

Estudo DFT sobre o sistema Li_xSnO_2

Lethicia R. Santos (IC)¹, Fabricio R. Sensato (PQ)^{2*}

1. Faculdade de Engenharia, Centro Universitário Fundação Santo André, Av. Príncipe de Gales, 821, 09060-650, Santo André.

2. Departamento Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Rua Artur Riedel 275, 09972-270, Diadema, email: fabricio.sensato@pq.cnpq.br

Palavras Chave: Baterias íon-lítio, Cálculos DFT, Difusão

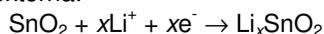
Introdução

Desde o trabalho pioneiro de Idota e colaboradores [1] sobre a viabilidade do emprego do óxido de estanho como eletrodo negativo de baterias recarregáveis de íon lítio, o sistema Li_xSnO_2 tem atraído grande interesse da comunidade acadêmica e do setor produtivo. Em particular, a principal vantagem dos eletrodos baseados em SnO_2 para este tipo de aplicação se deve a sua elevada capacidade específica. Ainda, nestes dispositivos, o desempenho do material é fortemente dependente do processo de acomodação e difusão do íon lítio na matriz do óxido. No entanto, pouco se sabe sobre o mecanismo molecular associado ao processo de difusão, bem como de interação destes íons com a matriz de SnO_2 . No presente estudo, cálculos de estrutura eletrônica em nível DFT/B3LYP são empregados para a determinação dos parâmetros físico-químicos relatados ao processo de incorporação e difusão do íon lítio na matriz do SnO_2 .

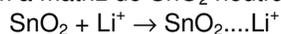
Resultados e Discussão

A matriz do SnO_2 rutilo foi representada por modelos de aglomerados (*clusters*) de crescente complexidade estrutural incorporados em um arranjo de cargas pontuais. A espúria polarização dos ânions de oxigênio - nas bordas do cluster - induzida pelas cargas pontuais, foi minimizada pela incorporação de ECPs, desprovidos de funções de base, nas posições das cargas positivas ao redor do cluster, de modo a representar o tamanho finito do centro de Sn.

O processo de intercalação e difusão foi investigado modelando-se dois sistemas distintos no que concerne à carga, a saber, neutro e com carga igual a +1. O sistema neutro é fisicamente interpretável como a intercalação do íon Li^+ no eletrodo de SnO_2 , no qual um elétron foi injetado por uma fonte externa:



O sistema de carga igual a +1 mimetiza a interação do íon Li^+ com a matriz de SnO_2 neutra:



Quando permitido relaxar, o íon lítio se afasta do centro do sítio octaédrico e adota uma coordenação tetraédrica com respeito aos oxigênios circunvizinhos,

sendo as correspondentes distâncias de ligação Li-O igual a 1,839 Å, 1,819 Å, 1,966 Å e 1,975 Å. Este processo de relaxação estabiliza o sistema por 0,65 eV. A carga calculada para o lítio na geometria de equilíbrio, no âmbito da análise NBO, é +0,75 revelando que o átomo de lítio encontra-se, quando intercalado, na forma ionizada.

O perfil energético correspondente ao processo de difusão ao longo do plano **ab** e, portanto, relatado ao *jump* entre os sítios octaédricos, é mostrado na Figura 1. A barreira de difusão assim calculada é de 3,3 eV (para o sistema neutro).

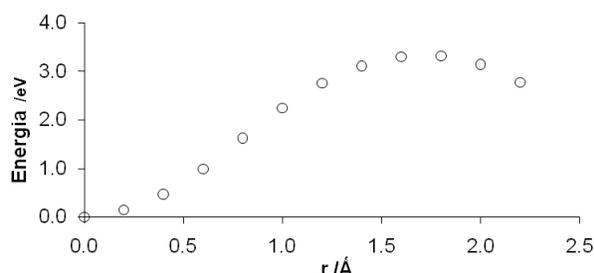


Figura 1. Perfil energético de difusão entre sítios octaédricos

Conclusões

A posição de equilíbrio do íon lítio dentro dos sítios octaédricos do SnO_2 , bem como o correspondente perfil energético de difusão ao longo do plano **ab** foram investigados mediante cálculos de estrutura eletrônica em nível DFT/B3LYP e aproximação de modelos moleculares. Quando permitido relaxar, o íon lítio adota uma coordenação tetraédrica em sua forma ionizada. A correspondente relaxação estrutural estabiliza o sistema por 0,65 eV. A barreira de difusão calculada para o canal que conecta os sítios octaédricos é de 3,3 eV.

Agradecimentos

CNPq e PIIC/CUFSA

¹ Idota, Y.; Kubota, T.; Matsufuji, A.; Maekawa, Y. e Miyasaka, T. *Science*. **1997**, 276, 1395.