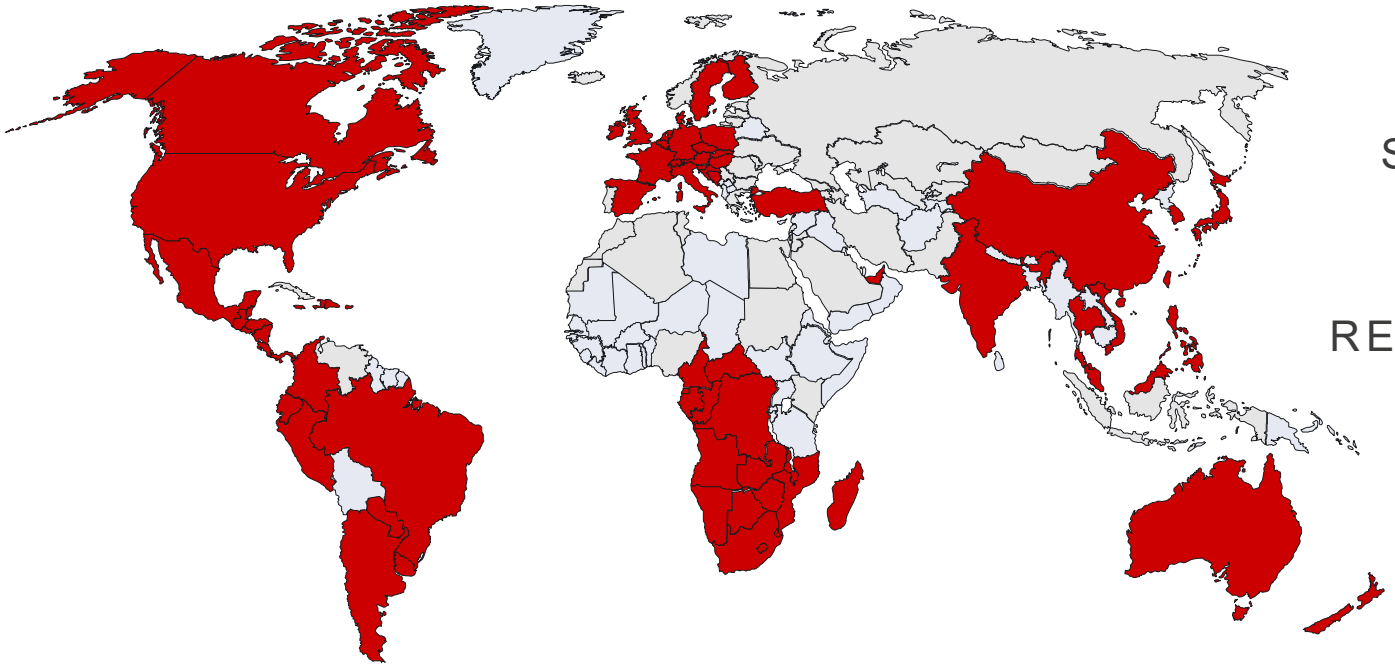
Sede **Graz (Áustria)**

14.5% Investido em P&D do volume de negócios anual anton paar GMBH

4,500+ Colaboradores

Todos os componentes críticos são produzidos **in-house**

Presença da Empresa



39
SUBSIDIÁRIAS

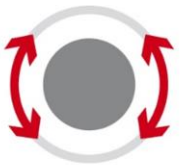
34
REPRESENTANTES

11
FÁBRICAS

Reologia - Introdução

ROTAÇÃO

- cisalhamento
- tensão



OSCILAÇÃO

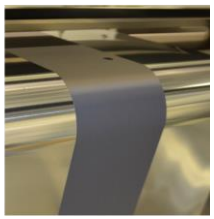
- cisalhamento
- torção
- tensão
- tração

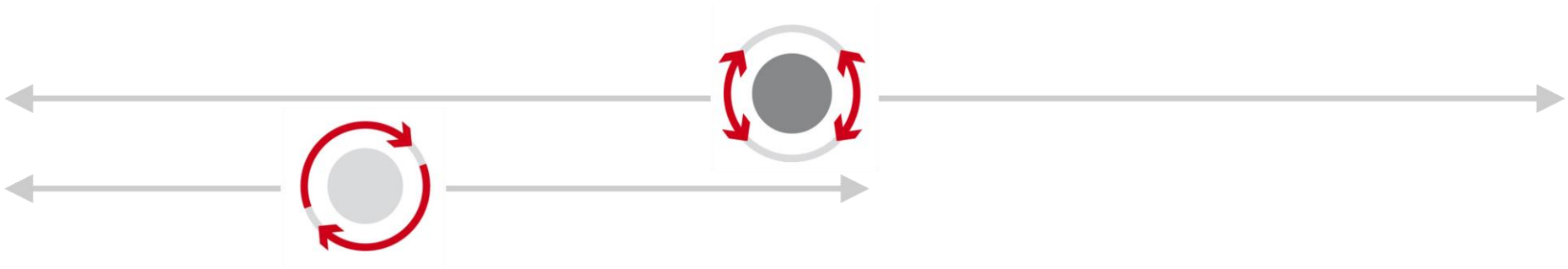
Reologia - Introdução

Reologia descreve a deformação e o comportamento de fluxo de todos os tipo de materiais.

Na esquerda os líquidos

Na direita os sólidos





Reologia - Introdução

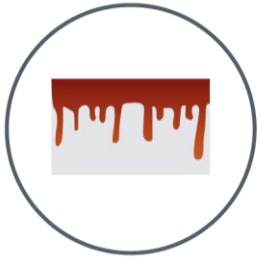
Caracterização de matérias-primas e produção de *slurry*

powder raw materials

mixing & stirring

Comportamento na superfície

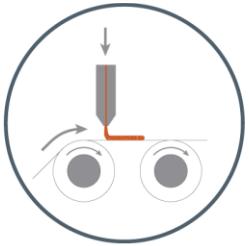
leveling



sagging

Processo de revestimento

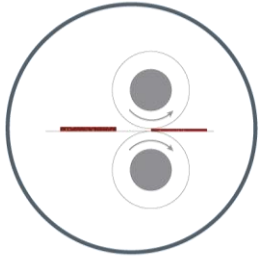
blade coating



slot die coating

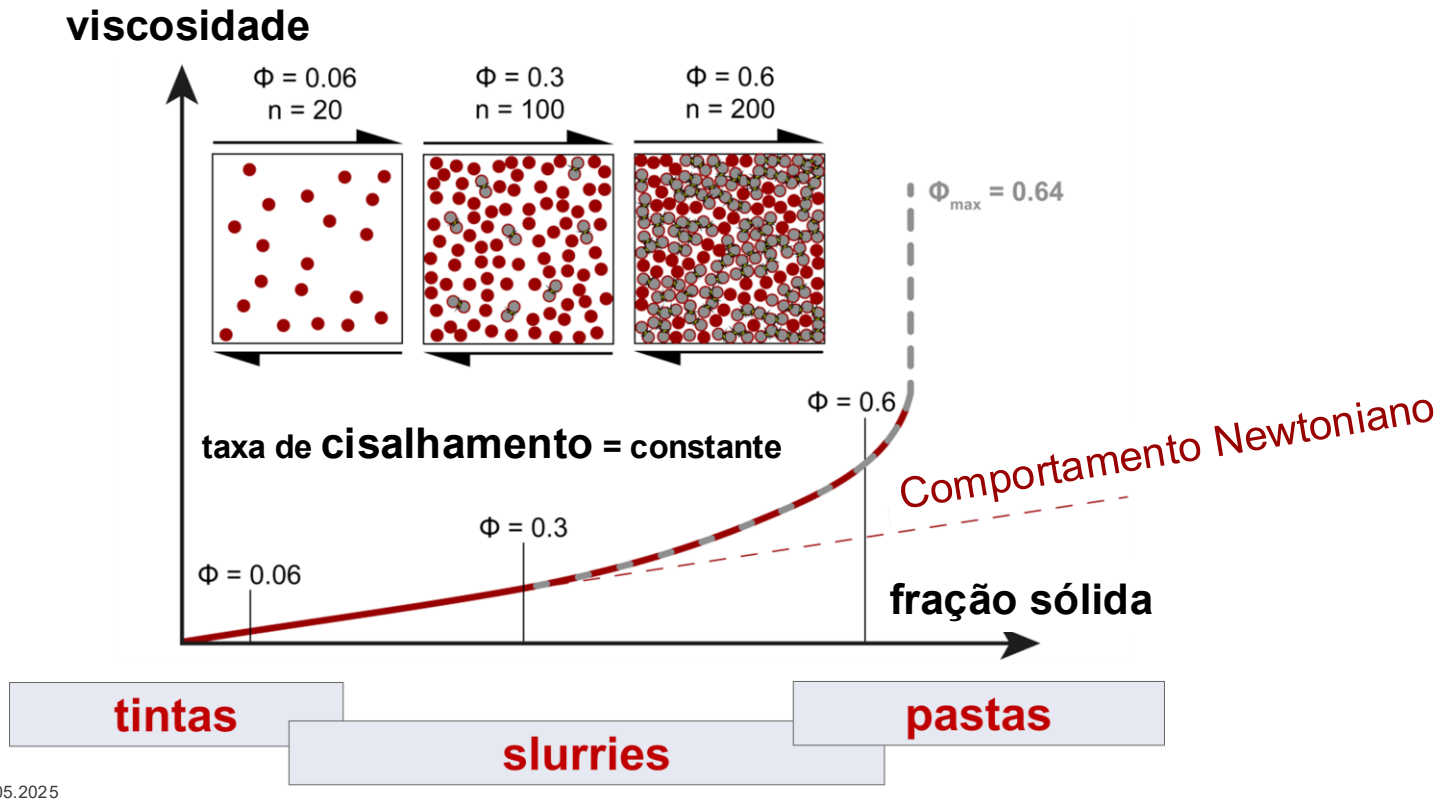
Processamento de eletrodo

drying

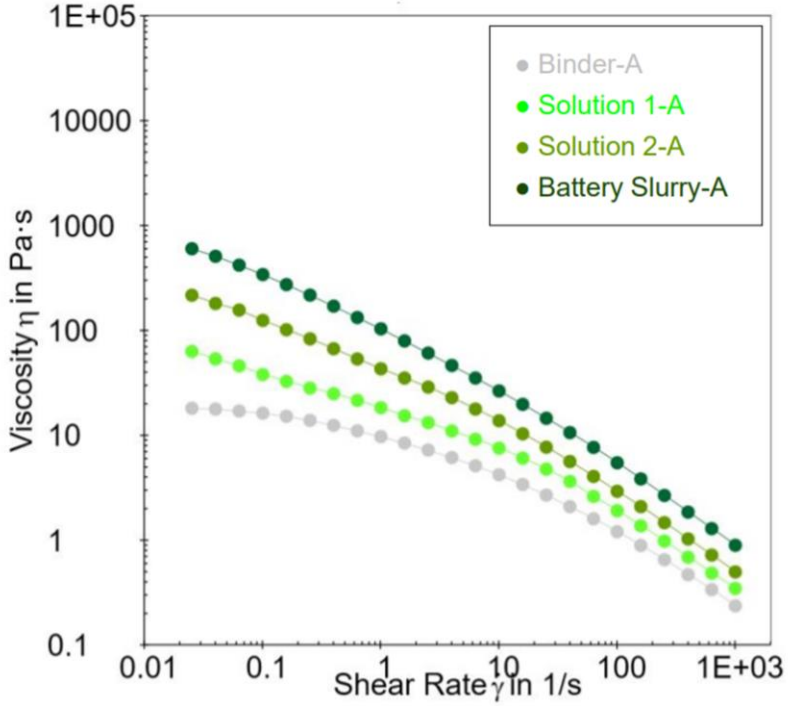


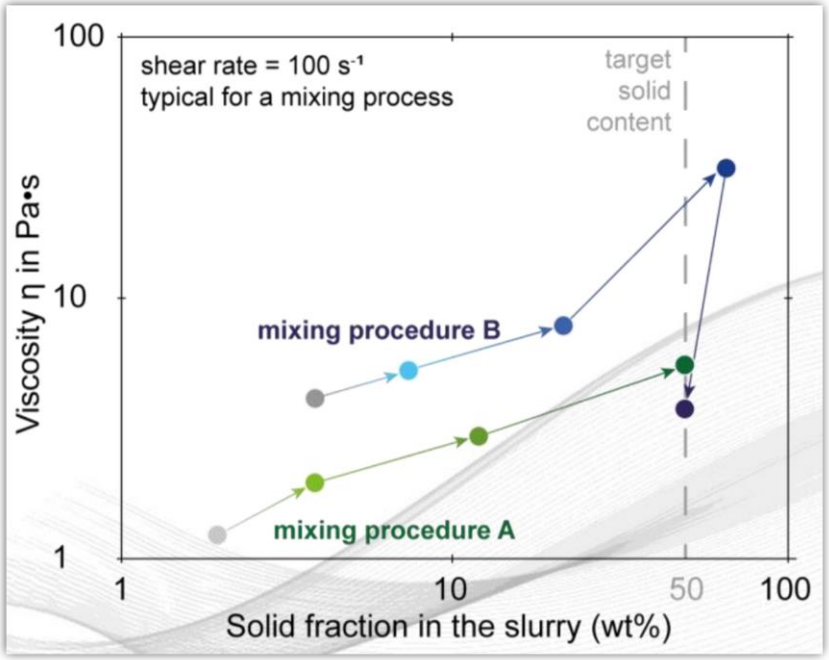
calendering

Da teoria à aplicação: Fração sólida em dispersões



Exemplo de aplicação: Importância das rotas de mistura de *slurries*

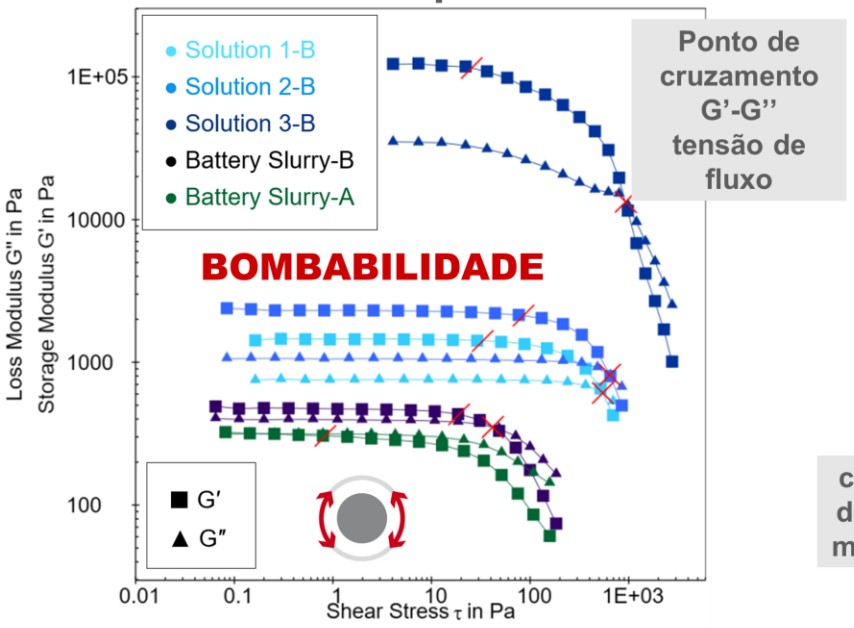




Rheology of Battery Slurry in the Production Process – The Importance of Mixing Routes. Application Report C92IA059EN-A

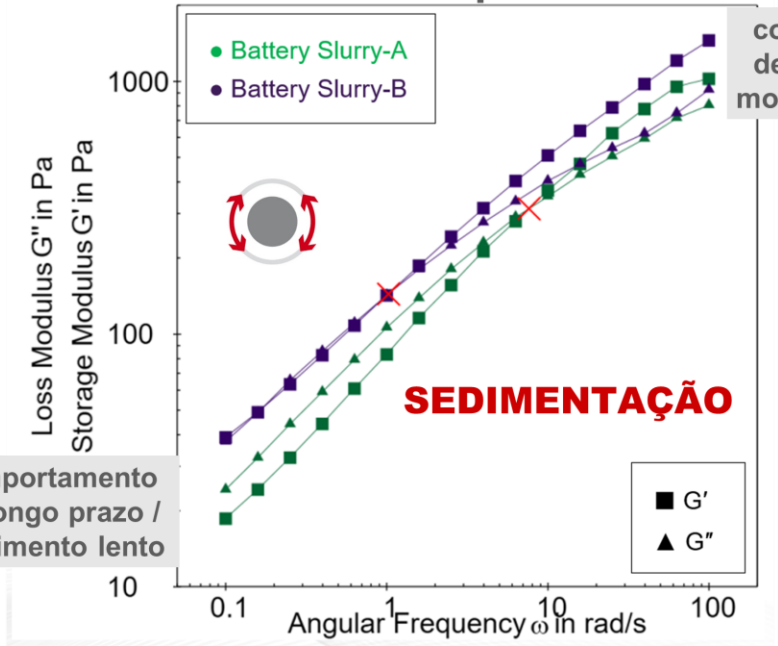
Exemplo de aplicação: Bombeabilidade e Sedimentação

Varredura de amplitude



Ponto de cruzamento G'-G'' tensão de fluxo

Varredura de frequência

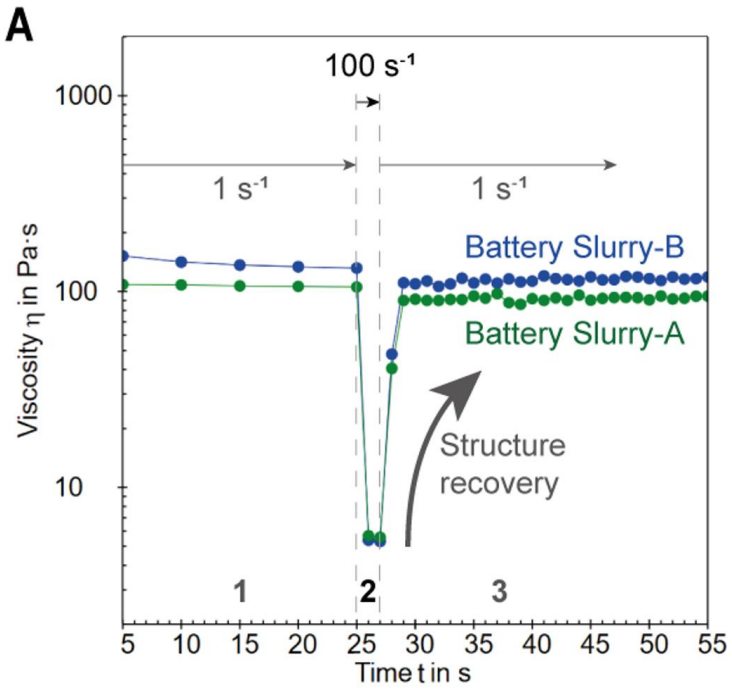


comportamento de curto prazo / movimento rápido

comportamento de longo prazo / movimento lento

Rheology of Battery Slurry in the Production Process – The Importance of Mixing Routes. Application Report C92IA059EN-A

Exemplo de aplicação: Aplicação e recuperação estrutural



- Recuperação estrutural muito rápida e incompleta após a etapa de carregamento devido a mudanças na estrutura da pasta, por exemplo, pela quebra de aglomerados;
- Nivelamento incompleto da camada esperado, risco de formação de furos;
- Densidade de empacotamento desejada ou estrutura do eletrodo podem não ser alcançadas.

Material Characterization for Battery Cell Manufacturing along the Process Chain. Application Report C92IA059EN-A

Influência das Propriedades do Material no Desempenho do Eletrodo

- É bem conhecido que o desempenho dos eletrodos de bateria é amplamente determinado pelas propriedades do material eletroquimicamente ativo.

- Propriedades Relevantes dos Materiais:

  - Área superficial;
  - Tamanho de partícula, agregação e distribuição de tamanho;
  - Densidade;
  - Potencial zeta;
  - Estrutura cristalina

Área superficial (BET, 1938)

- A área superficial é uma propriedade crítica para os componentes de baterias - incluindo ânodos, cátodos e até mesmo materiais de separadores.
- As diferenças na superfície afetam variáveis de desempenho como capacidade, impedância, capacidade de descarga e taxas de carga.
- Medidas de área superficial BET são rotineiramente utilizadas para avaliar a área superficial acessível de componentes de bateria, inclusive materiais com área superficial muito baixa, até mesmo menos que 0,01 m^2/g, e são medidas utilizando técnica de fisissorção.

Área superficial (BET, 1938)

- Preparo da amostra é por aquecimento a vácuo, para remoção de água pré-adsorvida e outros gases, ou por meio de fluxo de gás;
- Sorção de gás é realizada;
- Faixa de BET: 0,05 P/P0 até 0,3 P/P0;
- Óxido de lítio-níquel-cobalto-manganês ($LiNiCoMnO_2$), usado como material de cátodo, e grafite, um material típico de ânodo.

$LiNiCoMnO_2$ e Grafite

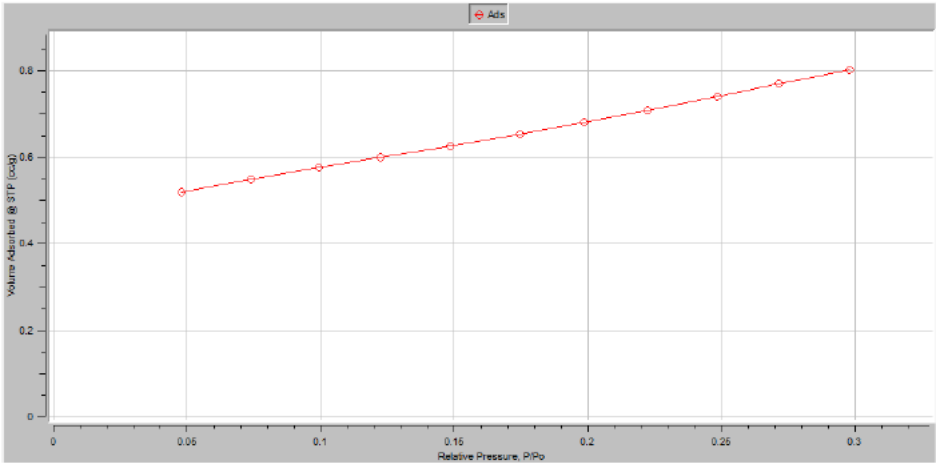


Figura 1: Isoterma de 11 pontos de $LiNiCoMnO_2$, Amostra I

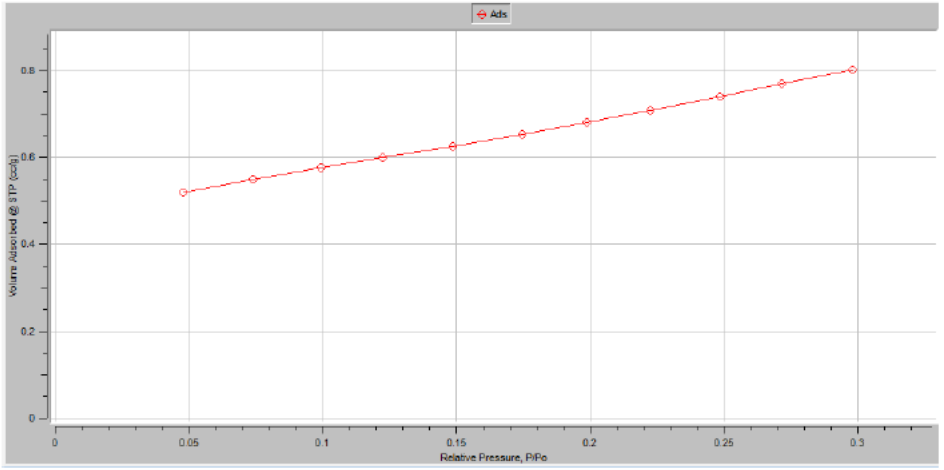


Figura 2: Isoterma de 11 pontos de grafite, Amostra II

$LiNiCoMnO_2$

Result Summary	
Isotherm Branch	Adsorption
Slope	2375.88
Intercept	2.1111
Correlation coeff., r	0.999987
C constant	1126.42
Surface area	1.46448 m^2/g

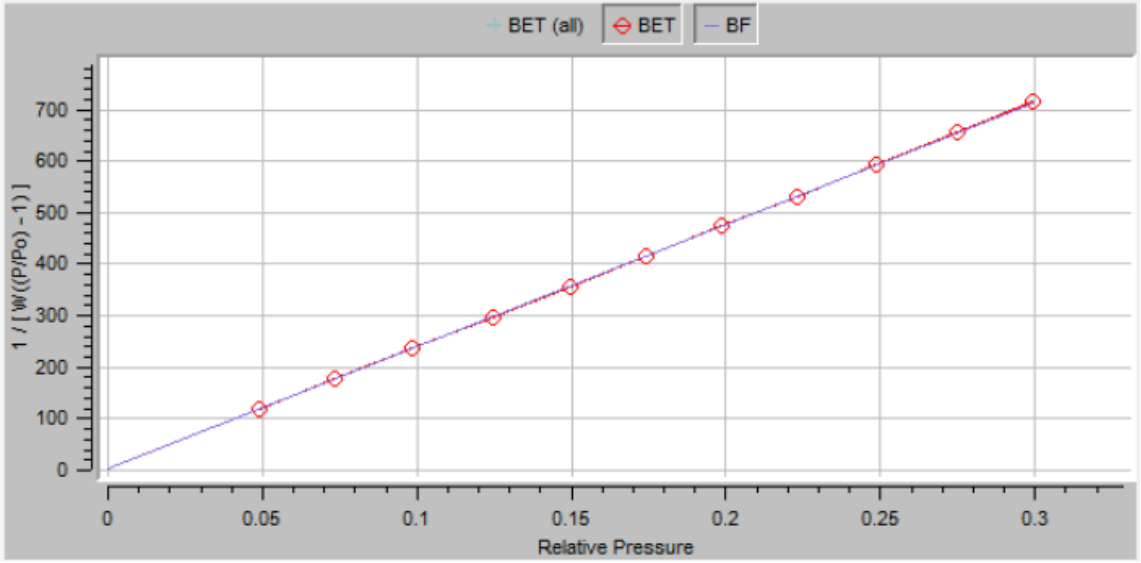


Figura 3: Gráfico BET de 11 pontos para $LiNiCoMnO_2$

Grafite

Result Summary	
Isotherm Branch	Adsorption
Slope	1378.32
Intercept	15.5646
Correlation coeff., r	0.999797
C constant	89.555
Surface area	2.49842 m^2/g

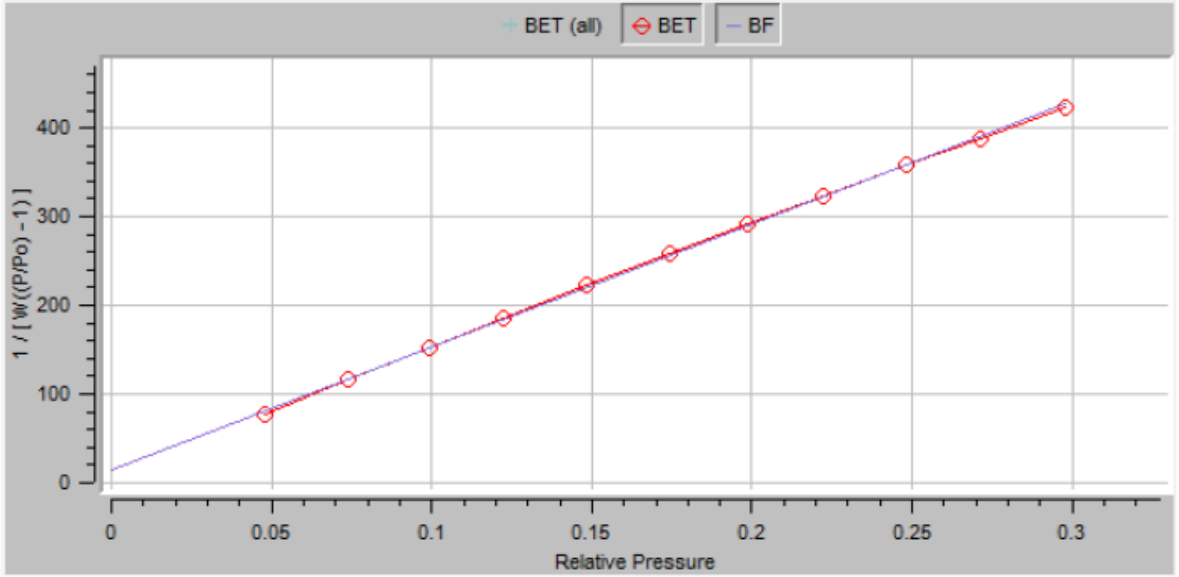


Figura 4: Gráfico BET de 11 pontos para grafite

Resultados

AMOSTRA	SSA (i) 11 pontos m^2g^{-1}	SSA (ii) 6/7 pontos m^2g^{-1}	SSA (iii) 1 ponto m^2g^{-1}
I	1.464	1.476	1.458
II	2.498	2.786	2.451

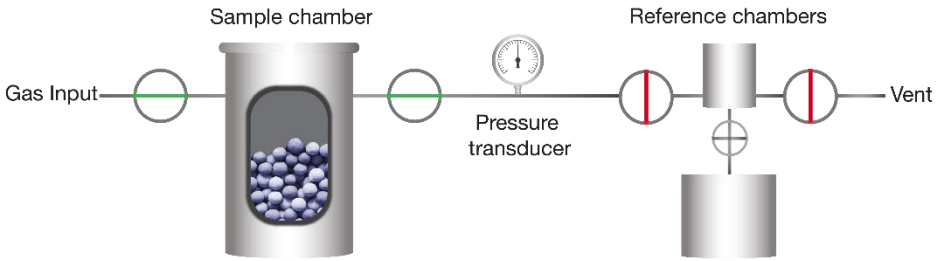
Tabela 1: Área superficial específica das duas amostras calculada usando pontos nas três faixas de BET.

Importância da Cristalinidade nos Eletrodos de Baterias

- A cristalinidade é uma propriedade fundamental dos componentes sólidos dos eletrodos de baterias;
- Quanto maior a cristalinidade do componente do ânodo ou do cátodo, mais eficiente será a transferência de elétrons dentro e entre os componentes.
- A densidade esquelética está correlacionada com a cristalinidade de um material.
- Quanto maior a densidade esquelética, mais cristalino é o material.

Picnometria a gás

1. Uma amostra de massa conhecida é colocada na câmara da amostra.
2. O volume da amostra é determinado por uma série de medições de pressão:
   a) Pressuriza-se a primeira câmara com um gás inerte e registra-se a pressão
   b) Abre-se uma válvula para permitir que o gás se expanda para uma segunda câmara e registra-se a pressão resultante.



Boyle's Law

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

Figura 5: Esquema de funcionamento do picnômetro a gás.

Picnometria a gás

- Materiais de eletrodo de carbono comercialmente disponíveis, com cristalinidade crescente.
- Analisados em por picnometria a gás, com controle de temperatura embutido por Peltier.
- O tamanho da célula depende da quantidade de amostra disponível para a medição.

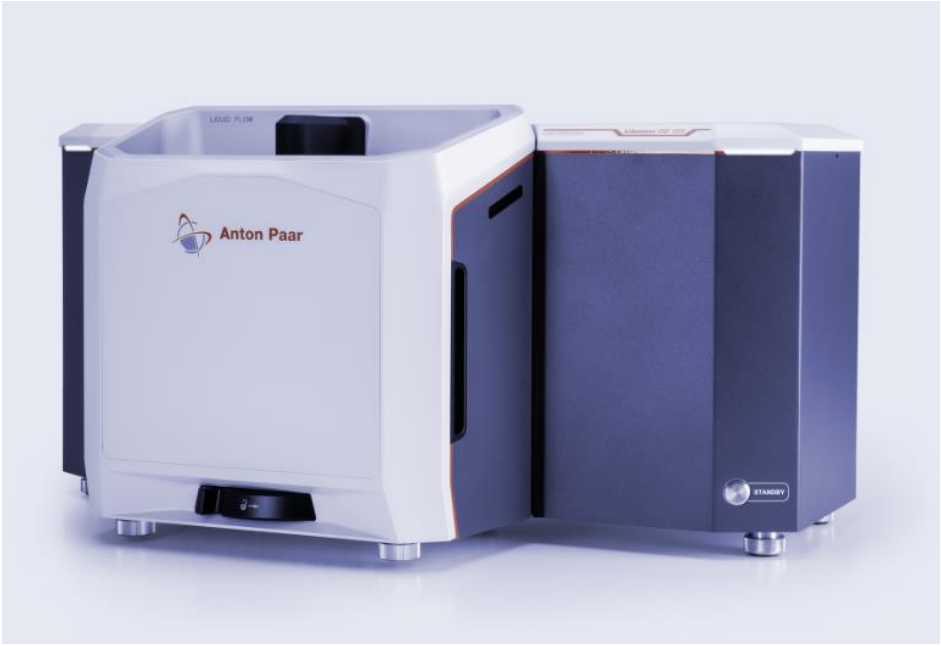
Resultados

AMOSTRA	Densidade (g/cm²)				Repetibilidade (%)
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	
I	2,120	2,114	2,118	2,117	0,11
II	2,138	2,139	2,139	2,139	0,02
III	2,144	2,158	2,154	2,152	0,27

Tabela 2: Medições de densidade de carbono.

Importância do tamanho de partícula e potencial zeta

- O tamanho e a distribuição das partículas nos materiais eletrodos afetam a difusão de íons de lítio, alterando assim a densidade de potência (corrente liberada, capacidade de carga) e a densidade de energia (energia armazenada, capacidade da bateria) da bateria produzida.



Importância do tamanho de partícula e potencial zeta

- Aditivos como negro de fumo e grafite são incorporados ao material do eletrodo e devem formar uma mistura homogênea.

- As interações eletrostáticas entre diferentes tipos de materiais particulados devem ser otimizadas por meio da medição do potencial zeta.

Tamanho de partícula e potencial zeta

CÁTODO	ÂNODO
Óxido de cobalto e lítio	Grafite natural
Óxido de cobalto, lítio, manganês e níquel (NCM)	Grafite sintético
Óxido de alumínio, cobalto, lítio e níquel (NCA)	

Tabela 3: Materiais de cátodo e ânodo selecionados para a análise.

Distribuição de tamanho de partícula

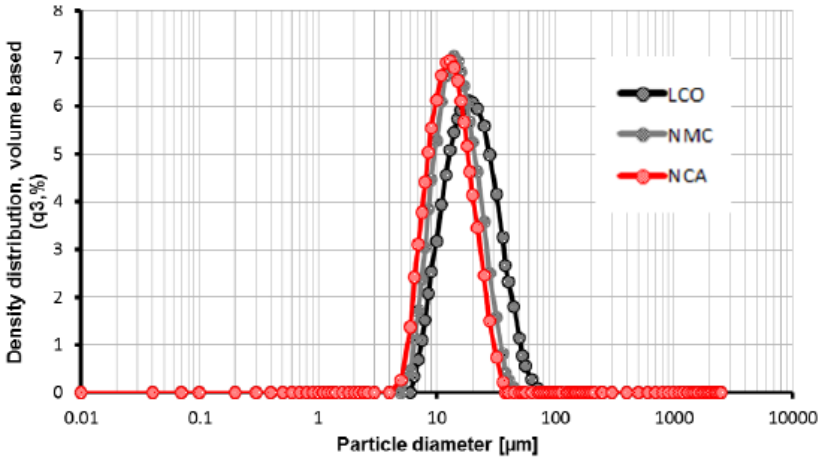


Figura 5: Distribuição do tamanho de partículas de três materiais diferentes de cátodo.

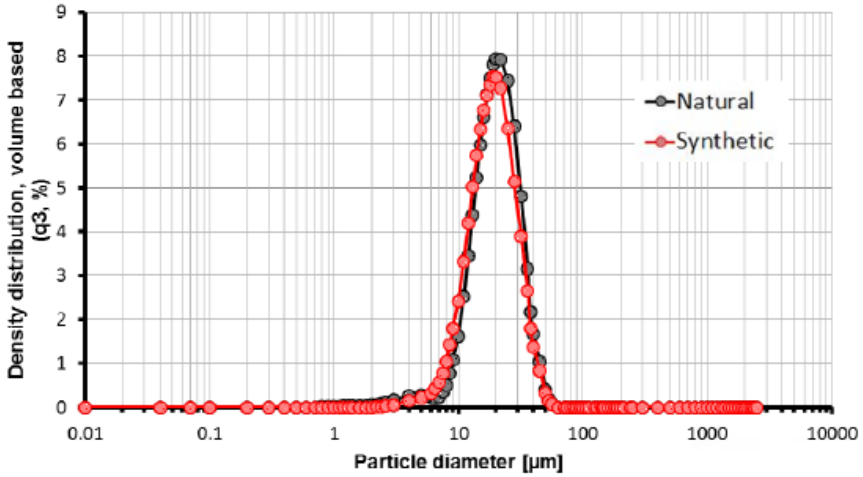


Figura 6: Distribuição do tamanho de partículas de grafite natural e sintético.

Resultados

ELETRODOS	PARTÍCULAS < 10 µm [%]
Materiais de cátodo	
LCO	10.6
NMC	22.2
NCA	32.9
Materiais de ânodo	
Grafite natural	9
Grafite sintético	12

Tabela 4: Quantidade da fração fina no material de eletrodo medida pelo granulômetro.

Potencial zeta

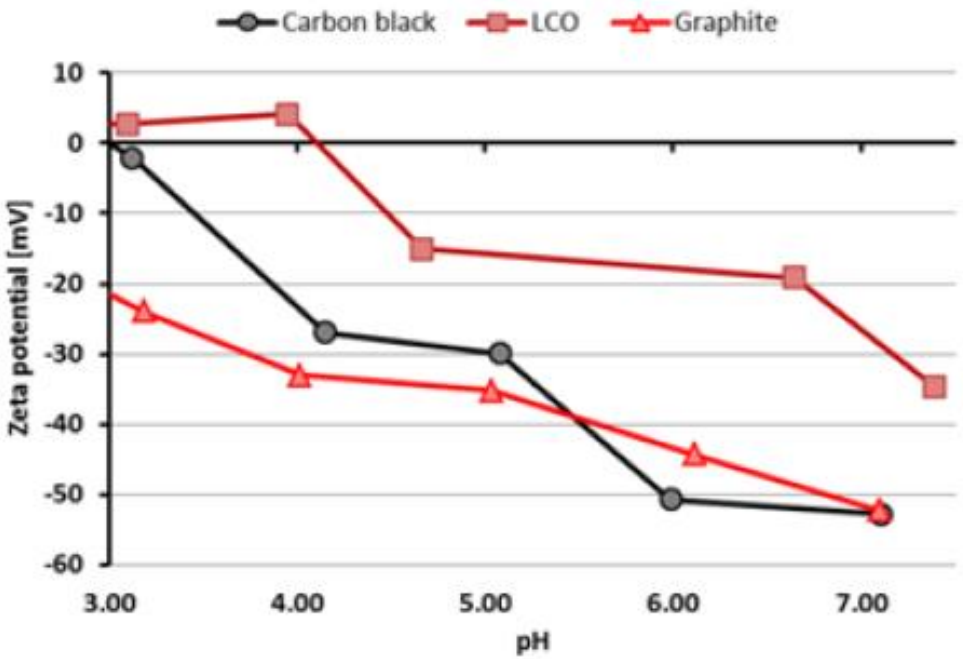
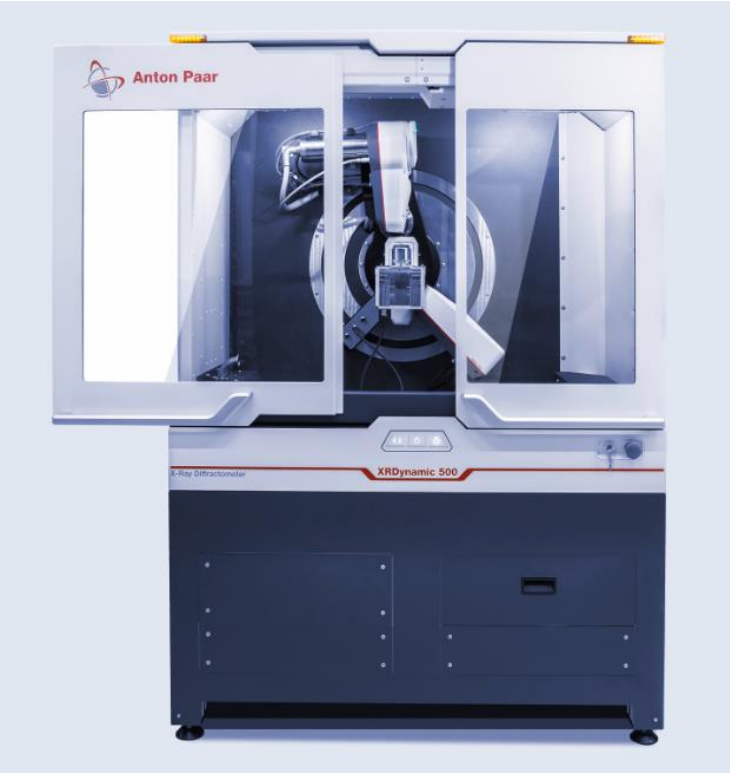


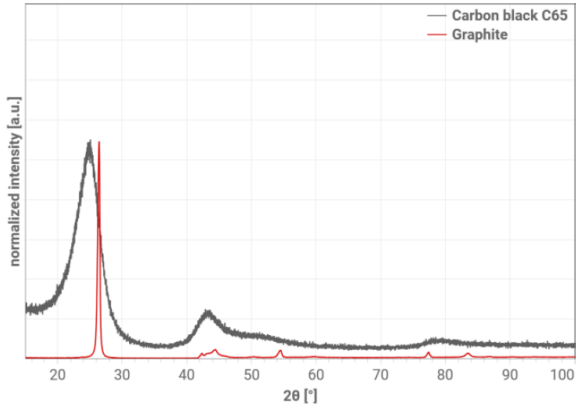
Figura 7: Dependência do pH do potencial zeta para negro de fumo, grafite e LCO.

Difração de raios X (DRX)

- **Análise de fase qualitativa**
- **Análise quantitativa de fase**
- **Análise de microestrutura**
- Determinar a **estrutura atômica** de um material.
- **Análise in-situ e in-operando**



Aplicação para baterias

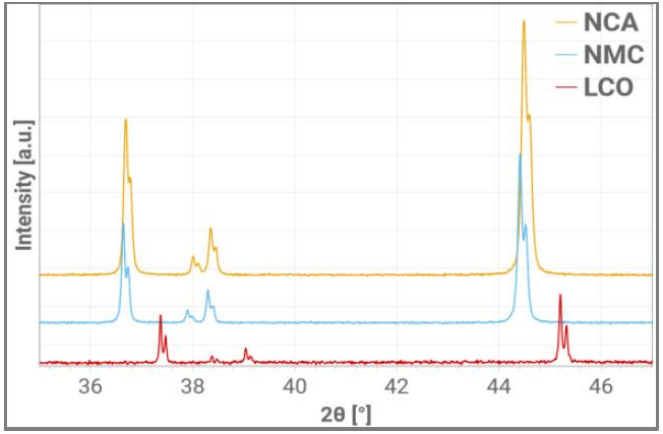


› Diferença de **cristalinidade** entre o negro de fumo e o grafite. Mesmo com estrutura atômica similar, o grafite é mais cristalino

› **Grau de grafitização** (G) é o quanto o material se assemelha à estrutura ideal do grafite que tem influência direta nas propriedades.

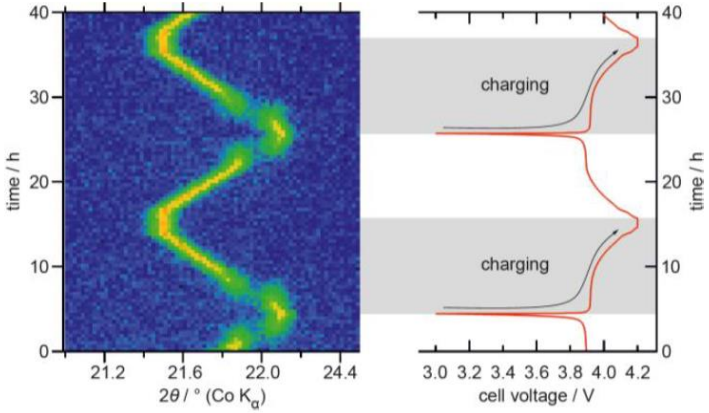
› Determinação da **estrutura atômica** de diferentes componentes para cátodo.

Material	*a* = *b* [Å]	*c* [Å]	*α* = *β* [°]	*γ* [°]
LCO	2.8164	14.0549	90	120
NMC	2.8691	14.2173		
NCA	2.8663	14.1797		



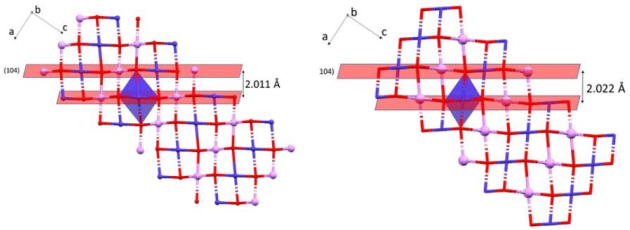
Aplicação para baterias

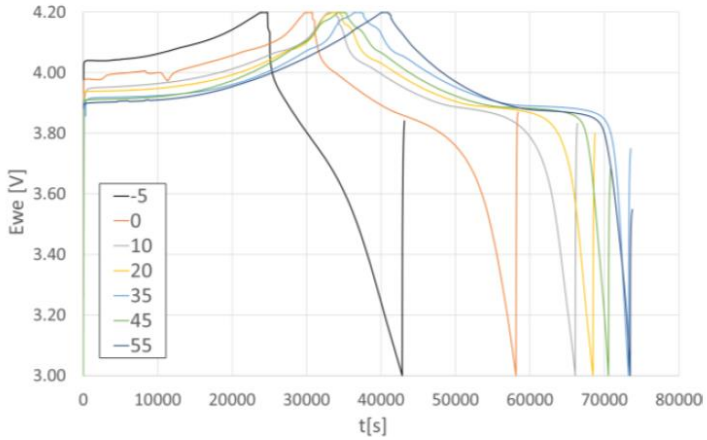
- Os resultados das medidas **in-operando** durante o ciclo da célula tipo moeda de LCO.
- A mudança nos padrões é causada por uma transição de fase que ocorre em $\mathbf{Li_{1-x}CoO_2}$ em altos teores de lítio.

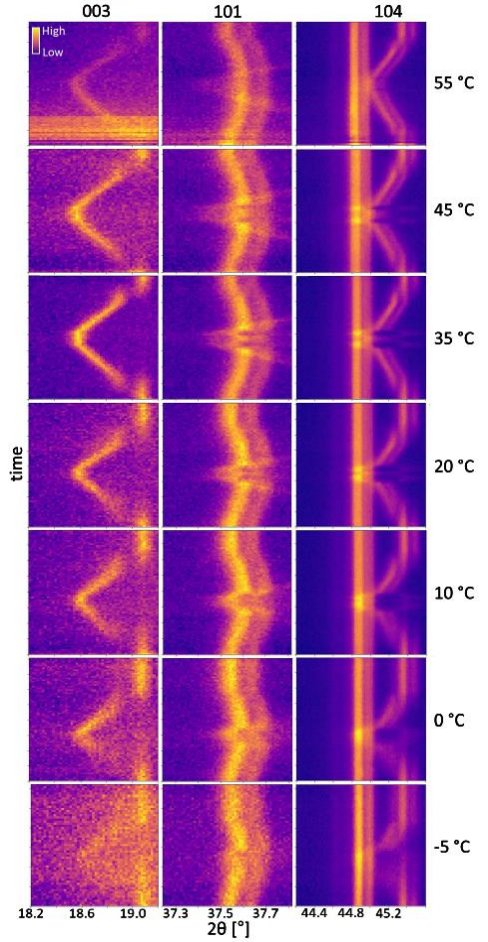


Aplicação para baterias

- Já aconteceu de você esquecer seu celular no carro e ele não ligar?
- A análise da estrutura atômica de baterias pode ser realizada com variação de temperatura.
- A análise por DRX pode revelar a transição de fase ordem-desordem em função da temperatura.







Daniela Bresolin
daniela.bresolin@anton-paar.com
M: 48 99119-3614

Gabriella Arcanjo
gabriella.arcanjo@anton-paar.com
M: 11 91445-1733

Get in touch

www.anton-paar.com