

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Caracterização dos Processos de Eletrodo em Compostos do
Tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ Utilizando Técnicas de Impedância**

Luís Fernando Q. P. Marchesi*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS
(área de concentração: Físico-Química)

Orientador: **Prof. Dr. Luis Otavio de Sousa Bulhões**

*Bolsista FAPESP

São Carlos – SP

2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M316cp

Marchesi, Luís Fernando Quintino Pereira.

Caracterização dos processos de eletrodo em compostos do tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ utilizando técnicas de impedância / Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi. -- São Carlos : UFSCar, 2006.
76 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Eletroquímica. 2. Impedância eletroquímica. 3. Eletrodos. 4. Óxidos metálicos. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais Aramis e Nilza, por estarem sempre presentes em todos os momentos da minha vida, pela Compreensão, Força e o principal fator de uma Família, o Amor. Dedico também a todos os meus parentes e amigos, pelo apoio e Companheirismo que me foi dado durante todos esses anos de minha vida, que com certeza, sem eles não seria quem sou hoje.

“ Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no momento, é a coisa mais preciosa que temos.”

(Albert Einstein, 1879 – 1955)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Otavio de Sousa Bulhões pela oportunidade, amizade, confiança e convívio por todos esses anos, muito obrigado!!

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, pela amizade e pelas várias oportunidades que tive de crescer tanto profissionalmente quanto intelectualmente com o seu convívio, obrigado!!

Aos amigos Renato G. F. Sobrinho e Leandro A. Pocrifka, pela amizade, companheirismo, compreensão, união e por todas as noites que passamos estudando no LIEC durante várias madrugadas, VALEU! Ao amigo Gildiberto (Ibatê) pelo longo convívio durante a graduação.

Aos amigos Mauro Coelho dos Santos, Robson T. S. Oliveira, César Avellaneda, Luis Felipe M. Valverde, Rodrigo Maracajá, Rodrigo Biscaro e Alessandro Zimmer, pela amizade conquistada.

À todo pessoal do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), sem exceções.

À todos os professores dessa grande Universidade que contribuíram para o meu crescimento pessoal.

À República Masmorra (André Luis de Araújo, Alan Galli da Silva, Fábio Rogério Moraes) pela amizade.

Ao pessoal do Prof. Dr. Adhemar Collà Ruvolo Filho, Dona Elza e ao aluno José Manoel, pela ajuda com o compósito.

À todos os amigos que fiz durante a graduação.

Aos velhos amigos, mas não menos importantes, Flávio Ferreira de Brito, José Eduardo Carta, Euler Brancalhão, Bruno Prone e Rodrigo Portugal.

À Fabiana Coelho Lino, por sempre estar ao meu lado, tanto nas horas fáceis, mas principalmente nas horas difíceis, e com amor, fazer-me sentir muito especial.

Ao Ademir, pelos trabalhos de vidraria.

À agência de financiamento FAPESP pela bolsa concedida.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1. Dados Cristalográficos das fases do Cobaltato de Lítio e Óxido de Cobalto considerado para o refinamento iterativo.....	39
TABELA 3.2. Dados referentes aos planos cristalográficos.....	40
TABELA 3.3. Parâmetros atômicos para a fase $R\bar{3}m$ do óxido $LiCoO_2$ obtido a $700^\circ C$ utilizados como valores iniciais no refinamento pelo método de Rietveld.....	45
TABELA 3.4. Parâmetros atômicos para a fase $R\bar{3}m$ do óxido $LiCoO_2$ obtido a $700^\circ C$ após o refinamento pelo método de Rietveld.....	46
TABELA 3.5. Cálculo de composição de fases e parâmetros de Célula do $LiCoO_2$ sintetizado a $700^\circ C^\ddagger$	47
TABELA 3.6. Indicadores estatísticos do ajuste dos pontos para o difratograma de $LiCoO_2$ sintetizado a $700^\circ C$, para a única fase encontrada, ($R\bar{3}m$).....	48
TABELA 3.7. Valores da capacidade específica realizada para o eletrodo de $LiCoO_2$	49
TABELA 3.8. Parâmetros eletroquímicos obtidos da análise das medidas de EIE de eletrodos de $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Valores de densidade de energia para algumas baterias secundárias disponíveis no mercado.....	3
FIGURA 1.2. Representação esquemática de uma bateria secundária de lítio.....	4
FIGURA 1.3. Estrutura da grafite ordenada.....	6
FIGURA 1.4. Grafite com íons lítio intercalados.....	6
FIGURA 1.5. Estrutura do grafite desordenado.....	7
FIGURA 1.6. Resposta da corrente sinusoidal em um sistema linear.....	16
FIGURA 1.7. Origem das figuras de Lissajous.....	18
FIGURA 1.8. Gráfico de Nyquist com o vetor impedância.....	20
FIGURA 1.9. Circuito equivalente simples com uma constante de tempo.....	21
FIGURA 1.10. Representação esquemática da interface Metal/Solução, onde R_{sol} é a resistência da solução, R_{TC} é a resistência de transferência de carga e C_{DC} é a capacitância da dupla camada elétrica	21
FIGURA 1.11. Gráfico de Bode com uma constante de tempo.....	22
FIGURA 1.12. Esquema de um circuito equivalente de Randles-Ershler.....	23
FIGURA 1.13. Esquema de um diagrama de impedância do tipo Randles Ershler.....	23
FIGURA 1.14. Esquema de um diagrama de impedância mostrando as regiões de controle cinético e difusional.....	24
FIGURA 1.15. Representação esquemática de um eletrodo compacto com superfície rugosa. R_s é a resistência da solução, Z_{if} e Z_e são, respectivamente, as impedâncias da interface e da fase volume do eletrodo.....	26
FIGURA 1.16. Representação esquemática de um eletrodo poroso. χ_1 e χ_2 são elementos de impedância nas fases 1 e 2 e ζ é a impedância na interface.....	27
FIGURA 1.17. Representação esquemática de um eletrodo poroso polarizável com $\chi_2 \approx 0$. $\chi_1 = r_1$ é a resistividade do eletrólito ($\Omega.m^{-1}$) e $\zeta = c_3$ é um capacitor ideal (F.m).....	29

FIGURA 1.18. Esquema de um eletrodo de inserção (a), linha de transmissão de comprimento finito L, com resistência e capacitância por unidade de área r e c, respectivamente (b). A linha termina em uma impedância arbitrária Z_f	30
FIGURA 1.19. Reações de formação de precursores no método de Pechini.....	32
FIGURA 1.20. Seqüência dos processos para a formação de óxidos pelo método de Pechini.....	33
FIGURA 3.1. Difratoograma de Raio X para o LiCoO_2	38
FIGURA 3.2. Representação gráfica do retículo cristalino da fase lamelar com uso dos dados cristalográficos da Tabela 3.1.....	41
FIGURA 3.3. Representação gráfica da célula unitária do LiCoO_2 , de simetria $R\bar{3}m$, com uso dos dados cristalográficos da Tabela 3.1.....	42
FIGURA 3.4. Representação gráfica da célula unitária do LiCo_2O_4 , de simetria $Fd\bar{3}m$, com uso de dados cristalográficos da Tabela 3.1.....	42
FIGURA 3.5. Dois sítios octaédricos e seis sítios tetraédricos da célula unitária do LiCo_2O_4 de simetria $Fd\bar{3}m$, com uso de dados cristalográficos da Tabela 3.1.....	43
FIGURA 3.6. Representação gráfica da célula unitária do Co_3O_4 , de simetria $Fd\bar{3}m$, com uso dos dados cristalográficos da Tabela 3.1.....	44
FIGURA 3.7 Resultado do refinamento iterativo pelo método de Rietveld para o LiCoO_2 sintetizado a 700°C	47
FIGURA 3.8. Cronopotenciograma realizado para o eletrodo de LiCoO_2 . (A) Ensaio de carga; (B) Ensaio de descarga.....	48
FIGURA 3.9. Voltamogramas Cíclicos para o eletrodo de LiCoO_2 obtido com tratamento térmico de 700°C , em diferentes velocidades de varredura de potenciais.....	51
FIGURA 3.10. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo composto de óxido de LiCoO_2 sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) e tratamento térmico a 700°C por 12 h. a) três primeiros ciclos sucessivos a $v=1,0\text{ mVs}^{-1}$ e b) ciclo final de $v=0,1\text{ mVs}^{-1}$	52
FIGURA 3.11. Circuito de Randles modificado.....	55

FIGURA 3.12. Espectro de impedância do eletrodo compósito de LiCoO_2 a 3.0V vs Li a) região de alta frequência b).....	56
FIGURA 3.13. Espectro de impedância do eletrodo compósito de LiCoO_2 a 3.2V vs Li a) região de alta frequência b).....	56
FIGURA 3.14. Espectro de impedância do eletrodo compósito de LiCoO_2 a 3.4V vs Li a) região de alta frequência b).....	57
FIGURA 3.15. Espectro de impedância do eletrodo compósito de LiCoO_2 a 3.6V vs Li a) região de alta frequência b).....	57
FIGURA 3.16. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ a 3.0V vs Li a) região de alta frequência b).....	58
FIGURA 3.17. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ a 3.2V vs Li a) região de alta frequência b).....	58
FIGURA 3.18. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ a 3.4V vs Li a) região de alta frequência b).....	59
FIGURA 3.19. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ a 3.6V vs Li a) região de alta frequência b).....	59
FIGURA 3.20. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$ a 3.0V vs Li a) região de alta frequência b).....	60
FIGURA 3.21. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$ a 3.2V vs Li a) região de alta frequência b).....	60
FIGURA 3.22. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$ a 3.4V vs Li a) região de alta frequência b).....	61
FIGURA 3.23. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$ a 3.6V vs Li a) região de alta frequência b).....	61
FIGURA 3.24. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ a 3.0V vs Li a) região de alta frequência b).....	62
FIGURA 3.25. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ a 3.2V vs Li a) região de alta frequência b).....	62
FIGURA 3.26. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ a 3.4V vs Li a) região de alta frequência b).....	63
FIGURA 3.27. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ a 3.6V vs Li a) região de alta frequência b).....	63
FIGURA 3.28. Espectro de impedância do eletrodo compósito de $\text{LiCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ a 3.0V vs Li a) região de alta frequência b).....	64

FIGURA 3.29. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ a 3.2V vs Li a) região de alta frequência b).....	64
FIGURA 3.30. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ a 3.4V vs Li a) região de alta frequência b).....	65
FIGURA 3.31. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ a 3.6V vs Li a) região de alta frequência b).....	65

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE ELETRODO EM COMPOSTOS DO TIPO $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ UTILIZANDO TÉCNICAS DE IMPEDÂNCIA. Neste trabalho foi realizado um estudo qualitativo, através da espectroscopia de impedância eletroquímica, da substituição de cobalto por níquel no composto Li_xCoO_2 sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (Método de Pechini). Foi realizado também um estudo sistemático do composto Li_xCoO_2 , utilizado como catodo em baterias recarregáveis de íons lítio. Neste estudo sistemático de Li_xCoO_2 foi feita a caracterização estrutural, através de difratogramas de raios X, e a identificação de diferentes estruturas possíveis foi feita pelo refinamento estrutural destes difratogramas com o uso do Método de Rietveld, baseando-se em três fases de possível ocorrência: Li_xCoO_2 lamelar (fase principal), e os espinélios de LiCo_2O_4 e Co_3O_4 . Os eletrodos de Li_xCoO_2 foram caracterizados eletroquimicamente através das seguintes técnicas: voltametria cíclica, para estudar a reversibilidade do sistema, cronopotenciometria, estudo da capacidade específica do sistema, e a espectroscopia de impedância eletroquímica, onde foi proposto um circuito equivalente para facilitar a compreensão dos fenômenos químicos e físicos ocorridos no sistema em diferentes potências dc. Os óxidos Li_xCoO_2 obtidos através do método de Pechini e calcinados a 700 °C tiveram como principal fase a fase lamelar, como mostrou o refinamento de Ritvield. Para esse mesmo óxido a voltametria mostrou ter um processo reversível de oxidação/redução, o que foi comprovado pelos diagramas de carga e descarga, que mostrou também uma perda irreversível da capacidade específica cada ciclo realizado. A adição de níquel ao óxido mostrou, principalmente através da espectroscopia de impedância, que facilita o processo de oxidação/redução do óxido, porém a fase predominante foi a fase espinélio, que foi acentuada a medida que aumentou-se a proporção de níquel no óxido.

ABSTRACT

Characterization of the Processes in Electrode of $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ Compounds Using Impedance Techniques. In this work a qualitative study was carried out, using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), exchanging cobalt by nickel in $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ compound synthesized by method of the polymeric precursor (Pechini's Method). A systematic study of Li_xCoO_2 compound was also carried out to, used as cathode material in rechargeable lithium ion batteries. In this systematic study of Li_xCoO_2 the structural characterization was made, by x-ray diffraction, and the identification of different possible structures was made by the structural refinement (Rietveld's Method), being based on three possible structures: Li_xCoO_2 (layered), LiCo_2O_4 and Co_3O_4 (both spinel-type). The Li_xCoO_2 electrodes were electrochemically characterized by cyclical voltammetry, to study the system's reversibility, chronopotentiometry, to study the system's specific capacity, and electrochemical impedance spectroscopy, to understanding chemical and physical system's phenomena. The Li_xCoO_2 compounds had layered-type structure like the main phase, showed by Rietveld's Method. To the same oxide, cyclical voltammetry showed reversible processes of oxidation/reduction. Chronopotentiometry showed a lost in specific capacity caused by increase of spinel-type structure. The add of nickel on compound became easier the oxidation/reduction process, although this was carried out by the increase of the spinel-type structure to.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Baterias de Íons Lítio.....	01
1.1.1. Considerações Gerais.....	01
1.1.2. Anodos, Catodos e Eletrólitos.....	03
1.1.2.1. Anodos.....	05
1.1.2.2. Catodos.....	08
1.1.2.3. Eletrólitos.....	13
1.2. Impedância Eletroquímica.....	14
1.2.1. Considerações Gerais.....	14
1.2.2. Representações Gráficas e Circuitos Equivalentes.....	19
1.2.3. Teoria ac de Eletrodos Porosos.....	24
1.2.4. Eletrodos de Inserção e a Impedância.....	29
1.3. Método de Preparação dos Óxidos.....	32
1.4. Objetivos.....	34
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
2.1. Síntese do Óxido pelo Método de Pechini.....	35
2.2. Preparação dos Eletrodos.....	35
2.3. Caracterização Física dos Óxidos.....	36
2.4. Caracterização Eletroquímica dos Óxidos.....	36
2.4.1. Cronopotenciometria (Ensaio de Carga e Descarga).....	37
2.4.2. Voltametria Cíclica.....	37
2.4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	38
3. RESULTADOS E DICUSSÕES.....	38
3.1. Difração de Raio X.....	38
3.2. Cronopotenciometria (Ensaio de Carga e Descarga).....	48
3.3. Voltametria Cíclica.....	49
3.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	53
4. CONCLUSÕES.....	70
5. SUGESTÕES PARA FUTURAS ETAPAS.....	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1- Introdução

1.1 - Baterias de Lítio

1.1.1 - Considerações Gerais

Baterias são células eletroquímicas do tipo galvânica, em que energia química é convertida espontaneamente em energia elétrica. A conversão de energia química em energia elétrica ocorre através de reações de eletrodos (oxidação e redução), cuja transferência de elétrons gera um fluxo de corrente que pode ser utilizado para realizar trabalho [BARD *et al*, 1980].

As baterias podem ser classificadas em dois tipos: baterias primárias e baterias secundárias. As baterias primárias, também chamadas de pilhas, são sistemas em que ocorrem reações paralelas que comprometem a estabilidade da célula. Esta condição, em alguns sistemas, impossibilita a recarga da bateria. As baterias secundárias são sistemas em que as reações eletroquímicas podem ser revertidas através da aplicação de uma corrente externa, ou seja, os processos redox são reversíveis e as baterias podem ser recarregadas.

Basicamente, dois processos ocorrem em uma bateria: o processo de descarga e o processo de carga. O processo de descarga é aquele em que a energia química é convertida em energia elétrica espontaneamente, enquanto que, no processo de carga, a energia química do sistema é armazenada através da aplicação de uma corrente externa.

A capacidade de armazenamento de energia de uma bateria é dada por dois tipos de medida: a capacidade específica e a densidade de energia. A medida de capacidade específica (Ahkg^{-1}) é uma medida comum utilizada na caracterização do desempenho das baterias e está relacionada à carga eletroquímica gerada (produto Ah) por massa de material eletrodico ativo (kg). A densidade de energia (Whkg^{-1}) relaciona o potencial de operação (V) e carga eletroquímica gerada (Ah) por massa do material eletrodico ativo (kg) [OHZUKU *et al*, 1994].

As baterias de alta densidade de energia são caracterizadas por possuírem elevado potencial de operação, tais como, as baterias de íons lítio que são objetos de intenso estudo por apresentarem potencial médio de operação de 4 V.

Os valores elevados do potencial de operação das baterias estão relacionados às propriedades peculiares do lítio. O lítio é um metal leve e possui o potencial de redução padrão mais negativo (-3 V) em relação ao par redox padrão de hidrogênio a 25 °C. Estas propriedades são responsáveis pela potencialidade de aplicação do lítio como anodo. A capacidade específica teórica do lítio de 3860 Ahkg⁻¹ é muito superior a elementos tais como zinco (820 Ahkg⁻¹) e chumbo (260 Ahkg⁻¹), o que possibilita a obtenção de sistemas com alta densidade de energia utilizando sistemas baseados em lítio. Devido à sua alta reatividade, o lítio apresenta alta instabilidade em solventes comuns e principalmente em solventes aquosos [VINCENT, 2000].

O desenvolvimento de eletrólitos não-aquosos compatíveis com lítio impulsionou a pesquisa em baterias primárias de lítio. A comercialização destas baterias ocorreu entre as décadas de 60 e 70, com a produção, principalmente, de baterias de lítio/dióxido de enxofre (Li/SO₂) e lítio/dióxido de manganês (Li/MnO₂) [VINCENT; 2000], [BRODD; 1999], [EHRlich & MARSH; 1998].

Apesar do grande avanço das pesquisas em baterias primárias de lítio, as baterias secundárias foram desenvolvidas tardiamente (após 30 anos de comercialização das baterias primárias). Esta inibição para a comercialização das baterias secundárias ocorreu devido à baixa reversibilidade do anodo de lítio nos eletrólitos orgânicos após alguns ciclos de carga e descarga, o que limitou a utilização do lítio metálico como anodo em baterias secundárias [SCROSATI, 1995].

As baterias secundárias de lítio foram finalmente desenvolvidas a partir de um novo conceito, as baterias secundárias de íons lítio (*rockingchair batteries*) [SCROSATI, 1995]. O advento destas baterias ocorreu com a substituição do lítio metálico por compostos de intercalação de íons lítio (material hospedeiro de íons lítio). A grande vantagem destas baterias é a conciliação de um baixo potencial associado ao catodo de inserção de lítio, levando à formação de baterias com elevado potencial de operação (4 V) e conseqüentemente a altas densidades de energia [BRANDT, 1994]. Comparativamente a outros sistemas, as baterias secundárias de íons lítio são sistemas interessantes, uma vez que apresentam valores de densidade de energia superiores em relação às demais baterias secundárias disponíveis no mercado, tais como baterias chumbo-ácido, níquel-cádmio e hidretos metálicos, conforme apresentado na Figura 1.1 [BRODD, 1999].

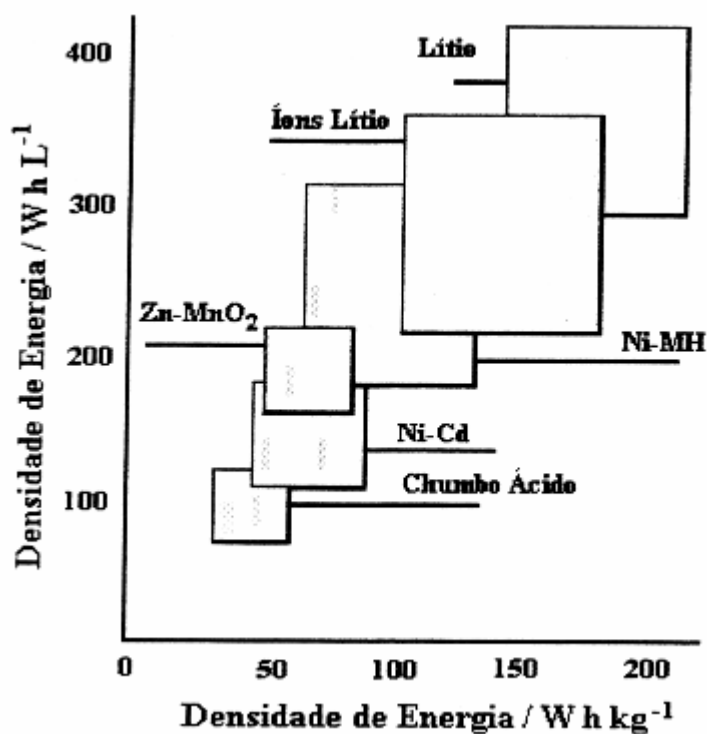


FIGURA 1.1. Valores de densidade de energia para algumas baterias secundárias disponíveis no mercado [BRODD, 1999].

A primeira bateria secundária de íons lítio foi comercializada pela *Sony Energytech Incorporation* em 1991, com a utilização de um catodo de cobaltato de lítio (LiCoO_2) e grafite como anodo.

Atualmente, a aplicação de baterias secundárias de íons lítio é bastante ampla, ainda mais com o advento de sistemas portáteis, tais como aparelhos de telefonia celular, câmeras portáteis e computadores do tipo *laptop*.

A comercialização da primeira bateria secundária de íons lítio impulsionou o desenvolvimento de novos materiais eletródicos (anodos e catodos) e eletrolíticos. Sendo assim, as pesquisas para desenvolvimento e a otimização de algumas propriedades de reversibilidade, densidade de energia e processamento têm sido realizadas com objetivo principal de se obter baterias com melhor desempenho a um menor custo de fabricação [Sony Lithium Ion Battery Performance Summary; 1994].

1.1.2 - Anodos, Catodos e Eletrólitos.

A representação esquemática de uma bateria é apresentada na Figura 1.2 [BOTTE *et al*, 2000].

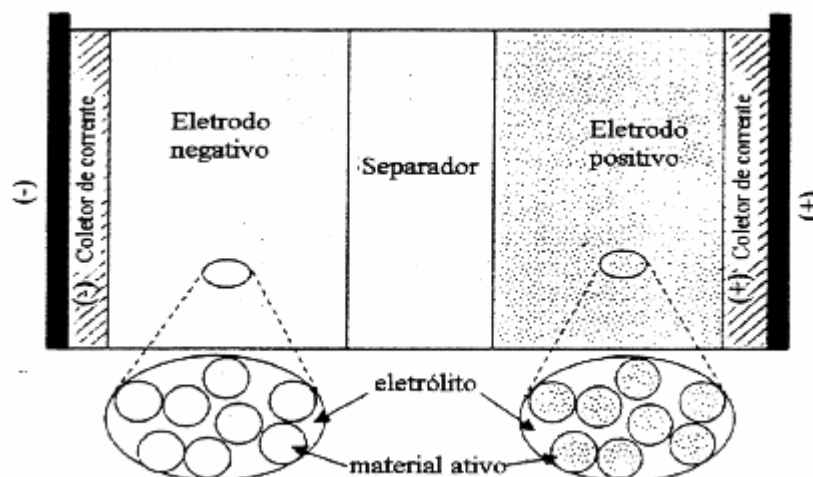


FIGURA 1.2. Representação esquemática de uma bateria secundária de lítio [BOTTE *et al*, 2000].

Os eletrodos negativos e positivos (ânodos e cátodos, respectivamente), em uma bateria secundária de íons lítio, são baseados em compostos de intercalação. Os compostos de intercalação, geralmente, são incorporados sobre um coletor de corrente, uma vez que estes materiais não apresentam condutividade suficiente para o transporte eletrônico. Dentre os materiais utilizados como anodo, os materiais carbonáceos (tais como grafite) têm-se destacado, enquanto que os óxidos de metais de transição são intensamente estudados como cátodos.

O eletrólito é a fase onde a carga é transportada pelo movimento de íons em solução. No caso de baterias secundárias de íons lítio, este é, usualmente, composto por eletrólitos líquidos não-aquosos. No entanto, devido a problemas associados à corrosão, inflamabilidade ou toxicidade surgiu a necessidade em desenvolver eletrólitos sólidos.

Os separadores convencionais, na maior parte polímeros, são membranas que evitam o contato entre os eletrodos. Estas membranas são permeáveis ao eletrólito, não prejudicando assim a condução iônica.

Os processos que ocorrem nas baterias secundárias de íons lítio durante a etapa de descarga são: reação de oxidação no eletrodo negativo e desintercalação dos íons lítio. Os íons lítio difundem-se através do separador/eletrólito e são intercalados no eletrodo positivo após a etapa de redução do cátodo. Processos inversos ocorrem durante a etapa de carregamento da bateria, onde uma corrente

externa é aplicada ao sistema. Os processos envolvidos em cada sistema serão particularmente discutidos nas próximas seções [SIMON *et al*, 1999].

1.1.2.1 - Anodos

O lítio (Li) apresenta propriedades interessantes para aplicação como anodo em baterias de alta densidade de energia, já que associa um elevado potencial padrão a uma baixa massa equivalente. Entretanto, devido a estas características, o lítio também apresenta uma alta reatividade em solventes comuns, principalmente em solventes aquosos.

O desenvolvimento de eletrólitos não-aquosos, nos quais o lítio apresenta alta estabilidade química, proporcionou um grande avanço na aplicação deste elemento como anodo em baterias primárias. Entretanto, devido a problemas associados com a segurança e perda de capacidade (causada pelo crescimento dendrítico de lítio) durante sucessivos ciclos de carga e de descarga, a aplicação do lítio metálico como anodo é limitada, tornando-o praticamente inviável para a aplicação em baterias secundárias.

O desenvolvimento das baterias secundárias de íons lítio resultou em um grande avanço na área de baterias com a substituição do anodo de lítio metálico por compostos de intercalação, cujos processos de intercalação e desintercalação de íons lítio ocorrem reversivelmente a baixos potenciais (com relação ao catodo) e com elevada estabilidade química.

Os materiais carbonáceos (grafite) são os que têm apresentado as melhores propriedades para aplicação como anodo em baterias secundárias de íons lítio. Dentre os materiais carbonáceos para aplicação como anodo, tem-se destacado o grafite ordenado [SIMON *et al*, 1999], grafite desordenado [GUERIN *et al*, 2000]; [CLAYE *et al*, 1999]; [BUIEL *et al*, 1998] e o grafite natural [CAO *et al*, 2000]; [LIU *et al*, 1997]; [ZAGHIB *et al*, 1998]. A aplicação do grafite como anodo é resultado da sua capacidade para a intercalação de íons lítio.

O grafite ordenado é um composto lamelar com estrutura hexagonal, com camadas de grafenos dispostos em planos do tipo ABAB, conforme apresentado na Figura 1.3.

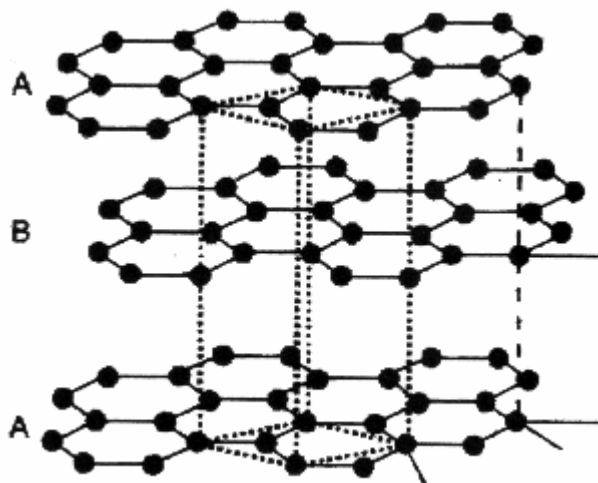


FIGURA 1.3. Estrutura da grafite ordenada [APPETECCHI *et al*, 1998].

A intercalação de íons lítio nas camadas de grafenos faz com que sua estrutura apresente uma leve expansão, de maneira que as camadas de grafite tornem-se alinhadas. No grafite ordenado, um íon lítio é intercalado para cada seis átomos de carbono em camadas de grafenos, resultando assim na forma LiC_6 (Figura 1.4), com capacidade de carga teórica de 372 mAhg^{-1} .

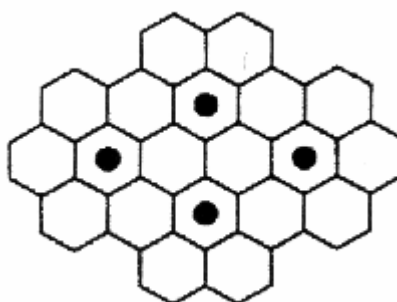


FIGURA 1.4. Grafite com íons lítio intercalados [APPETECCHI; SCROSATI; 1998].

A estrutura lamelar do grafite proporciona a intercalação de íons lítio com alta reversibilidade (eficiência $\geq 99\%$), na região de $0,0\text{V}$ a $0,3\text{V}$ vs Li/Li^+ após o segundo ciclo, e mantêm este valor constante para todos os ciclos subseqüentes [APPETECCHI *et al*, 1998].

O carbono desordenado é caracterizado pela coexistência de uma fase cristalina, similar ao grafite ordenado, e uma fase amorfa em que os átomos de carbono estão ligados de maneira irregular, conforme apresentado na Figura 1.5 [WINTER *et al*, 1998].

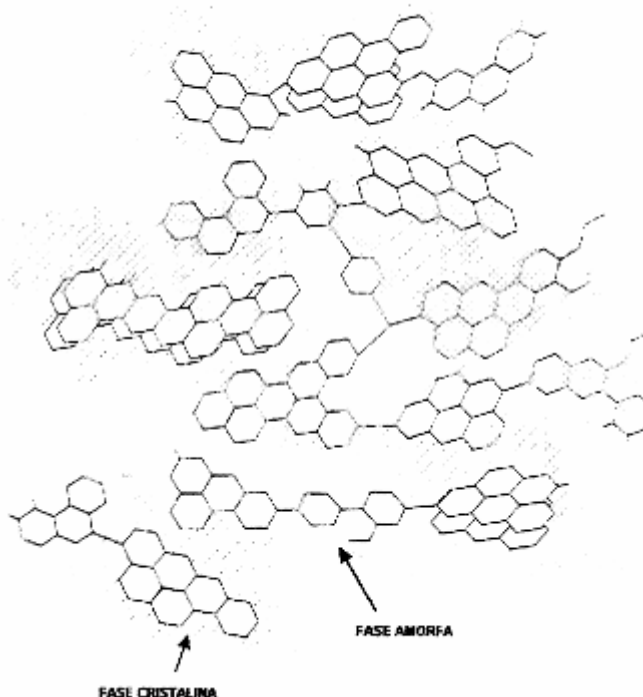


FIGURA 1.5. Estrutura do grafite desordenado [WINTER *et al*, 1998].

O carbono desordenado apresenta, como principal vantagem, a elevada capacidade de carga ($\sim 1000 \text{ mAhg}^{-1}$). Vários modelos têm sido propostos com o objetivo de explicar os elevados valores de capacidade específica. O modelo mais apropriado para a explicação dessa propriedade do carbono desordenado foi proposto por ZHENG *et al* [1996]. Neste modelo, os autores propõem que a adsorção de íons lítio ocorre nas superfícies internas de nanoporos formados por monocamadas e multicamadas de grafenos na estrutura do carbono desordenado. Apesar dos elevados valores de capacidade associados aos carbonos desordenados, estes possuem a desvantagem de apresentarem alta capacidade irreversível [PELED *et al*, 1996]; [AURBACH *et al*, 1997].

A capacidade irreversível em materiais carbonáceos está relacionada a dois fenômenos: passivação e esfoliação. O fenômeno de passivação corresponde à formação de uma camada do tipo polimérico contendo compostos de lítio e do

solvente, também chamada de SEI (*solid electrolyte interface*), na superfície das partículas de carbono, resultante da instabilidade dos eletrólitos não-aquosos em potenciais negativos em relação ao eletrodo de Li/Li⁺ [PELED *et al*, 1996]; [AURBACH *et al*, 1997]. O fenômeno de esfoliação provém da intercalação de íons de lítio solvatados entre as camadas de grafenos, anteriormente à formação da camada passivante, o que provoca um grande aumento na capacidade irreversível devido ao aumento da área superficial e que pode levar à perda de contato elétrico [AURBACH, 2000].

No caso do carbono desordenado não é observado o fenômeno de esfoliação, entretanto, há a formação de camadas de passivação que são responsáveis por parte das perdas irreversíveis de capacidade. A perda de capacidade agrava-se quando as partículas do grafite possuem microporos que possam favorecer a difusão de camadas de passivação [CLAYE *et al*, 1999].

O grafite natural também tem sido bastante estudado como anodo de baterias secundárias. O desempenho e as propriedades do grafite natural como anodo dependem das condições de preparação da amostra, de maneira que tratamentos prévios são necessários para que o mesmo possa ser razoavelmente utilizado na fabricação de anodos. Nesse caso, tem-se observado que os carbonos naturais, que apresentam boa capacidade reversível e baixa capacidade irreversível, são materiais com pequeno tamanho médio de partícula e com estrutura romboédrica, a qual evita o fenômeno de esfoliação [AURBACH, 2000].

1.1.2.2 - Catodos

O desenvolvimento de catodos para baterias secundárias de íons lítio tem sido objeto de pesquisa desde a década de 70, quando sulfetos de metais de transição foram utilizados como compostos de intercalação.

Óxidos de lítio com metais de transição, como LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, tem sido extensivamente estudado devido a alta voltagem e a alta energia específica. Entre esses óxidos, LiCoO₂ tem sido usado como catodo desde 1990, e ele ainda é considerado o material com as propriedades eletroquímicas mais favoráveis apesar do alto custo do cobalto [JULIEN, 2003].

De acordo com a metodologia de processamento e a estrutura resultante, LiCoO₂ pode ser dividido em duas classes: o obtido a baixas temperaturas, LT-

LiCoO₂ (low-temperature LiCoO₂) e o obtido a altas temperaturas, HT-LiCoO₂ (high-temperature LiCoO₂). HT-LiCoO₂ tem uma estrutura lamelar (romboédrica) com simetria R3m. Por isso, difratogramas de raio X são dominados por um forte pico de Bragg aproximadamente em $2\theta = 19^\circ$, e dois picos de média intensidade em 36° e 44° [JULIEN, 2003]. O lítio e o íon metálico ocupam camadas alternadas no espaço de um octaedro entre planos de cubos formados por oxigênio. No outro tipo, o LT-LiCoO₂, é encontrado na forma de espinélio (estrutura cúbica) com simetria Fd3m. Usando difração de nêutrons, mostrou que LT-LiCoO₂ tem uma estrutura similar ao do HT-LiCoO₂ com 6% do cobalto ocupando os espaços do lítio [SANTIAGO *et al*, 2002].

Estrutura local, formação de nano domínios, e mudança na ordem dos cátions tem sido observados por FTIR e espectroscopia Raman, que são ferramentas adicionais ao XRD. Análises conduzidas por uma espectroscopia de simetria D_{3d}^5 , porém, isso só é conveniente para analisar este espectro vibracional em termos de vibrações localizadas, considerando uma camada estrutural construída de octaedros de CoO₆ e LiO₆. Modos ativos de IR e Raman correspondem a vibrações envolvendo a movimentação de átomos primários de cátions contra os oxigênios de suas vizinhanças. Um gráfico de absorção de FTIR de pós de LiCoO₂ como uma função da temperatura de calcinação pode ser dividido em duas partes, a região de alto número de onda, de forte absorção correspondendo à banda de *rocksalt* separada em diversos distintos componentes em ca. $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$, e a região de baixo número de onda em que uma forte banda isolada é centrada em ca. $240 - 250 \text{ cm}^{-1}$ (modos ativos de infravermelho $2A_{2u} + 2E_u$). Com o aumento da temperatura de calcinação um pico em 425 cm^{-1} desaparece, que é atribuído a uma estrutura desordenada no precursor. O espectro de Raman é dominado por duas fortes bandas em ca. 485 e 595 cm^{-1} para LiCoO₂ que são freqüências vibracionais que pertencem às espécies E_g e A_{1g} , respectivamente [JULIEN, 2003].

LiCoO₂ é o óxido das baterias de íons lítio porque é fácil de ser preparado quando comparado com outros óxidos. A rota mais usada é a reação de estado sólido, no entanto, uma alta temperatura e um longo tempo de tratamento térmico são necessários para preparar o LiCoO₂ (900°C por 48h). Outros métodos como o processo sol-gel, reação de formação de complexo, síntese com o *spraydrying* e condições hidrotermais têm sido usadas para sintetizar LiCoO₂. Comparativamente, os processos do tipo sol-gel são mais adequados para a preparação dos óxidos em

fase única do que o processo de estado sólido, onde a formação de fase indesejada é sempre observada.

A temperatura, portanto, se torna um ponto chave na síntese de LiCoO_2 . As melhores respostas são de eletrodos que contêm quantitativamente a fase lamelar, é nessa fase que o lítio tem seu processo de intercalação/desintercalação otimizado. Foram em temperaturas mais altas de tratamento térmico que foram obtidos os maiores tamanhos médios de partícula.

Um estudo desenvolvido com a intenção de ver o efeito da temperatura sobre a formação do LiCoO_2 nas formas lamelares e espinélio, variou a temperatura de tratamento térmico de 400 °C até 700 °C num passo de 100 °C mostrou que a fase espinélio desaparece totalmente em 600 °C. Um eletrodo contendo somente a fase lamelar é muito importante, pois a reversibilidade do sistema, num processo de carga e descarga, pode ser influenciada devido à diferença entre os volumes dos espaços de inserção dos íons lítio nas formas lamelar e espinélio, pois o espaço de inserção do íon lítio na forma espinélio é um tetraedro enquanto que a inserção na fase lamelar ocorre num espaço de um octaedro. Esta diferença de volume no espaço de inserção causa diferenças na cinética de intercalação/desintercalação do íon lítio, causando assim um processo reversível em voltamogramas cíclicos onde somente a fase lamelar se encontra, e um processo quase reversível onde se encontra porcentagem da fase espinélio. À medida que se aumenta essa porcentagem o processo se torna menos reversível ainda [SANTIAGO *et al*, 2002].

Outros óxidos que também são usados como material catódico são o LiNiO_2 em sua forma lamelar, e o LiMn_2O_4 , em sua forma espinélio, este último principalmente por produzir uma alta voltagem de célula, baixo custo e baixa toxicidade. Sabe-se que a estabilidade na ciclagem dos eletrodos de $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ é superior em 4 V do que em 3 V, porém uma gradual perda de capacidade é observada num platô de ciclagem em 4 V. Muitos estudos têm sido feitos com o intuito de reduzir a fadiga do material observado nos diversos ciclos. A capacidade de fadiga do material tem sido atribuída a diversas razões, como a dissolução do manganês no eletrólito, formação de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ tetragonal em uma alta proporção, e a não homogeneidade da estrutura espinélio local.

Dentre estas razões, pesquisadores apontam o declínio da capacidade devido à formação de duas fases na reação de intercalação/desintercalação do espinélio. Portanto, o sistema Li-Mn-O é muito complicado e suas propriedades eletroquímicas

tem uma alta dependência com as condições de síntese do material e a composição (como a razão Li-Mn-O). Isto é muito importante para entender a transição de fase do espinélio $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e classificar a origem dessa fadiga, além de otimizar a performance do material [SUN *et al*, 2002].

Mesmo tendo em mãos esses problemas, devido ao alto custo do Co e sua toxicidade, a fase espinélio do LiMn_2O_4 tem sido extensivamente estudada para substituir o LiCoO_2 nos catodos de baterias de íons lítio. Substituir LiCoO_2 por LiMn_2O_4 em baterias comerciais de íons lítio não tem tido um grande sucesso, devido à baixa capacidade específica e também da alta capacidade de fadiga da fase espinélio depois de alguns ciclos de carga e descarga quando comparado àquelas do LiCoO_2 .

Estudos da capacidade de fadiga têm sido feitos para melhorar a vida cíclica útil do LiMn_2O_4 . Essa fadiga tem sido atribuída à dissolução da fase espinélio, ao efeito Jahn – Teller, e a instabilidade da rede cristalina a altos níveis de oxidação. Baochen *et al.*, encontrou que compostos do tipo $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ tem um desempenho cíclico melhor. De acordo com Guohua *et al.*, $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ mostrou um bom desempenho cíclico com uma densidade de energia específica de 370 Wh/kg após 300 ciclos. Recentemente, Sanchez e Tirado reportaram uma nova substituição, uma fase espinélio do tipo $\text{Li}_2\text{O}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 4$), com uma janela de potencial reversível em 3,3 – 2,3 V. A capacidade para os primeiros cinco ciclos foi de 165 mAh/g. No entanto, a capacidade inicial decresceu abruptamente após esse cinco primeiros ciclos, após 100 ciclos era de 110mAh/g, e após 200 ciclos era de 85 mAh/g.

Espectros de raio X mostraram que $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 0,08, 0,16, 0,32$), que todas as variedades estão na fase espinélio (Fd3m). À medida que ocorre o processo de desintercalação dos íons Li, ou seja, à medida que x diminui a constante de rede cúbica “a” também diminui. A dependência de “a” com “y” também foi estudada, e chegou-se a conclusão de que “a” diminui com o aumento de “y”.

Dados de carga e descarga galvanostática mostraram que para todas as composições, dois platôs foram observados, que é característico da desintercalação dos íons Li no $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$. Ambos os platôs são facilmente distinguíveis na presença de pequenas taxas de dopante, porém, eles tendem a ser um só quando y aumenta de 0,16 para 0,32. A ciclabilidade dos compostos dopados é maior do que aquela do composto não dopado, isso porque, à medida que se aumenta a

quantidade de dopante, diminui – se a área superficial do material, então, o aumento do tamanho de partícula faz com que o contato entre o material e o eletrólito diminua, diminuindo assim também a sua decomposição perante o eletrólito [ARORA *et al*, 1998].

Outro processo, comum a todos os materiais, que causa a perda da capacidade de carga e descarga é o próprio processo de intercalação/desintercalação do íon lítio. Nos compostos LiCoO_2 , LiNiO_2 e LiMn_2O_4 , esse processo ocorre com a oxidação dos metais de transição. Uma consequência desse processo é uma reação que ocorre entre o material catódico e o eletrólito, produzindo outros óxidos e liberando oxigênio molecular. Dessa forma o material de interesse torna-se deficiente em oxigênio, prejudicando assim o processo de intercalação/desintercalação dos íons lítio [MACNEIL *et al*, 2002].

$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ está aparecendo como um material catódico para a produção de baterias de íons lítio. Este material é mais barato que o usual LiCoO_2 , e pode ser mais facilmente preparado que o alternativo LiNiO_2 , e parece ser relativamente estável quanto aos processos dos íons lítio. No entanto, eletrodos de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ apresentam uma grande variação de potencial ($E > 3\text{V}$ com respeito ao potencial do Li), como também uma grande e reversível capacidade de carga.

A estrutura eletrônica dos íons Co no LiCoO_2 é relativamente bem entendida, sabe-se que os íons Co estão em um estado trivalente de baixo spin. No entanto, a estrutura eletrônica dos íons Ni no LiNiO_2 é diferente, é usualmente admitido que os íons Ni estejam num estado trivalente, apesar da espectroscopia indicar um estado divalente. Por isso, a estrutura eletrônica dos íons Co e Ni no $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ tem recebido uma atenção especial. Esta informação é necessária para entender os processos de oxidação – redução das reações de intercalação/desintercalação dos íons lítio.

A presença do Ni num estado divalente provoca uma mudança no estado de oxidação do oxigênio, ou seja, o oxigênio se torna menos negativo ($\text{O}^{-1,5}$) [MONTORO *et al*, 1999].

Em gráficos de carga e descarga de células usando como catodo materiais do tipo $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h, ou seja, materiais com a garantia de presença de uma fase só, no caso a lamelar, apresentam uma variação monótona do potencial com a capacidade, indicando a ocorrência de uma fase só durante o ciclo. Este resultado revela que nenhuma transição estrutural aparece, ao contrário

do LiNiO_2 preparado a altas temperaturas, onde várias transições estruturais ocorrem durante o ciclo. Estas diferenças nos perfis de carga e descarga podem ser resultado de compostos sintetizados a baixas temperaturas e a presença de íons Ni como dopante em materiais catódicos, que reforçam a covalência do $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_2$, prevenindo assim a transição de estruturas.

Entretanto, pode ser observado que uma fase totalmente intercalada não pode ser recuperada durante a primeira descarga. Estudos também demonstraram que catodos de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ tem uma capacidade inferior a do $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$, 130 mAh/g contra 140 mAh/g. Isso pode ser provavelmente relacionado com um problema cinético, especialmente com a fase $\text{Li}_x\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$, que não é um bom condutor eletrônico. Entretanto, a polarização durante a carga e a descarga é quase igual para os dois casos. A curva de carga e descarga para células usando amostras de $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ apresenta duas regiões. A primeira região (I), perto de 3,5 V, é relacionada com a oxidação dos íons Ni^{3+} . Na região de composição inicial ($0,8 \leq x \leq 1,0$), a curva de carga eletroquímica (processo de desintercalação) é quase similar a do niquelato, enquanto que o perfil do $x \leq 0,7$ é muito próximo das células de $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$. Assim, a segunda região (II), perto de 3,8 V, é atribuída a oxidação dos íons Co^{3+} . Estas evoluções vêm da prévia oxidação dos íons Ni^{3+} ao dos íons Co^{3+} . Como observação, pode ser apontado que catodos de materiais obtidos a baixas temperaturas tem uma capacidade eletroquímica aceitável com um baixo potencial de oxidação. Estes compostos são candidatos a trazerem problemas devido a formação do dióxido de níquel, a transição de fase hexagonal – monoclínica no $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$, e a degradação eletrolítica. Isto mostra a vantagem da síntese do $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, desde que esse material tem propriedades similares e tem um custo menor de preparação [JULIEN, 2003].

1.1.2.3 - Eletrólitos

Os primeiros eletrólitos desenvolvidos, compatíveis com eletrodos de baterias secundárias de íons lítio, foram os eletrólitos líquidos não-aquosos. Entretanto, um problema inerente da utilização tecnológica em baterias secundárias de íons lítio que utilizam eletrólitos líquidos é o risco da oxidação de soluções eletrolíticas, devido ao uso de eletrodos positivos altamente oxidantes e polarizados em potenciais

extremamente positivos de carga (superiores a 4 V). A oxidação das soluções eletrolíticas, mesmo em baixas proporções, afeta a ciclabilidade, a capacidade específica e a segurança das baterias secundárias de lítio.

Com o objetivo de superar esta deficiência, eletrólitos estáveis em potenciais altamente positivos (até 5 V) têm sido desenvolvidos. Dentre os eletrólitos de suporte mais utilizados pode-se citar: LiAsF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 e $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ solubilizados em solventes como carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP), dimetilcarbonato (DMC) ou em combinações destes solventes [TARASCON *et al*, 1994].

1.2. Impedância Eletroquímica

1.2.1. Considerações Gerais

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica bastante útil na investigação dos processos eletroquímicos e é amplamente utilizada para caracterização dos processos que ocorrem para um metal imerso em solução. A técnica pertence a um ramo bem desenvolvido da teoria ac que descreve a resposta de um circuito de corrente alternada ou potencial como resposta da frequência [EPELBOIN *et al*, 1981].

Na teoria dc (um caso especial da teoria ac onde a frequência é igual a 0 Hz) a resistência é definida pela Lei de Ohm:

$$E = RI \qquad \text{Equação (1.1)}$$

Utilizando a Lei de Ohm, é possível aplicar um potencial dc a um circuito, medir a corrente resultante, e computar a resistência, ou determinar qualquer termo da equação se os outros dois forem conhecidos. Na teoria ac, onde a frequência não é zero, há uma equação análoga:

$$E = ZI \qquad \text{Equação (1.2)}$$

Z é definido como impedância, o equivalente à resistência em um sistema ac, seus valores também são medidos em ohms. Além disso, resistores, capacitores e indutores impedem o fluxo de elétrons em um circuito ac.

O sinal de onda da corrente pode ser descrito pela equação:

$$i = A \sin(\omega t + \theta),$$

onde i = corrente instantânea, A = amplitude máxima, ω = frequência em radianos por segundo, t = tempo e θ = ângulo de fase em radianos.

Partindo-se do conceito de resistência elétrica, que é a habilidade que um elemento do circuito apresenta para resistir ao fluxo de corrente elétrica, a lei de Ohm (Equação 1.1) define resistência em termos da relação entre potencial (E) e corrente (I).

$$R = E/I$$

Equação (1.3)

Enquanto esta é uma relação bem conhecida, seu uso é limitado a um único elemento do circuito, chamado de resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades, simplificando:

- 1) Segue a Lei de Ohm a toda corrente e níveis de potencial.
- 2) Seu valor de resistência é independente da frequência.
- 3) Em um resistor a corrente ac e o sinal do potencial estão em fase entre si.

O mundo real contém elementos de circuito que exibem comportamento muito mais complexo. Esses elementos forçam o abandono do simples conceito de resistência. No seu lugar usa-se a impedância, que é um parâmetro de circuito mais geral. Como a resistência, a impedância é uma medida da habilidade do circuito em resistir ao fluxo de corrente elétrica. Ao contrário da resistência, a impedância não está limitada pelas propriedades de simplificação listadas acima [KENDING *et al*, 1983].

A impedância eletroquímica é geralmente medida aplicando-se um potencial ac a uma célula eletroquímica e medindo-se a corrente que atravessa a célula. Supondo que seja aplicada uma excitação de potencial sinusoidal, a resposta deste

potencial é um sinal de corrente ac, contendo a freqüência de sua excitação e sua harmônica. Este sinal de corrente pode ser analisado como a soma das funções sinusoidais (uma série de Fourier).

A espectroscopia de impedância, quando usada em sistemas eletroquímicos, pode fornecer informações acerca da cinética do processo de eletrodo e da estrutura da dupla camada elétrica. Por isso, tem sido empregada no estudo do fenômeno da corrosão, em baterias, eletrodeposição, eletro-síntese, eletroquímica do estado sólido entre outros exemplos.

Esta técnica permite avaliar uma interface eletroquímica “in situ”, e não necessita de equipamentos muito caros ou complexos, como os utilizados em algumas medidas “ex situ” que precisam de fontes de alta tensão [MACDONALD, 1987].

A aplicação da técnica consiste em impor a uma interface eletroquímica um pequeno sinal sinusoidal de excitação, geralmente de 5 a 10 mV de amplitude. Isto é feito para que a resposta da célula seja o mais próximo de uma resposta linear, ou seja, que o sistema saia o menos possível do seu estado de equilíbrio. Em um sistema linear (ou quase-linear), a resposta da corrente para um potencial sinusoidal será uma senóide para a mesma freqüência, mas de fase modificada (Figura 1.6).

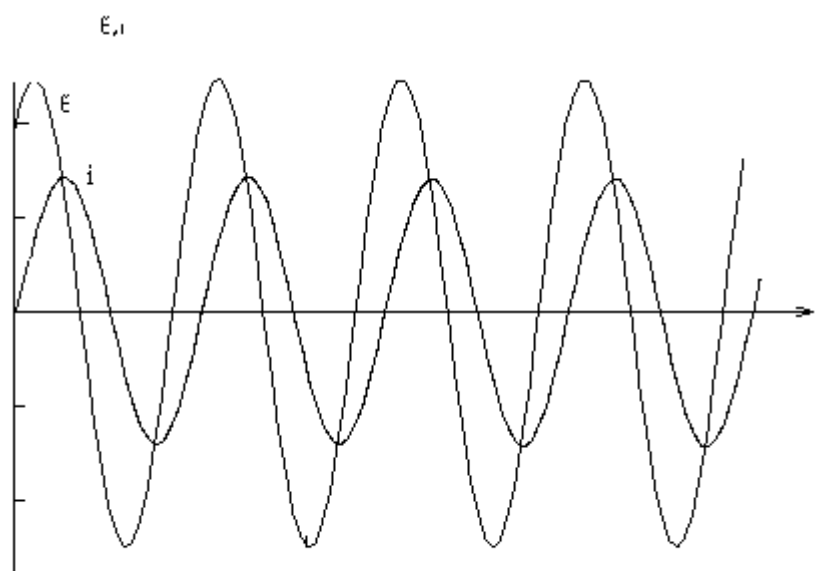


FIGURA 1.6. Resposta da corrente sinusoidal em um sistema linear.

Nesse caso, o sinal de excitação, expresso como uma função do tempo tem a seguinte forma:

$$e = E \cos(\omega t) \quad \text{Equação (1.4)}$$

onde “e” é o potencial para o tempo t, E é a amplitude do sinal, ω é a frequência radial e “t” é o tempo. A relação entre a frequência radial ω (expressa em radianos por segundo) e a frequência f (expressa em Hertz) é:

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Equação (1.5)}$$

Em um sistema linear, a resposta do sinal, i, está modificada na fase e tem uma amplitude diferente, I:

$$i = I \cos(\omega t - \varphi) \quad \text{Equação (1.6)}$$

Uma expressão análoga à Lei de Ohm permite realizar o cálculo da impedância do sistema como sendo:

$$Z = \frac{e}{i} = \frac{E \cdot \cos(\omega t)}{I \cdot \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad \text{Equação (1.7)}$$

A impedância é, portanto, expressa em termos da magnitude, Z_0 , e a mudança de fase, φ . Fazendo-se um gráfico, considerando-se para o eixo X o sinal sinusoidal “e” aplicado e para o eixo Y o sinal da resposta sinusoidal “i”, será obtido uma elipsóide, Figura 1.7, que é conhecida como figura de Lissajous. A análise da figura de Lissajous na tela do osciloscópio foi o método utilizado para medir a impedância antes da disponibilidade dos amplificadores de lock-in e os analisadores de resposta em frequência.

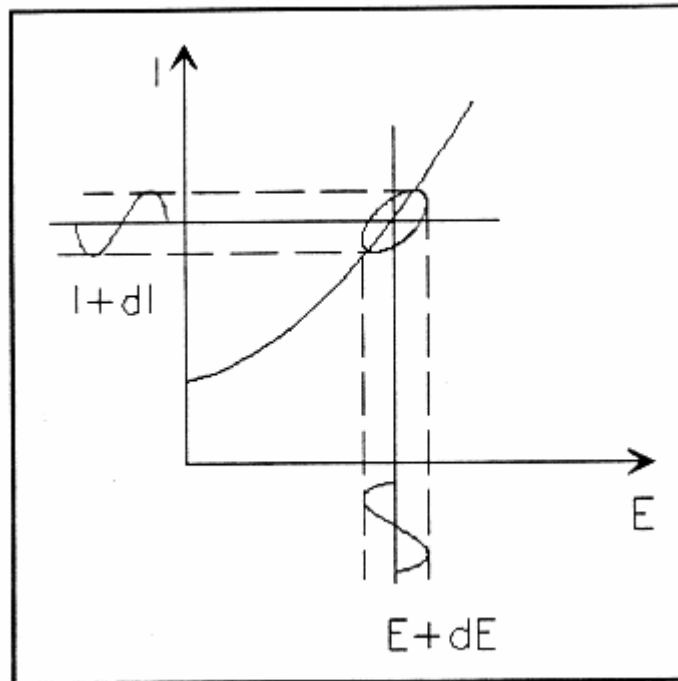


FIGURA 1.7. Origem das figuras de Lissajous.

Usando a relação de Eulers:

$$e^{j\theta} = \cos\theta + j\text{sen}\theta$$

é possível expressar a impedância como uma função complexa. O potencial é descrito como:

$$e = E \exp(j\omega t) \quad \text{Equação (1.8)}$$

e a resposta da corrente como:

$$i = I \exp(j\omega t - j\varphi) \quad \text{Equação (1.9)}$$

A impedância é então representada como um número complexo [DAROWICKI, 1995]:

$$Z = \frac{e}{i} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos\varphi + j\text{sen}\varphi) \quad \text{Equação (1.10)}$$

1.2.2. Representações Gráficas e Circuitos Equivalentes.

A impedância total de um sistema é dada pela relação:

$$Z_{(\omega)} = \frac{e}{i} \quad \text{Equação (1.11)}$$

que pode ser expressa por um número complexo em coordenadas polares ou cartesianas:

$$Z_{(\omega)} = |Z|e^{j\varphi} \quad \text{Equação (1.12)}$$

$$Z_{(\omega)} = Z' + jZ'' \quad \text{Equação (1.13)}$$

onde Z' e Z'' correspondem respectivamente às componentes real e imaginária do número complexo. Essas expressões se relacionam conforme as equações abaixo:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad \text{Equação (1.14)}$$

$$\varphi = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Equação (1.15)}$$

$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad \text{Equação (1.16)}$$

$$Z'' = |Z| \operatorname{sen} \varphi \quad \text{Equação (1.17)}$$

Um gráfico, representando-se a parte real no eixo X e a parte imaginária no eixo Y, resulta em um gráfico conhecido como de Nyquist, Figura 1.8. Nesse gráfico o eixo Y é negativo e cada ponto no gráfico de Nyquist é a impedância para uma dada frequência.

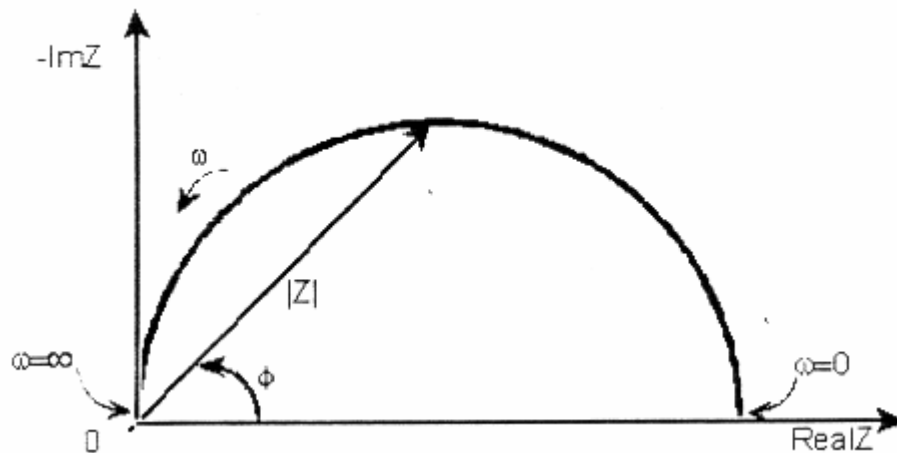


FIGURA 1.8. Gráfico de Nyquist com o vetor impedância.

No gráfico de Nyquist, a impedância pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$, sendo ϕ o ângulo entre esse vetor e o eixo X. Esse gráfico possui uma constante de tempo, um semicírculo que intercepta o eixo das abscissas em dois pontos, um quando $\omega \rightarrow \infty$, fornecendo então R_s (Resistência da Solução), e o outro quando $\omega \rightarrow 0$, fornecendo $R_s + R_{ct}$, onde R_{ct} é a resistência de transferência de carga. Além disso, pode-se extrair diretamente do diagrama a seguinte relação:

$$\omega_0 = \frac{1}{C_{dc} \cdot R_{ct}} \quad \text{Equação (1.18)}$$

onde ω_0 é a frequência no máximo e C_{dc} a capacitância da dupla camada elétrica.

Contudo, os gráficos de Nyquist apresentam uma limitação principal, ou seja, quando se olha para um ponto qualquer no gráfico, não se pode dizer qual frequência foi usada para registrar aquele ponto [MACDONALD, 1987].

O gráfico de Nyquist da Figura 1.8 pode resultar por exemplo da seguinte consideração, por meio da comparação do modelo da estrutura da dupla camada elétrica na interface metal/solução a um circuito elétrico, Figura 1.9.

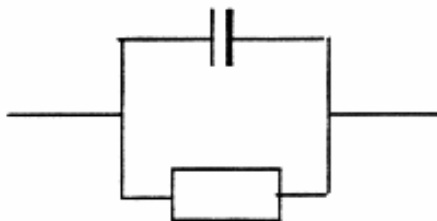


FIGURA 1.9. Circuito equivalente simples com uma constante de tempo.

Nesse circuito ter-se-á, na sua forma mais simples, pelo menos os elementos R_s , correspondente à resistência da solução existente entre os eletrodos de trabalho e referência, e contatos dos materiais dos eletrodos, C_{dc} , correspondente à capacidade da dupla camada elétrica, que está disposta em paralelo com a impedância dos processos faradâicos de transferência de carga, R_{ct} , como ilustrado na Figura 1.10. Contudo, convém lembrar que em geral, os gráficos de impedância eletroquímica contêm várias constantes de tempo, mas que geralmente apenas uma parte de um ou mais de seus semicírculos são vistos [BOUKAMP, 1989].

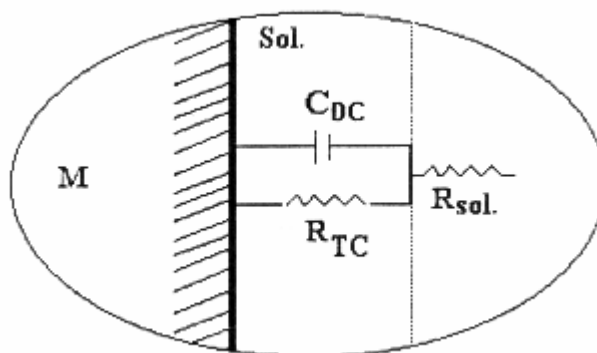


FIGURA 1.10. Representação esquemática da interface Metal/Solução, onde $R_{sol.}$ é a resistência da solução, R_{TC} é a resistência de transferência de carga e C_{DC} é a capacitância da dupla camada elétrica [MACDONALD, 1987].

Uma outra representação bastante usada é o “gráfico de Bode”, que é obtido colocando-se o log da frequência no eixo X e tanto o valor absoluto da impedância ($|Z| = Z_0$) como o ângulo de fase no eixo Y. O gráfico de Bode para o circuito elétrico da Figura 1.8 é mostrado na Figura 1.11. Ao contrário do gráfico de Nyquist, o gráfico de Bode mostra explicitamente a informação da frequência.

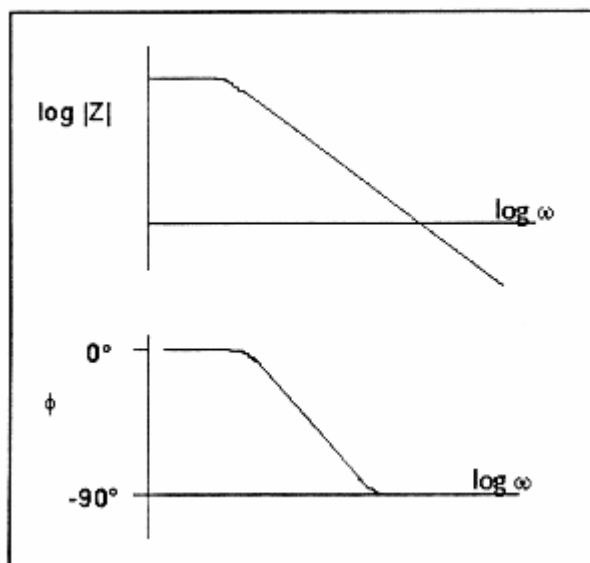
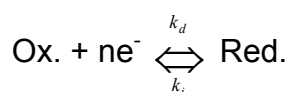


FIGURA 1.11. Gráfico de Bode com uma constante de tempo.

Podem-se adicionar outros elementos ao circuito, tornando-o mais complexo e mais perto do que realmente acontece numa interface eletroquímica. Porém, deve-se tomar cuidado para que os novos elementos tenham significado físico coerente com a interface. Por exemplo, quando há difusão de espécies eletroativas, o circuito deve incluir ainda um elemento que representa a resistência de transferência de massa destas espécies, denominado impedância de Warburg (Z_W).

Desse modo, considerando uma transferência de carga controlada pelo transporte de massa como a reação:



a impedância de Warburg será:

$$Z_W = \frac{R_{ct} \lambda}{\sqrt{j \cdot \omega}} \quad \text{Equação (1.19)}$$

onde λ é um parâmetro que depende das constantes de velocidade k_d e k_i e dos coeficientes de difusão das espécies oxidadas, D_o e reduzidas, D_r [MACDONALD, 1987].

$$\lambda = \frac{k_d}{\sqrt{D_o}} + \frac{k_i}{\sqrt{D_r}} \tag{Equação (1.20)}$$

O circuito equivalente que inclui R_s , R_{ct} , C_{dc} e Z_W é denominado de circuito de Randles-Ershler, Figura 1.12.

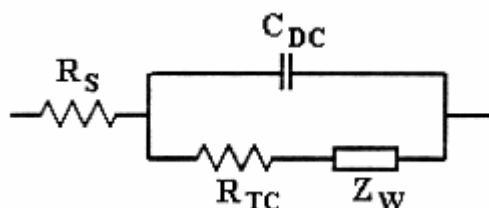


FIGURA 1.12. Esquema de um circuito equivalente de Randles-Ershler.

Em baixas frequências, quando $\omega \rightarrow 0$, os processos de transporte das espécies eletroativas contribuem significativamente. Se a reação for controlada apenas por difusão, será observado, no gráfico de Nyquist, uma linha reta com coeficiente angular de 45° , Figura 1.13a. Por outro lado, no limite a altas frequências, quando $\omega \rightarrow \infty$, o tempo é muito curto e a difusão dos reagentes contribui muito pouco para a impedância total. Neste caso, a impedância é determinada principalmente pela resistência ôhmica, R_s . O diagrama de Nyquist mostra um semicírculo que intercepta o eixo das abscissas em R_s , Figura 1.13b.

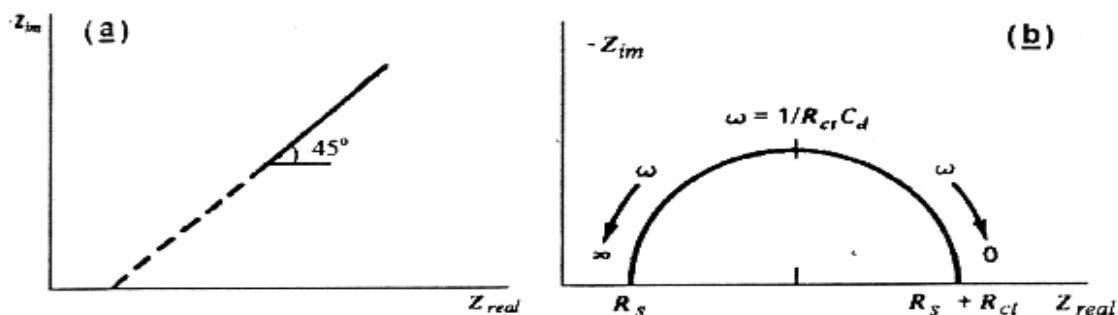


FIGURA 1.13. Esquema de um diagrama de impedância do tipo Randles-Ershler.

Como somatória das duas situações citadas acima, tem-se um diagrama onde estão explícitas as regiões de domínio cinético e domínio difusional, como mostra a Figura 1.14.

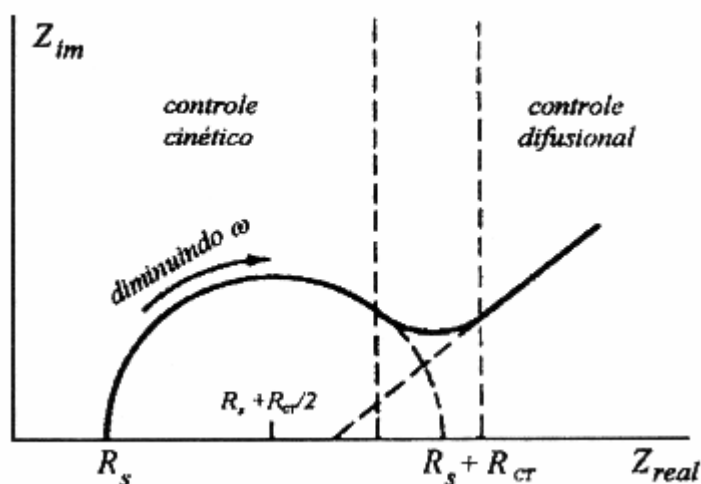


FIGURA 1.14. Esquema de um diagrama de impedância mostrando as regiões de controle cinético e difusional.

Como mencionado anteriormente, a adição de elementos ao circuito equivalente requer cuidados nos critérios para que os resultados sejam compatíveis com os fenômenos físico e químico que ocorrem na interface. Cada sistema eletroquímico deve ser analisado exclusivamente, os espectros de impedância podem apresentar os mais diversos aspectos, dependendo das condições de trabalho [BOUKAMP, 1989].

Existem vários programas que permitem ajustar circuitos equivalentes aos diagramas de impedância: CIRFIR, EQUIVALENT CIRCUIT, LEVM, ZFIT, Zplot e Zview, desenvolvidos por: Kendig e Mansfel, Boukamp, Macdonald, Walters e Solartron Instruments, respectivamente. Isto facilita a extração dos valores referentes aos elementos que compõem o circuito [MACDONALD, 1987], [BOUKAMP, 1986].

1.2.3. Teoria ac de Eletrodos Porosos

No texto que se segue, serão discutidos alguns modelos de tratamento da resposta de impedância eletroquímica de eletrodos porosos. A fundamentação destes modelos teóricos está amplamente descrita na literatura [DE LEVIE, 1963], [LASIA, 1995], [BISQUERT, 2000].

Primeiramente, é necessário estabelecer a diferença entre um eletrodo rugoso e um eletrodo poroso, este assunto foi tratado por de Levie [1990]. Na Figura 1.15 é mostrado, em escala microscópica, um esquema da interface rugosa. Neste caso, o sistema apresenta uma rugosidade que se manifesta no elemento de interface Z_{if} , o qual é dependente do processo eletródico ocorrendo nesta interface. Porém, de forma geral e empírica, Z_{if} comporta-se como um elemento de fase constante (EFC) que, entre outros fatores, pode estar relacionado com a rugosidade da superfície do eletrodo [SADKOWSKI, 2000]. Neste caso, a impedância do eletrodo é dada pela seguinte equação:

$$Z_{total} = R_s + Z_{if} + Z_e \quad \text{Equação (1.21)}$$

onde R_s é a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar de Luggin, Z_{if} é a impedância do processo interfacial e Z_e é a impedância da fase volume do eletrodo, que pode estar associada com o transporte eletrônico e/ou iônico. O termo Z_e é comumente observado em eletrodos de inserção, como baterias de íons-lítio e materiais electrocrômicos, e em polímeros condutores.

O termo Z_{if} sobre eletrodos planos está associado com os processos eletroquímicos ocorrendo na interface eletrólito/eletrodo, como por exemplo, a capacitância e a resistência da região de carga espacial, estados superficiais, capacitância e resistência de transferência de carga através do plano de Helmholtz. Portanto, a forma do termo Z_{if} torna-se relativamente complexa e, por consequência, descrevê-lo por meio das respectivas funções de transferência individuais se tornaria difícil. Neste sentido, o ideal seria estabelecer um modelo generalizado capaz de simular tais processos eletroquímicos. Isto pode ser feito, já que tais processos podem ser considerados como processos “localizados”, na medida em que a diferença de potencial determinante desses processos obedece duas condições: a diferença de potencial está essencialmente na interface eletrodo/solução e é independente da posição na superfície. Ou seja, o fluxo de portadores é sempre normal ao plano da superfície e a densidade de corrente é a mesma em qualquer ponto da superfície. Conseqüentemente, a impedância da interface pode ser descrita por uma combinação adequada de resistências e capacitores em série e/ou em paralelo, que descrevam o processo eletroquímico ocorrendo nessa interface. Desta

forma, os fenômenos eletroquímicos em diferentes sistemas porosos poderiam ser convenientemente generalizados pela representação dos circuitos equivalentes.

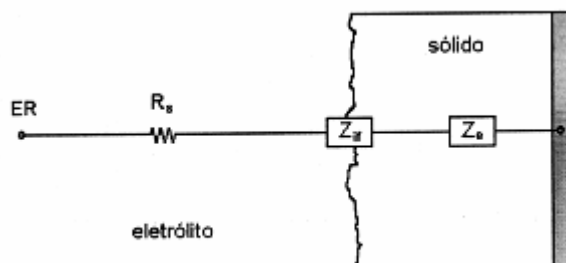


FIGURA 1.15. Representação esquemática de um eletrodo compacto com superfície rugosa. R_s é a resistência da solução, Z_{if} e Z_e são, respectivamente, as impedâncias da interface e da fase volume do eletrodo.

Por outro lado, no caso de um eletrodo poroso, a geometria deve ser levada em conta no tratamento da resposta de impedância e, portanto, um modelo adequado deve conter uma descrição física do efeito da geometria na resposta elétrica do sistema. A Figura 1.16 representa esquematicamente o caso de um eletrodo com superfície porosa no qual as fases 1 e 2 (líquido e sólido) estão espacialmente interconectadas, considerando que a superfície é porosa em escala microscópica. Nesta figura, está representado um circuito equivalente no qual as características essenciais do transporte elétrico ao longo de cada fase, bem como através da interface interna do poro, são descritas empregando-se elementos de impedância generalizados. Neste modelo o transporte é dominado pelo campo elétrico. Ou seja, o processo migracional domina a resposta do sistema, desprezando-se a difusão. Este ponto é importante, já que a equação de impedância obtida neste modelo de eletrodo poroso é análoga à equação obtida a partir da dedução da Lei de Fick, para um processo difusional em que as condições de contorno são outras [BISQUERT et al, 1999].

Considerando as aproximações acima, a corrente elétrica na matriz porosa pode assumir qualquer direção no espaço. A carga elétrica pode fluir ao longo de cada meio da direção do eixo x . Então as correntes ac resultantes são determinadas como \hat{i}_1 e \hat{i}_2 na direção x . De acordo com o esquema representado na Figura 1.16, os termos 1 e 2 denotam as fases líquida e sólida, respectivamente.

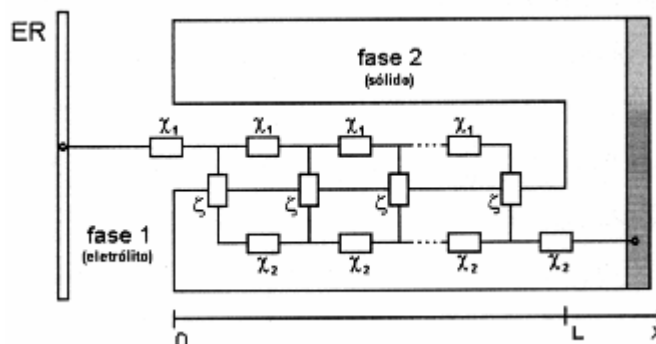


FIGURA 1.16. Representação esquemática de um eletrodo poroso. χ_1 e χ_2 são elementos de impedância nas fases 1 e 2 e ζ é a impedância na interface.

De acordo com a descrição representada pela Figura 1.16, as correntes \hat{i}_1 e \hat{i}_2 são paralelas à superfície interna do poro, e um fluxo de corrente interfacial, associado com as reações eletroquímicas e/ou com os processos de carregamento, pode seguir na direção normal à esta superfície. Portanto, segundo esta descrição, em uma dada posição x , \hat{i}_1 e \hat{i}_2 variam em lados opostos, ou seja, enquanto \hat{i}_1 aumenta \hat{i}_2 deve diminuir e vice-versa. Com isto a corrente total fluindo através do sistema é dada pela equação 1.22:

$$\hat{I}_T = \hat{i}_1 + \hat{i}_2 \quad \text{Equação (1.22)}$$

onde \hat{I}_T independe da posição. De acordo com a distribuição de corrente elétrica, o circuito elétrico ramifica-se em uma dada posição x , em cada meio, em um elemento que se propaga no mesmo meio, χ_1 ou χ_2 , conectados pelo elemento ζ na interface. Os elementos χ_1 e χ_2 descrevem a queda-ôhmica em cada ponto x dentro dos dois canais de transporte (fase 1 e 2). Enquanto χ_1 e χ_2 são dependentes da condutividade de cada meio (das propriedades de transporte), o elemento interfacial (ζ) descreve a transferência de carga na interface dentro do poro, relacionada com as correntes faradaicas e de polarização. A ramificação dos elementos do circuito equivalente ocorre de forma contínua e por isso são descritos por equações

diferenciais e, portanto, a impedância total do sistema é fisicamente análoga a de uma linha de transmissão (LT).

Tratando agora da distribuição de potencial no sistema poroso, considera-se que um dado potencial ac pode ser definido, em cada fase, como ϕ_1 e ϕ_2 , que são, a uma dada frequência, uma função apenas da posição x . Por isso, não é considerada a distribuição radial de potencial dentro dos poros ou da fase sólida. Isto significa que a diferença de potencial ac em cada ponto x (sobrepotencial na interface) é dada por $\phi_2 - \phi_1$.

Um caso idealizado do modelo de dois canais generalizado da Figura 1.16 é o caso de um eletrodo poroso idealmente polarizável formado por um agregado de partículas metálicas, ou seja, fase sólida é um condutor metálico e, portanto, não existe qualquer barreira significativa ao transporte eletrônico na fase 2 ($\chi_2 \approx 0$). Neste caso idealizado, a fase 2 é um meio equipotencial e a linha de transmissão representada na Figura 1.16 está em curto-circuito nessa fase, enquanto que o poro preenchido é representado pela condutividade da solução eletrolítica e, portanto, χ_1 pode ser descrito por uma resistência distribuída (r_1). Nessas condições, o processo eletroquímico no eletrodo poroso idealmente polarizável, apresentando carregamento da dupla camada elétrica na parede interna do poro, pode ser representado por um capacitor no termo de impedância de interface (ζ). Portanto, o eletrodo poroso idealmente polarizável pode ser representado pela LT mostrada na Figura 1.17. No diagrama do plano complexo o capacitor ideal aparece como uma linha reta de inclinação de 90° e a combinação com o termo r_1 da LT leva a um comportamento particular.

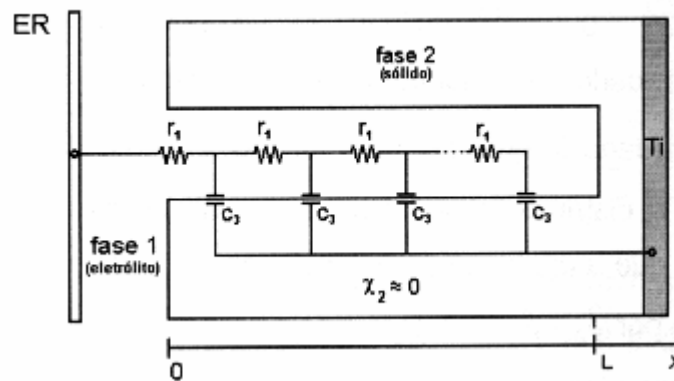


FIGURA 1.17. Representação esquemática de um eletrodo poroso polarizável com $\chi_2 \approx 0$. $\chi_1 = r_1$ é a resistividade do eletrólito ($\Omega \cdot \text{m}^{-1}$) e $\zeta = c_3$ é um capacitor ideal (F.m).

Há outras condições e considerações de geometria e microestrutura que levam ao modelo de linha de transmissão (MLT) representado na figura 1.16. Pode-se chegar a esta configuração por meio de modelos de poros cilíndricos perfeitos, onde o diâmetro dos poros é pequeno quando comparado com a profundidade, de acordo com o proposto por de Levie [1963]. Por outro lado, poros rasos seriam tratados como eletrodos rugosos. Outra aproximação que resulta no modelo de linha de transmissão, é considerar que o sistema pode ser descrito como uma mistura de fases com distribuição macro homogênea. Por exemplo, uma matriz de partículas semicondutoras interconectadas por uma solução eletrolítica. Esta última aproximação tem se mostrado a mais apropriada na maior parte das aplicações, pois não considera uma geometria de poros específica [PAASCH *et al*, 1993].

1.2.4 - Eletrodos de Inserção e a Impedância

A espectroscopia de impedância vem sendo amplamente utilizada nos últimos anos, tornando-se uma ferramenta indispensável para o estudo do transporte iônico e eletrônico em diferentes áreas de concentração, tais como: sistemas biológicos, estudos de passivação de metais, desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados e no estudo das reações de transferência de carga.

As razões da expansão do uso da espectroscopia de impedância envolvem fatores como o fato da medida ser relativamente simples, e o sistema de aquisição de dados ser facilmente automatizado. Outra razão é a obtenção de resultados

relacionados ao transporte de massa, velocidades de reações químicas e de corrosão, propriedades dielétricas, e ainda permite avaliar os defeitos em redes cristalinas e desempenho de sensores e baterias [MACDONALD *et al*, 1982].

Uma das vantagens da impedância em relação às demais técnicas eletroquímicas está na facilidade do tratamento dos dados através da associação do sistema estudado a um circuito equivalente, composto por componentes elétricos ideais ou a elementos reais associados à rugosidade da superfície do eletrodo, transporte de massa, etc. Este processo empírico, utilizado na maioria das publicações que usam a espectroscopia de impedância em eletroquímica, pode ser obtido por um ajuste da curva de impedância com as equações dos circuitos equivalentes, através do qual se obtêm os valores dos elementos do circuito equivalente. Outro método para o tratamento dos resultados consiste na construção de um modelo matemático baseado em parâmetros físicos, que prevejam esses resultados. Neste caso, o grau de dificuldade para o tratamento de dados é maior [SPRINGER *et al*, 1987].

A inserção de cátions como H^+ e Li^+ em materiais hospedeiros, como alguns tipos de óxidos, em soluções aquosas ou não-aquosas tem sido amplamente investigada quando se diz respeito a baterias secundárias de íons lítio e dispositivos electrocrômicos. Há pelo menos duas importantes interfaces em um experimento de inserção, a interface entre o eletrodo e a solução, que geralmente é chamada de contato de frente, e a interface entre o filme depositado e o coletor de corrente, chamado de contato de fundo. Isto está ilustrado na Figura 1.18.

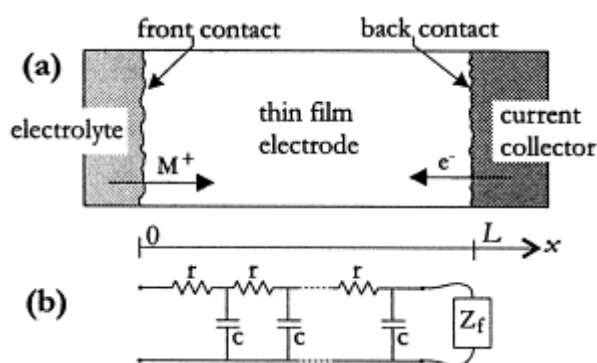


FIGURA 1.18. Esquema de um eletrodo de inserção (a), linha de transmissão de comprimento finito L , com resistência e capacitância por unidade de área, respectivamente (b). A linha termina em uma impedância arbitrária Z_f .

Impedância eletroquímica é uma das melhores técnicas para monitorar alguma das mudanças que ocorrem em compostos de inserção durante as reações de inserção e extração dos íons envolvidos. É bem sabido que a cinética de coloração de óxidos metálicos e de processos catódicos em baterias secundárias de íons lítio é controlado pela difusão das espécies inseridas no material hospedeiro [BISQUERT *et al*, 1998].

LiCoO₂ é o principal óxido usado como material catódico em baterias recarregáveis de íons lítio, isso devido a sua fácil síntese, boa capacidade específica e ciclagem. A capacidade específica do LiCoO₂ é cerca de 140 mAh/g, sendo que a capacidade teórica é de 272 mAh/g. Com a intenção de tornar LiCoO₂ mais atrativo, muitas pesquisas vem sendo realizadas por todo mundo para tentar melhorar a capacidade específica e a ciclagem do material [CHEN *et al*, 2004].

Em baterias de íons lítio, geralmente atribui-se à deposição do lítio, decomposição do eletrólito, dissolução do material ativo, transição de fase do material de inserção e, a passivação do eletrodo, as causas da degradação do próprio eletrodo, causando assim perda de eficiência da bateria. Quantificar esse processo de degradação não apenas nos ajudará a melhorar a capacidade das baterias, mas também nos ajudará a elucidar mecanismos dos processos de degradação [NING *et al*, 2002].

Novos materiais baseados em LiNiO₂, com alguns átomos de níquel substituídos por outros metais, vêm se tornado cada vez mais popular como material catódico de baterias secundárias de íons lítio, devido à alta capacidade do LiNiO₂ quando comparado com o tradicional material LiCoO₂. Segurança e estabilidade são melhoradas com adição de Co e poucas quantidades de outros dopantes, como Mg, Al, Ti, etc. De qualquer modo, a capacidade dos novos materiais não foi extensivamente estudada. É desejável ver quais propriedades cinéticas relevantes, como a resistência de transferência de carga, difusão, resistência do material, e etc, mudaram nos novos materiais em um jeito que seja independente da composição particular do eletrodo ou do eletrólito usado.

Impedância eletroquímica nos permite investigar não apenas os processos de bulk, mas também diferenciar as contribuições de cada um dos processos, sendo ele de bulk, de qualquer interface, ou da fase volume do material ativo [BARSOUKOV *et al*, 2003].

1.3 - Método de Preparação dos Óxidos

Os óxidos foram sintetizados seguindo a metodologia de Pechini, que consiste na formação de uma resina precursora polimérica com cátions homogeneamente distribuídos e que após sofrer um tratamento térmico adequado propicia a formação de óxidos altamente homogêneos. A formação da resina precursora envolve basicamente duas reações:

- 1) Quelação entre cátions (provenientes de sais metálicos solubilizados) e um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico ou ácido maleico).
- 2) Reação de esterificação do excesso de ácido hidroxicarboxílico com um polihidroxiálcool (etilenoglicol) [PECHINI, 1967].

A Figura 1.19 apresenta o mecanismo para a formação da resina precursora através das reações de quelação e esterificação [KAKIHANA, 1996].

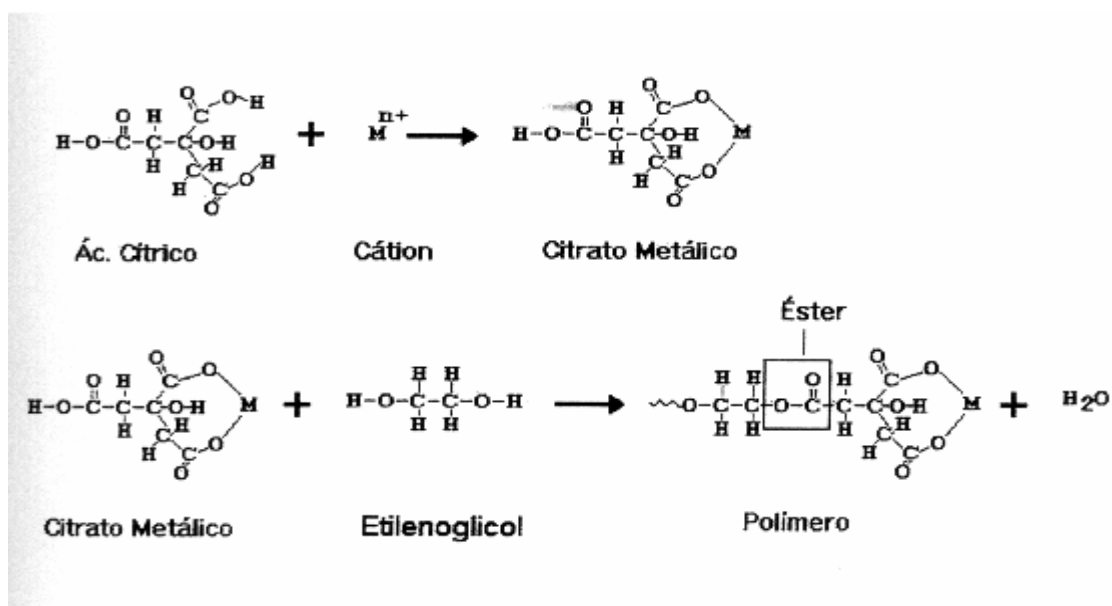


FIGURA 1.19. Reações de formação de precursores no método de Pechini [KAKIHANA, 1996].

As reações acima proporcionam a formação de um líquido viscoso. A síntese do material cerâmico é obtida após um processo de secagem deste líquido viscoso, pela aplicação de calor ou de vácuo, dando origem a um precursor gelatinoso que pode ser utilizado na síntese de pós e/ou de filmes finos cerâmicos. Uma calcinação final é necessária para a oxidação de todas as substâncias orgânicas e cristalização do material. A formação do material cerâmico é decorrente de tratamentos térmicos

(calcinações) da resina precursora que proporcionam processos de quebra da cadeia polimérica com conseqüente liberação de matéria orgânica e, finalmente, formação de partículas de óxido em diferentes patamares de temperatura (Figura 1.20).

A principal vantagem do método de Pechini é a formação de materiais cerâmicos com baixos tamanhos de partícula e com alta homogeneidade, sem a necessidade da aplicação de tratamento térmico em diferentes atmosferas ou outras condições especiais [KAKIHANA, 1996].

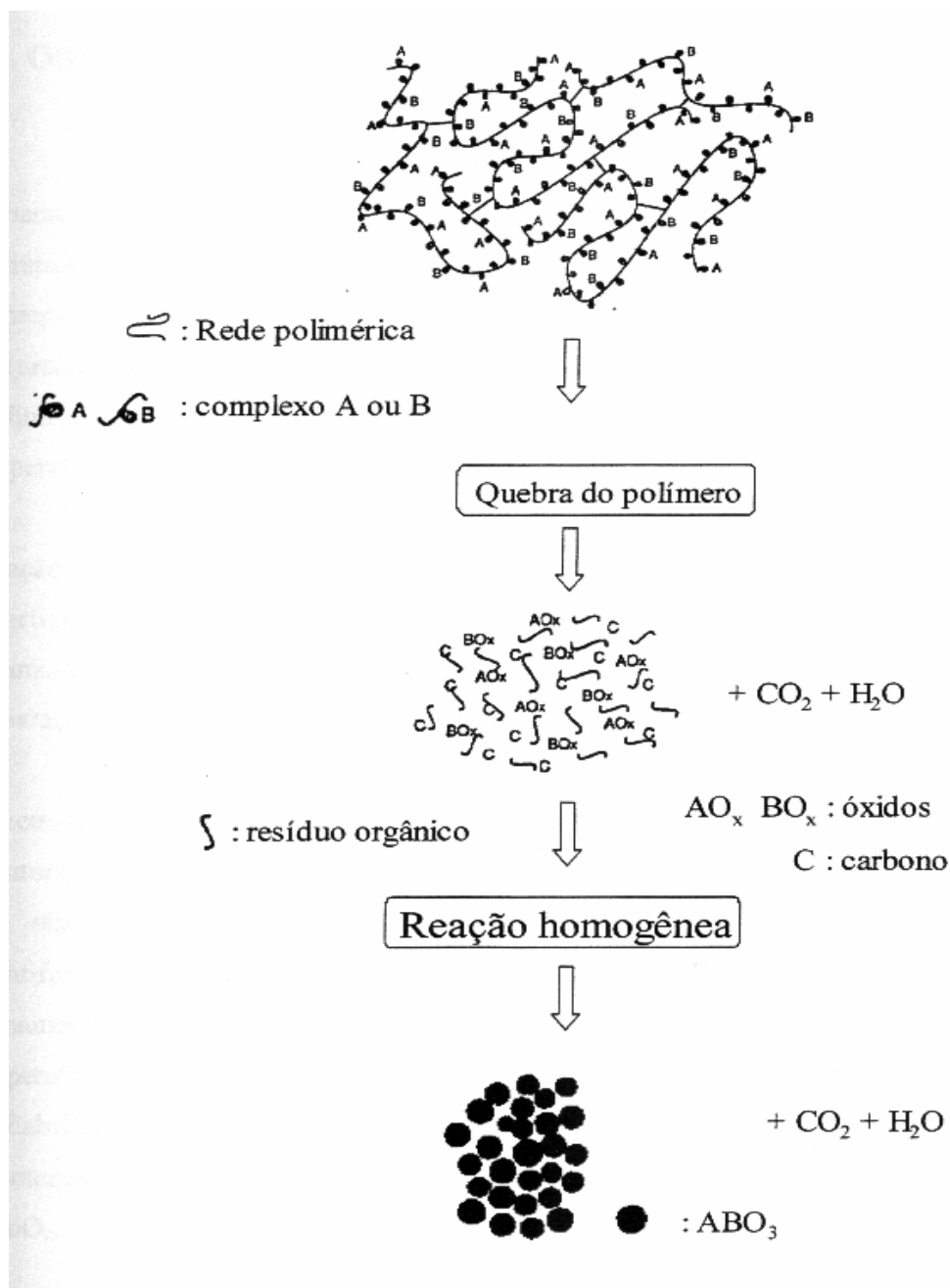


FIGURA 1.20. Seqüência dos processos para a formação de óxidos pelo método de Pechini [KAKIHANA, 1996].

1.4 – Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o estudo do óxido $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$. A substituição de cobalto por níquel tem o intuito de diminuir o custo do óxido, tornar o composto menos agressível à natureza, e melhorar o desempenho do óxido como catodo de baterias recarregáveis de íons lítio.

Os óxidos resultantes são caracterizados fisicamente através de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de detectar a microestrutura e o tamanho médio de partículas formadas pelas diferentes quantidades de substituição de cobalto por níquel.

Por meio de uma análise quantitativa através de refinamentos estruturais pelo método de Rietveld, pretende-se comprovar a coexistência de uma fase com estrutura espinélio e de uma fase com estrutura lamelar e quantificá-las. Para esse fim, considera-se um sistema polifásico nos refinamentos de dados de difração de raios-X dos óxidos obtidos em diferentes níveis de substituição do metal cobalto por níquel, buscando resultados com elevado grau de confiabilidade.

As técnicas eletroquímicas utilizadas para os ensaios serão: voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

Pela análise qualitativa dos dados obtidos através da espectroscopia de impedância eletroquímica, poderá se ter uma idéia de fenômenos como, a difusão dos íons lítio, intercalação e desintercalação, influência do tamanho médio de partículas e das diferentes fases estruturais presentes no óxido.

2 - Procedimento Experimental

2.1 - Síntese do Óxido pelo Método Pechini

A síntese do $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$) pelo método de Pechini foi realizada utilizando-se ácido cítrico anidro (Synth, 99,5%) e etilenoglicol (Mallinckrdt) como ácido hidroxicarboxílico e poliálcool, respectivamente. Os sais nitrato de lítio anidro (Nuclear), nitrato de cobalto hexahidratado (J. T. Baker) e nitrato de níquel hexahidratado (VETEC) foram as fontes de cátions. A proporção utilizada nessa síntese foi de 3:2 em massa de ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente, 3:1 em mol de ácido cítrico e sais metálicos, respectivamente.

A preparação da resina precursora foi realizada adicionando-se os sais metálicos ao etilenoglicol previamente aquecido a 60 °C e sob agitação constante. Após a total dissolução dos sais metálicos, adicionou-se ácido cítrico, bem lentamente e em pequenas porções, à solução de etilenoglicol/sais metálicos. Depois de total adição do ácido cítrico à solução, a mistura permaneceu sob agitação até a formação de uma solução límpida e homogênea. A reação de poliesterificação foi realizada através de aquecimento a 120 °C por 1 hora, com velocidade de aquecimento e de resfriamento do forno de 5 °C por minuto.

Após o aquecimento à 120 °C, o material resultante foi homogeneizado, em um almofariz de ágata, e o pó de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ foi obtido após tratamento térmico a 700 °C por 36 horas, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 5 °C por minuto, sendo posteriormente homogeneizado em almofariz de ágata.

2.2 - Preparação dos Eletrodos

A preparação do compósito para a pintura dos eletrodos de platina foi feita com fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Aldrich, 99%), negro de acetileno (Union Carbide), N,N–dimetilformamida (DMF) (Merck), e o óxido obtido previamente.

O PVDF tem a função de ser um ligante, o negro de acetileno tem como função ser um condutor eletrônico, para garantir o contato elétrico entre as partículas de LiCoO_2 dispersos em PVDF no coletor de corrente, enquanto que o DMF é o solvente.

A preparação do compósito se deu pela solubilização do PVDF (previamente seco a 110 °C por 24 h) em DMF, em temperatura ambiente e sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se o negro de acetileno (previamente seco a 110 °C por 24 h) e logo após, o pó de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$.

A relação usada foi de 5:10: 85 % em massa de PVDF, negro de acetileno e óxido, respectivamente. Para a preparação de 0,250 g de compósito foram necessários 0,0125 g \pm 0,0005 g de PVDF, 0,0250 g \pm 0,0005 g de negro de acetileno e 0,2125 g \pm 0,0005 g de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, homogeneizados em 700 μL de DMF.

Após a etapa descrita acima, a mistura foi mantida no ultra-som por 12 horas para proporcionar homogeneidade dos materiais do compósito e evaporação lenta do solvente.

Então, a mistura foi aplicada, por pincelamento, em ambas as faces das placas de platina (Vectra, 99,99%), previamente jateadas com areia de granulometria controlada, com dimensões de 0,5 cm x 1,0 cm (área total de 1,0 cm^2).

Os eletrodos foram então secos a 120 °C por 24 horas, sob pressão reduzida, para a evaporação do solvente.

2.3 - Caracterização Física dos Óxidos

A formação da fase desejada foi monitorada por difração de raio X, utilizando o difratômetro da Siemens, modelo D5000, radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite, variando 2θ no intervalo de 10° a 110°, com passo de 0,03° e tempo por passo de 1,0 s.

2.4 - Caracterização Eletroquímica dos Óxidos

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos. Como eletrodo de referência e contra-eletrodo foram utilizados lâminas de lítio metálico (Aldrich, 99,9%). Como eletrodo de trabalho utilizou-se o eletrodo compósito previamente preparado. Os eletrodos foram dispostos paralelamente com espaçamento de 1,0 cm.

A solução eletrolítica utilizada em todos os ensaios eletroquímica foi composta por carbonato de etileno (CE) (Aldrich) e dimetilcarbonato (DMC) (Aldrich)

na razão 1:1 volume/volume. Como eletrólito de suporte utilizou-se o perclorato de lítio anidro (Alfa Aesar) em concentração de $1,0 \text{ molL}^{-1}$. A preparação das soluções e as medidas eletroquímicas foram realizadas em caixa seca sob atmosfera de argônio.

Com o objetivo de analisar sistematicamente as propriedades eletroquímicas dos óxidos obtidos foram realizadas as técnicas eletroquímicas tais como cronopotenciometria (ensaios de carga e descarga), voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2.4.1 - Cronopotenciometria (Ensaio de Carga e Descarga)

Os ensaios de carga e de descarga para os eletrodos foram realizados por cronopotenciometria, com densidade de corrente de carga e descarga de $70 \mu\text{Acm}^{-2}$. A resposta do eletrodo foi avaliada entre os potenciais de 2,5 V a 4,2 V vs. Li/Li^+ . Foram realizados 3 ciclos, ou seja, 3 processos de carga e de descarga consecutivos, para a análise de perda de capacidade durante os primeiros ciclos.

As curvas de carga e de descarga foram obtidas utilizando-se um potenciostato/galvanostato (EG&G PARC, modelo 283), gerenciado pelo programa M270/283 (EG&G).

2.4.2 - Voltametria Cíclica

Realizou-se medidas de voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura ($5,0 \text{ mVs}^{-1}$, $2,0 \text{ mVs}^{-1}$, $1,0 \text{ mVs}^{-1}$, $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ e $0,1 \text{ mVs}^{-1}$), no intervalo de potencial de 2,4 V a 4,2 V vs. Li/Li^+ , com o objetivo de analisar a relação entre a corrente de pico (i_p) e a velocidade de varredura de potenciais (v) para os processos redox envolvidos no sistema.

Para as medidas de voltametria cíclica foi utilizado um potenciostato/galvanostato (EG&G PARC, modelo 283), gerenciado pelo programa M270/283 (EG&G).

2.4.3 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) através da aplicação de um potencial *ac* (alternado) sobreposto a um potencial *dc* (contínuo). Neste caso, utilizou-se uma amplitude *ac* de 10mV sobreposta aos potenciais *dc*, 3,0 - 3,6 V vs. Li/Li⁺, no intervalo de frequência de 100 kHz a 1 mHz, utilizando uma rotina de 10 pontos por década. Para a análise de EIE, os eletrodos foram previamente polarizados nos diferentes potenciais *dc* por 30 minutos. Este período de polarização foi determinado anteriormente por meio de experimentos preliminares, com o objetivo de garantir a condição de estado estacionário, primordial para este tipo de análise.

Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizou-se um analisador de resposta de frequência AUTOLAB ECOCHEMIE, PGSTST 20, gerenciado pelo programa *Frequency Response Analyser* (FRA).

3 – Resultados e Discussão

3.1 – Difração de Raio X

Como primeira análise dos óxidos obtidos, a difração de raio X foi de fundamental importância no estudo da fase obtida. O difratograma do LiCoO₂ é apresentado na Figura 3.1.

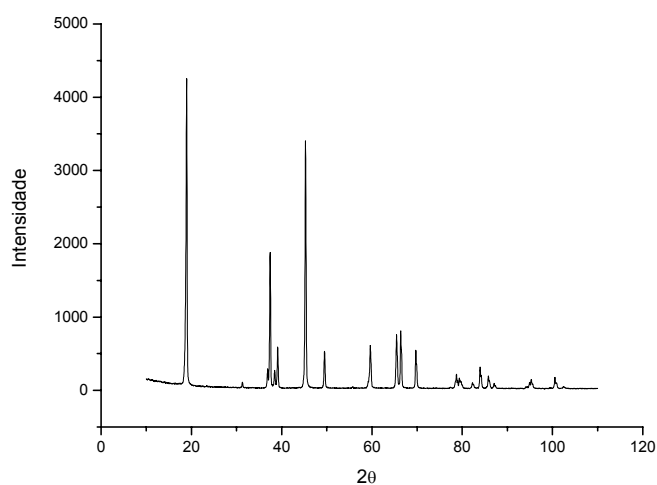


Figura 3.1. Difratograma de Raio X para o LiCoO₂.

Para o refinamento estrutural, adotou-se uma primeira hipótese de que coexistem no material três fases distintas e independentes da temperatura de síntese do óxido, a saber, o LiCoO_2 ($R\bar{3}m$), LiCo_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) e Co_3O_4 ($Fd\bar{3}m$). Os parâmetros cristalográficos e a representação da cela unitária, que serão utilizados para o refinamento dos dados de difração de raio X estão representados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Dados Cristalográficos das fases do Cobaltato de Lítio e Óxido de Cobalto considerado para o refinamento iterativo.

LiCoO_2 ($R\bar{3}m$) - Fase 1			
Parâmetros Cristalográficos			$V_{\text{cela}} = 96,0 \text{ \AA}^3$ $Z = 3$ $c/a = 4,9858$
a	b	c	
2,817	2,817	14,045	
α	β	γ	
90	90	120	
LiCo_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) - Fase 2			
Parâmetros Cristalográficos			$V_{\text{cela}} = 512,4 \text{ \AA}^3$ $Z = 16$ $c/a = 1,0000$
a	b	c	
8,002	8,002	8,002	
α	β	γ	
90	90	90	
Co_3O_4 ($Fd\bar{3}m$) - Fase 3			
Parâmetros Cristalográficos			$V_{\text{cela}} = 532,4 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $c/a = 1,0000$
a	b	c	
8,105	8,105	8,105	
α	β	γ	
90	90	90	

A Tabela 3.2 contém os planos cristalográficos e as intensidades relativas destes para cada uma das fases utilizadas nos refinamentos. Esta tabela facilitará a leitura dos gráficos com os resultados dos refinamentos.

TABELA 3.2. Dados referentes aos planos cristalográficos.

LiCoO₂ (R$\bar{3}$m) - Fase 1							
d(Å)	I(f)	I(v)	h k l	2θ	θ	1/(2d)	2π/d
4,680	100,0	100,0	0 0 3	18,947	9,473	0,1068	1,3426
2,401	16,0	31,0	1 0 1	37,425	18,712	0,2082	2,6169
2,346	4,0	8,0	0 0 6	38,336	19,168	0,2131	2,6783
2,302	4,0	8,0	0 1 2	39,098	19,549	0,2172	2,7294
2,001	35,0	82,0	1 0 4	45,281	22,640	0,2499	3,1400
1,841	6,0	15,0	0 1 5	49,468	24,734	0,2716	3,4129
1,549	10,0	30,0	1 0 7	59,640	29,820	0,3228	4,0563
1,424	10,0	33,0	0 1 8	65,494	32,747	0,3511	4,4123
1,407	8,0	27,0	1 1 0	66,386	33,193	0,3554	4,4657
1,348	6,0	21,0	1 1 3	69,699	34,850	0,3709	4,6611
1,215	2,0	8,0	1 0 10	78,688	39,344	0,4115	5,1713
Co₃O₄ (Fd$\bar{3}$m) – Fase 2							
d(Å)	I(f)	I(v)	h k l	2θ	θ	1/(2d)	2π/d
4,667	19,0	10,0	1 1 1	19,000	9,500	0,1071	1,3463
2,858	34,0	29,0	2 2 0	31,271	15,636	0,1749	2,1985
2,437	100,0	100,0	3 1 1	36,852	18,426	0,2052	2,5782
2,334	9,0	9,0	2 2 2	38,541	19,270	0,2142	2,6920
2,021	19,0	23,0	4 0 0	44,808	22,404	0,2474	3,1089
1,650	8,0	12,0	4 2 2	55,655	27,827	0,3030	3,8078
1,555	29,0	45,0	5 1 1	59,357	29,679	0,3214	4,0388
1,429	34,0	58,0	4 4 0	65,236	32,618	0,3499	4,3969
1,366	2,0	4,0	5 3 1	68,628	34,314	0,3659	4,5984
1,278	2,0	4,0	6 2 0	74,117	37,058	0,3912	4,9157
1,232	7,0	14,0	5 3 3	77,338	38,669	0,4056	5,0967
1,218	4,0	8,0	6 2 2	78,403	39,202	0,4103	5,1556
1,166	2,0	4,0	4 4 4	82,625	41,312	0,4285	5,3850

Na Figura 3.2, a imagem a esquerda representa o plano (111) e as ligações neste plano entre os cátions e ânions. A seta no extremo direito da imagem é a representação da direção cristalográfica c, mais fácil de ser visualizada na Figura

3.3, onde são observados também os sítios de íons de lítio e de cobalto. Na mesma imagem, o destaque azul é para a fórmula mínima do composto.

Na mesma Figura 3.2, a imagem da direita é o mesmo retículo, com um giro de cerca de 30° no sentido anti-horário para o eixo cristalográfico c e de 90° de dentro para fora do plano do papel. Nesta perspectiva, observa-se a superposição alternada das lamelas de oxigênio com lamelas de íons lítio; cada camada de óxido de cobalto é separada por esses íons alcalinos, que distorcem o retículo original quanto maior for sua ocupação nesses sítios, afastando as lamelas no sentido do eixo c . Além disso, os átomos não se sobrepõem de maneira alinhada, sendo esta distribuição um dos fatores que favorecem o processo de intercalação.

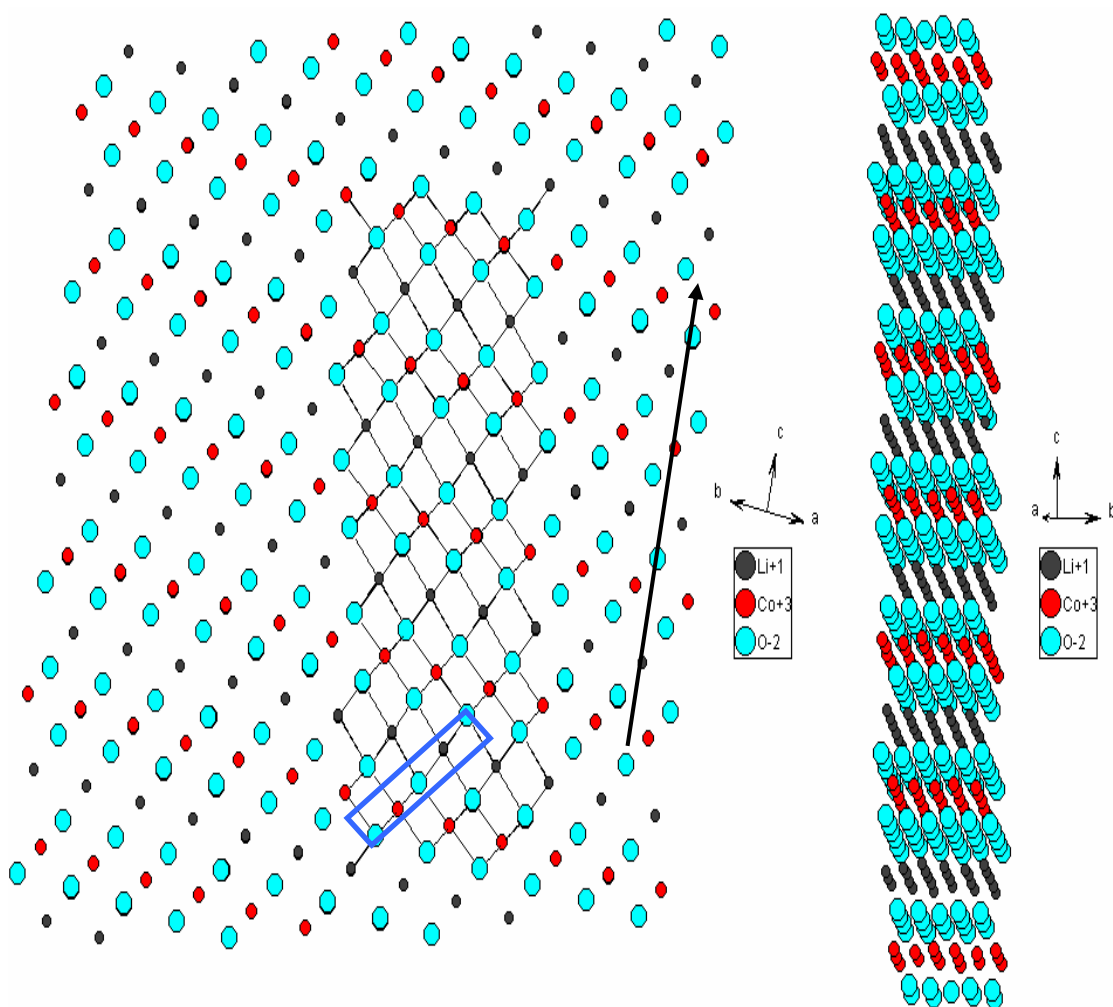


FIGURA 3.2. Representação gráfica do retículo cristalino da fase lamelar com uso dos dados cristalográficos da Tabela 3.1.

A Figura 3.3 indica nas duas primeiras imagens da esquerda para a direita a cela unitária e quatro repetições tendo como origem o átomo central da camada mais externa de íons Lítio.

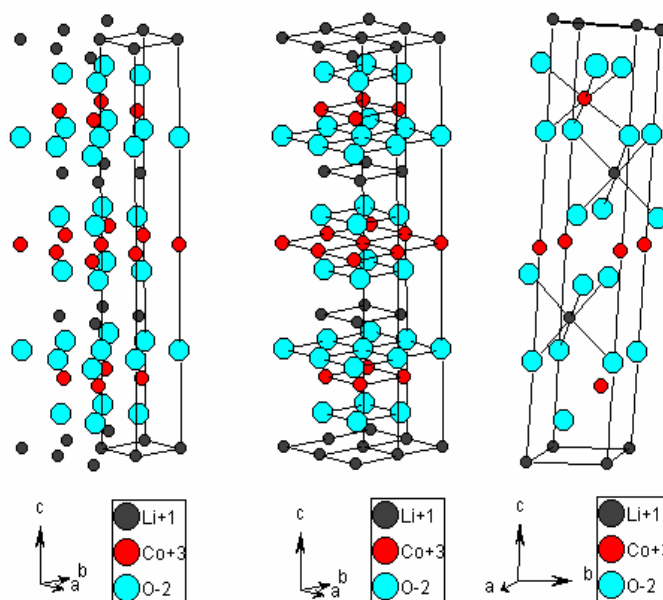


FIGURA 3.3. Representação gráfica da célula unitária do LiCoO_2 , de simetria $R\bar{3}m$, com uso dos dados cristalográficos da Tabela 3.1.

Abaixo, as mesmas figuras para as fases cúbicas de face centrada, LiCo_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) e Co_3O_4 ($Fd\bar{3}m$).

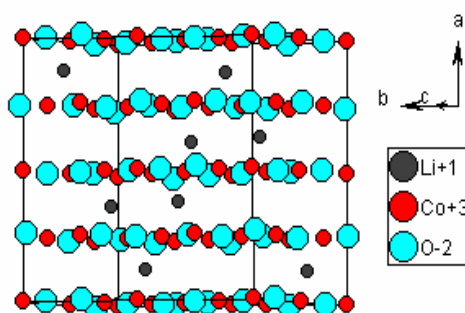


FIGURA 3.4. Representação gráfica da célula unitária do LiCo_2O_4 , de simetria $Fd\bar{3}m$, com uso de dados cristalográficos da Tabela 3.1.

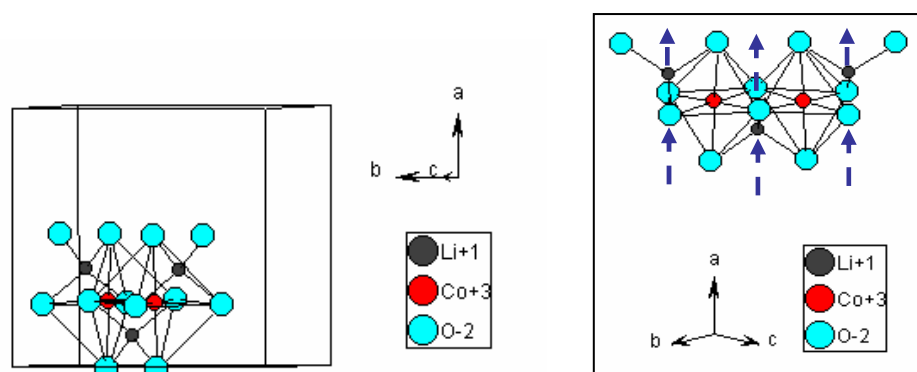


FIGURA 3.5. Dois sítios octaédricos e seis sítios tetraédricos da célula unitária do LiCo_2O_4 de simetria $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, com uso de dados cristalográficos da Tabela 3.1.

As setas azuis na Figura 3.5 indicam que um possível caminho para a difusão dos íons lítio nesta estrutura é muito menor. As interações com o cobalto exigem que a descarga ocorra em potenciais menores que na estrutura lamelar, quando o íon cobalto é eletrorreduzido. Os íons lítio difundem no plano definido por dois cobaltos octaédricos e dois oxigênios ligantes pertencentes a uma mesma aresta destes sítios, conforme o detalhe à esquerda na Figura 3.5. Porém é um espaço muito pequeno o que dificulta o transporte dos íons lítio. Com a redução do cobalto, o campo ligante torna-se mais fraco e assim os íons lítio passam com menor dificuldade. As camadas seguintes e anteriores de octaedros são ortogonais a camada ilustrada na Figura 3.5 e os íons lítio difundem através da fase. Durante os sucessivos ciclos a inserção de íons lítio diminui continuamente pela conversão da estrutura de $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ para Co_3O_4 sendo esta nova fase do grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

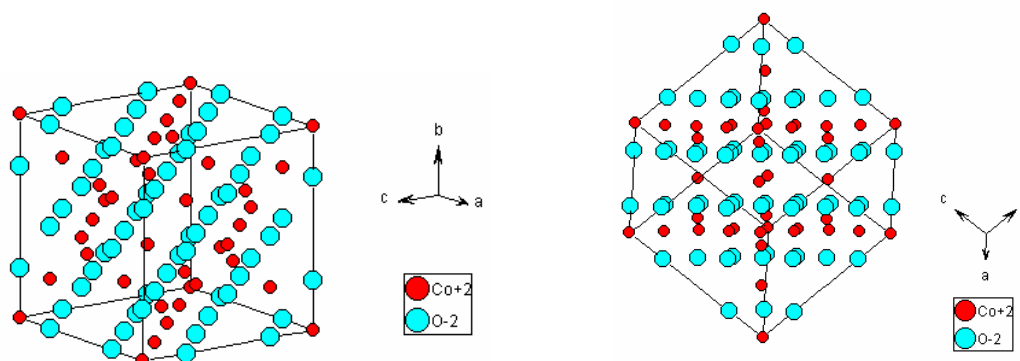


FIGURA 3.6. Representação gráfica da célula unitária do Co_3O_4 , de simetria $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, com uso dos dados cristalográficos da Tabela 3.1.

Na estrutura representada na Figura 3.6, os íons de cobalto ocupam tanto os sítios octaédricos quanto os tetraédricos. Os íons cobalto nos sítios octaédricos localizam – se nas diagonais de face. As camadas de íons de cobalto na Figura 3.6 (b) alternam-se entre íons com coordenação octaédrica e tetraédrica no sentido de uma das diagonais de cubo, não permitindo a inserção de íons lítio.

Ao refinar a estrutura do LiCoO_2 sintetizado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, a fase $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ representada pela fórmula mínima Co_3O_4 desaparece do difratograma para as intensidades de pico calculadas, o que significa que o refinamento tem uma tendência a indicar um valor correspondente a fase $\text{R}\bar{3}\text{m}$ pura. Um refinamento utilizando as três fases para este óxido apresentou uma razão mássica de 99,99%. Além disso, os parâmetros de rede e a densidade da cela unitária para a fase principal são iguais.

O valor do R_{Bragg} quando consideradas as três fases no refinamento, corresponde ao dobro, e assim o modelo mais simples para o refinamento destes óxidos foi o escolhido. Os dados de entrada para o LiCoO_2 puro foram o que se encontram citados na Tabela 3.1.

Abaixo estão os resultados de todos dos refinamentos iterativos.

TABELA 3.3. Parâmetros atômicos para a fase $R\bar{3}m$ do óxido LiCoO_2 obtido a 700 °C utilizados como valores iniciais no refinamento pelo método de Rietveld.

Átomo	Símbolo de Wyckoff	(x, y, z)	Multiplicidade do Sítio	S_0 (Fator de Ocupação)
Li (Li^+)	3a	0,00000 0,00000 0,00000	3	1,0000
Co (Co^{3+})	3a	0,00000 0,00000 0,00000	3	0,0000
Li (Li^+)	3b	0,00000 0,00000 0,50000	3	1,0000
Co (Co^{3+})	3b	0,00000 0,00000 0,50000	3	0,0000
O (O^{2-})	6c	0,00000 0,00000 0,24020	6	1,0000

O fator de ocupação possui valores iguais para os íons que ocupam o sítio teórico esperado e o sítio do outro cátion, devido à hipótese de ao longo da amostra a massa de cobalto e de lítio ser constante e não haver defeitos de Schottky do tipo V_M' e M_i^\bullet para o Li^+ e Co^{3+} . Evidentemente é uma simplificação, uma vez que na síntese do óxido, a difusão das espécies catiônicas depende da excitação térmica por radiação que recebe o nome de *fónons*, que quando se propagam por uma rede cristalina podem gerar defeitos como vacâncias e espécies intersticiais. No caso do LiCoO_2 , as temperaturas de tratamentos térmicos menores que 500 °C, pode ser gerado Co^{3+} intersticial de símbolo de Wyckoff 6c e um aumento da ocupação de sítios 3a por Co^{3+} . O gráfico do refinamento para o LiCoO_2 sintetizado a 700 °C

mostra que o ajuste dos dados com o modelo de parâmetros de cela da Tabela 3.1 e parâmetros atômicos escolhidos da Tabela 3.3 foi satisfatório.

TABELA 3.4. Parâmetros atômicos para a fase $R\bar{3}m$ do óxido LiCoO_2 obtido a 700 °C após o refinamento pelo método de Rietveld.

Átomo	Símbolo de Wyckoff	(x, y, z)	Multiplicidade do Sítio	S ₀ (Fator de Ocupação)
Li (Li ⁺)	3a	0,00000 0,00000 0,00000	3	0,99709
Co (Co ³⁺)	3a	0,00000 0,00000 0,00000	3	0,00291
Li (Li ⁺)	3b	0,00000 0,00000 0,50000	3	0,00291
Co (Co ³⁺)	3b	0,00000 0,00000 0,50000	3	0,99709
O (O ²⁻)	6c	0,00000 0,00000 0,23989	6	1,00000

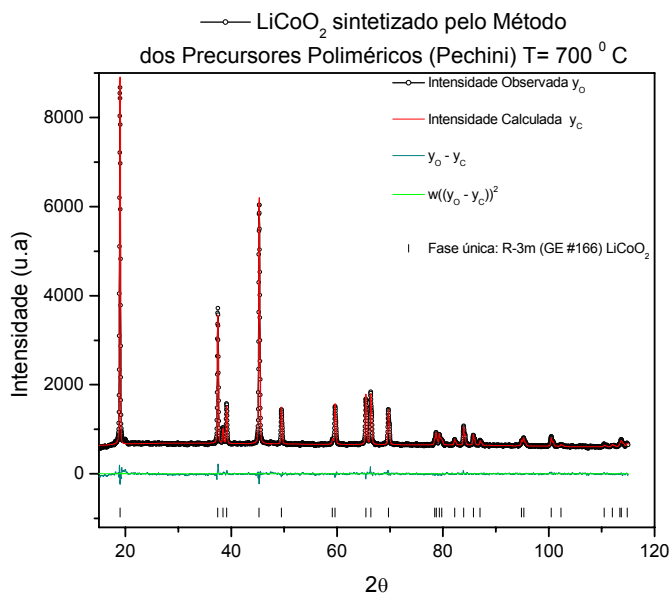


FIGURA 3.7 Resultado do refinamento iterativo pelo método de Rietveld para o LiCoO₂ sintetizado a 700 °C

TABELA 3.5. Cálculo de composição de fases e parâmetros de Célula do LiCoO₂ sintetizado a 700 °C[‡].

LiCoO₂ (R$\bar{3}$m)– 100,00% (massa), 100,00% (molar)			
Parâmetros Cristalográficos			$V_{\text{cela}} = 96,691 \text{ \AA}^3$ $M_{\text{molar}} = 293,62 \text{ g/mol}$ $\rho = 5,044 \text{ g/cm}^3$ $Z = 3$ $c/a = 4,9858$ (teórica) $c/a = 4,9934$ (cálculo do refinamento)
a	b	c	
2,817209	2,817209	14.067490	
α	β	γ	
90	90	120	

[‡] valores teóricos baseados nos dados da Tabela 4.1.

TABELA 3.6. Indicadores estatísticos do ajuste dos pontos para o difratograma de LiCoO_2 sintetizado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, para a única fase encontrada, ($R\bar{3}m$).

R-P	2,49%	S	0,67
R-WP	3,71%	ON-P	5000
R-WP(sem y_{bc})	3,06%	R_{Bragg}	3,66%
R-EXPECTED	1,77%	DERIVED R-F	3,23%

A caracterização dos outros materiais está sendo realizada e esse processo é de fundamental importância para assegurar qual a fase inicial presente nos óxidos.

3.2 - Cronopotenciometria (Ensaio de Carga e Descarga)

A cronopotenciometria foi utilizada para analisar a perda da capacidade durante os primeiros ciclos. Os gráficos dos três primeiros ciclos estão ilustrados na Figura 3.8.

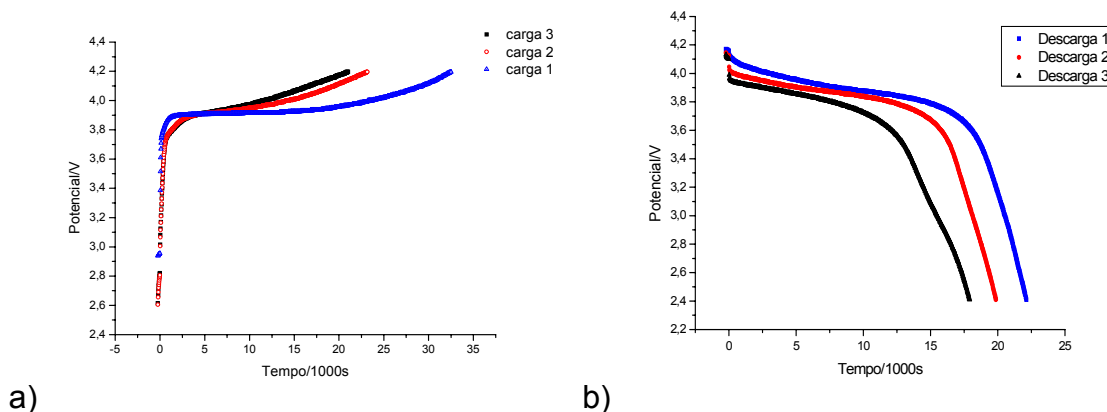


Figura 3.8. Cronopotenciograma realizado para o eletrodo de LiCoO_2 . (a) Ensaio de carga; (b) Ensaio de descarga.

As curvas obtidas foram para um eletrodo contendo uma massa efetiva de óxido de $0,0042\text{ g}$. Portanto, foi possível calcular as capacidades específicas, que está ilustrado na Tabela 3.7.

TABELA 3.7. Valores da capacidade específica realizada para o eletrodo de LiCoO_2 .

Ciclos	Carga/mAhg^{-1}	Descarga/mAhg^{-1}
1º	177,07	119,53
2º	125,09	107,32
3º	113,43	96,790

Pelos dados mostrados na Tabela 3.7 podemos afirmar que a cada ciclo realizado há a formação de fase indesejada (fase espinélio), já que a perda de capacidade específica a cada ciclo se justifica por fases que desfavorecem o processo de intercalação/desintercalação que são formadas irreversivelmente. O aparecimento dessa fase pode ser correlacionado com a presença de um típico ponto de inflexão na região de 3,2 V durante a terceira descarga, como mostrado na Figura 3.8.

Observa-se o processo de formação da fase espinélio após dois ciclos de carga e descarga, com a respectiva degradação do material. A análise da variação do potencial com o tempo (dE/dt) para os ensaios de descarga indicam valores de $-1,8 \times 10^{-4}$ V/s para o primeiro ciclo, e de $-1,4 \times 10^{-4}$ V/s para o terceiro ciclo.

3.3 - Voltametria Cíclica

Os compostos de inserção (óxidos) possuem potenciais de eletrodo dependentes da quantidade de íons lítio intercalados. De acordo com a posição do nível de Fermi, este eletrodo poderá ser um eletrodo de caráter semicondutor. Com algumas exceções pode haver um caráter 'levemente metálico'.

O potencial dos picos observados nos voltamogramas cíclicos de um material de inserção bidimensional, que a partir deste ponto será chamado de material de intercalação, refere-se, portanto, a interação íon-sítio e à quantidade da energia livre de Gibbs necessária para que o íon lítio seja transferido ao longo do retículo nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura lamelar. Durante este movimento, o retículo do composto que já se encontrava alterado pela presença de íons lítio nos sítios entre as camadas de oxigênio no sentido do eixo cristalográfico c, sofre mais alterações, pois o íon lítio empurra as lamelas devido a dois fatores. Um dos fatores é que embora o composto tenha um número de coordenação alto (6),

geometricamente os sítios 3a são coplanares, e isto favorece o movimento dos íons quando se aplica um campo elétrico no composto. Outro fator é atribuído à diferença de eletronegatividade entre o oxigênio e o íon lítio, que é alta o suficiente para considerar a ligação entre estes dois átomos de caráter predominantemente iônico. Isso aumenta a mobilidade do íon que ao movimentar-se empurra as lamelas, cuja interação do tipo van der Waals é a que mantém as camadas de óxido ligadas.

No catodo de LiCoO_2 , por exemplo, a reação no sentido anódico é de desintercalação (desinserção) e gradativamente a energia para movimentar os íons (trabalho elétrico) torna-se maior, uma vez que os íons lítio interagem repulsivamente em um grau cada vez menor devido ao número crescente de sítios interlamelares desocupados. Com a saída dos íons lítios, os remanescentes, se reorganizam no interior da fase lamelar, e de acordo com a quantidade de carga retirada do óxido um novo potencial mais positivo é necessário para a desintercalação.

Por volta deste potencial, observa-se um pico de intensidade menor, cuja influência nos sucessivos ciclos é diminuir a corrente fornecida pelo eletrodo. Neste caso, a mobilidade dos íons lítio dependerá da composição do óxido que varia durante os sucessivos ciclos de carga e descarga. Sendo a fase espinélio aquela que é termodinamicamente mais estável, os íons lítio nessa fase possuem menor mobilidade.

Para o composto estudado, analisou-se a evolução da razão entre carga catódica e anódica para três sucessivos ciclos voltamétricos a $1,0 \text{ mVs}^{-1}$.

Outro parâmetro importante também é a velocidade de varredura de potenciais (v). Na Figura 3.9 é possível observar que para $v < 1,0 \text{ mVs}^{-1}$ os picos citados são mais visíveis. Escolheu-se assim as velocidades de $1,0 \text{ mVs}^{-1}$ para três ciclos sucessivos e uma velocidade final de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$.

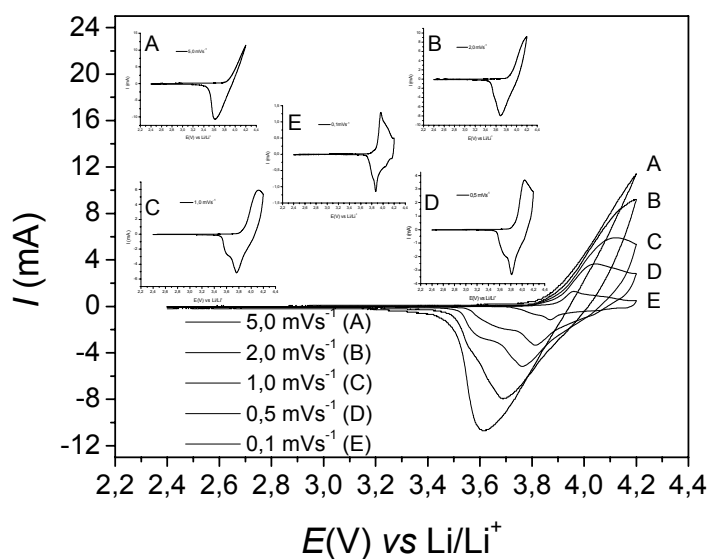


FIGURA 3.9. Voltamogramas Cíclicos para o eletrodo de LiCoO_2 obtido com tratamento térmico de $700\text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes velocidades de varredura de potenciais.

Na Figura 3.10 observa-se a estabilidade do material sintetizado a $700\text{ }^\circ\text{C}$. A razão entre cargas catódica e anódica (Q_c/Q_a) é cerca de 1.0, indicando que o processo de eletrodo é reversível. A queda desta reversibilidade durante os sucessivos ciclos de $1,0\text{ mVs}^{-1}$ é pequena entre os ciclos. Para um quarto ciclo em velocidade dez vezes menor ($0,1\text{ mVs}^{-1}$), o material já não está no mesmo estado inicial tanto na quantidade de íon inserido ativo, além do tempo de experimento ser 10 vezes maior e assim a razão de carga é menor que a observada nos três ciclos anteriores.

O primeiro ciclo, sempre tem uma perda irreversível em decorrência da distorção do retículo. Dependendo da quantidade de carga elétrica retirada pelo processo anódico, pode haver, além da formação da fase desordenada, a formação de uma fase monoclinica, e isso se deve a oxidação do material eletródico. Por isso, o intervalo de potencial em todos os experimentos foi sempre entre 2,4 V e 4,2 V.

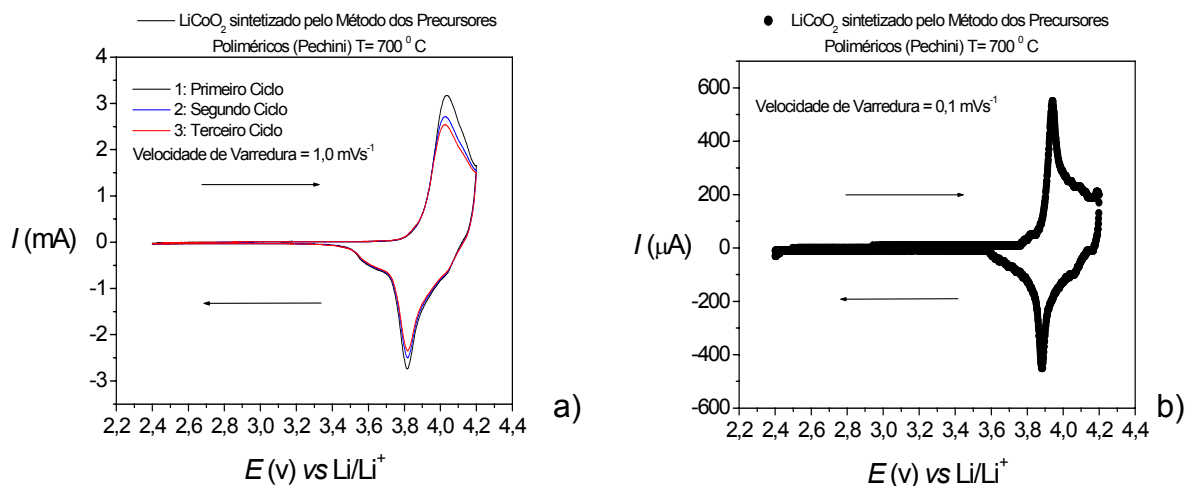


FIGURA 3.10. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo compósito de óxido de LiCoO_2 sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) e tratamento térmico a 700°C por 36 h. a) três primeiros ciclos sucessivos a $v = 1,0\text{ mVs}^{-1}$ e b) ciclo final de $v = 0,1\text{ mVs}^{-1}$

O aumento na reversibilidade se deve ao fato de em velocidades de varredura altas, como a de $1,0\text{ mVs}^{-1}$, passa uma menor quantidade de carga no eletrodo. Deste modo, uma parcela cada vez menor de íons lítio participa do processo de carga e descarga. Por isso o registro de razões cada vez maiores de carga e de corrente de pico. Para uma varredura mais lenta, é possível avaliar a reversibilidade do sistema. Adotou-se para todos os óxidos $v = 0,1\text{ mVs}^{-1}$ e no caso do LiCoO_2 sintetizado a 700°C o que se observa é uma razão entre as cargas de 0,75 e uma razão entre as correntes de pico de 0,79. Na Figura 3.10 não se observa o processo em 3,2 V associado à redução da fase espinélio.

3.4 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A análise dos resultados será dividida em duas etapas:

- Análise semiquantitativa, onde serão utilizados circuitos equivalentes.
- Análise do sistema considerando as reações de transferência de carga e de massa.

A cinética de inserção e desinserção são dominadas pelo transporte de íons na rede do hospedeiro, de acordo com o ponto de vista prevalente de que o transporte é um processo de difusão ordinária descrita pela lei de Fick. Contudo, os resultados cinéticos obtidos para os eletrodos de estado sólido, usando diferentes técnicas (tais como cronopotenciometria, voltametria e impedância) indicam um cenário mais complexo. Por exemplo, o coeficiente de difusão em sólidos varia de $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ até $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, dependendo das propriedades estruturais e formas de preparação dos materiais. Além disso, a difusividade varia com o grau de inserção, levando a interações e transformações na rede.

A difusão de íons em materiais de inserção é afetada pelo ambiente complexo no qual seu movimento tem lugar. De fato, uma análise mais profunda das características da inserção de íons no domínio da frequência mostra que a difusão de íons inseridos está acoplada a outros tipos de processos que ocorrem no estado sólido (i.e., a parte das etapas interfaciais). Um deles é de importância fundamental, uma vez que está relacionado à etapa de imobilização de íons inseridos que acompanham a coloração. Ele pode ser observado como uma reação de estado sólido, e a compreensão profunda da cinética e propriedades termodinâmicas parece ser a principal preocupação para se melhorar os materiais de inserção.

A abordagem com modelos baseados em circuitos equivalentes foi utilizada por ser uma metodologia simples que permite a análise dos processos eletroquímicos, através da aproximação das respostas de impedâncias experimentais às impedâncias de um circuito elétrico equivalente, composto por elementos de circuito ideais, tais como resistores, capacitores e indutores. A distribuição destes elementos pode, muitas vezes, ser variada para fornecer uma interpretação física razoável. Os componentes do circuito equivalente e as regiões de frequência em uma determinada resposta de impedância podem refletir as

características dos processos eletroquímicos. Para um circuito elétrico do tipo Randles (Figura 1.12), que simula, na maioria dos casos, processos eletroquímicos em solução, observam-se basicamente três processos principais:

1) região de alta frequência: associada a uma resistência da solução eletrolítica.

2) região de média frequência (intermediária): associada a processos de transferência de carga na interface.

3) região de baixa frequência: associada a processos de transporte de massa (difusão).

A região de alta frequência ($f \rightarrow \infty$) está relacionada a uma resistência referente ao transporte de carga iônica, proveniente da solução eletrolítica em direção à interface.

A região de frequência intermediária está associada a processos de transferência de carga na interface, e é representada no plano $-jZ'' \times Z'$ (impedância imaginária (Z'') e impedância real (Z')) por um semicírculo, cuja constante de tempo é resultante do produto da resistência de transferência de carga (R_{tc}) e a capacitância da dupla-camada elétrica (C_{dl}). Estes parâmetros podem ser obtidos a partir do diâmetro do semicírculo no eixo de impedância real e pela frequência de relaxação característica (f_c) no ponto máximo do semicírculo, respectivamente. Na região de baixa frequência a impedância está associada a processos difusionais.

Uma interface corresponde à seguinte relação de impedância (Equação 3.1):

$$Z_f(s) = \frac{1}{Q} \cdot s^{-n} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Na equação 3.1 o expoente n corresponde a um número qualquer entre $0 < n < 1$. O valor de $n = 0,5$ está relacionado a processos difusionais observados por uma região linear com inclinação de 45° , correspondente a uma difusão semi-infinita, representada por uma impedância de Warburg (Z_w). O valor $n = 1$ representa um capacitor perfeito, sendo que, quando $|Z_f| \rightarrow \infty$ e $f \rightarrow 0$ observa-se um efeito conhecido como interface bloqueante, representado por uma região linear com inclinação de 90° , cujos processos difusionais são limitado por transporte de carga na interface. Q é uma constante com dimensão $F \cdot s^{n-1}$.

Um processo capacitivo, como consequência de um processo difusional, pode ser representado por um elemento de fase constante (EFC), ou do inglês, Constant Phase Element (CPE), representado como $0,5 < n < 1$.

O EFC corresponde a um padrão decorrente do comportamento eletroquímico de interfaces e tem sido geralmente associado a defeitos superficiais em nível microscópico. Apesar da origem exata do comportamento do EFC ser desconhecido, este elemento tem sido utilizado com bastante eficácia para descrever interfaces cujos processos são considerados não-ideais.

Neste sentido, a espectroscopia de impedância eletroquímica foi aplicada utilizando um circuito de Randles modificado, cujos processos capacitivos foram considerados elementos de fase constante (EFC), uma vez que catodos de baterias não representam comportamento ideal.

A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica de eletrodos de LiCoO_2 e $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ foi realizada utilizando-se um circuito de Randles modificado, conforme apresentado na figura 3.11.

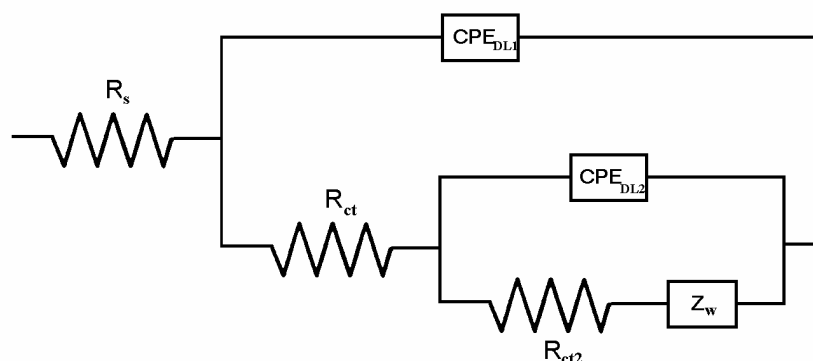


FIGURA 3.11. Circuito de Randles modificado.

Foram analisadas espectros de impedância eletroquímica para eletrodos de LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, com $y = 0,1,0,3, 0,5$ e $0,7$, e em diferentes potenciais dc. As figuras a seguir apresentam os espectros de impedância experimentais.

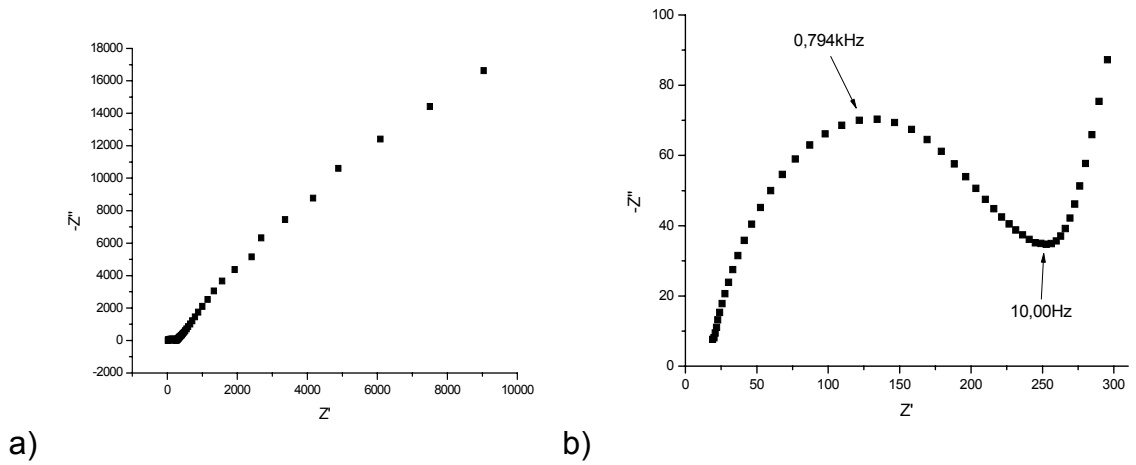


FIGURA 3.12. Espectro de impedância do eletrodo composto de LiCoO_2 a 3.0 V vs Li a) região de alta frequência b).

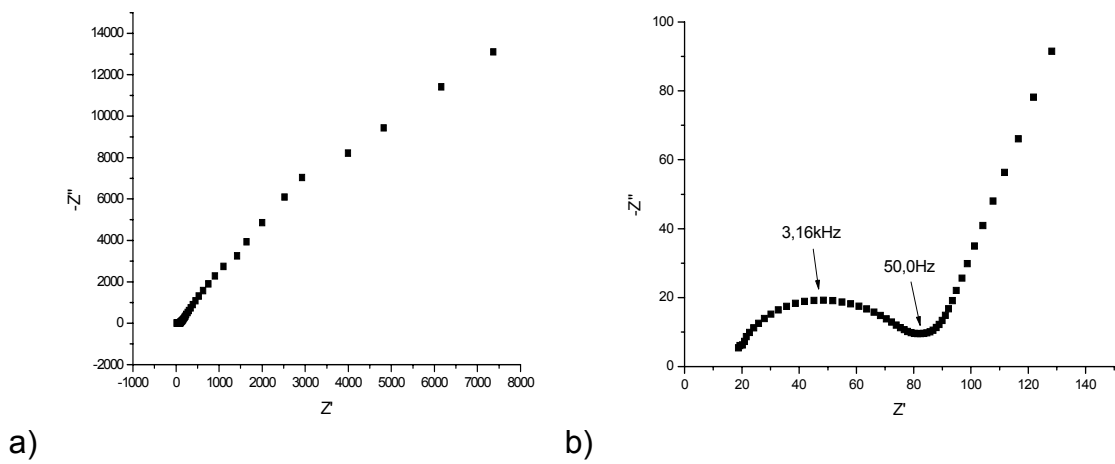


FIGURA 3.13. Espectro de impedância do eletrodo composto de LiCoO_2 a 3.2 V vs Li a) região de alta frequência b).

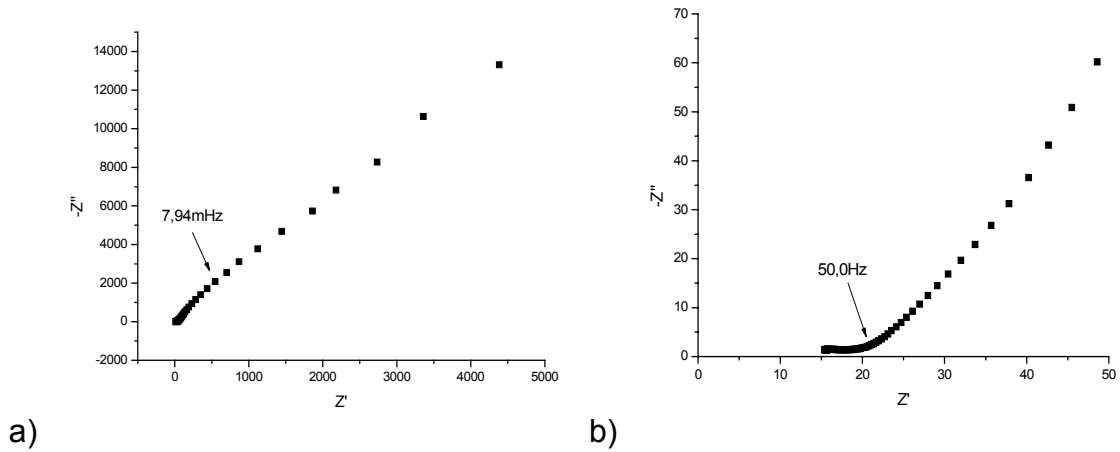


FIGURA 3.14. Espectro de impedância do eletrodo composto de LiCoO₂ a 3.4 V vs Li a) região de alta frequência b).

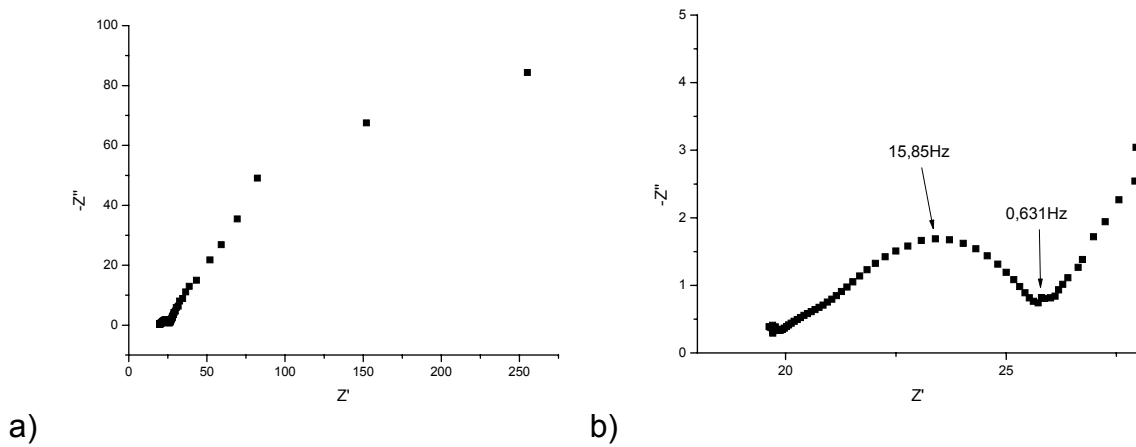


FIGURA 3.15. Espectro de impedância do eletrodo composto de LiCoO₂ a 3.6 V vs Li a) região de alta frequência b).

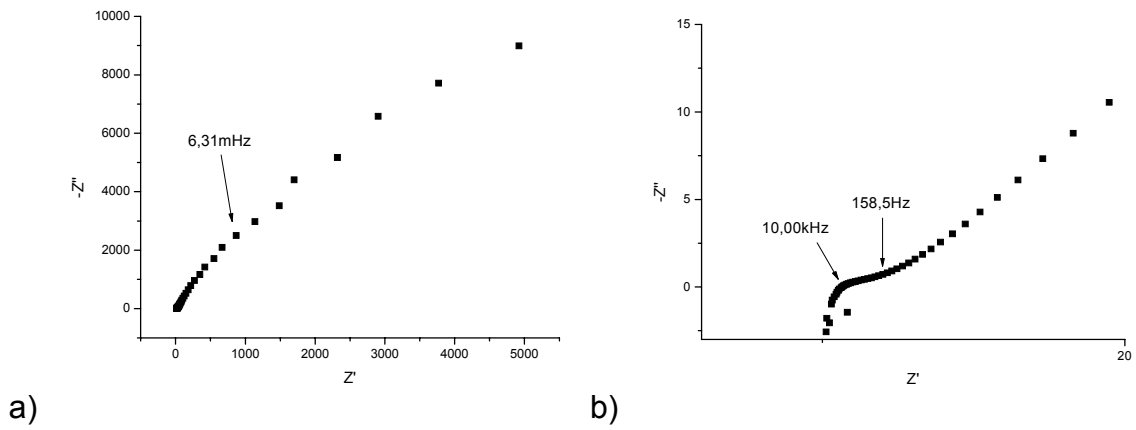


FIGURA 3.16. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ a 3.0 V vs Li a) região de alta frequência b).

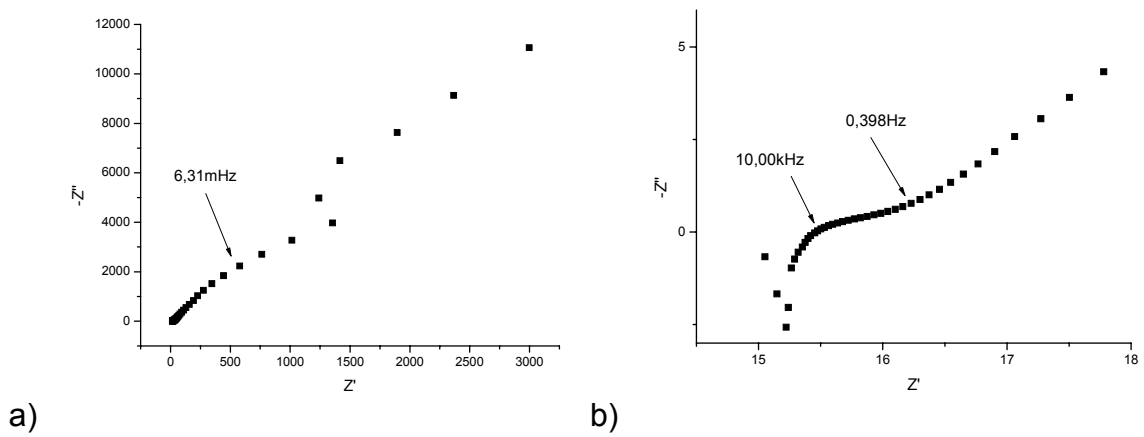


FIGURA 3.17. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ a 3.2 V vs Li a) região de alta frequência b).

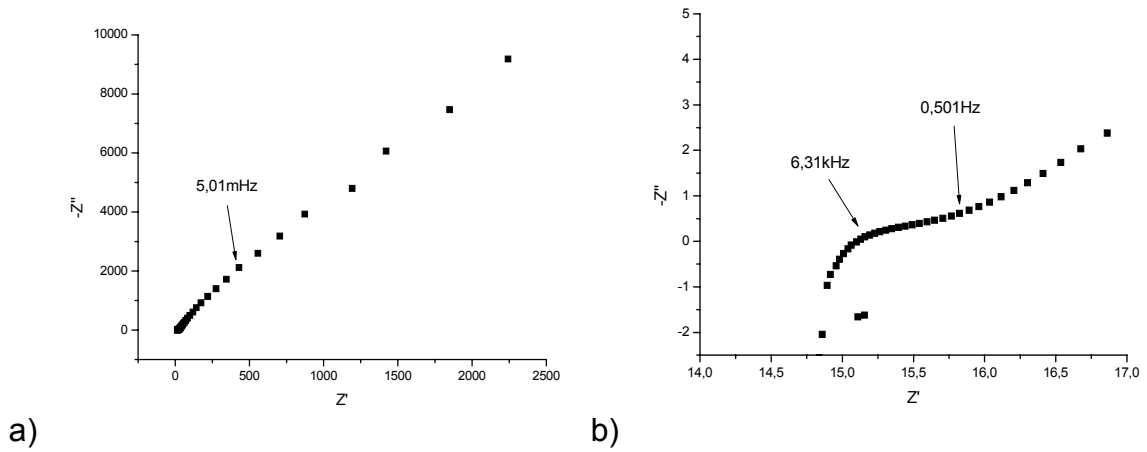


FIGURA 3.18. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ a 3.4 V vs Li a) região de alta frequência b).

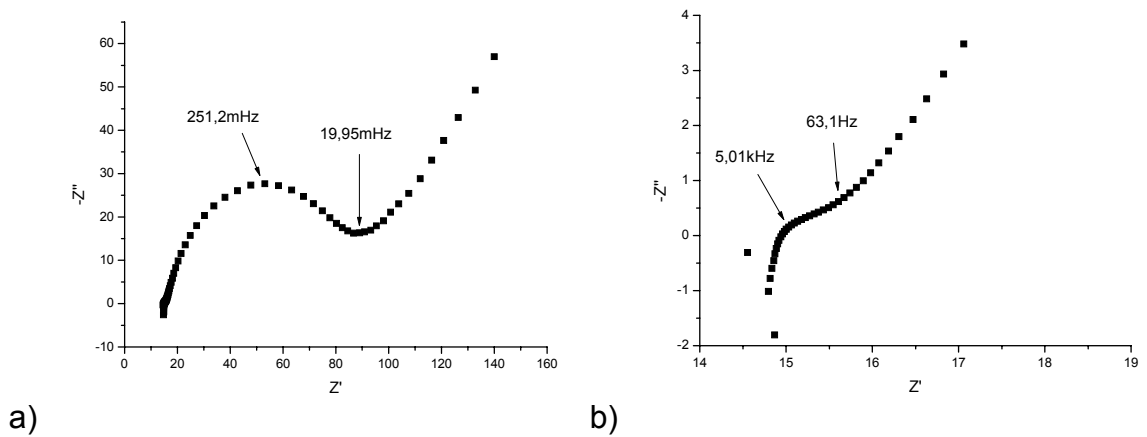


FIGURA 3.19. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ a 3.6 V vs Li a) região de alta frequência b).

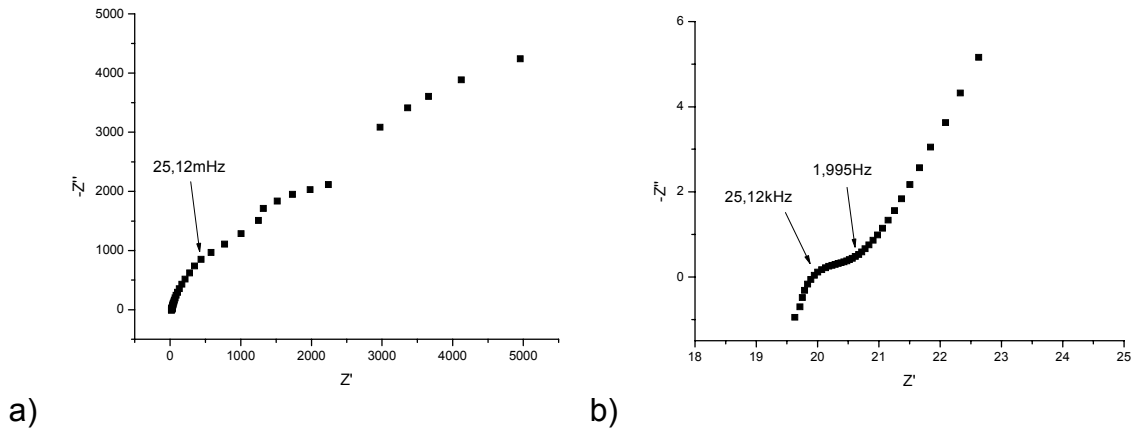


FIGURA 3.20. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ a 3.0 V vs Li a) região de alta frequência b).

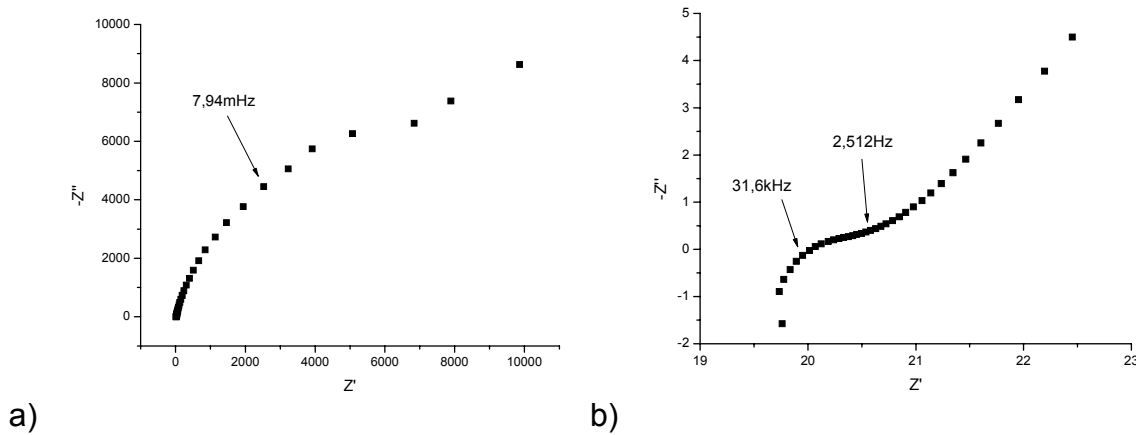


FIGURA 3.21. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ a 3.2V vs Li a) região de alta frequência b).

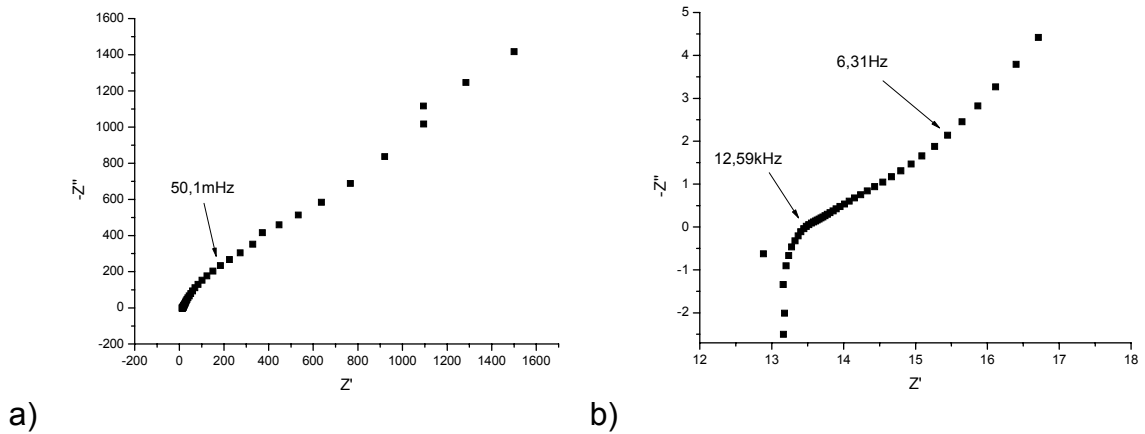


FIGURA 3.22. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ a 3.4 V vs Li a) região de alta frequência b).

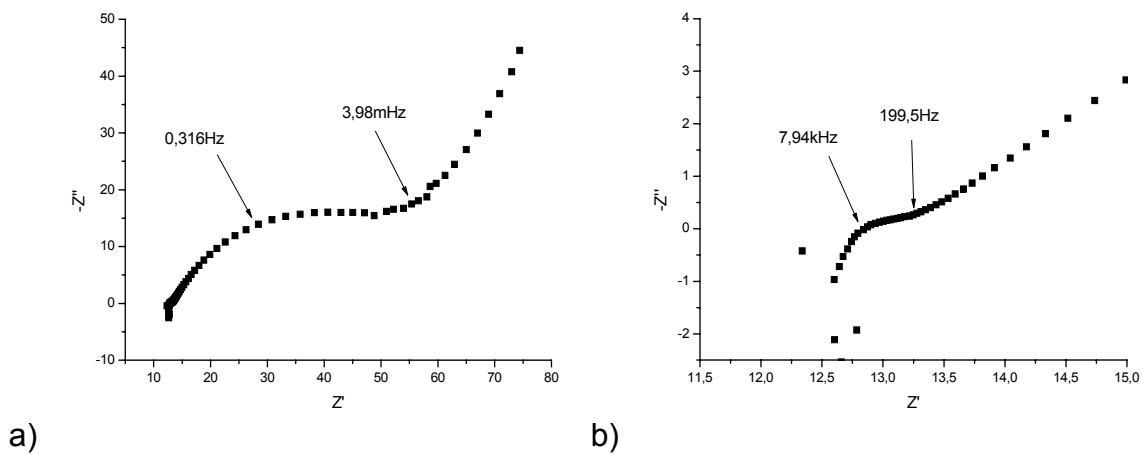


FIGURA 3.23. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ a 3.6 V vs Li a) região de alta frequência b).

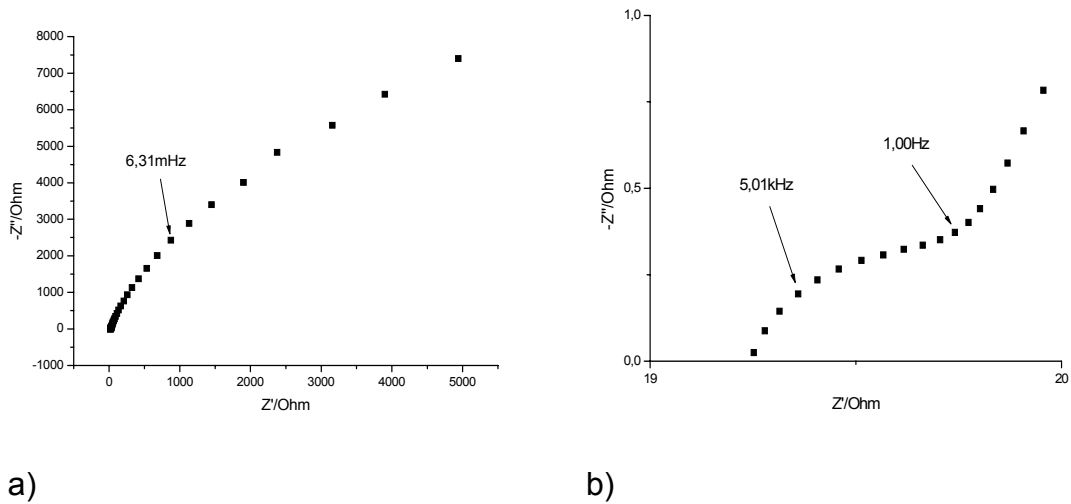


FIGURA 3.24. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ a 3.0 V vs Li a) região de alta frequência b).

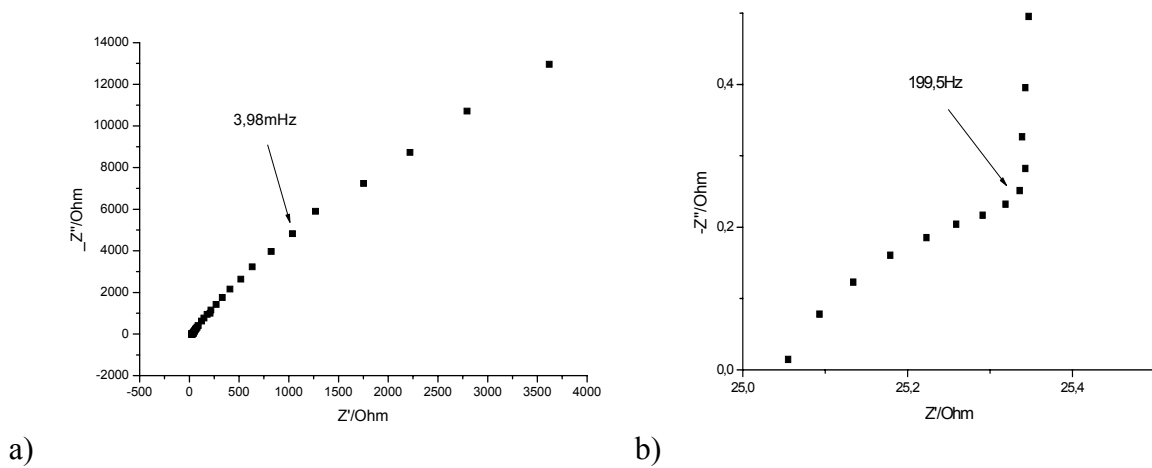


FIGURA 3.25. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ a 3.2 V vs Li a) região de alta frequência b).

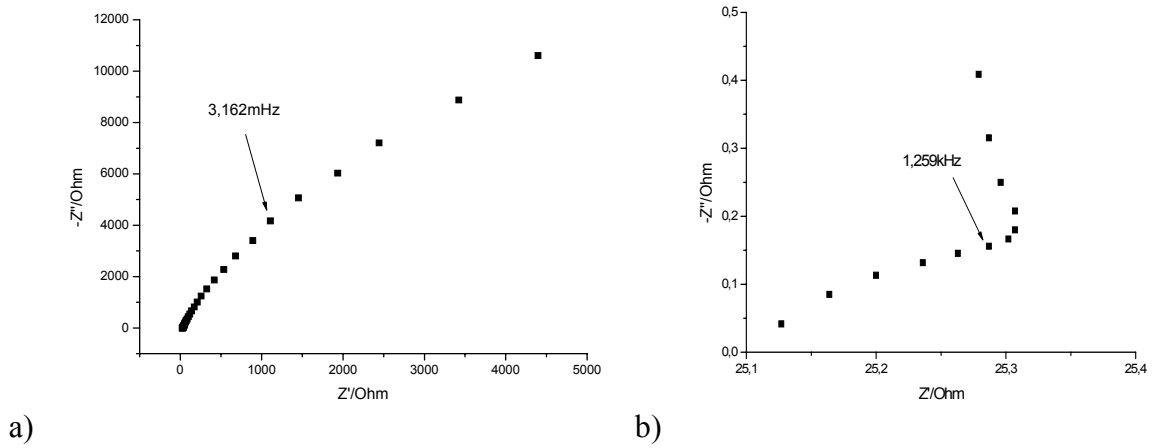


FIGURA 3.26. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ a 3.4 V vs Li a) região de alta frequência b).

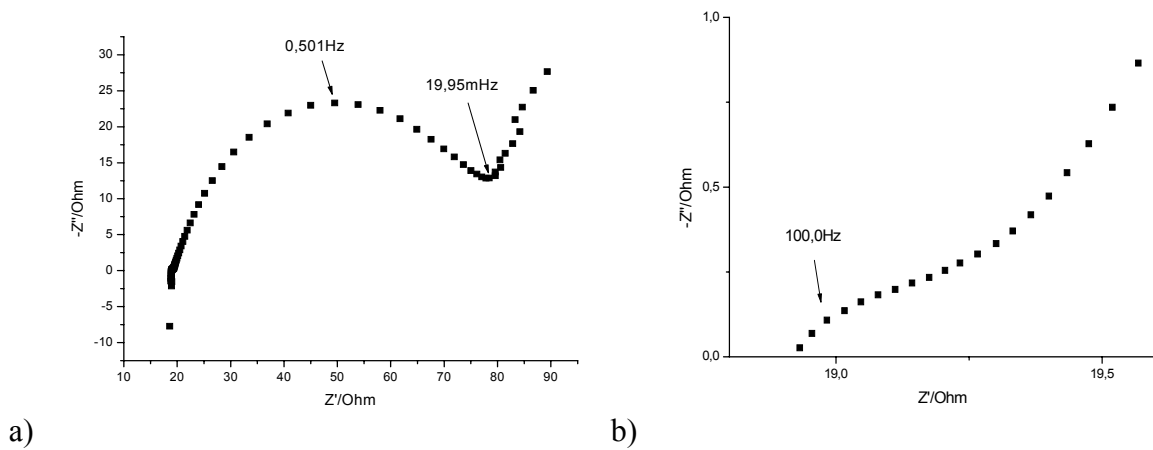


FIGURA 3.27. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ a 3.6 V vs Li a) região de alta frequência b).

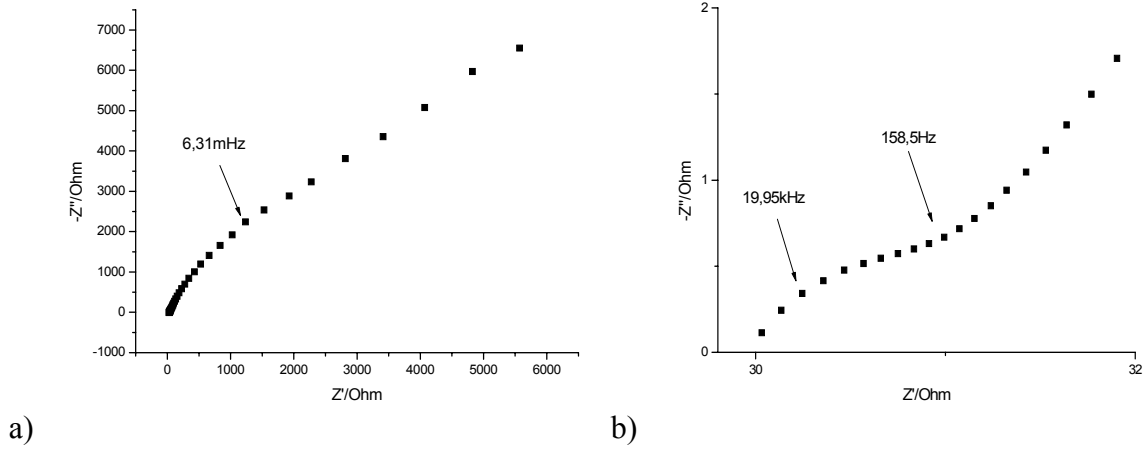


FIGURA 3.28. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ a 3.0 V vs Li a) região de alta frequência b).

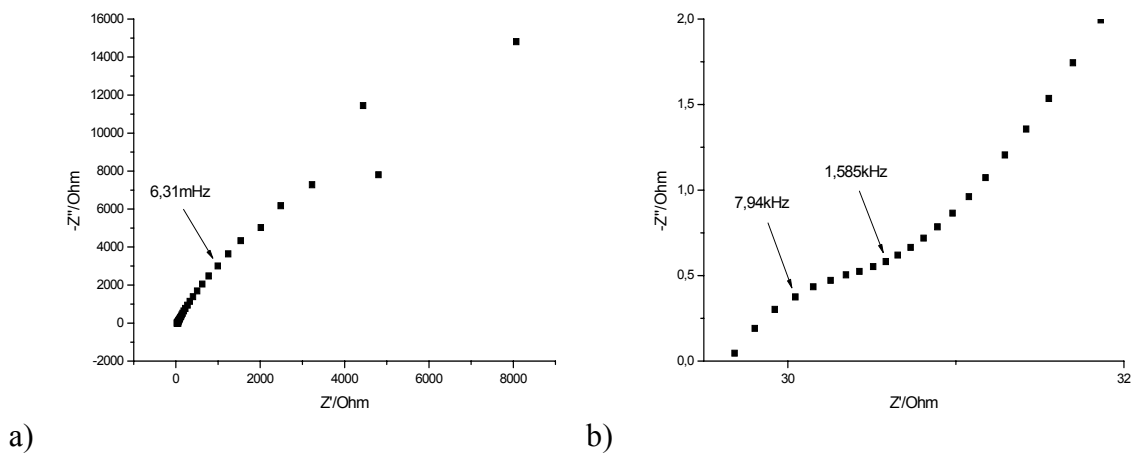


FIGURA 3.29. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ a 3.2 V vs Li a) região de alta frequência b).

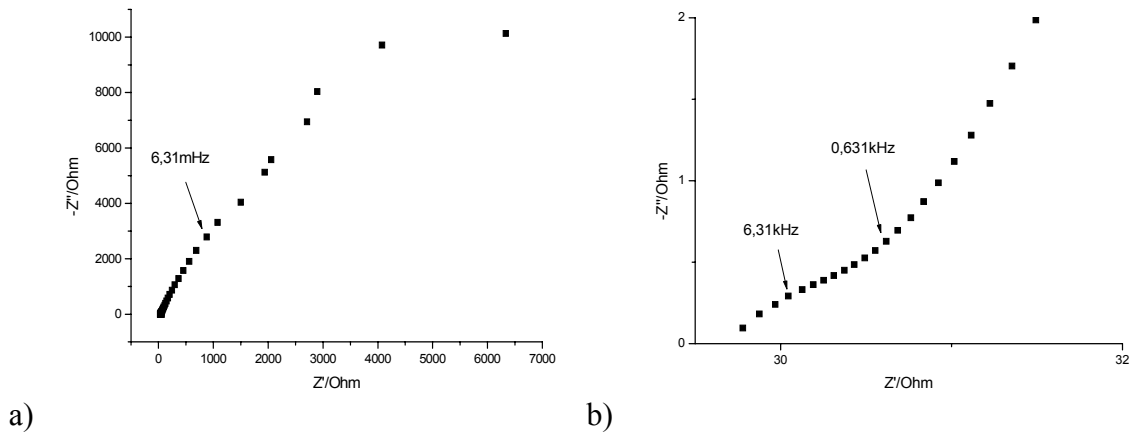


FIGURA 3.30. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ a 3.4 V vs Li a) região de alta frequência b).

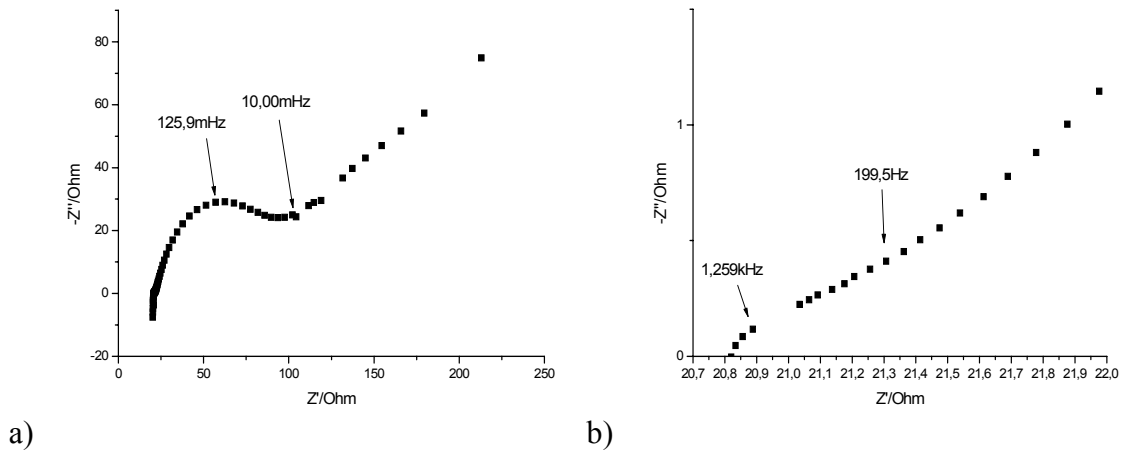


FIGURA 3.31. Espectro de impedância do eletrodo composto de $\text{LiCo}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ a 3.6 V vs Li a) região de alta frequência b).

Por meio destes espectros pode-se observar um semicírculo, na região de alta frequência, em todos os espectros. Esse semicírculo pode ser associado aos processos eletroquímicos referentes à interface coletor de corrente/ PVDF – negro de acetileno.

Nos espectros realizados em 3.6 V, além do semicírculo na região de alta frequência, há o aparecimento de outro semicírculo na região de frequências intermediárias. Este semicírculo está associado a processos eletroquímicos referentes as diferentes estruturas da fase Li_xCoO_2 , neste caso a transferência de elétrons é resultante basicamente de dois processos: (1) transferência de elétrons do coletor de corrente ao compósito PVDF/ negro de acetileno e (2) transferência de elétrons do compósito PVDF/ negro de acetileno às partículas de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, com conseqüente transporte de carga na interface eletrodo – solução (intercalação de íons lítio).

Na tabela 3.8 são apresentados os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em diferentes potenciais *dc* e de diferentes níveis de dopagem.

TABELA 3.8. Parâmetros eletroquímicos obtidos da análise das medidas de EIE de eletrodos de $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$.

$\text{LiCo}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_2$	E/V	Rs	CPE1	n1	Rct1	CPE2	n2	Rct2	CPEw	nw
0	3,0	19,6	1,63-5	0,79	6,35	-	-	-	2,12-3	0,68
	3,2	18,7	1,11-4	0,69	5,59	-	-	-	2,98-3	0,65
	3,4	20,9	-	-		-	-	-	8,64-2	0,69
	3,6	18,3	2,38-2	0,75	9,94	4,94-5	0,83	204	5,03-2	0,64
0,1	3,0	21,6	2,26-3	0,87	4,36	-	-	-	2,14-3	0,48
	3,2	17,1	6,68-3	0,83	4,19	-	-	-	3,55-3	0,53
	3,4	19,0	4,49-3	0,92	3,97	-	-	-	1,46-4	0,62
	3,6	20,5	4,25-3	0,86	2,57	3,22-3	0,80	100	1,64-3	0,51
0,3	3,0	20,8	2,45-3	0,91	5,47	-	-	-	5,51-4	0,42
	3,2	19,8	4,27-3	0,89	4,86	-	-	-	4,56-4	0,44
	3,4	16,7	1,49-2	0,76	4,88	-	-	-	6,19-4	0,39
	3,6	21,7	2,25-2	0,83	6,67	9,37-3	0,71	80	2,07-3	0,46
0,5	3,0	22,0	3,57-3	0,86	7,64	-	-	-	2,37-3	0,61
	3,2	16,7	3,07-3	0,97	2,53	-	-	-	1,81-4	0,75
	3,4	17,0	3,96-3	0,89	1,42	-	-	-	8,63-2	0,56
	3,6	18,9	3,39-3	0,80	2,43	6,86-3	0,69	70	3,25-4	0,69
0,7	3,0	20,1	4,67-3	0,91	11,2	-	-	-	9,58-3	0,58
	3,2	19,7	4,89-3	0,87	9,25	-	-	-	1,45-4	0,61
	3,4	19,6	5,04-3	0,95	5,98	-	-	-	5,22-4	0,42
	3,6	20,8	5,83-3	0,82	1,25	4,82-3	0,79	47	4,41-4	0,66

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que R_s (resistência da solução) não varia em magnitude de potencial para potencial, o que é esperado, já que a resistência da solução não depende do potencial aplicado, e sim do arranjo dos eletrodos e da concentração do eletrólito, que em princípio não varia. A resistência de transferência de carga (R_{ct1}) tem seus valores diminuídos a medida que se aumenta o potencial dc aplicado, isso pode ser explicado considerando-se a barreira de potencial existente na interface PVDF-negro de acetileno/partículas de $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$. Desta forma, em potenciais menos positivo a barreira de potencial é ainda bastante elevada e o fluxo de corrente nesta interface é insuficiente para promover a reação de oxidação e desintercalação de íons lítio óxido. Por outro lado, em potenciais mais positivos a barreira de potencial nesta interface não é tão efetiva (baixo valor da constante de tempo) e fluxo de corrente aumenta,

proporcionando a reação de oxidação e desintercalação do lítio do óxido em grande extensão.

CPE1 e Rct1 está relacionado com o carregamento da dupla-camada elétrica, que em geral (exceção do valor obtido a 3.6V para o eletrodo de LiCoO₂) não variam em magnitude, em diferentes potenciais de condicionamento dc. Tais resultados (Rct1 e CPE1) indicam que o semicírculo na região de alta frequência está associado a um processo de transferência eletrônica na interface coletora de corrente/PVDF.

CPE2 e Rct2 só é observado nos espectros obtidos a 3.6 V, isso porque nesse potencial a reação de oxidação dos íons cobalto já começa a ocorrer, aparecendo então outro semicírculo no espectro. À medida que se aumenta o x, ou seja, a quantidade de íons níquel na matriz, esse segundo semicírculo tende a ficar mais acentuado, o que nos indica que com a adição de íons níquel a reação de oxidação está se tornando mais fácil. Isso implica que o potencial de oxidação está ficando menos positivo, sendo assim a matriz com níquel mais estável. Porém, essa estabilidade está sendo gerada as custas de uma transição de fase indesejada, ou seja, a medida que se adiciona níquel, a fase espinélio tende a ser majoritária em relação à fase lamelar durante o tratamento térmico. A baixas frequências, os valores de n_2 decrescem com o aumento do conteúdo de níquel na amostra. Este resultado sugere que os processos difusionais são deslocados para menores frequências, indicando que com o aumento de níquel, devido a formação da fase espinélio, os processos de oxidação e transporte de massa são favorecidos.

No processo de intercalação (oxidação), devido à presença de maior quantidade de íons na rede catiônica, há um maior número de sítios para os íons lítio com menor energia potencial, logo, mais estável. No processo de desintercalação (redução), será preciso uma injeção cada vez maior de elétrons na rede catiônica para que os íons lítio intercalados sejam desestabilizados e deslocados da rede. Com isso um número cada vez menor de íons lítio estão disponíveis para o processo de carga e descarga, já que, com o aumento de íons níquel na rede catiônica, esse número de sítios mais estáveis aumenta.

Esse efeito da presença de sítios mais estáveis de intercalação de íons lítio citado acima, também ocorre quando o composto é submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Tal efeito deve-se ao fato da quantidade da fase espinélio no óxido. A fase espinélio é favorecida em temperaturas de

tratamento térmico abaixo de 600 °C, sendo que, em tratamentos térmicos acima de 600 °C a fase lamelar é a fase principal com composição bem próxima de 100%.

Com o aumento do número de sítios estáveis, surge um outro fenômeno conhecido por desordenação. A desordenação é o rearranjo dos íons lítio na matriz de óxido com a ocupação dos sítios mais estáveis de forma a aumentar a interação entre os íons lítio mais internos (bulk do óxido). Esse fenômeno impede a inserção/desinserção dos íons lítio nos sítios mais próximos a esses sítios mais estáveis. Com esse efeito, espera-se que a reação de oxidação desses materiais, onde o cobalto é substituído por níquel, seja favorecida, ou seja, espera-se uma perda de capacidade específica, já que o aumento da quantidade de níquel na matriz favorece a formação da fase espinélio.

4 – Conclusões

Para a síntese do $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ foi utilizada a metodologia dos precursores poliméricos (Método de Pechini), utilizando temperatura de tratamento térmico de 700 °C com patamar ótimo de temperatura de 36 horas.

Com o refinamento estrutural, foi possível comprovar de uma única fase (LiCoO_2 – lamelar) como resultado da metodologia aplicada. Para esse refinamento, foi considerado um sistema multifásico composto pelas fases LiCoO_2 com estrutura lamelar, LiCoO_2 com estrutura espinélio e Co_2O_4 com estrutura espinélio.

A preparação do composto foi satisfatória para a avaliação eletroquímica do óxido.

Os ensaios de carga e descarga mostraram que a cada ciclo realizado ocorreu a formação da fase indesejada (fase espinélio), já que a perda de capacidade específica se justifica por fases que desfavorecem o processo de desintercalação/intercalação dos íons lítio.

Na voltametria cíclica observou-se dois importantes processos, a reação de desintercalação/intercalação dos íons lítio, através da oxidação/redução dos íons cobalto, e a transição de fase, de uma fase lamelar ordenada (hexagonal) para uma fase desordenada (monoclínica).

Observou-se no ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica dois processos principais: um processo de transferência de carga, situado na região de alta frequência, sem reação redox na interface coletor de corrente/PVDF/negro de acetileno, e um outro processo referente à transferência de carga na interface PVDF/negro de acetileno/partículas do óxido, situado na região de frequências intermediárias. Os espectros de impedância eletroquímica obtidos os óxidos do tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ tiveram basicamente as mesmas características, com dois processos, um na região de alta frequência e o outro na região de frequências intermediárias. Com o aumento da quantidade de níquel, ou seja, de “y”, o processo que ocorre na região de frequências intermediárias fica cada vez mais acentuado. Esse efeito deve-se ao fato de o níquel gerar uma maior estabilidade ao óxido (processo de oxidação ocorrendo em potenciais menos positivo). Porém essa estabilidade gerada é as custas da maior quantidade de fase espinélio à fase lamelar.

5 – Sugestões para Futuras Etapas

- Estudo teórico dos processos de transferência de carga e de difusão em eletrodos de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$.
- Estudo estrutural do composto $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ através do refinamento de Rietveld.
- Estudo de eletrodos $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ através de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando a metodologia de linhas de transmissão.

6 – Referências Bibliográficas

1. APETECCHI, G. B. & SCROSATI, B. "A lithium ion polymer battery". *Electrochimica Acta*, 43(9): 1105, 1998.
2. ARORA, P; POPOV, B. N; WHITE, R. E; Electrochemical Investigation of Cobalt – Doped LiMn_2O_4 as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries; *Journal of The Electrochemical Society*; Vol. 145; No 3; March 1998; 807 – 815.
3. AURBACH, D. "Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries". *J. Power Sources*, 89: 206, 2000.
4. AURBACH, D.; ZABAN, A.; EIN-ELY, Y.; WEISSAMN, I.; CHUSID, O.; MARKOVSKY, B.; LEVI, M.; LEVI, E.; SCHECHTER, A. & GRANOT, E. "Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems". *J. Power Sources*, 68: 91, 1997.
5. BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. New York, John Wiley & Sons, 1980, cap. 1.
6. BARSOUKOV, E.; KIM, D. H.; LEE, H. S.; LEE, H.; YAKOVLEVA, M.; GAO, Y.; ENGEL, J. F.; Comparison of kinetic properties of LiCoO_2 and $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, 161, 19-29, 2003.
7. BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BUENO, P.; LONGO, E.; BULHOES, L. O. S.; Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 452, 229-234, 1998.
8. BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; BUENO, P. R.; Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475: 152, 1999.

9. BISQUERT, J.; Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2: 4185, 2000.
10. BOTTE, G. G.; SUBRAMANIAN, V. R. & WHITE, R. E. "Mathematical modeling of secondary lithium batteries". *Electrochimica Acta*, 45: 2595, 2000.
11. BOUKAMP, B. A.; A Package for Impedance/Admittance Data Analysis, *Solid State Ionics*, v. 18-19, p. 136-140, 1986.
12. BOUKAMP, B. A.; Manual for the Equivalent Circuit Program, versão 4.51, Netherlands: University of Twente, Editado pela EG&PAR, 1989.
13. BRANDT, K. "Historical development of secondary lithium batteries". *Solid State Ionics*, 69: 173, 1994.
14. BRODD, R. J. "Recent Developments in Batteries for Portable Consumer Electronic Applications". *The Electrochemical Society Interface*, 20, 1999.
15. BUIEL, E. & DAHN, J. R. "Reduction of the irreversible capacity in hard-carbon anode materials prepared from sucrose for Li-ion batteries". *J. Electrochemical Society*, 145(6): 1977, 1998.
16. CAO, F.; BARSUKOV, I. V.; BANG, H. J.; ZALESKI, P. & PRAKASH, J. "Evaluation of graphite materials as anode for lithium ion batteries"; *J. Electrochemical Society*, 147(10): 3579, 2000.
17. CHEN, Z.; DHAN, J. R.; Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO_2 cycled to 4.5V; *Electrochimica Acta*, 49, 1079-1090, 2004.
18. CLAYE, A. & FISCHER, J. E. "Short-range order in disordered carbons: where does the Li go?". *Electrochimica Acta*, 45: 107, 1999.
19. DAROWICKI, K.; The Amplitude Analysis of Impedance Spectra, *Electrochimica Acta*, 40, p. 439, 1995.
20. DE LEVIE, R.; Fractals and rough electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 281: 1, 1990.
21. DE LEVIE, R.; On porous electrode in electrolyte solutions, *Electrochimica Acta*, 8, 751, 1963.
22. EHRLICH, G. M. & MARSH, C. "Low-cost, lightweight rechargeable lithium ion batteries". *J. Power Sources*, 73: 224, 1998.

23. EPELBOIN, I.; GABRIELLI, C. KEDDAN, M. TAKENOUTI, H. The Study of the Passivation Process by the Electrode Impedance Analysis. In: BOCKRIS, JO' M; CONWAY, B. E.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E.; Comprehensive treatise of electrochemistry. New York: Plenum Press, v. 4, p. 151-192, 1981.
24. GUERIN, K.; FEVRIER-BOUVIER, A.; FLANDROIS, S.; SIMON, B. & BIENSAN, P. "On the irreversible capacities of disordered carbons in lithiun íon rechargeable batteries". *Electrochimica Acta*, 45: 1607, 2000.
25. HARRINGTON, D. A.; Electrochemical Impedance of Multistep Mechanisms: A General Theory, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 449, 9-28, 1998.
26. JULIEN, C.; Local Structure and Electrochemistry of Lithium cobalt oxides and their doped compounds; *Solid State Ionics*; 157; (2003); 57 – 71.
27. KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 6: 7, 1996.
28. KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 6: 7, 1996.
29. KENDING, M.; MANSFELD, F. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Improved Approach for Automatic Analysis *Corrosion*, 39, 466-467, 1983.
30. LASIA, A.; Impedance of porous electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 397: 27, 1995.
31. LIU, Q.; ZHANG, T.; BINDRA, C.; FISCHER, J. E. & JOSEFOWICS, J. Y. "Effect of morphology and texture on electrochemical properties of graphite anodes"; *J. Power Sources*, 68: 287, 1997.
32. MACDONALD, D. D.; MCKUBRE, M. C.; *Impedance spectroscopy*; New York; Wiley; 1987; p.260-301.
33. MACDONALD, D. D.; MCKUBRE, M. C.; *Impedance spectroscopy*; New York; Wiley; p.260-301; 1987.
34. MACDONALD, J. R.; *Impedance Spectrometry and its use in Analyzing the Steady-State ac Response of Solid and Liquid Electrolytes*, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 223, 25-50, 1987.

35. MACDONALD, J. R.; Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, 1987.
36. MACNEIL, D. D.; DAHN, J. R.; Journal of electrochemical society; 149; (2002); A912-A919
37. MONTORO, L. A.; ABBATE, M.; ALMEIDA, E. C.; ROSOLEN, J.M.; Electronic Structure of the Transition Metal Ions in LiCoO_2 , LiNiO_2 and $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$; Chemical Physics Letters; 309; (1999) ; 14-18.
38. NING, G.; HARAN, B.; POPOV, B. N.; Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates, Journal of Power Sources, 117, 160-169, 2003.
39. OHZUKU, T. & UEDA, A. "Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries". Solid State Ionic., 69: 201, 1994.
40. PAASCH, G.; MICKA, K.; GERSDORF, P.; Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes, Electrochimica Acta, 38: 2653, 1993.
41. PECHINI, M. P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating methods using the same to form a capacitor", U. S. Patent, nº 3.330.697, 1967.
42. PECHINI, M. P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating methods using the same to form a capacitor", U. S. Patent, nº 3.330.697, 1967.
43. PELED, E.; MENACHEM, C.; BAR-TOW, D. & MELMAN, A. "An improved graphite anode for lithium-ion batteries". J. Electrochemical Society, 143(1): L4, 1996.
44. SADKOWSKI, A.; On the ideal polarisability of electrodes displaying CPE-type capacitance dispersion, Journal of Electroanalytical Chemistry, 481: 222, 2000.
45. SANTIAGO, E. I.; ANDRADE, A. V. C.; PAIVA-SANTOS, C. O.; BULHÕES, L. O. S.; Structural and Electrochemical Properties of LiCoO_2 Prepared by Combustion Synthesis; Solid State Ionics; 8831; 1-12; 2002.
46. SCONOCCHIA, S.; TOSSICI, R.; MARASSI, R.; CROCE, F. & SCROSATI, B. "A plastic $\text{KC}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ lithium-ion battery". Electrochemical Solid State, 1(4): 159, 1998.

47. SCROSATI, B. "Battery Technology – challenge of portable power". *Nature*, 373: 557, 1995.
48. SIMON, B.; FLANDROIS, S.; GUERIN, K.; FEVRIER-BOUVIER, A.; TEULAT, I. & BIENSAN, P. "On the choice of the graphite for lithium ion batteries". *J. Power Sources*, 81-82: 312, 1999.
49. *Sony Lithium Ion Battery Performance Summary*. JEC Batt. Newsletter, 2: 31, 1994.
50. SPRINGER, T. E.; RAISTRICK, I. D.; Analysis and interpretation of ac impedance data for porous-electrodes; *Journal of the Electrochemical Society*; 134(3); C144-C145; 1987.
51. TARASCON, J. M. & GUYOMARD, D. "New electrolyte compositions stable over the 0 to 5V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells". *Solid State Ionic*, 69: 293, 1994.
52. VINCENT, C. A. "Lithium Batteries: a 50-year perspective, 1959-2009". *Solid State Ionic*, 134: 159, 2000.
53. WINTER, M.; BESENHARD, J. O.; SPAHR, M. E. & NOVAK, P. "Insertion electrodes materials for rechargeable lithium batteries". *Adv. Mat.*, 10(10): 725, 1998.
54. ZAGHIB, K.; ARMAND, M. & GAUTHIER, M. "Electrochemistry of anodes in solid-state Li-ion polymer batteries"; *J. Electrochemical Society*, 145(9): 3135, 1998.
55. ZHENG, T.; XUE, J. S. & DAHN, J. R. "Lithium insertion in hydrogen containing carbonaceous materials". *Chem. Mat.*, 8: 389, 1996.