

Estudo Microestrutural da fase romboédrica do $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ usado como catodo para bateria de íon Lítio.

Andressa A. Daas¹ (IC), Glaucio B. Ferreira¹ (PQ), José M. Siqueira Jr.¹ (PQ)*

Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

Palavras Chave: Baterias íon Lítio, Rietveld, Williamson-Hall

Introdução

As baterias de íon lítio são alternativas de fontes de energia da eletrônica moderna de consumo. Têm grande densidade de energia e potencial operacional entre a maioria das tecnologias de baterias recarregáveis.

Em passado recente, materiais de cátodo do tipo LiMO_2 com $\text{M}=\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}$, foram introduzidos como promissores materiais de eletrodos positivos para baterias de íon lítio¹. Nestes sistemas os íons Co^{3+} são duplamente substituídos por íons Mn e Ni, mantendo-se a estrutura romboédrica lamelar do LiCoO_2 . Surpreendentemente, os cátions de metais de transição encontrados são positivos: Mn^{4+} , Co^{3+} e Ni^{2+} , mas na maioria dos casos $\text{Ni}^{2+/4+}$ e $\text{Co}^{2+/3+}$ são pares redoxes eletroquimicamente ativos durante a entrada e saída do íon lítio.

No experimento de preparação do cátodo utilizou-se o método de sol-gel com amido, com proporção de 1:1 de íons lítio e íons metálicos, sendo o metal na proporção molar de 0,33 de cada íon M^{2+} (M= níquel, manganês e cobalto). Utilizou-se também uma quantidade suficiente de amido de milho na mistura, juntamente com água, formando uma suspensão. A mistura foi aquecida a 65°C e submetida ao ultrassom até que se pudesse observar a formação de um gel límpido. O gel foi tratado à temperatura de 700°C por 12 horas e o sólido resultante foi analisado por difração de raios X (DRX). Os dados DRX foram refinados, seguindo o método de Rietveld, com o software GSAS² a partir dos dados iniciais ICSD #171750#.

Resultados e Discussão

O refinamento por Rietveld, **Figura 1**, mostra que a estrutura romboédrica hexagonal ($R\bar{3}m$) lamelar típica dos sólidos LiMO_2 foi obtida. Também realizamos a análise microestrutural para a obtenção de dados de microdeformação e tamanho de cristalitos pelo método Williamson-Hall e por Scherrer. O tamanho dos cristalitos é da ordem de 30 a 40nm e a microdeformação foi determinada para as várias famílias de planos (h k l). A amostra apresenta não homogeneidade em alguns planos, provavelmente devido a uma variação no gradiente de temperatura. Na **Figura 2**, observamos a distribuição da microdeformação por meio de gráficos 3D (GNUPLLOT) com os dados de saída do refinamento (MUSTRLOT).

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

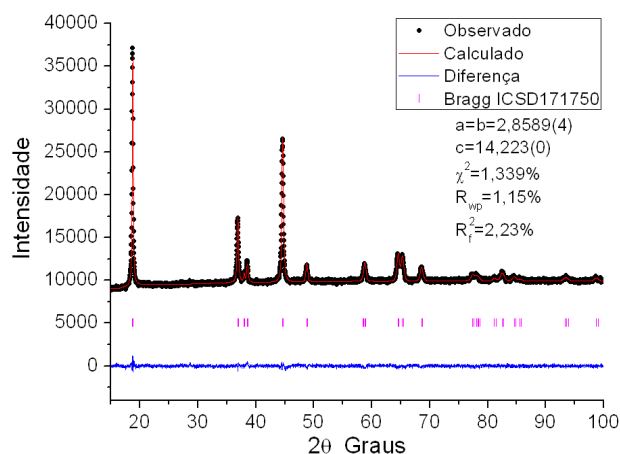


Figura 1. Refinamento Rietveld para amostra obtida após tratamento térmico a 700°C por 12 h.

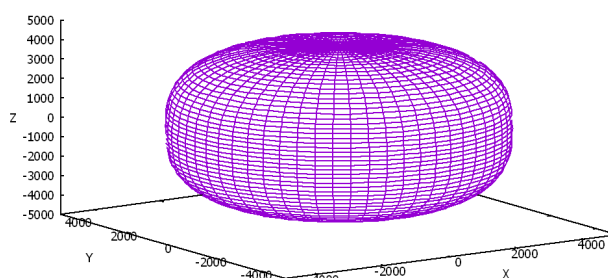


Figura 2. Distribuição da microdeformação do sólido $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Pode-se observar que a microdeformação é um pouco maior ao longo do eixo z do cristalito, provavelmente em função da estrutura lamelar do sólido.

Conclusões

O estudo de microestrutura, associado ao método de refinamento Rietveld tem-se mostrado ferramenta eficaz na caracterização de sólidos na forma de policristais.

Agradecimentos

LDRX, FAPERJ. CNPq.

¹ Fujii, S. *et al. Solid State Ionics* **2007**, 178, 849.

² Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. General structure analysis system (GSAS). Los Alamos: National Laboratory, 2001