

Estudo micro 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)*

*chico@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

O espinélio tridimensional LiMn_2O_4 (Figura 1) é alvo de intensas pesquisas sobre a maximização de propriedades eletroquímicas de materiais para aplicação em catodo para baterias de íons lítio¹.

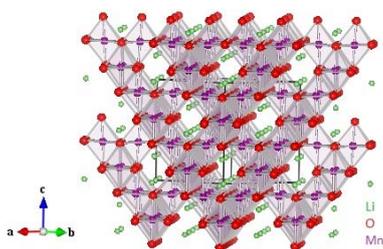


Figura 1. Modelo esquemático estrutural do LiMn_2O_4 .

As larguras dos picos de difração de raios X de amostras policristalinas são intrinsicamente relacionadas com a micro-deformação e tamanho dos cristalitos e geralmente são negligenciados. Uma técnica que auxilia na estimativa de micro-deformação, tamanho de cristalito e grau de homogeneidade é a obtenção do gráfico Williamson-Hall².

O objetivo deste trabalho consiste em uma análise micro estrutural por meio do gráfico Williamson-Hall para sólidos policristalinos de LiMn_2O_4 obtidos nas temperaturas de 500 e 700°C e caracterizados pela técnica de difração de raios X no LNLS na linha XPD com 10,0 Kev de energia com passo de 0,02° como descrito anteriormente³.

A partir dos dados de saída do programa GSAS⁴ usado para o refinamento Rietveld pode-se elaborar uma planilha com os dados de largura a meia altura e então calcular o tamanho dos cristalitos por meio da equação de Scherrer, corrigindo-se os valores experimentais por meio de um padrão que neste caso foi o LaB_6 .

Resultados e Discussão

O gráfico Williamson-Hall obtido para as amostras é apresentado na **Figura 2** e a partir deste obtem-se o tamanho de cristalito, pelo intercepto da curva, e a micro-deformação pela inclinação da mesma. Os resultados são apresentados na **Tabela 1**.

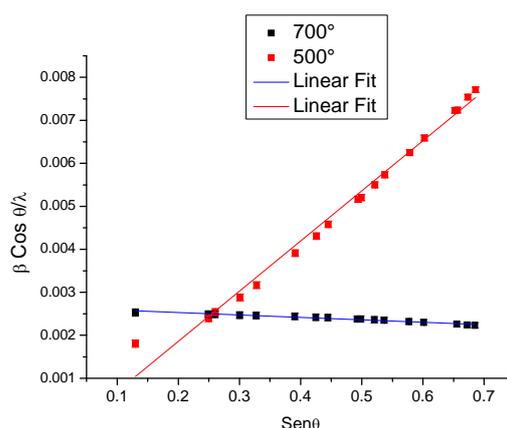


Figura 2. Gráfico Williamson-Hall para amostras obtidas a 500 e 700°C.

Tabela 1. Parâmetros de rede, tamanho de cristalito dado pela relação de Scherrer (D_s) e pelo método Williamson-Hall (D_{WH}) e micro-deformação residual (ϵ).

amostra	Parâmetro rede a (Å)	D_s nm	D_{WH} nm	ϵ (%)
500 °C	8,2248(1)	22 (1)	-	0,362
700 °C	8,241291	42 (1)	38	- 0,018

Conclusões

O aumento de temperatura de 500 a 700°C leva a um aumento do tamanho do cristalito e a uma diminuição da micro-deformação. Conclui-se também que a amostra obtida a 500°C não é homogênea em termos de micro-deformação, ao contrário da amostra a 700°C.

Agradecimentos

FAPERJ e LNLS.

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

² G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* 1, 1953, 22.

³ Machado, C. T. (UFF); Siqueira Jr., J. M. (UFF); Boechat, C. B. (UFF); Resende, J. A. L. C. (UFF); Garrido, F. M. S. (UFRJ) *Estudo estrutural do LiMn_2O_4 obtido pelo método sol-gel: efeito da temperatura* 34ª Reunião Anual da SBQ, 2011, QI-247.

⁴ Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. *General structure analysis system (GSAS)*. Los Alamos: National Laboratory, 2001.