

Estudo estrutural do LiMn_2O_4 obtido pelo método sol-gel: efeito da temperatura

Carolina Tomaz Machado¹(IC), José Márcio Siqueira Júnior^{1,2} (PQ), Carlos Bauer Boechat¹(PQ), Jackson Antônio Lamounier Camargos Resende¹ (PQ), Francisco M.S. Garrido² (PQ)*

*chicoj@iq.ufrj.br

1- Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Centro, CEP 24020-005, Niterói, RJ, Brasil

2- Instituto de Química - UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos, 19, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 632. CEP 21949-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Palavras Chave: refinamento Rietveld, baterias de lítio, catodos sólidos, método sol-gel.

Introdução

As baterias secundárias de lítio têm se mostrado uma boa opção para atender à crescente demanda de aparelhos eletrônicos portáteis. O espinélio LiMn_2O_4 é um material catódico muito promissor com vantagens econômicas e ambientais em comparação com os compostos em camadas, como LiCoO_2 e LiNiO_2 ¹.

O objetivo deste trabalho consiste no estudo estrutural do LiMn_2O_4 obtido pelo método sol-gel com amido seguido de aquecimento nas temperaturas de 500 e 700 °C. Os sólidos foram caracterizados pela técnica de difração de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha D-10B-XPd com 10,0 Kev de energia com passo de 0,02°.

As sínteses dos compostos foram realizadas através da adição de quantidades estequiométricas das soluções aquosas de nitratos de Li^+ e Mn^{2+} , em uma suspensão de amido como descrito anteriormente². Para os refinamentos foi utilizado o programa GSAS, com a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, com assimetria dos picos ajustada pela função de Finger, Cox e Jephcoat e microdeformação definida pelo formalismo de Peter W. Stephens³.

Resultados e Discussão

Os perfis de difração de raios X foram ajustados partindo-se da ficha ICSD # 40485 do grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$ (227) e os resultados dos refinamentos são apresentados nas Figuras 1 e 2.

Observa-se a presença da fase cúbica majoritária de LiMn_2O_4 juntamente com Mn_2O_3 e o bom ajuste por meio das figuras de mérito e pelos gráficos.

Também é nítido a diminuição do alargamento dos picos quando do aquecimento a 700°C, indicando um aumento de cristalinidade com o tratamento térmico. Os resultados de parâmetros de rede e análise nanoestrutural (tamanho de cristalito) estão na Tabela 1.

Há uma expansão do parâmetro de rede e do tamanho do cristalito na direção paralela ao eixo anisotrópico do LiMn_2O_4 .

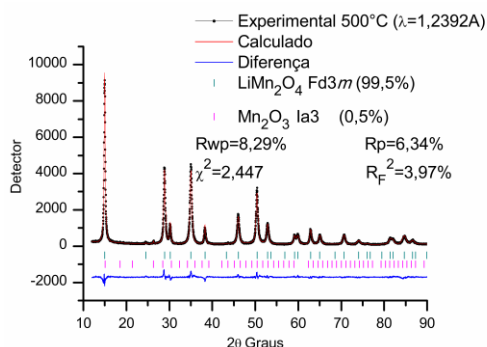


Figura 1. Gráfico Rietveld da amostra aquecida a 500°C.

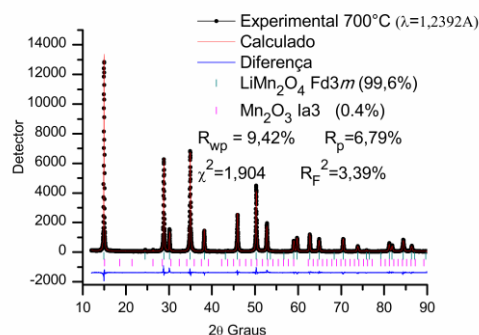


Figura 2. Gráfico Rietveld da amostra aquecida a 700°C.

Tabela 1. Parâmetros de rede e tamanho de cristalito paralelo e perpendicular ao eixo anisotrópico.

amostra	Parâmetro rede a (Å)	< t > // (nm)	< t > ⊥ (nm)
500 °C	8,2248(1)	27	20
700 °C	8,2412(9)	110	48

Conclusões

Foi caracterizada com êxito a fase cúbica do LiMn_2O_4 obtido pelo método sol-gel com amido.

Agradecimentos

FAPERJ e LNLS.

¹ Torresi, R. M.; Malta, M.; Huguenin, F. e Varela, H. *Quím. Nova.* **2002**, 25, 289.

² Garrido, F. M. S. ; Machado, C. T. ; Siqueira Jr, J. M. "Síntese de óxidos mistos de lítio e manganês pelo método Sol-Gel: efeito de diferentes razões Li/Mn." in 33ª RASBQ, **2010**, MAT-039.

³ Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. *General structure analysis system (GSAS)*. Los Alamos: National Laboratory, 2001.