



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA**

---

**RICARDO FLORIANO**

**CARACTERIZAÇÃO DE BATERIAS DE NÍQUEL HIDRETO  
METÁLICO E DE ÍON-LÍTIO DE TELEFONE CELULAR**

---

Londrina  
2009

**RICARDO FLORIANO**

**CARACTERIZAÇÃO DE BATERIAS DE NÍQUEL HIDRETO  
METÁLICO E DE ÍON-LÍTIO DE TELEFONE CELULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina  
2009

**RICARDO FLORIANO**

**CARACTERIZAÇÃO DE BATERIAS DE NÍQUEL HIDRETO  
METÁLICO E DE ÍON-LÍTIO DE TELEFONE CELULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Jair Scarminio, Presidente  
Instituição: UEL/Depto. de Física

---

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos  
Instituição: UFM/Depto. de Física

---

Prof. Dr. Edson Laureto  
Instituição: UEL/Depto. de Física

Londrina, 27 de fevereiro de 2009.

## **DEDICATÓRIA**

Primeiramente a Deus, pois sem ele nada seria possível, aos meus pais Dirce e Marco, pelo incentivo, cooperação e apoio, e em especial a Gabriela pela companhia e amor, e por desfrutar comigo as grandes alegrias da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus Orientadores, Prof. Dr. Jair Scarminio e Prof. Dr. Alexandre Urbano, primeiramente pela oportunidade de realização deste trabalho, pelo grande auxílio durante a minha formação, pelos incentivos e discussões no decorrer deste trabalho, e pela amizade nestes últimos anos. Muito Obrigado !.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso e ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos e a todos os integrantes do grupo de Difração de raios-X (LDRX) do IFGW-UNICAMP (Alan, Alfredo), pelas medidas e interpretações dos resultados da Difração de raios-X e Refinamento Rietveld, pela hospitalidade em me receber nestes últimos anos, e pela grande amizade.

Ao Prof. Dr. Pedro Henrique Aragão e ao grupo de Microscopia Eletrônica e Microanálise da UEL, pela amizade, e pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura deste trabalho.

A Empresa de Telefonia Sercomtel Celular, pelo fornecimento das baterias de telefone celular usadas como amostras neste trabalho, e pela parceria e apoio nos projetos de pesquisa destes últimos anos.

Aos integrantes do Laboratório de Filmes Finos e Materiais (FILMAT) da UEL (Ziani Schiaber, Luciana Gomes, Rafael Bonacin, Danilo Toscano), pelo incentivo e por acreditarem no meu trabalho. E ao meu grande amigo, Paulo Rogério, pela amizade, ajuda e discussões sobre o trabalho. Ao meu irmão Eduardo pela amizade e companhia.

Aos Professores e Colegas do Departamento de Física da UEL, pela amizade e convívio nestes últimos anos, e por contribuírem para a minha formação.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado cedida durante a realização do trabalho.

FLORIANO, Ricardo. **Caracterização de baterias de Níquel hidreto metálico e de íon-lítio de telefone celular**. 2009. 125f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

## RESUMO

O tema central deste trabalho é um estudo sobre as alterações estruturais e morfológicas observadas nos eletrodos de baterias descartada de telefone celular dos tipos níquel-hidreto metálico (Ni-HM) e íon-lítio, em função do estado de carga das baterias. Medidas de difração de raios-X seguidas do refinamento pelo método Rietveld mostraram que o catodo da bateria de Ni-HM no estado carregado é formado pelo composto  $\beta$ -NiOOH e pelo composto  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> quando no estado descarregado, ambos de estrutura hexagonal. Foi observada ainda a presença do composto K<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em todos os catodos estudados. O anodo destas baterias é formado pela liga LaNi<sub>5</sub> de estrutura hexagonal e foi observada a presença do composto La(OH)<sub>3</sub>. Micrografias MEV revelaram grãos lisos para o catodo carregado e grão corrugados para o catodo descarregado. As análises de raios-X mostraram que os catodos das baterias de íon-lítio estudadas são formados pelo óxido de cobalto litiado. Observou-se que o catodo descarregado de baterias novas (alta capacidade de carga) tem a composição Li<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub> e estrutura cristalina hexagonal (Fase I), enquanto que o catodo carregado tem a composição Li<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> e estrutura monoclinica (Fase III). Observou-se que catodo descarregado das baterias descartadas estudadas é formado pela coexistência da Fase I e uma fase hexagonal modificada, identificada por um aumento no parâmetro de rede *c* (Fase II). Já no estado carregado o catodo da bateria descartada é encontrado na Fase II única. Estes resultados junto com curvas de descarga destas baterias indicam que com a contínua ciclagem das baterias, os catodos vão irreversivelmente alterando suas estruturas cristalinas entre os estados carregado e descarregado. Verificou-se que o anodo é formado por grafite cristalino de estrutura hexagonal. A micrografia da superfície dos catodos descarregados da bateria descartada mostrou a formação de uma película sobre ela, o que não foi observado nos catodos das baterias novas. As micrografias MEV do anodo da bateria descartada mostraram grãos fragmentados enquanto que no da bateria nova observou-se grãos cristalinos planos e íntegros. Difractogramas de raios-X destes últimos anodos confirmam a formação de grãos bem cristalizados.

**Palavras-chave:** Filmes finos. Raios - Difração. Reciclagem - Indústria. Telefonia celular - Baterias.

FLORIANO, Ricardo. **Characterization of nickel-metal hydride batteries and lithium-ion of cellular telephone.** 2009. 125p. Dissertation (Master`s Degree in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

### ABSTRACT

The main subject of this work is a study on structural and morphologic changes in electrodes of discarded nickel hydride and lithium-ion cell phone batteries, as function of their state of charge. X-ray diffraction measurements followed by the Rietveld refinement method showed that the charged cathodes of the Ni-MH batteries are composed by the  $\beta$ -NiOOH compound and by the compound  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> when in the discharged state, both having a hexagonal structure. It was also observed the presence of the K<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compound in all analysed cathodes. The anode of these batteries is composed by the LaNi<sub>5</sub> alloy with hexagonal structure and the presence of La(OH)<sub>3</sub> compound was revealed in this electrode. MEV micrographies evinced smooth grains for the charged cathode and corrugated grains for the discharged cathode. X-ray analysis showed that the cathodes of the lithium-ion batteries are composed by lithium cobalt dioxide. For fresh ion-lithium batteries (high charge capacity) the discharged cathode has the composition Li<sub>1.0</sub>CoO<sub>2</sub> and a hexagonal crystalline structure (Phase I), while a monoclinic structure and the Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> composition were deduced for the charged cathode (Phase III). For the discarded batteries the coexistence of two phases was observed in the discharged cathodes, composed by the phase I and a modified hexagonal phase (Phase II), distinguished from phase I by an increased *c* lattice parameter. When charged these cathodes presented the single Phase II. These results together with electrochemical discharge curves show that under continuous cycling the cathode crystalline structure changes irreversibly between the charged and discharged states. The anode of these batteries was identified by X-ray analysis as hexagonal crystalline graphite. MEV micrographies in the cathodes of discarded ion-lithium batteries showed a coating covering its surface that was not observed in the cathodes of fresh batteries. Scraped grains were observed in the MEV micrographies of the discarded battery anodes whereas plane and very defined grains were view in the micrographies for the fresh battery anodes. For these latter anodes X-ray diffractograms confirmed the formation of well crystallized graphite grains.

**Keywords:** Thin films. X-rays - Diffraction. Recycling industry. Cellular telephone systems - Batteries.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema de funcionamento de uma bateria de intercalação iônica .....	18
<b>Figura 2</b> – Produção mundial de baterias recarregáveis (em milhões de dólares) em função do ano de sua produção, no intervalo de 1985 até 2003 .....	19
<b>Figura 3</b> – Aplicação das baterias recarregáveis em diversas tecnologias portáteis em função da demanda global (em milhões de baterias por ano).....	20
<b>Figura 4</b> – Processos de carga e descarga numa bateria de Ni-HM.....	27
<b>Figura 5</b> – Perfil de carga e descarga das baterias de Ni-HM, modelo SNN5635A. a) Carga: 0,9 C para 1,2 h; b) descarga a 0,9 C até 1,0 V .....	28
<b>Figura 6</b> – Diagrama de Bode mostrando as transformações de fases no eletrodo positivo de hidróxido de níquel [16].....	30
<b>Figura 7</b> – Esquema de empacotamento das diferentes fases presentes no Diagrama de Bode [8].....	32
<b>Figura 8a)</b> – Seqüência de empacotamento “ABBCCA” observado nas camadas de oxigênio da estrutura $\gamma$ -NiOOH no grupo espacial $R\bar{3}M$ [8] .....	32
<b>Figura 8b)</b> – Seqüência de empacotamento “ABAB” observado nas camadas de oxigênio da estrutura $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> no grupo espacial $P\bar{3}M1$ [8] .....	32
<b>Figura 9</b> – Valores da densidade de energia para baterias secundárias disponíveis no mercado .....	36
<b>Figura 10</b> – Esquema dos processos de carga e descarga em uma bateria de íon-lítio, mostrando a intercalação e deintercalação de íons de Li <sup>+</sup> nos eletrodos da bateria .....	37
<b>Figura 11</b> – Perfil de carga e descarga das baterias de íon-lítio, modelo BLB-3. a) Carga CC (0,5 C)-CV(0,05 C) veja o item 3.4. b) descarga a 0,2 C até 3,0 V .....	38

<b>Figura 12</b> – Diagrama de fases para o composto $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ no intervalo de $0,45 \leq x \leq 1$ [45] .....	40
<b>Figura 13</b> – a) Posições dos íons de lítio no $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ( $0,5 < x < 1$ ) ou a distribuição aleatória das posições dos íons de lítio e das suas vacâncias no $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . b) ordenamento das posições dos íons de lítio e das suas vacâncias no $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ (para $x = 0,5$ ). Na Figura: ● é o lítio; e ○ é a vacância de lítio [43] .....	41
<b>Figura 14</b> – Tensão da cela <i>versus</i> a quantidade $x$ de lítio no composto $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ para a primeira curva de carga e descarga [45] .....	42
<b>Figura 15</b> – Estrutura do grafite ordenado .....	44
<b>Figura 16</b> – Grafite com íons de lítio intercalados, na configuração $\text{LiC}_6$ .....	44
<b>Figura 17</b> – Estrutura do grafite desordenado [9] .....	45
<b>Figura 18</b> – Planos atômicos de um cristal .....	51
<b>Figura 19</b> – Difração de raios-X pelos planos atômicos de um cristal .....	52
<b>Figura 20</b> – Esquema do princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura .....	60
<b>Figura 21</b> – Esquema do volume de interação do feixe primário com a amostra .....	60
<b>Figura 22</b> – Processo de carga no protocolo CC-CV, aplicado ao lote de baterias descartadas de íon-lítio [12] .....	63
<b>Figura 23</b> – Curva de descarga obtida de uma bateria de telefone celular qualquer, mostrando como se dá o cálculo do estado de saúde $\text{SOH}_{3,6\text{V}}$ .....	64
<b>Figura 24</b> – Ensaio eletroquímico aplicado ao lote de baterias de Ni-HM, destacando a região da última curva de descarga onde se obtém o parâmetro $\text{SOH}_{3,6}$ .....	68
<b>Figura 25</b> – Ensaio eletroquímico aplicado a uma das baterias do lote de baterias de íon-lítio. ....	69
<b>Figura 26</b> – Esquema da montagem experimental utilizada para a secagem do solvente (água) das pilhas das baterias de Ni-HM. a) Bomba de vácuo. b) <i>Kitasato</i> . c) pilha de Ni-HM. d) Sistema de aquecimento. e) Sistema de aquisição de dados .....	71

<b>Figura 27</b> – Curva de tensão versus tempo durante secagem a vácuo da pilha #1 .....	72
<b>Figura 28</b> – a) Pilha de Ni-HM e seus componentes, b) Invólucro metálico, c) Eletrodo positivo (catodo), d) Separador, e) Eletrodo negativo (anodo).....	72
<b>Figura 29</b> – a) Bateria de íon-lítio e seus componentes, b) Invólucro metálico, c) Eletrodo positivo (catodo), d) Separador, e) Eletrodo negativo (anodo).....	75
<b>Figura 30</b> – Distribuição percentual das baterias descartadas de Ni-HM em função do SOH <sub>3,6</sub> , em um lote de 25 baterias coletadas no depósito da Sercomtel Celular S.A .....	80
<b>Figura 31</b> – Distribuição percentual das baterias descartadas de íon-lítio em função do SOH <sub>3,6</sub> , em um lote de 30 baterias coletadas no depósito da Sercomtel Celular S.A. ....	82
<b>Figura 32</b> – Ciclos de carga e descarga realizados na pilha #1 de Ni-HM.....	83
<b>Figura 33</b> – Ciclos de carga e descarga realizados na pilha #2 de Ni-HM.....	83
<b>Figura 34</b> – Curva de descarga da pilha #1 usada para o cálculo do SOH <sub>1,2</sub> .....	84
<b>Figura 35</b> – Curva de descarga da pilha #2 usada para o cálculo do SOH <sub>1,2</sub> .....	84
<b>Figura 36</b> – Difratomogramas de raios-X dos catodos da bateria descartada de Ni-HM, amostras: CN_1 (descarregada-lavada), CN_2 (carregada) e CN_3 (como descartada) .....	86
<b>Figura 37</b> – Difrátograma de raios-X do anodo da bateria descartada de Ni-HM, amostra: AN_3 (como descartada).....	86
<b>Figura 38</b> – Difratomogramas: experimental, simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra CN_1. ....	89
<b>Figura 39</b> – Difratomogramas: experimental, simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra CN_2. ....	90
<b>Figura 40</b> – Micrografia da amostra CN_1 (descarregado-lavado) do catodo .....	92
<b>Figura 41</b> – Micrografia da amostra CN_2 (carregada) do catodo .....	92

<b>Figura 42</b> – Micrografia mostrando a malha de níquel metálico da amostra CN_2.....	93
<b>Figura 43</b> – Micrografia do anodo da amostra AN_3 (descartada). ....	93
<b>Figura 44</b> – Micrografia do anodo da amostra AN_3 (como descartada).....	93
<b>Figura 45</b> – Curvas de cargas das baterias de íon-lítio novas #6 e #7 e descartadas #4 e #5, obtidas sob o protocolo de carregamento CC-CV .....	95
<b>Figura 46</b> – Comportamento da corrente durante o processo de carga das baterias de íon-lítio novas #6 e #7 e descartadas #4 e #5, obtidas sob o protocolo de carregamento CC-CV.....	97
<b>Figura 47</b> – Curvas de descarga das baterias de íon-lítio novas #6 e #7 e descartadas #4 e #5. Destacam-se as inflexões <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> nestas curvas.....	98
<b>Figura 48</b> – Difratogramas de raios-X dos catodos de LiCoO <sub>2</sub> das amostras novas CI_6 (descarregada) e CI_7 (carregada).....	100
<b>Figura 49</b> – Difratogramas de raios-X dos catodos de LiCoO <sub>2</sub> das amostras descartadas CI_4 (descarregada) e CI_5 (carregada) .....	100
<b>Figura 50</b> – Difratogramas de raios-X dos catodos Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> , na direção (003) das baterias novas CI_6 (descarregada) e CI_7 (carregada) e das baterias descartadas CI_4 (descarregada) e CI_5 (carregada).....	101
<b>Figura 51</b> – Difratogramas de raios-X para a difração na direção (104) dos catodos das baterias novas CI_6 (descarregada) e CI_7 (carregada) e dos catodos das baterias descartadas CI_4 (descarregada) e CI_5 (carregada).....	104
<b>Figura 52</b> – Difratogramas de raios-X dos anodos de carbono-grafite das amostras AI_4 (descartada) e AI_6 (nova), ambas no estado descarregado.....	106
<b>Figura 53</b> – Difratogramas: experimental, simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para o catodo CI_4 .....	107
<b>Figura 54</b> – Difratogramas: experimental, simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para o catodo CI_6 .....	108

<b>Figura 55</b> – Difrátogramas: experimental e simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para o catodo CI_5.....	110
<b>Figura 56</b> – Difrátogramas: experimental e simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para o catodo CI_7 .....	112
<b>Figura 57</b> – Parâmetro de rede <i>c</i> dos catodos CI_4 (descarregado, bateria descartada), CI_5 (carregado, bateria descartada), CI_6 (descarregado, bateria nova) e CI_7 (carregado, bateria nova) ....	113
<b>Figura 58</b> – Micrografia da superfície do catodo CI_4 da bateria descartada .....	115
<b>Figura 59</b> – Micrografia da superfície do catodo CI_6 da bateria nova .....	115
<b>Figura 60</b> – Micrografia da amostra ruim do anodo CI_4.....	117
<b>Figura 61</b> – Micrografia da amostra nova do anodo CI_6.....	117

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Funções freqüentemente usadas para descrever matematicamente o perfil dos picos em um espectro de difração.....	57
<b>Tabela 2</b> – Amostras dos catodos e anodos das pilhas de Ni-HM usadas nas medidas de XRD e MEV.....	73
<b>Tabela 3</b> – Amostras dos catodos e anodos de baterias de Íon-lítio usadas nas análises por XRD e MEV.....	76
<b>Tabela 4</b> – Dados estruturais e composicionais da amostra CN_1 obtidos pelo refinamento Rietveld.....	89
<b>Tabela 5</b> – Dados estruturais e composicionais da amostra CN_2 obtidos pelo refinamento Rietveld.....	91
<b>Tabela 6</b> – Capacidades de carga de baterias de íon-lítio novas (#6 e #7) e descartadas (#4 e #5), obtidas no carregamento parcial CC e no completo CC-CV. Capacidade nominal 920 mA.h.....	96
<b>Tabela 7</b> – Dados estruturais da amostra CI_4 obtidos do Refinamento Rietveld.....	109
<b>Tabela 8</b> – Dados estruturais da amostra CI_6 obtidos do Refinamento Rietveld.....	109
<b>Tabela 9</b> – Dados estruturais da amostra CI_5 obtidos do Refinamento Rietveld.....	112
<b>Tabela 10</b> – Dados estruturais da amostra CI_7 obtidos do Refinamento Rietveld	112

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	15
1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO .....	18
1.3 OBJETIVOS DO TRABALHO .....	22
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	25
2.1 BATERIAS DE NÍQUEL HIDRETO METÁLICO (Ni-HM) .....	25
2.1.1 Catodo de $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> .....	28
2.1.2 Anodo de hidreto metálico .....	33
2.2 BATERIAS DE ÍON-LÍTIO .....	35
2.2.1 Catodo de LiCoO <sub>2</sub> .....	38
2.2.2 Anodo de carbono grafite .....	43
<b>3 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS</b> .....	51
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD) .....	51
3.2 MÉTODO DE RIETVELD .....	53
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	59
3.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	61
<b>4 EXPERIMENTAL</b> .....	66
4.1 SELEÇÃO DOS LOTES DE BATERIAS .....	66
4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS NO LOTE DE BATERIAS DE Ni-HM .....	67
4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS NO LOTE DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO .....	68
4.4 AMOSTRAS DOS ELETRODOS DAS PILHAS DA BATERIA DE Ni-HM .....	69
4.5 AMOSTRAS DOS ELETRODOS DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO .....	73
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	76
4.7 REFINAMENTO RIETVELD .....	77
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	77
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	79
5.1 DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA PARA O LOTE DE BATERIAS DE Ni-HM .....	79

5.2 DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA PARA O LOTE DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO .....	80
5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS PILHAS DE Ni-HM.....	82
5.4 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ELETRODOS DAS PILHAS DE Ni-HM .....	84
5.5 REFINAMENTO RIETVELD NOS DIFRATOGRAMAS DOS CATODOS DAS PILHAS DE Ni-HM .....	88
5.6 MORFOLOGIA DOS ELETRODOS DAS PILHAS DE Ni-HM (MEV).....	91
5.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO .....	94
5.8 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ELETRODOS DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO .....	99
5.9 REFINAMENTO RIETVELD NOS DIFRATOGRAMAS DOS CATODOS DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO .....	107
5.10 MORFOLOGIA DOS ELETRODOS DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO (MEV).....	114
<b>6 CONCLUSÕES DO TRABALHO .....</b>	<b>120</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Baterias são células eletroquímicas do tipo galvânicas em que a energia química é convertida espontaneamente em energia elétrica, através de reações de oxidação e redução nos eletrodos da bateria, cuja transferência de elétrons entre os mesmos gera um fluxo de corrente, que pode ser utilizada para realizar trabalho útil [1]. Cada célula eletroquímica, ou pilha, é constituída por um eletrodo positivo (catodo) e um eletrodo negativo (anodo), separados por um eletrólito condutor iônico e isolante eletrônico, que permite a transferência de íons entre os dois eletrodos.

As baterias são classificadas em dois tipos: primárias e secundárias. As baterias primárias não são recarregáveis e apresentam reações eletroquímicas irreversíveis, enquanto que as baterias secundárias são sistemas em que as reações eletroquímicas podem ser revertidas através da aplicação de um potencial externo, ou seja, os processos redox são reversíveis e as baterias podem ser recarregadas.

Basicamente em uma bateria temos a ocorrência de dois processos elétricos externos: processo de descarga e processo de carga. Na descarga, a conversão de energia química em energia elétrica ocorre espontaneamente, enquanto que no processo de carga a energia química do sistema é re-armazenada para posterior transformação em energia elétrica, via aplicação de um potencial externo (reação eletrolítica).

A capacidade de armazenamento de energia de uma bateria é dada por dois tipos de medida: a capacidade específica e a energia específica, [2,3].

A capacidade específica de uma bateria (medida em Ah/g) está relacionada à carga eletroquímica gerada (produto A.h) pela massa do material ativo dos eletrodos envolvidos na reação eletroquímica (g). A capacidade em “Ah” de uma bateria está diretamente associada com a quantidade de carga que pode ser obtida dos materiais ativos. Teoricamente, 1 equivalente-grama em peso de material ativo irá fornecer 96.487 C ou 26,8 Ah. A energia específica (medida em Wh/g) relaciona o

potencial de operação (V) da bateria e a carga eletroquímica gerada (Ah), já que  $V \cdot A = W$ , normalizados pela massa de material ativo do eletrodo (g).

A energia teórica de uma bateria representa o máximo valor que pode ser fornecido pelo sistema eletroquímico, ou seja, a quantidade total de energia que as espécies responsáveis pela reação de oxi-redução poderia fornecer. Como exemplo, numa bateria de íon lítio a energia teórica é calculada pelo número total de íons de lítio presentes no catodo, uma vez que cada íon de lítio corresponde a um elétron disponível (teoricamente). Define-se:

$$\text{Energia teórica (Wh/g)} = \text{Tensão (V)} \times \text{Capacidade teórica (Ah/g)}.$$

Na prática, apenas uma fração da energia teórica de uma bateria pode ser extraída. Isto se deve a muitos fatores tais como limites de potencial impostos pelos eletrodos ou eletrólitos, transições de fases irreversíveis disparadas pela extração de carga, entre outros. Em baterias secundárias, quando se consideram estes dois fatores, a energia específica é drasticamente reduzida em até 50 % do seu valor teórico [3].

Um parâmetro importante utilizado na caracterização de baterias é a taxa C, que expressa a taxa de corrente na qual a carga da bateria será consumida (descarregada). A taxa C é denominada como:

$$I = M \times C_n$$

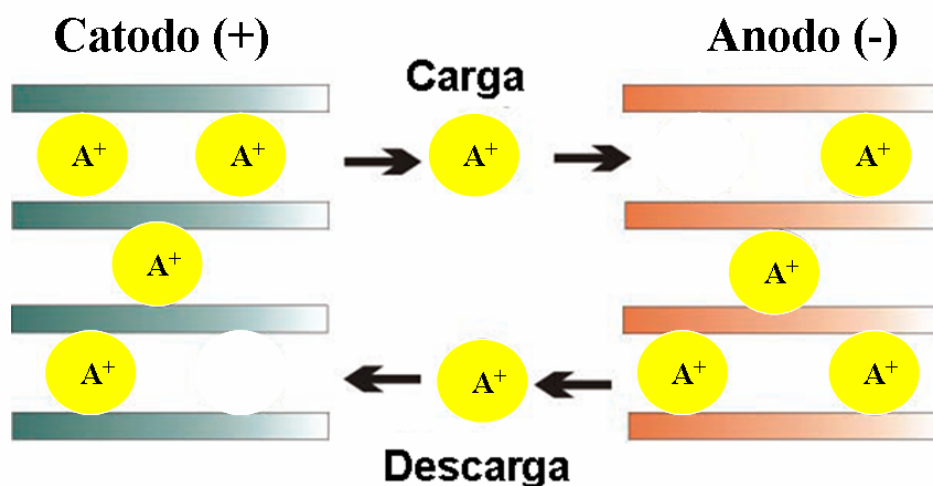
onde  $I$  é a corrente da descarga em Ampere (A),  $C$  é o valor numérico da capacidade de carga da bateria em Ah,  $n$  é o tempo em horas (h) em que a capacidade foi obtida e  $M$  é a fração de C ( $\text{h}^{-1}$ ).

Por exemplo, à taxa de descarga 0,1 C ou  $C_{10}$  ou  $\frac{1}{10h}C$  de uma bateria com  $C = 5 \text{ Ah}$ , a corrente elétrica a ser aplicada para carregamento ou extraída para descarregamento será igual a 500 mA. Da mesma forma, uma bateria com  $C = 250 \text{ mA.h}$ , descarregada à corrente de 50 mA, empregou uma taxa de 0,2 C ou  $C_5$ . A medida da capacidade de carga C das baterias, primárias ou secundárias, é padronizadamente obtida num processo de descarga em que o tempo total de experimento seja de 5 horas. A capacidade de carga nominal de baterias, é geralmente informada pelo fabricante no corpo da bateria, e designada por  $C_5$ .

A vida útil de uma bateria recarregável é especificada pelo número de ciclos de carga e descarga que podem ser realizados, e a avaliação do seu desempenho elétrico durante estes ciclos pode ser caracterizada pelo parâmetro designado por SOH, que no inglês refere-se a “*state-of-health*”, e que em português significa estado de saúde. Este parâmetro reflete a condição geral de uma bateria quando comparada a uma bateria nova de mesma marca e modelo [4,5]. Este parâmetro (em porcentagem) traduz a capacidade de carga normalizada da bateria, geralmente em relação à sua capacidade de carga nominal, sendo um indicador poderoso do desempenho de baterias recarregáveis, geralmente obtido através de curvas de descargas da bateria num dado momento da sua ciclagem [6]. O SOH de uma bateria é influenciado por fatores como: tempo de armazenamento, resistência interna, tensão e taxa de auto-descarga [4].

As baterias secundárias de Ni-HM e íon-lítio operam com eletrodos que possuem a propriedade de intercalação iônica, sendo por este motivo denominadas de baterias de intercalação iônica. O fenômeno da intercalação iônica é baseado no princípio de que pequenos íons podem ser reversivelmente inseridos e retirados de uma rede hospedeira (o eletrodo) sem, contudo, modificar a estrutura básica da rede [7]. A Figura 1 mostra o esquema de funcionamento de uma bateria de intercalação iônica. Esta Figura mostra que o processo de carga da bateria ocorre pela deintercalação (retirada) dos íons  $A^+$  do catodo com a conseqüente intercalação (inserção) destes íons no anodo. Na descarga ocorre o processo inverso. Os processos de intercalação/deintercalação ocorrem juntamente com o movimento de elétrons por um circuito externo para compensação da carga dos eletrodos.

A idéia do uso de materiais de intercalação iônica como componentes ativos dos eletrodos de baterias secundárias modernas de alta densidade de energia, foi proposta em 1973 por *Steele* e *Armand* [8]. Quase 40 anos após esta descoberta, outros sistemas de baterias, usando este mesmo tipo de materiais como eletrodos, vêm sendo progressivamente aprimorados.

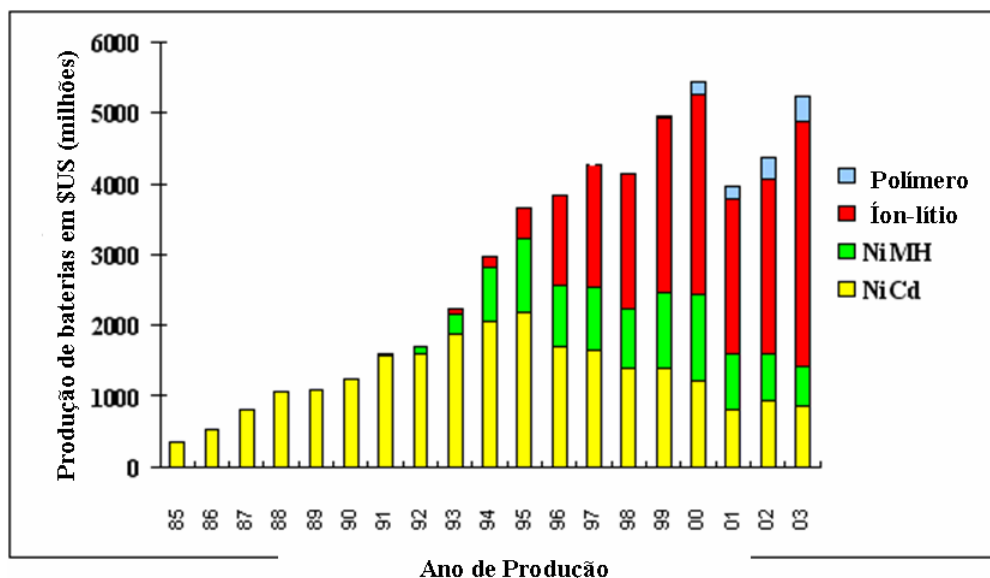


$A^+$  = Espécie eletroativa

**Figura 1** – Esquema de funcionamento de uma bateria de intercalação iônica.

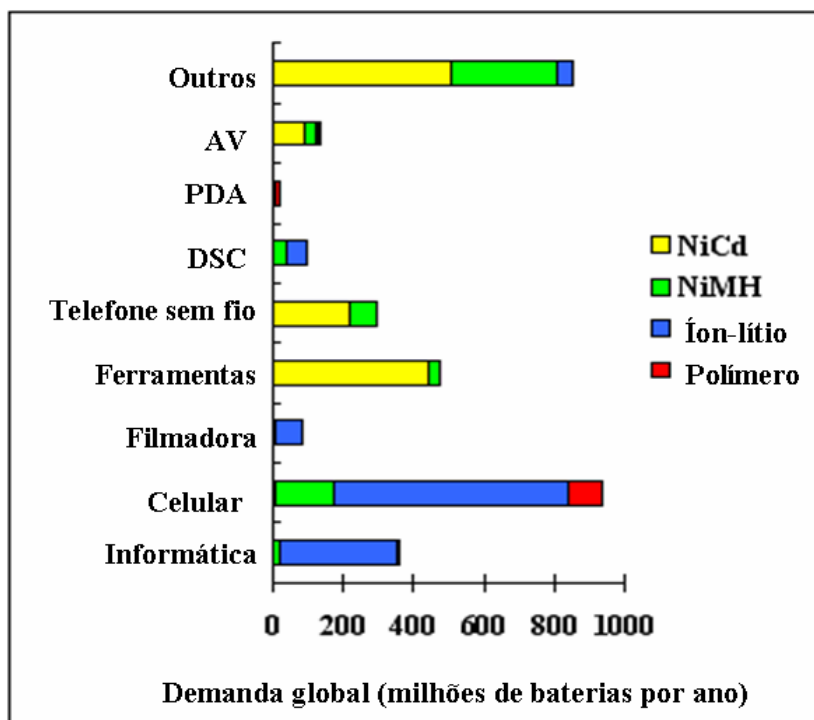
## 1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A Figura 2 mostra a produção mundial de baterias recarregáveis (em milhões de dólares) em função do ano de sua produção, no intervalo dos anos entre 1985 a 2003 [9]. Podemos observar que até a década de 1990 o mercado de baterias recarregáveis era fortemente dominado pelas baterias de níquel cádmio (Ni-Cd), movimentando até cerca 2 bilhões de dólares nos anos de 1994 e 1995. Após este período, percebe-se que há uma diminuição contínua na produção de baterias de Ni-Cd, que foi ocasionada pelo advento das tecnologias de Ni-HM e de íon-lítio, estimulado tanto por razões ambientais (ausência de cádmio) quanto pela alta densidade de energia obtida nestes dois tipos de baterias. Estes dois últimos sistemas de baterias movimentaram entre os anos de 1997 e 2003 mais de 17,5 bilhões de dólares, e a razão para isto deve-se principalmente ao rápido e contínuo crescimento do mercado de dispositivos eletrônicos portáteis neste período, exigindo fontes de energia cada vez mais compactas e com maiores densidades energéticas.



**Figura 2** – Produção mundial de baterias recarregáveis (em milhões de dólares) em função do ano de sua produção, no intervalo de 1985 a 2003 [9]

A Figura 3 mostra o universo de aplicação das baterias recarregáveis em diversas tecnologias portáteis em função da demanda global (em milhões de baterias por ano) [9]. Nesta Figura, verifica-se que as baterias de Ni-HM e de íon-lítio estão presentes em todos os ramos de aplicação. Percebe-se ainda que a telefonia celular é o principal mercado absorvedor destas baterias, representando um consumo de aproximadamente 1 bilhão de baterias por ano, sendo que deste total, as baterias de íon-lítio representam uma parcela de quase 600 milhões de unidades. Atualmente, as baterias de íon-lítio seguem dominando a telefonia celular, apesar de ainda serem encontradas baterias de Ni-HM neste segmento.



**Figura 3** – Aplicação das baterias recarregáveis em diversas tecnologias portáteis em função da demanda global (em milhões de baterias por ano) [9].

Dados mais recentes mostram que no ano de 2004 no Japão foram produzidos aproximadamente 6 bilhões de baterias recarregáveis (do tipo Ni-HM e íon-lítio), enquanto que quase 1 bilhão de unidades são consumidas no Brasil por ano [10].

Dados da Anatel [11] de 2008 mostram que a telefonia celular no Brasil atingiu cerca de 145 milhões de aparelhos, indicando que, no mínimo, o mesmo número de baterias (do tipo Ni-HM ou de íon-lítio) está em circulação.

Tendo em vista que o mercado da telefonia celular continua ainda crescendo significativamente no Brasil, e que inovações tecnológicas bombardeiam os usuários com novos aparelhos tais como câmeras digitais, filmadoras, MP3, MP4, Internet, *datashow*, *games* etc., o consumo de baterias recarregáveis portáteis tem, conseqüentemente, aumentado vigorosamente. Como resultado disto, tem aumentado na mesma proporção o descarte destas baterias pelos usuários de tais aparelhos, tanto quando estas chegam ao fim da vida útil, ou seja, não são mais utilizáveis, mas particularmente também na troca de telefones celulares, quando a bateria é descartada junto com o aparelho.

A legislação que regulamenta o descarte de baterias de Ni-HM e de íon-lítio no Brasil, prevê que estes tipos de baterias podem ser descartadas no lixo doméstico, por não possuírem metais pesados como cádmio, chumbo ou mercúrio [12]. Todavia, na contramão desta legislação, estudos mostram que estes tipos de baterias constituem um tipo de resíduo sólido extremamente perigoso, não pela presença de metais pesados, mas por possuírem componentes químicos tóxicos e líquidos inflamáveis [13]. Uma possível solução para os efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana que pode levar ao descarte inadequado de baterias é sua reciclagem [14]. Uma outra possibilidade é a produção de bateria com tempo de vida maiores que os atuais ou com componentes químicos menos agressivos. Some-se aqui o ganho tecnológico e comercial que seria alcançado por meio desta solução.

Nos últimos anos, esforços vêm sendo feitos em busca de tecnologias de reciclagem de baterias recarregáveis portáteis de Ni-HM e íon-lítio, em particular para baterias descartadas de telefone celular [15,16].

Da mesma forma, novas tecnologias para a produção de baterias portáteis de Ni-HM e íon-lítio com maiores densidades de energia e maiores capacidades de carga vem sendo continuamente desenvolvidas e colocadas no mercado. Empresas gigantes do setor como a Nokia, Motorola, Samsung, etc. mantêm laboratórios próprios de pesquisa e desenvolvimento em parceria com institutos de pesquisa e universidades ao redor do mundo [17-19].

Independente do propósito, seja para reciclagem ou produção de baterias portáteis recarregáveis ambientalmente e tecnologicamente avançadas, os eletrodos (anodo e catodos) destas baterias são os componentes essenciais para se alcançar estes propósitos, já que carregam cerca de 70% de todo material químico das baterias e são neles que se processam as reações eletroquímicas de transformação de energia química em elétrica. Logo, melhorias no desempenho elétrico da bateria estão diretamente relacionadas com alterações no material e nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos.

Diante deste cenário, mostraremos neste trabalho os resultados de um estudo em eletrodos de baterias de telefone celular de Ni-HM e de íon-lítio, que foram descartadas por seus usuários na região de Londrina, e recolhidas pela.

empresa Sercomtel Celular, uma operadora local de telefonia. Com este estudo, pretendemos obter informações relevantes que auxiliem na criação e implementação de novos processos de reciclagem, ou na atualização dos processos atuais para estes dois tipos de baterias. Focalizamos nosso estudo nas alterações ocorridas na estrutura cristalina e na morfologia dos eletrodos de baterias descartadas de Ni-HM e de íon-lítio, comparando com resultados de baterias novas da literatura ou de medidas por nós realizadas. Vale ressaltar que a Sercomtel Celular recolhe em média cerca de 11 mil baterias de telefone celular por ano.

### 1.3 OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste trabalho, faremos um estudo nos eletrodos de baterias descartadas de telefone celular dos tipos Ni-HM e íon-lítio, focando nossa atenção nas alterações ocorridas na estrutura cristalográfica e morfológica destes eletrodos, em função do parâmetro capacidade de carga ou estado de saúde (SOH) da bateria, já que, como será mostrado, foram encontradas baterias descartadas com diferentes capacidades de carga residual.

A escolha das baterias, e conseqüentemente dos correspondentes eletrodos usados no presente estudo, foi feita através da avaliação das condições elétricas (capacidade de carga) de lotes de baterias descartadas de telefone celular dos tipos Ni-HM e de íon-lítio. Como será mostrado, verificou-se que, em relação ao parâmetro estado de saúde (SOH), as baterias descartadas de ambos os tipos apresentam uma distribuição de valores, indo de baterias inoperantes a baterias com capacidades próximas às capacidades nominais (baterias novas). Para amostras de estudo foram escolhidas baterias pertencentes aos dois extremos desta distribuição: baterias com SOH abaixo de 25 % de seu valor nominal de capacidade de carga e baterias com o SOH acima de 70% deste valor.

Os estudos nos eletrodos foram realizados pelas técnicas de Difração de raios-X (XRD) e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de se verificar possíveis alterações na estrutura cristalográfica e na morfologia dos mesmos, e como estas alterações poderiam estar correlacionadas

com a capacidade de carga residual da bateria descartada. Além disto, as medidas de difração de raios-X dos catodos de ambos os tipos de baterias tiveram o auxílio de análises estruturais complementares obtidas pelo método de Rietveld, que permitiu a análise dos parâmetros de rede, identificação e quantificação de fases e volume da cela unitária.

**Referências Bibliográficas do Capítulo 1**

- [1] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. New York, John Willey and Sons, (1980).
- [2] OHZUKU, T.; UEDA, A. *Solid State Ionics* 69: 201, (1994).
- [3] LINDEN, DAVID; REDDY, THOMAS B. *Handbook of batteries*. New York: McGraw-Hill, (2002).
- [4] POP, V.; BERGVELD, H. J.; NOTTEN, P. H. L.; REGTIEN, P. P. L. *Meas. Sci. Technol.* 16, R93–R110, (2005).
- [5] JOSSEN, A. *J. Power Sources*, 154 530–538, (2006).
- [6] SALKIND, A. J.; FENNIE, C.; SINGH, P.; ATWATER, T.; REISNERC, D. E. *J. Power Sources*, 80, 293–300, (1999).
- [7] BETZ, G.; TRIBUTSCH, R. *Solid State Electrochemistry*, 16, 195-290, (1985).
- [8] WEST, KELD. *Ionic Conductors and Intercalation Compounds*, Lyngby, (1989).
- [9] NAN, J.; HAN, D.; ZUO, X. *J. Power Sources*, 152, 278–284, (2005).
- [10] SALGADO, A. L.; VELOSO, A. M. O.; PEREIRA, D. D.; GONTIJO, G. S.; SALUM, A.; MANSUR, M. B. *J. Power Sources*, 115, 367–373, (2003).
- [11] Site: [www.anatel.gov.br](http://www.anatel.gov.br) acessado em 20/11/2008.
- [12] Site: [www.conama.gov.br](http://www.conama.gov.br) acessado em 18/01/2009.
- [13] CASTILLO, S.; ANSART, F.; LABERTY-ROBERT, C. *J. Power Sources*, 112, 247–254, (2002).
- [14] FURTADO, S. J. “*Baterias Esgotadas: legislação e gestão*”, Ministério do Meio Ambiente, (2003).
- [15] ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O. *J. Power Sources*, 77 (2), 116-122, (1999).
- [16] JINQIU X.; THOMAS, H.R.; ROB W. F.; KEN R. L.; JINGWEI, W.; BO L. *J. Power Sources*, 177, 512–527, (2008)
- [17] Site: [www.nokia.com](http://www.nokia.com) acessado em 20/11/2008.
- [18] Site: [www.motorola.com](http://www.motorola.com) acessado em 21/11/2008.
- [19] Site: [www.samsung.com](http://www.samsung.com) acessado em 22/11/2008.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 BATERIAS DE NÍQUEL HIDRETO METÁLICO (Ni-HM)

A tecnologia da bateria de níquel hidreto metálico (Ni-HM) data do final da década de 1980 e a sua comercialização teve início no Japão em 1990 [1]. Elas foram propostas como substitutas às baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd) particularmente para equipamentos portáteis, face às vantagens quando comparadas às baterias de Ni-Cd, de apresentarem maior capacidade de carga, de suportarem uma maior quantidade de ciclos de carga-descarga (de 500 a 1000), ampla temperatura de operação (de -20 a 60 °C), baixa taxa de auto-descarga, efeito memória moderado e menor dano ambiental pela ausência do cádmio [1, 2].

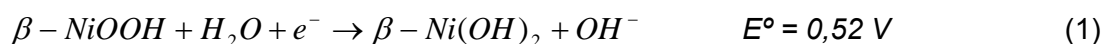
As baterias de níquel-hidreto metálico são usadas em computadores, telefones celulares e outros aparelhos eletrônicos portáteis que demandam baterias com alta densidade de energia. Apesar do custo mais elevado desta bateria em relação à de Ni-Cd [3], dados fornecidos pela entidade representativa do setor produtivo de pilhas e baterias (“*European Portable Battery Association*” – EPBA) indicam que na Europa o mercado das baterias de Ni-HM representou em 1999 cerca de 25% (5.200 ton.) do total das baterias portáteis comercializadas [4], percentual esse que aumentou para 35 % em 2003. Em 2000, 50% do mercado japonês de energia portátil era de baterias de Ni-HM [1]. Aplicações como no carro elétrico e a versatilidade de formatos abrem a perspectiva de um mercado em franco crescimento para esse tipo de bateria, bem como para a tecnologia da bateria de íon-lítio [5].

De maneira geral, uma bateria de Ni-HM consiste de um eletrodo positivo de hidróxido de níquel  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> na fase descarregada e um eletrodo negativo formado por um composto intermetálico do tipo AB<sub>5</sub>, onde A é um elemento da série dos lantanídeos (lantânio) e B um metal de transição (como o níquel). O eletrodo negativo tem a capacidade de estocar hidrogênio atômico, gerado em reações de decomposição da água, liberando-o na reação inversa. O eletrólito deste

tipo de bateria é aquoso, e o sal dissolvido é o KOH, podendo conter ainda em sua composição LiOH e NaOH [6].

Na bateria de Ni-HM o eletrodo positivo encontra-se na fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> quando a bateria está descarregada; enquanto o eletrodo negativo da liga metálica apresenta-se sem hidrogênio inserido na sua estrutura. O processo de descarregamento de uma bateria de Ni-HM, pode ser dividido em duas semi-reações, com seus respectivos potenciais padrões ( $E^\circ$ ).

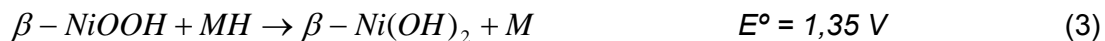
*No eletrodo positivo (catodo):*



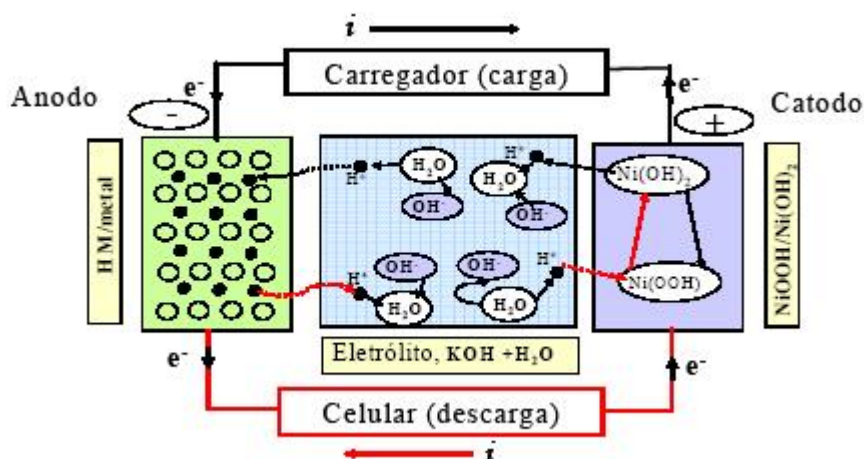
*No eletrodo negativo (anodo):*



Assim a reação global de descarga da bateria de Ni-HM é descrita como:

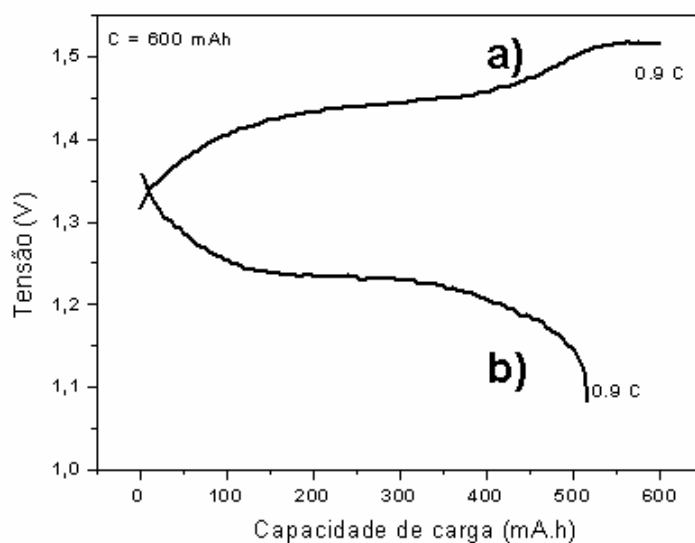


No carregamento, o processo ocorre de maneira inversa. O eletrodo de níquel perde íons  $\text{H}^+$  transformando-se na fase  $\beta$ -NiOOH (oxidação) e, complementarmente, o eletrodo da liga metálica recebe íons  $\text{H}^+$ , indo para a fase hidrogenada (HM) (redução). O processo de descarga é espontâneo, enquanto para a reação de carga se processar é necessário a aplicação de um potencial externo entre os eletrodos da pilha. A diferença de potencial mostrada pela equação (3) de descarga é em geral 1,35 V e é o resultado da diferença de potencial eletroquímico entre as duas interfaces eletrodos/eletrólito. Quando ocorre a inserção de íons  $\text{H}^+$  nos eletrodos, um mesmo número de elétrons vindo do eletrodo complementar são também inseridos nos eletrodos para manter a sua neutralidade elétrica. A Figura 4 mostra esquematicamente as reações descritas no descarregamento e no carregamento de uma bateria de Ni-HM.



**Figura 4** – Processos de carga e descarga numa bateria de Ni-HM.

Todavia, quando é estabelecido um fluxo de elétrons no circuito externo do anodo para o catodo (pelo uso de um telefone celular, por exemplo), íons  $H^+$  vão sendo continuamente deintercalados do anodo e concomitantemente intercalados no catodo, transformando progressivamente o composto  $\beta$ -Ni(OOH) no di-hidróxido de níquel,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Desta forma o potencial de cada eletrodo e, conseqüentemente da bateria, vai continuamente diminuindo enquanto a corrente elétrica externa for mantida. Nota-se que o íon  $H^+$  não existe na forma livre no eletrólito combinando-se ao íon hidroxila ( $OH^-$ ) para formar água quando deintercala de um eletrodo ou dissociando-se da mesma formando hidroxila no processo de intercalação. O perfil do potencial de uma bateria de Ni-HM em função da carga elétrica consumida ou, equivalentemente, da capacidade de carga residual da bateria, não é constante nem linear, mas apresenta um patamar bem definido de potencial no qual a tensão da bateria é definida. A Figura 5 ilustra estas situações de carga e descarga da bateria.



**Figura 5** – Perfil de carga e descarga das baterias de Ni-HM, modelo SNN5635A. a) Carga: 0,9 C para 1,2 h; b) descarga a 0,9 C até 1,0 V.

### 2.1.1 Catodo de $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>

O eletrodo de hidróxido de níquel usado como catodo em baterias de Ni-HM tem sido objeto de muitos estudos nos últimos anos, principalmente no que diz respeito ao seu comportamento estrutural e das suas correlações com o desempenho eletroquímico [7-9]. As reações de carga e descarga neste eletrodo foram descritas pela equação (1).

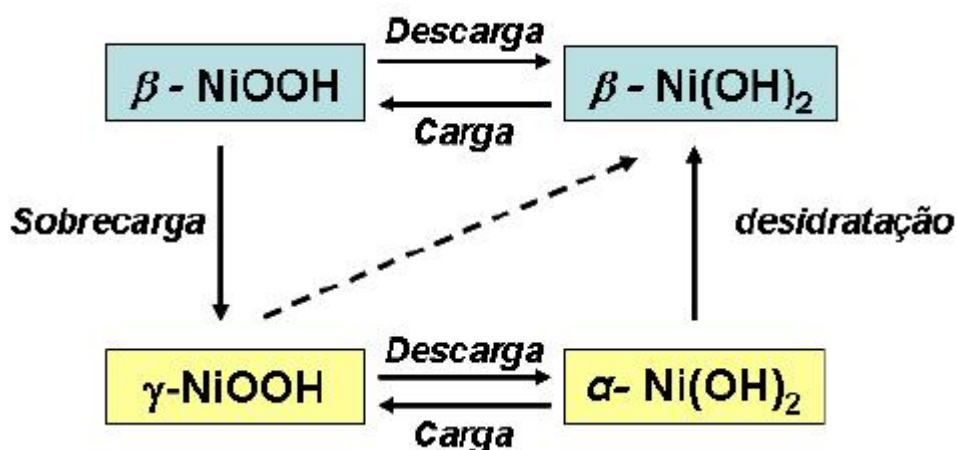
De acordo com Corrigan *et. al* [8], é mais apropriado expressar a fase descarregada  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> como H<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> e a fase carregada  $\beta$ -NiOOH como HNiO<sub>2</sub>, nas quais ambas podem ser expressas pela mesma fórmula geral H<sub>1+x</sub>NiO<sub>2</sub>, onde x varia entre 0 e 1 referindo-se às fases  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> para x = 1 e  $\beta$ -NiOOH para x=0. O estado de oxidação do níquel é +2 em  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e +3 em  $\beta$ -NiOOH. O mecanismo da reação mostrada pela equação (1) envolve a difusão equivalente de íons de hidrogênio nas lamelas da estrutura cristalina das fases  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e  $\beta$ -NiOOH, levando a mudanças contínuas na composição do material ativo entre as fases totalmente carregada e descarregada.

Do ponto de vista estrutural, as transformações de fase envolvendo o di-hidróxido de níquel  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e o óxi-hidróxido de níquel  $\beta$ -NiOOH têm recebido

interesse particular. Contudo, encontram-se grandes dificuldades na determinação da estrutura destas fases por difração de raios-X, que para o material  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  deve-se à grande ocorrência de defeitos, e no  $\beta\text{-NiOOH}$  por apresentar natureza parcialmente amorfa [9,10]. Desta forma, torna-se difícil a separação da fase oxidada e reduzida, uma vez que se propõe que ambas as estruturas estão fortemente relacionadas [11]. McEwen [12] afirma que a taxa de oxidação é um fator determinante capaz de indicar a proporção em que a fase descarregada  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  é preservada na fase carregada  $\beta\text{-NiOOH}$ . Barnad et al. [13] diz que a diferença entre as estruturas carregada e descarregada deve-se somente à diferença nas intensidades dos picos de difração. A oxidação da fase  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  ocorre topotaticamente, ou seja, devido à de-intercalação iônica das lamelas do composto sem modificação da sua estrutura, e a diminuição das linhas de intensidade decorre de um defeito na estrutura lamelar.

Briggs e Wynne-Jones [14] afirmam que a estrutura descarregada persiste quase que inalterada sobre a reação de oxidação para uma composição de aproximadamente  $\text{NiO}_{1,5}$ , enquanto que Feitknecht et al. [15] acreditam que sob algumas circunstâncias a estrutura divalente do Níquel pode persistir no estado trivalente Ni ( $\text{NiO}_{1,5}$ ).

Muitos modelos são propostos para representar os processos de oxido-redução envolvidos no material ativo deste eletrodo. No entanto, dependendo das condições de preparação, observam-se mudanças na resposta eletroquímica do material como: número de elétrons transferidos, tensão de carga e descarga [8]. Além disto, também são observadas variações na estrutura durante o processo de ciclagem e na sobrecarga deste eletrodo. Acredita-se que muitas destas variações acontecem devido à existência de duas ou mais fases cristalográficas diferentes. Uma ilustração esquemática das várias fases envolvidas neste material foi descrita por Bode et. al. em 1966 [16], como mostrado na Figura 6. Este esquema é ainda válido, embora algumas modificações têm sido propostas.



**Figura 6** – Diagrama de Bode mostrando as transformações de fases no eletrodo positivo de hidróxido de níquel [16].

A fase descarregada  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, exibe estrutura hexagonal com um arranjo compacto de oxigênio. O grupo espacial é o  $P-31m$  e os parâmetros de rede são  $a = b = 3,126 \text{ \AA}$  e  $c = 4,605 \text{ \AA}$  (“*Powder Diffraction Standards*” JCPDS 14-0117) [17,18]. A estrutura é descrita como uma estrutura lamelar ao longo do eixo  $c$  com um arranjo hexagonal de níquel em cada camada e o oxigênio ordenado em posições octaédricas. Oliva et. al. [19] evidenciou por análise de infravermelho (IR), que não há ligações entre os átomos de hidrogênio entre as lamelas.

Sugere-se que a fase carregada,  $\beta$ -NiOOH, exibe estrutura hexagonal, similar a da fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Os parâmetros de rede são  $a = b = 2,81 \text{ \AA}$  e  $c = 4,84 \text{ \AA}$  (JCPDS: 06-0141) [17]. Os prótons são intercalados entre as lamelas da estrutura, levando ao surgimento de ligações de hidrogênio, como foi indicado por IR [19]. Malsbury e Greaves [20] mostraram que o Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H exibe grandes diferenças no padrão de difração comparado ao  $\beta$ -NiOOH, apresentando estrutura ortorrômbica, no entanto, com uma forte relação com a estrutura  $\beta$ -NiOOH, onde o estado de valência do níquel alterna entre +2 e +4. Existem ainda algumas questões sobre os aspectos estruturais do  $\beta$ -NiOOH que não foram respondidas pelo modelo estrutural hexagonal convencional.

Em situações de sobrecarga, a fase  $\beta$ -NiOOH pode transformar-se na fase  $\gamma$ -NiOOH. Na fase  $\gamma$ -NiOOH, a distância entre os átomos de níquel é da ordem de  $2,82 \text{ \AA}$ , enquanto que um grande aumento na distância entre as lamelas

desta estrutura (eixo c) é observada devido a intercalação de espécies iônicas, principalmente  $K^+$ , moléculas de água, ou pela maneira na qual a seqüência de empacotamento das camadas  $NiO_2$  se rearranjam. A distância entre as lamelas (eixo c) é de aproximadamente 7 Å [18]. Nesta fase, a reação de descarga ocorre via a fase intermediária  $\alpha-Ni(OH)_2$  que é muito instável, e em meio alcalino sofre processo de desidratação convertendo-se na fase  $\beta-Ni(OH)_2$ . Esta transição pode também ocorrer de maneira direta da fase  $\gamma-NiOOH$  para a fase  $\beta-Ni(OH)_2$  [21]. Na transição de fase  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ , o potencial químico do eletrodo muda, que resulta numa maior diferença de potencial e conseqüentemente uma alta energia específica, em relação à transição  $\beta \leftrightarrow \beta$ . A valência do níquel e o número de elétrons trocados nesta transição são iguais ao da transição  $\beta \leftrightarrow \beta$ . Muitos esforços têm sido feitos no sentido de sintetizar o material na fase  $\alpha-Ni(OH)_2$  que seja estável [4].

A Figura 7 mostra a representação cristalográfica de cada uma das fases presentes no Diagrama de Bode (Figura 6), mostrando como se dá o empacotamento das estruturas cristalinas. A Figura 8 apresenta, respectivamente, a seqüência de empacotamento das camadas de oxigênio observadas para as fases: a) não-compacta  $\gamma-NiOOH$ ; b) fase compacta  $\beta-Ni(OH)_2$ .

O hidróxido de níquel  $\beta-Ni(OH)_2$ , é um semicondutor tipo *p* e apresenta uma pobre condutividade elétrica, por este motivo alguns aditivos são incorporados para aumentar sua condutividade. Dentre estes aditivos, a adição de óxido de cobalto (CoO) tem recebido interesse especial, pois promove melhoras significativas na ciclabilidade e na eficiência de carga [22].

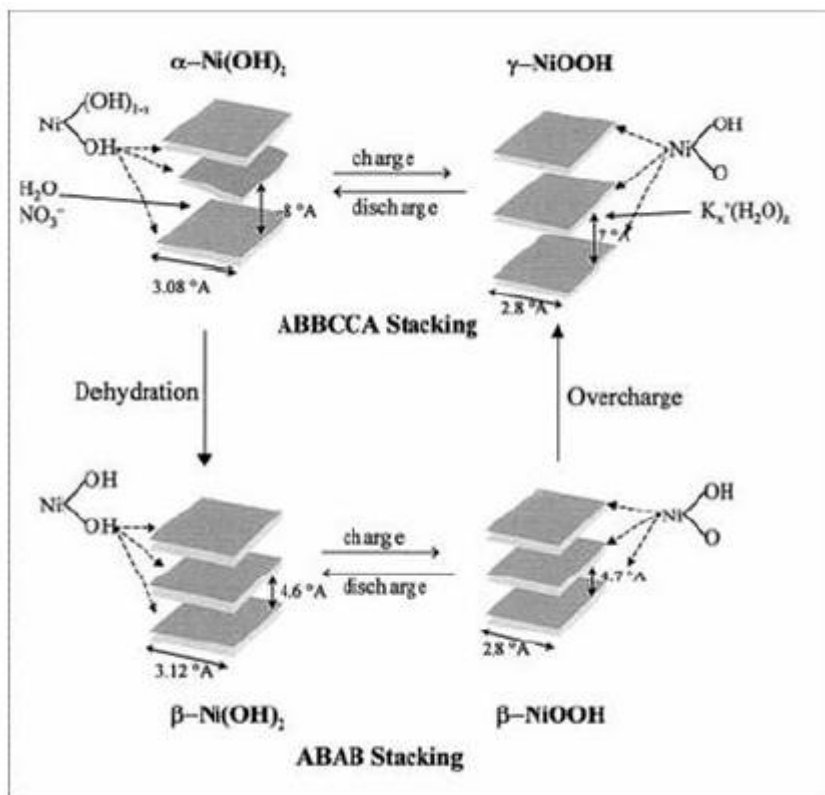
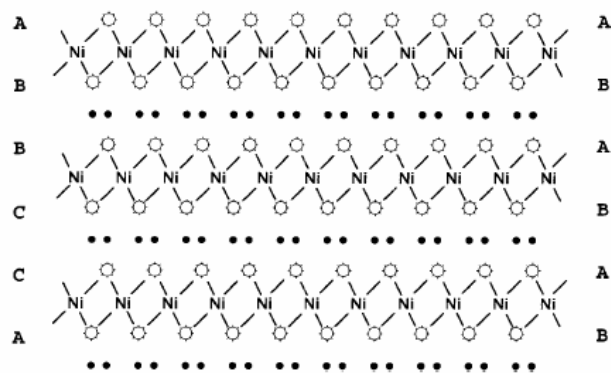
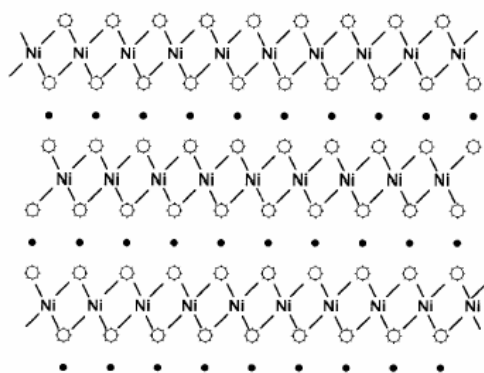


Figura 7 – Esquema de empacotamento das diferentes fases presentes no Diagrama de Bode [8].



○ = Oxigênio; ● = Hidrogênio; Ni = Níquel

Figura 8a) – Sequência de empacotamento “ABBCCA” observado nas camadas de oxigênio da estrutura  $\gamma$ -NiOOH no grupo espacial  $R\bar{3}M$  [8].

Figura 8b) – Sequência de empacotamento “ABAB” observado nas camadas de oxigênio da estrutura  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> no grupo espacial  $P\bar{3}M1$  [8].

A principal função da adição de CoO é que, durante a dissolução e o processo de separação na solução alcalina, o aditivo pode cobrir a superfície dos grãos de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> uniformemente na forma de  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, e então é oxidado em  $\beta$ -CoOOH durante o processo de carga. Esta reação é irreversível, mas o produto ativo apresenta uma boa condutividade.

Após centenas de ciclos de carga e descarga as baterias de Ni-HM perdem consideravelmente sua capacidade de carga (cerca de 500 ciclos para as baterias de telefone celular), por alterações que ocorrem nos eletrodos, no eletrólito e reações secundárias que surgem durante a vida útil da bateria [23-27].

A perda de capacidade de carga do eletrodo positivo está relacionada com o seu aumento de volume, a mudanças significativas de fase estrutural, estado de oxidação, grau de hidratação, densidade e cristalinidade. Estes fenômenos resultam na perda gradual de material ativo que compõe o eletrodo [23]. Um outro efeito que também contribui para a perda de capacidade de carga do eletrodo positivo é o efeito memória, que provoca uma queda na tensão de operação da bateria. Alguns autores atribuem à formação da fase  $\gamma$ -NiOOH como a responsável pelo efeito memória [24-26]. Yan et al. [27] mostraram que a presença de elementos ligantes, adicionados durante a síntese do eletrodo, podem melhorar a resistência à corrosão dos mesmos, mas apresenta inúmeras desvantagens como: aumento da resistência elétrica interna, aumento na resistência de polarização, diminuição da capacidade de descarga, aumento da pressão interna e maior tempo para ativação.

### 2.1.2 Anodo de hidreto metálico

Um dos componentes chave das baterias de níquel-hidreto metálico é a liga metálica de alta capacidade de armazenamento de hidrogênio na forma de hidreto metálico, empregada como material ativo no anodo. A composição da liga é formulada para se obter um material estável que permita um grande número de ciclos de carga e descarga.

As principais propriedades desta liga, que a torna adequada para operar como anodo de uma bateria de Ni-HM, são [28]:

1. Boa capacidade de armazenamento de hidrogênio, podendo proporcionar uma bateria com alta capacidade de carga e densidade de energia;
2. Propriedades termodinâmicas que permitem a absorção/dessorção reversível de hidrogênio;
3. Baixa pressão de equilíbrio para o hidrogênio;
4. Características cinéticas que permitem um alto desempenho nos processos de absorção/dessorção;
5. Boa resistência à oxidação;
6. Boa estabilidade nos ciclos de carga e descarga em eletrólitos fortemente alcalinos.

As ligas de hidreto metálico correntemente desenvolvidas são baseadas nas composições do tipo  $AB_5$  e  $AB_2$ , onde A representa um metal de terras raras para a liga  $AB_5$  e um metal de transição de baixo número atômico para o sistema  $AB_2$ ; em ambos os casos, B são metais de transição de alto número atômico [29].

As ligas do tipo  $AB_5$  possuem maior aplicabilidade como anodos nas baterias de Ni-HM. Estas ligas são baseadas no composto  $LaNi_5$ , na qual o lantânio é comumente substituído por um minério contendo lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário, conhecida comercialmente como *mischmetal* [6]. Este tipo de substituição produz melhoras significativas quanto à resistência da liga à corrosão alcalina do eletrólito, além reduzir o custo do material [30].

A liga de composição  $LaNi_5$  apresenta estrutura cristalina hexagonal, grupo espacial  $P6/mmm$  e parâmetros de rede iguais a  $a=b= 5,01$  e  $c = 3,98$  Å (JCPDS: 50-0777).

Durante os ciclos de carga e descarga, a liga torna-se mais finamente dividida, e conseqüentemente mais susceptível ao ataque químico pelo eletrólito. Isto provoca uma diminuição da massa de material ativo com a conseqüente redução da capacidade de absorção de hidrogênio [28]. A deteriorização das propriedades da liga ao longo dos ciclos de carga/descarga se dá pela segregação de elementos de terras raras (presentes na liga) para a superfície do eletrodo, que em meio alcalino resulta na formação de hidróxidos. Willens e

Buschow [31], mostraram que a segregação de La para a superfície da liga de  $\text{LaNi}_5$ , resultante dos ciclos de carga e descarga, promove a formação de hidróxido de Lantânio ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ). Este composto não participa dos processos eletródicos, e o fato de se formar na superfície do eletrodo resulta na inibição de sítios de difusão do íon hidrogênio para o seu interior, refletindo num declínio da capacidade de carga do eletrodo.

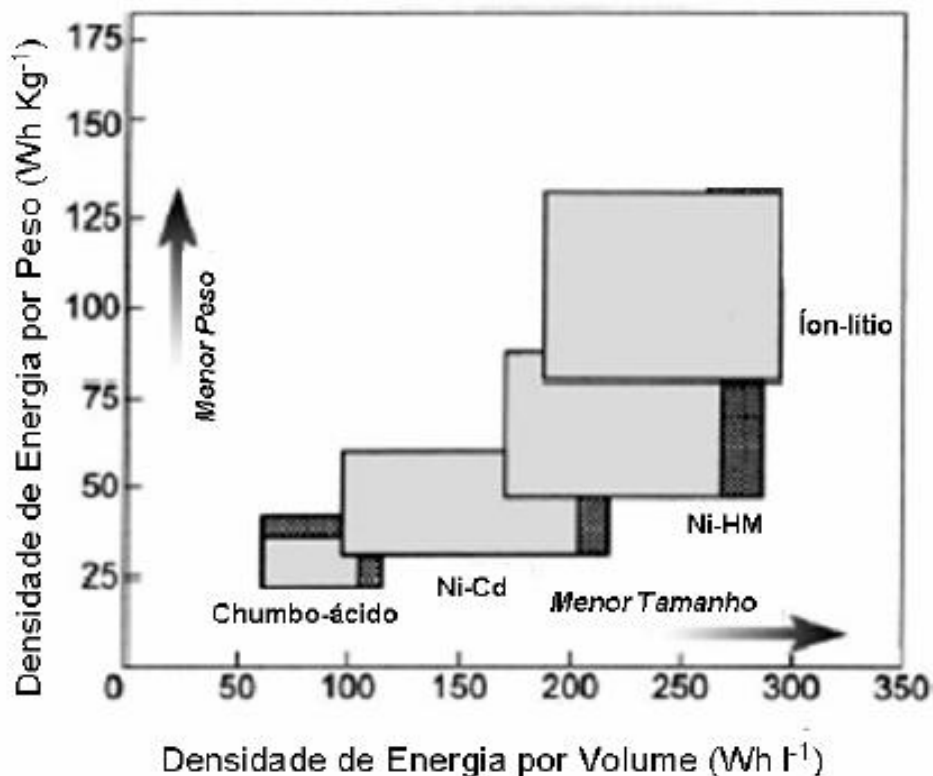
Para ligas contendo alumínio, o mesmo fenômeno pode ocorrer, com a segregação de alumínio para a superfície do eletrodo, facilitando a formação do hidróxido  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [32].

## 2.2 BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

A primeira bateria secundária de íons de lítio foi comercializada pela *Sony Corporation* no ano de 1990 e desde então, baterias de íon-lítio têm sido fabricadas e vêm ocupando uma posição privilegiada no mercado de fontes de energia para dispositivos portáteis e não portáteis. A razão para esta relevância é que, comparado a outros sistemas de baterias recarregáveis tradicionais tais como as baterias de chumbo-ácido, níquel-cádmio (Ni-Cd) e níquel hidreto metálico (Ni-HM), as baterias de íon lítio apresentam diversas vantagens como a combinação de altas densidades de energia em um dispositivo leve e com dimensões reduzidas [33,34]. Embora, os valores de capacidade de carga sejam similares a de outros sistemas recarregáveis, a tensão de trabalho é aproximadamente três vezes maior. A Figura 9 mostra a relação entre a densidade de energia por unidade de volume (Wh/l) *versus* a densidade de energia por peso (Wh/Kg) entre as baterias secundárias disponíveis comercialmente [35].

Em geral as baterias secundárias de íon lítio disponíveis comercialmente, particularmente as usadas na telefonia celular, empregam em sua composição, óxido de cobalto litiado ( $\text{LiCoO}_2$ ) como catodo, carbono grafite (C) como anodo e um eletrólito aprótico com solventes orgânicos e sais de lítio. Os sais mais usados nos eletrólitos são:  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiBF}_6$ , dentre outros,

dissolvidos em solventes como: carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), di-metil carbonato (DMC), dentre outros.



**Figura 9** – Valores da densidade de energia para baterias secundárias disponíveis no mercado [35].

Quando uma bateria de íon-lítio de telefone celular é descarregada, o catodo é reduzido e o anodo é oxidado. Da mesma forma que as baterias de Ni-HM, também as baterias de íon-lítio diminuem seu potencial à medida que se descarregam, quando então íons de lítio são deintercalados do catodo ( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ) e intercalados no anodo de grafite, enquanto uma corrente flui externamente do catodo para o anodo, através de uma resistência ou dispositivo elétrico. As reações (4), (5) e (6) ilustram as reações de descarga em ambos os eletrodos da bateria, e a reação global, respectivamente.

*No eletrodo positivo (catodo):*



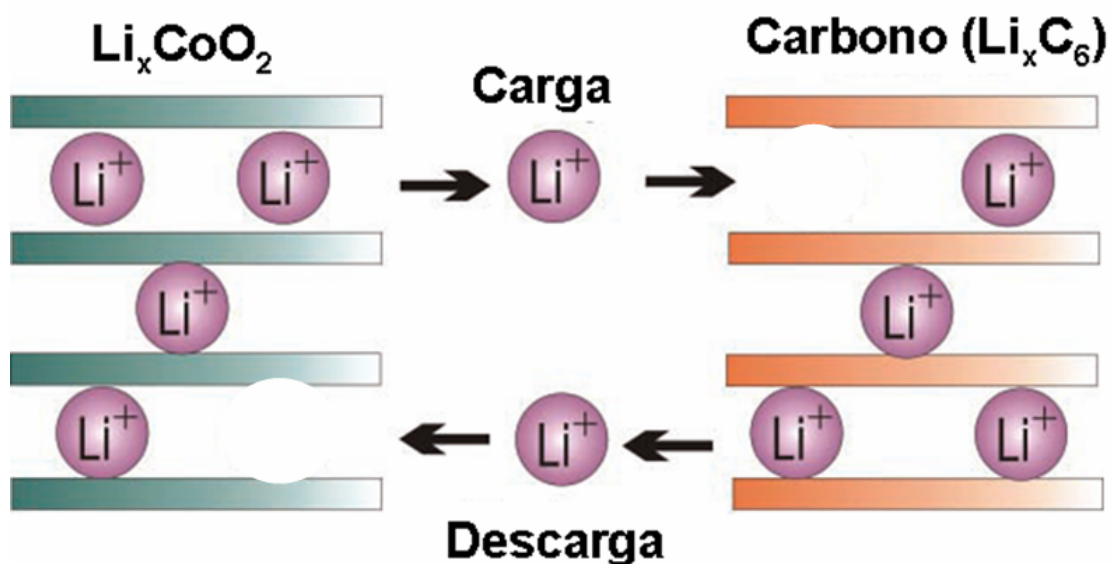
*No eletrodo negativo (anodo):*



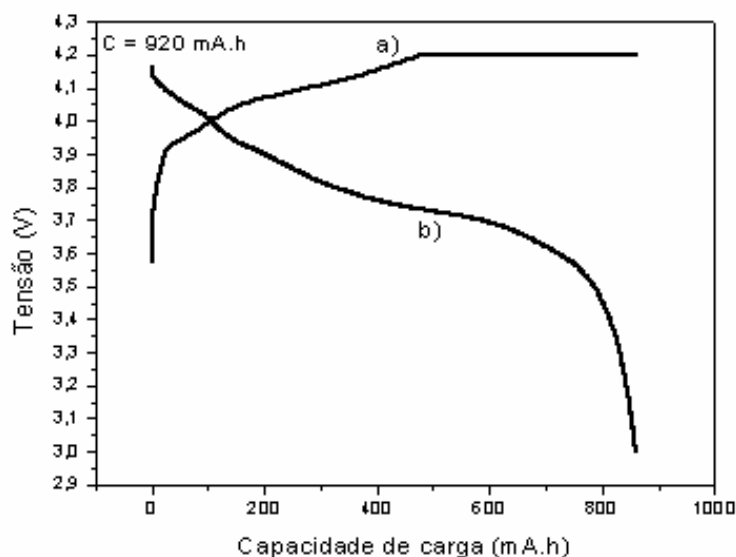
Assim a reação global de descarga da bateria de íon-lítio é descrita como:



A Figura 10 ilustra os processos de carga e descarga de uma bateria de íon-lítio. Em ambos os processos pode-se construir um perfil do potencial da bateria em função da sua carga residual, chamada de curvas de carga e descarga. A Figura 11 mostra estes dois processos.



**Figura 10** – Esquema dos processos de carga e descarga em uma bateria de íon-lítio, mostrando a intercalação e deintercalação de íons de  $Li^+$  nos eletrodos da bateria.



**Figura 11** – Perfil de carga e descarga das baterias de íon-lítio, modelo BLB-3. a) Carga CC (0,5 C)-CV(0,05 C) veja o item 3.4. b) descarga a 0,2 C até 3,0 V.

### 2.2.1 CATODO DE $\text{LiCoO}_2$

O desenvolvimento de catodos para baterias secundárias de íon-lítio tem sido objeto de intensa pesquisa desde a década de 70, quando sulfetos de metais de transição foram utilizados como compostos de intercalação para lítio iônico. Óxidos de metais de transição litiados, como  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [36-38] e  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  [39-41] vêm se demonstrando promissores para este tipo de aplicação devido a características como alta tensão de operação e alta energia específica.

Dentre estes óxidos, o  $\text{LiCoO}_2$  tem sido usado comercialmente como catodo desde 1990, e ele é ainda considerado o material cujas propriedades eletroquímicas são mais favoráveis, apesar do seu alto custo [42]. Este material é vantajoso se comparado com o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e o  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  pelo fato de possuir fácil síntese e excelente ciclabilidade. Além disso, no intervalo de tensão entre 4,2 V e 3,6 V, o  $\text{LiCoO}_2$  apresenta uma capacidade específica medida à taxa de 1C de aproximadamente 140 mAh/g, que é comparável a do  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e maior que a do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Assim o óxido  $\text{LiCoO}_2$  permanece dominando o mercado de materiais para catodos de baterias de íon-lítio.

De acordo com o método de síntese o  $\text{LiCoO}_2$  pode ser dividido em duas classes: o obtido a baixas temperaturas, LT- $\text{LiCoO}_2$  (*low-temperature*) e o obtido a altas temperaturas, HT-  $\text{LiCoO}_2$  (*high-temperature*).

O material HT- $\text{LiCoO}_2$  possui estrutura cristalina hexagonal, do tipo lamelar com grupo de simetria  $R3m$ . Por este motivo, os difratogramas de raios-X são dominados por um intenso pico de *Bragg* aproximadamente em  $2\theta = 19^\circ$  na direção (003), e dois picos de média intensidade em  $36^\circ$  e  $44^\circ$  [42]. O íon de lítio e o íon metálico ocupam camadas alternadas no espaço de um octaedro entre planos de cubos formados por oxigênio. Medidas de difração de raios-X seguidos de análise por refinamento Rietveld [43] mostram que os parâmetros de rede para o composto HT- $\text{LiCoO}_2$  são iguais a  $a = b = 2,816 \text{ \AA}$   $c = 14,049 \text{ \AA}$ .

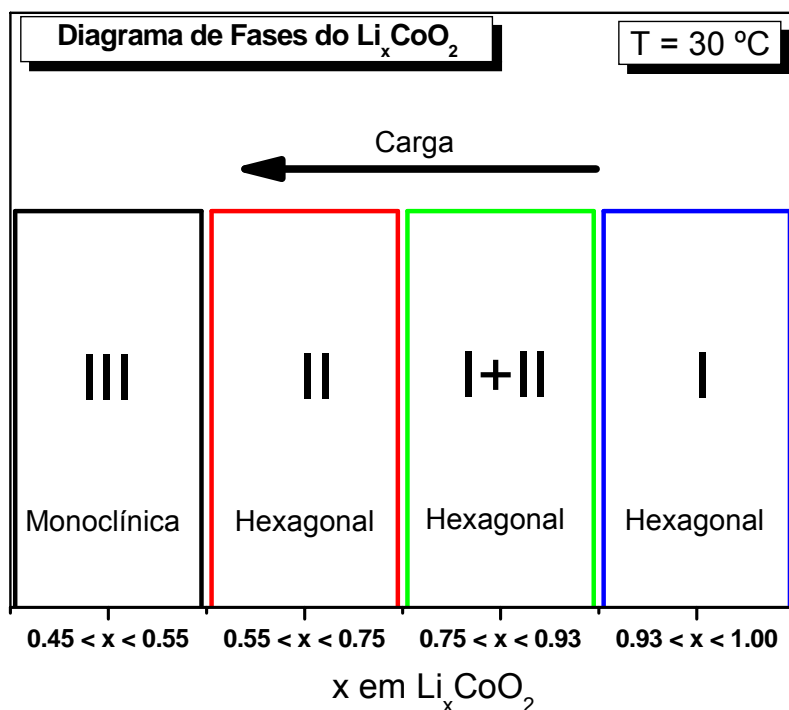
O LT- $\text{LiCoO}_2$  é encontrado na forma de espinélio, com estrutura cúbica, e grupo de simetria  $Fd3m$ . Usando-se difração de nêutrons, mostrou-se que o LT- $\text{LiCoO}_2$  possui estrutura similar ao HT- $\text{LiCoO}_2$  com 6% de cobalto ocupando os sítios do lítio [44]. As baterias comerciais de íon-lítio, em sua grande maioria, empregam o HT- $\text{LiCoO}_2$  como material ativo no catodo.

Inúmeros estudos eletroquímicos e estruturais têm sido realizados sobre as transformações de fase do material HT- $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  sob a deintercalação de íons de lítio, no intervalo de  $0,5 \leq x \leq 1$  [45-47]. Três fases únicas têm sido identificadas neste intervalo: uma fase I no intervalo  $0,93 < x \leq 1$ , caracterizada por uma estrutura cristalina hexagonal ( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=120^\circ$ ); uma fase II no intervalo  $0,55 < x < 0,75$ , caracterizada por uma estrutura hexagonal modificada por um aumento progressivo no eixo  $c$ ; e uma fase III no intervalo  $0,45 < x < 0,55$ , caracterizada por uma estrutura cristalina monoclinica ( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta \neq 120^\circ$ ). Uma fase mista I+II é observada no intervalo  $0,75 < x < 0,93$ .

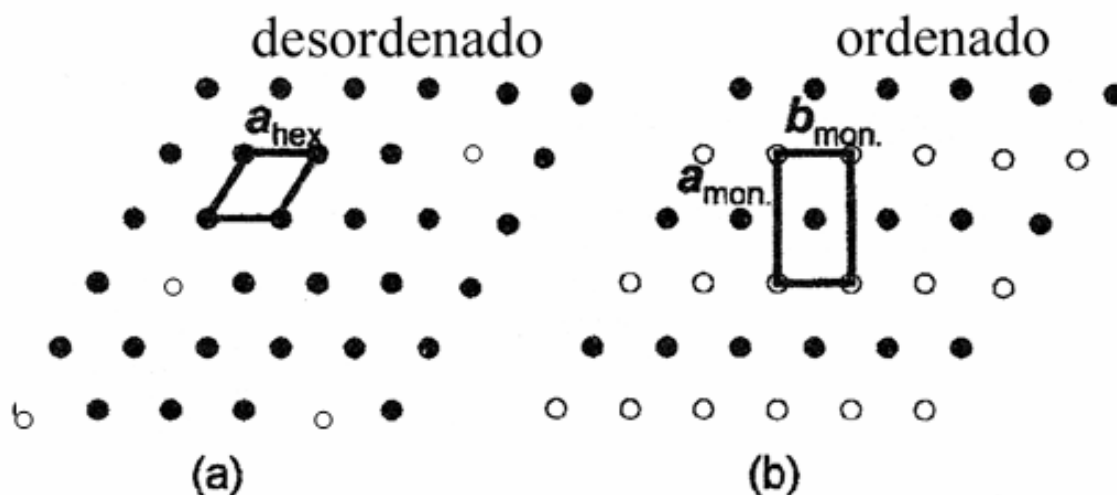
Desta maneira, duas transições de fase são observadas no intervalo  $0,5 \leq x \leq 1$ : *i*) no intervalo de  $0,75 \leq x \leq 0,94$  verifica-se uma transição de primeira ordem da fase hexagonal I em  $\text{Li}_{0,94}\text{CoO}_2$  para a fase hexagonal modificada II em  $\text{Li}_{0,75}\text{CoO}_2$ , que envolve uma pequena expansão do eixo  $c$  da célula unitária hexagonal, de forma que há uma coexistência destas duas fases neste intervalo [45-48] e *ii*) em torno de  $x = 0,55$  observa-se uma transformação da fase hexagonal II para uma fase monoclinica III [45,47]. Esta transição tem sido estudada por difração de raios-X e por medidas eletroquímicas [45,47], contudo seu mecanismo ainda não

é bem entendido. As investigações das fases do material  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  permitiu traçar um diagrama de fases para este composto no intervalo de  $0,45 \leq x \leq 1$ , à temperatura de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , como mostrado na Figura 12.

Reimers e Dahn [45] propuseram que a distorção monoclinica é atribuída ao ordenamento dos íons de lítio e das suas vacâncias dentro das lamelas da estrutura (no plano ordenado), resultante de uma transição do tipo ordem / desordem. A posição dos íons de lítio no  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (as posições dos íons de lítio e das vacâncias são desordenadas para  $0,5 < x < 1$ ) e a proposta do ordenamento dos íons de lítio e das vacâncias no composto  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ , são mostrados nas Figuras 13a e 13b, respectivamente.



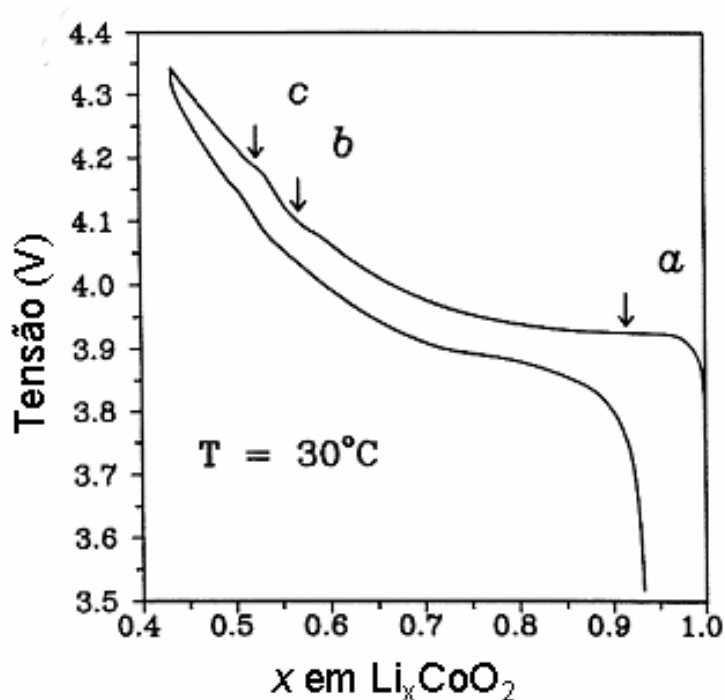
**Figura 12** – Diagrama de fases para o composto  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  no intervalo de  $0,45 \leq x \leq 1$  [45].



**Figura 13** – a) Posições dos íons de lítio no  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0,5 < x < 1$ ) ou a distribuição aleatória das posições dos íons de lítio e das suas vacâncias no  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . b) ordenamento das posições dos íons de lítio e das suas vacâncias no  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (para  $x = 0,5$ ). Na Figura: ● é o lítio; e ○ é a vacância de lítio [43].

Trabalhos posteriores forneceram base teórica para a suposição do ordenamento dos íons de lítio [49,50]. Estudos de difração de elétrons feitos por Horn-Shao *et al.* [43], mostraram que amostras com a estequiometria monoclinica  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  revelaram reflexões adicionais que foram consistentes com a configuração de ordenamento dos íons de lítio e das vacâncias, suposto por Reimers e Dahn [45].

Estudos eletroquímicos em conjunto com medidas *in situ* de difração de raios-X realizados por Reimers e Dahn [45] permitiram a investigação do comportamento da tensão da cela eletroquímica e da estrutura cristalográfica em função da quantidade de íons lítio presentes no composto  $\text{LiCoO}_2$ . O resultado pode ser visto na curva de carga e descarga do eletrodo, mostrado na Figura 14.



**Figura 14** – Tensão da cela *versus* a quantidade  $x$  de lítio no composto  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  para a primeira curva de carga e descarga [45].

A curva de descarga, mostrada na Figura 14, exibe um extenso platô em torno de 3,93 V (em *a*) e dois platôs pequenos nas tensões de 4,07 V e 4,19 V (em *b* e *c*, respectivamente). O primeiro platô está associado com a transição de primeira ordem, que ocorre no intervalo de  $0,75 \leq x \leq 0,94$ . Entre os dois platôs observados em altas tensões, ocorre um degrau, associado à distorção da rede hexagonal para monoclinica.

A perda da capacidade de carga com a ciclagem em catodos de  $\text{LiCoO}_2$  está fortemente relacionada com a estabilidade estrutural do eletrodo e de seu comportamento eletroquímico. Ambos os mecanismos envolvem a difusão dos íons de lítio no eletrodo e o comportamento da interface eletrólito-eletrodo. Investigações experimentais têm mostrado que a perda de capacidade de carga neste eletrodo pode ser atribuída à perda e degradação de material ativo [51], desordenamento cristalográfico (troca/desordem-catiônica) e à formação de filmes passivantes sobre a superfície do material [52,53]. Este último é resultado da decomposição de espécies oxidadas do eletrólito que se depositam na superfície do catodo.

Yoshio *et.al.* [54] e Jeong *et.al* [55], relataram a troca catiônica através de medidas de difração de raios-X, em amostras de  $\text{LiCoO}_2$  após extensivos ciclos de carga e descarga. A este fenômeno foi atribuída a diminuição da intensidade do pico de Bragg na direção cristalográfica (003), que ocorre quando os átomos de cobalto migram para sítios outrora disponíveis para os íons de lítio. Deste modo, a diminuição da intensidade relativa do pico (003), indica que o íon  $\text{Co}^+$  torna-se desordenado e uma porção de sítios de lítio no catodo tornam-se inativos. Recentemente, os trabalhos [56,57] confirmaram também esta evidência experimental.

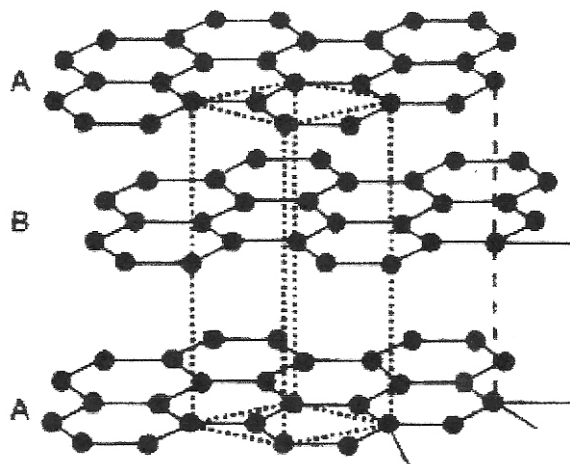
### 2.2.2 Anodo de carbono grafite

Os materiais carbonáceos (grafite) são os que têm apresentado as melhores propriedades para a aplicação como anodo em baterias secundárias de íons-lítio. Dentre os materiais carbonáceos para a aplicação como anodo, tem-se destacado o grafite ordenado [58], grafite desordenado [59-61] e o grafite natural [62-64]. A aplicação do grafite como anodo deve-se à sua alta capacidade de intercalação reversível de íons lítio.

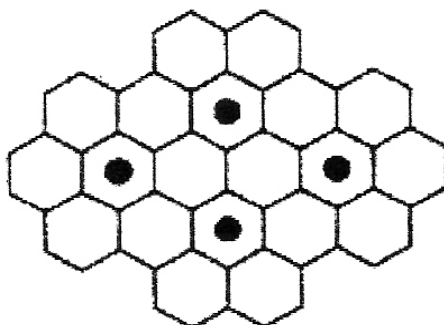
O grafite ordenado é um composto lamelar com estrutura hexagonal, com camadas de grafenos dispostos em planos do tipo ABAB, conforme mostra a Figura 15.

A estrutura cristalina apresenta parâmetros de rede iguais a  $a = b = 2,47 \text{ \AA}$  e  $c = 6,79 \text{ \AA}$ , pertencente ao grupo de simetria  $P63mc$  (JCPDS: 75-1621). Os difratogramas de raios-X, empregando-se o anodo de cobre, são dominados por um forte pico de Bragg em aproximadamente  $2\theta = 26,5^\circ$ , na direção cristalográfica (002).

A intercalação de íons de 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 é intercalado um íon lítio para cada seis átomos de carbono, entre as camadas de grafenos, resultando assim na forma  $\text{LiC}_6$  (Figura 16), com capacidade teórica de  $372 \text{ mAhg}^{-1}$ .



**Figura 15** – Estrutura do grafite ordenado [58].

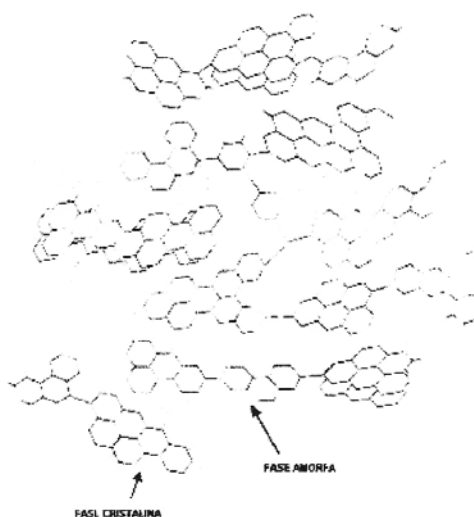


**Figura 16** – Grafite com íons de lítio intercalados, na configuração LiC<sub>6</sub> [58].

A estrutura lamelar do grafite proporciona a intercalação de íon de lítio com alta reversibilidade (eficiência  $\geq 99\%$ ), na região de 0,0 V a 0,3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> após o segundo ciclo, e mantém este valor constante para todos os ciclos subsequentes [65].

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 [66], como mostra a Figura 17.

O carbono desordenado apresenta como principal vantagem, a elevada capacidade de carga específica ( $\sim 1000 \text{ mAhg}^{-1}$ ). Vários modelos têm sido propostos para explicar estes elevados valores, como o de *Zheng et al.* [67], que sugerem que a adsorção de íons de lítio ocorre nas superfícies internas de nanoporos formados por monocamadas e multicamadas de grafenos da estrutura do carbono desordenado. Apesar dos elevados valores de capacidade associados aos carbonos desordenados, estes possuem a desvantagem de apresentarem alta irreversibilidade eletroquímica [68,69].



**Figura 17** – Estrutura do grafite desordenado [9].

A capacidade irreversível ou perda de capacidade de carga em materiais carbonáceos está relacionada aos fenômenos de passivação e esfoliação. O fenômeno de passivação corresponde à formação de uma camada do tipo polimérica contendo compostos de lítio e do solvente chamada de SEI (*solid electrolyte interface*), na superfície das partículas de carbono, resultante da instabilidade de alguns eletrólitos usados [68,69]. 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 perda de capacidade devido ao aumento da área superficial e perda de contato elétrico [70].

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 de carga do anodo. A perda de capacidade agrava-se ainda mais quando as partículas do grafite possuem microporos que possam favorecer a difusão de camadas de passivação [60].

O grafite natural também tem sido bastante estudado como anodo de baterias de íon-lítio. O desempenho e as propriedades do grafite natural 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. Neste 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 [70].

**Referências Bibliográficas do Capítulo 2**

- [1] ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O. *Hydrometallurgy*, 50 (1), 61-75, (1998).
- [2] YOSHITA, T.; ONO, H.; SHUAI, R. *Proceedings of the Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials*, Warrendale, 145-152, May (1995).
- [3] PUTOIS, F. *J. Power Sources*, 57 (1), 67-70, (1995).
- [4] EUROPEAN PORTABLE BATTERY ASSOCIATION, <http://www.epba-europe.org>, acessado em novembro de 2007.
- [5] ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O. *J. Power Sources*, 77 (2), 116-122, (1999).
- [6] WRONSKI, Z. S. *International Materials Review*, 46 (1), 1-49, (2001).
- [7] CASAS-CABANAS, M.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; CANALES-VAZQUEZA, J.; PALACÍN, D M. R. *J. Mater.. Chem.* 10, 1056, (1999).
- [8] CORRIGAN, D.A.; KNIGHT, S.L. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 613, (1989).
- [9] PALMQVIST, U.; ERIKSSON, L.; GARCIA, J.; SIMIC, N.; AHLBERG, E.; SJOVALL, R. *J. Power Sources*, 99, 15-25, (2001).
- [10] LEGER, C.; TESSIER, C.; MENETRIER, M.; DENAGE, C.; DELMAS, C.J. *J. Electrochem. Soc.* 146, 924, (1999).
- [11] BRIGGS, G.W.D.; WYNNE-JONES, W.F.K. *Electrochem. Acta*, 7, 241, (1961).
- [12] MCEWEN, R.S. *J. Phys.Chem.* 75, 1782, (1971).
- [13] BARNARD, R.; CRICKMORE, G.T.; LEE, J.A.; TYE, F.L. *J. Appl. Electrochem.* 10, 61, (1980).
- [14] BRIGGS, G.W.D.; WYNNE-JONES, W.F.K. *Electrochem. Acta*, 7, 241, (1961).
- [15] FIETKNECHT, W.; CHRISTEN, H.R.; STUDER, H. Z. *Anorg. Chem.* 238, 88, (1956).
- [16] BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. *Electrochem. Acta* 11, 1079, (1966).
- [17] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newton Square, PA, USA.
- [18] ERIKSSON, L.; PALQVIST, U.; RUNDLOF, H.; THRESON, U.; SJOVALL, R. *J. Power Sources*, 107, 34-41, (2002).

- [19] OLIVA, P.; LEONARDI, J.; LAURENT, J.F.; DELMAS, C.J.; BRACONNIER, J.J.; FIEVET, F.; GUIBERT DE, A. *J. Power Sources*, 8, 229, (1982).
- [20] MALSBURY, A.M.; GREAVES, C. *J. Solid State Chem.*, 71, 418, (1987).
- [21] SAC-EPÉE, N.; PALACÍN, M.R.; DELAHAYE-VIDAL, A.; CHABRE, Y.; TARASCON, J.M. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1434, (1998).
- [22] YANG, C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1071 – 1081, (2002).
- [23] ZHOU, Z.Q.; LIN, G.W.; ZHANG, J. L.; GE, J.S.; SHEN, J.R. *J. Alloys and Compounds*, 293–295, 795–798, (1999).
- [24] SINGH D., *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1), 16-120, 1998.
- [25] ERIKSSON, L.; PALQVIST, U.; RUNDLOF, H.; THRESSON, U.; SJOVALL, R. *J. Power Sources*, 107,34-41, (2002).
- [26] TESSIER, C.; HAUMESSER, P.H.; BERNARD, P.; DELMAS, C., *J. Electrochem. Soc.*, 146 (6), 2059-2067, (1999).
- [27] YAN, D.; CUI, W. *J. Alloys and Compounds*, 293–295, 780–783 (1999).
- [28] AMBROSIO, R.; TICIANELLI, E. *Química Nova*, 24 (2), 243-246, (2001).
- [29] TICIANELLI, E. A.; MUKERJEE, S.; MCBREEN, J.; ADZIC, G. D.; JOHNSON, J. R.; REILLY, J. J.; *J. Electrochem Soc.* 146, 3582, (1999).
- [30] MORIOKA, Y.; NARUKAWAB, S.; ITOU, T. *J. Power Sources*, 100, 107–116, (2001).
- [31] WILLEMS, J.J.G.; BUSCHOW, J.H.K. *Journal Less-Common Metals*, 129, 13-30, (1987).
- [32] WANG, R.; YAN, J.; ZHOU, Z.; GAO, X.; SONG, D.; ZHOU, Z. *J. Alloys and Compounds*, 336, 237–241, (2002).
- [33] BRANDT, K. *Solid State Ionics*, 69:173, (1994).
- [34] SCROSATI, B. *Nature*, 373, 557.
- [35] BROOD, R.J. *The Electrochemical Society Interface*, 20 (1999).
- [36] XU, J.J.; YANG, J.S. *Electrochem. Commun.*, 5, 23, (2003).
- [37] CHAN, H.W.; DUH, J.G.; SHEEN, S.R. *J. Power Sources*, 115,110, (2003).
- [38] VACASSY, R.; HOFMANN, H.; PAPAGEORGIOU, N.; GRATZEL, M. *J. Power Sources*, 621, 81–82, (1999).
- [39] LIN, S.P.; FUNG, K.Z.; HON, Y.M.; HON, M.H. *J. Crystal Growth*, 226,148,

(2001).

[40] CHO, J.; KIM, G.; LIM, H.S. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 10, 3751, (1999).

[41] RAO, G. S.; CHOWDARI, B.V.R.; LINDNER, H.J. *J. Power Sources*, 313, 97–98, (2001).

[42] JULIEN, C. *Solid State Ionics*, 157, 57-71, (2003).

[43] SHAO-HORN, Y.; LEVASSUER, S.; WEILL, F.; DELMAS, C. *J. Electrochem. Soc.*, 150, (3), A366-A373, (2003).

[44] SANTIAGO, E. I.; ANDRADE, A.V.C.; PAIVA-SANTOS, C.; BULHÕES, L.O.S., *Solid State Ionics*, 8831, 1-12, (2002).

[45] REIMERS, J. N.; DAHN, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, 139 (8), 2091, (1992).

[46] MALENDÁ, J.; STOKLOSA, A.; BAK, T., *Solid State Ionics*, 36, 53, (1989).

[47] OHZUKU, T.; UEDA, A., *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2972, (1994).

[48] MENETRIER, M.; SADDOUNE, I.; LEVASSEUR, S.; DELMAS, C. *J. Mater. Chem.*, 9, 1135, (1999).

[49] VOND DER VEN, A.; AYDINOL, M.K.; CIEDER, G.; KRESS, G.; HAFNER, J. *Phys. Rev. B*, 58, 2975, (1998).

[50] CATTI, M., *Phys. Rev. B*, 61, 1795, (2000).

[51] RAMADASS, P.; HARAN, B.; WHITE, R.E.; POPOV, B.N. *J. Power Sources*, 123, 230, (2003).

[52] SMART, M.C.; WHITACRE, J.F.; RATNAKUMAR, B.V.; AMINE, K. *J. Power Sources*, 168, 501, (2007).

[53] DOUGHTY, D.H.; BUTLER, P.C.; JUNGST, R.G.; ROTH, P.E. *J. Power Sources*, 110, 357, (2002).

[54] YOSHIO, M.; TANAKA, H.; TOMINAGA, K.; NOGUCHI, H. *J. Power Sources*, 40, 347-353, (1992).

[55] JEONG, E.D.; WON, M. S.; SHIM, Y.B. *J. Power Sources*, 70, 70-77, (1998).

[56] LI, J.; MURPHY, E.; WINNICK, J.; KOHL, P.A. *J. Power Sources*, 102, 294-301, (2001).

[57] LI, J.; MURPHY, E.; WINNICK, J.; KOHL, P.A. *J. Power Sources*, 102, 302-309, (2001).

- [58] SIMON, B.; FLANDROIS, S.; GUERIN, K.; FEVRIER-BOUVIER, A.; TEULAT, I.; BIENSAN, P. *J. Power Sources*, 312, 81-82, (1999).
- [59] GUERIN, K.; FEVRIER-BOUVIER, A.; FLANDROIS, S.; SIMON, B.; BIENSAN, P. *Electrochem. Acta*, 45, 1607, (2000).
- [60] CLAYE, A.; FISCHER, J.F. *Electrochem. Acta*, 45, 107, (1999).
- [61] BUIEL, E.; DHAN, J.R. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (6), 1977, (1998).
- [62] CAO, F.; BARSUKOV, I.V.; BANG, H.J.; ZALESKI, P.; PRAKASH, J. *J. Electrochem. Soc.*, 147 (10), 3579, (2000).
- [63] LIU, Q.; ZHANG, T.; BINDRA, C.; FISCHER, J.; JOSEFOWICS, J.Y. *J. Power Sources*, 68, 287, (1997).
- [64] ZAGHIB, K.; ARMAND, M.; GAUTHIER, M. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (9), 3135, (1998).
- [65] APETECCHI, G. B.; SCROSATI, B. *Electrochem. Acta*, 43 (9), 1195, (1998).
- [66] WINTER, M.; BESENHARD, J. O.; SPAHR, M. E.; NOVAK, P. *Adv. Mat.* 10 (10), 725, (1998).
- [67] ZHENG, T.; XUE, J. S.; DAHN, J. R. *Chem. Mat.* 8, 389, (1996).
- [68] PELED, E.; MENACHEN, C.; BAR-TOW, D.; MELMAN, A. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1), L4, (1996).
- [69] AURBACH, D. *J. Power Sources*, 68, 91, (1997).
- [70] AURBACH, D. *J. Power Sources*, 89, 206, (2000).

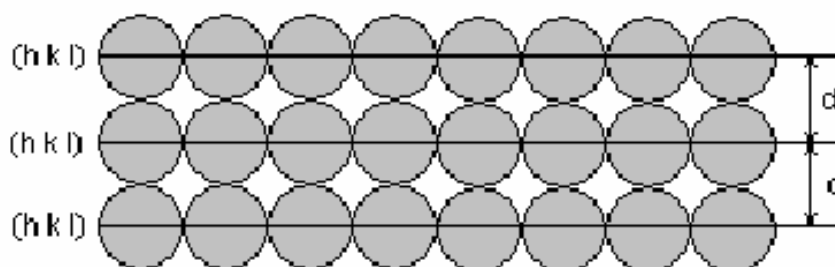
### 3 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS

Neste capítulo são apresentados os princípios físicos das técnicas analíticas empregadas na caracterização das baterias de Ni-HM e de íon-lítio e de seus eletrodos, a saber: Difração de raios-X (XRD), Método de Rietveld, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dos Ensaio eletroquímicos.

#### 3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A difratometria de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. O princípio físico fundamental desta técnica é a difração da radiação de raios-X quando incide sobre o material cristalino em análise.

A difração de raios-X nos materiais é possível devido aos espaçamentos dos planos atômicos serem da ordem do comprimento de onda da radiação X [1,2]. Consideremos em um cristal um conjunto de planos paralelos de átomos identificados pelos índices de Miller ( $hkl$ ) e espaçados entre si por uma distância  $d_{hkl}$ , como mostrado na Figura 18.



**Figura 18** – Planos atômicos paralelos ( $hkl$ ) em um cristal, separados entre si pela distância interplanar  $d_{hkl}$ .

Incidindo-se sobre estes planos um feixe colimado de raios-X num ângulo  $\theta$  eles serão refletidos especularmente no mesmo ângulo  $\theta$  com os planos atômicos, como mostra a Figura 19. Na reflexão o feixe pode interferir construtivamente, desde que a diferença  $\Delta$  entre os caminhos óticos percorridos pelo feixe difratado nos vários planos atômicos paralelos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, ou seja,  $\Delta = n\lambda$ , onde  $n = 1, 2, 3$ , etc. A equação que descreve a condição de difração (ou interferência construtiva) do feixe refletido é dada Lei de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (7)$$

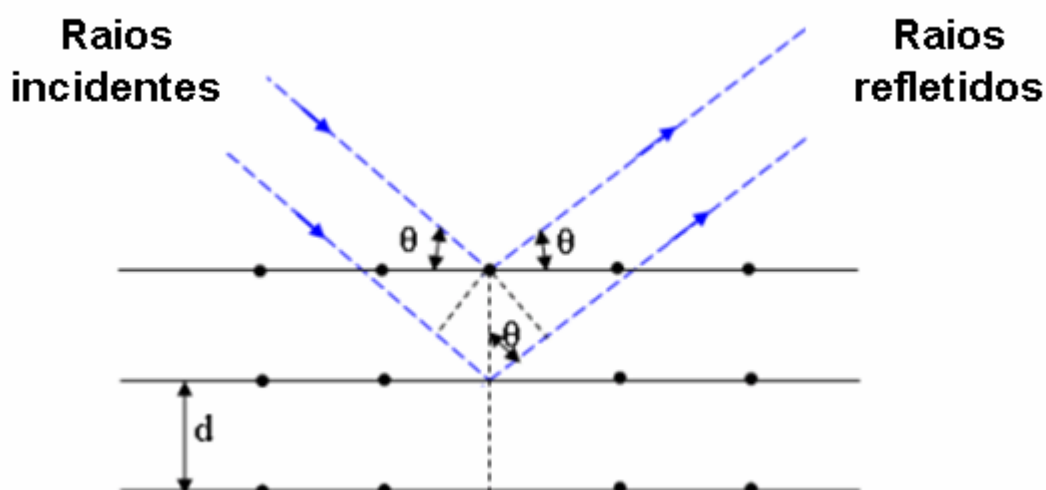


Figura 19 – Difração de raios-X pelos planos atômicos de um cristal.

A Lei de Bragg é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e desempenha papel fundamental em estudos cristalográficos. Na prática consideramos apenas a primeira condição de interferência construtiva, ou seja, usamos  $n = 1$ .

Pode-se relacionar a distância interplanar  $d_{hkl}$  com os parâmetros da rede cristalina específica do cristal [1,2]. Assim para uma rede hexagonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

Para uma rede monoclinica:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (9)$$

Se  $h=k=0$  e  $l \neq 0$ , teremos que para a rede hexagonal  $d_{hkl} = c/l$  e para a rede monoclinica  $d_{hkl} = c \cdot \sin \beta / l$ , ou seja, para ambas as redes  $d_{hkl} \propto c$ . Esta análise será usada nas discussões dos resultados, Capítulo 5.

Incidindo o feixe de raios-X em uma amostra com ângulos variáveis, o registro das intensidades em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$  (ângulo entre o feixe incidente e o espalhado medido no detector) fornece o difratograma da amostra. A análise do difratograma, característico de cada cristal, nos permite conhecer a composição e a estrutura cristalina do material analisado, através da comparação de dados de difração com padrões internacionais (*ASTM / JCPDS*). No caso de um policristal, a amostra na forma de pó é submetida ao feixe incidente (considera-se uma distribuição aleatória dos cristalitos) e um feixe será difratado pelos cristalitos, que estão orientados de forma a difratar o feixe incidente. Posteriormente, os parâmetros de rede da estrutura cristalográfica identificada são obtidos pelo método matemático desenvolvido por Hugo Rietveld.

### 3.2 MÉTODO DE RIETVELD

O Método Rietveld foi desenvolvido inicialmente para os estudos com difração de nêutrons [3,4] e posteriormente adaptado para a difração de raios-X [5-7]. Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados iniciais obtidos do

difratograma da amostra analisada. O método fornece várias informações estruturais de amostras cristalinas como, por exemplo, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra analisada, entre outras. Esses parâmetros estruturais são refinados através do procedimento de minimização da diferença entre as intensidades experimental (medida) e a teórica do espectro de difração (método de mínimos quadrados) até obter a melhor concordância possível entre o difratograma teórico e o medido [8].

O refinamento da estrutura cristalina é feito através de algoritmos e de programas específicos de cristalografia. O programa utilizado neste trabalho para o refinamento de Rietveld foi o GSAS-EXPGUI [9]. Neste programa, o refinamento da estrutura cristalina é iniciado após carregar-se o arquivo com informações instrumentais do difratômetro usado, necessárias para a subtração da largura instrumental dos picos de difração, usando-se dados da difratometria de uma amostra padrão, no caso o silício. Estes dados são obtidos com o difratômetro de raios-X operando nas mesmas condições em que serão realizadas as medidas nas amostras. Após esta etapa, é realizado o refinamento dos parâmetros estruturais de um difratograma de raios-X teórico, obtido considerando uma estrutura cristalina com célula unitária similar àquela do espectro experimental na amostra, até que se obtenha a melhor concordância entre os dois difratogramas. Os dados estruturais da célula unitária teórica são extraídos das bases de dados de Rietveld, como o ICSD e o CRYSMET [10]. As etapas do refinamento de cada amostra são mostradas na seção 4.7.

A quantidade a ser minimizada no refinamento é a somatória das diferenças entre as intensidades em todos os pontos dos difratogramas experimental e teórico, escrita como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (10)$$

onde  $w_i = 1/y_i$ , e  $y_i$  é a intensidade medida no  $i$ -ésimo ponto,  $y_{ci}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto.:

Após o refinamento da estrutura, o método Rietveld nos fornecerá parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração

e a largura do pico a meia altura (FWHM) mesmo que eles apareçam convolucionados com outros picos. A intensidade calculada para cada ponto  $i$  no padrão de difração (difratograma) tem a seguinte expressão

$$y_{ci} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_i^p}^{k_z^p} G_{ik}^p I_k \quad (11)$$

onde  $y_{ib}$  é a intensidade do background do espectro,  $G_{ik}^p$  é a função normalizada do perfil de pico,  $I_k$  é a intensidade da  $k$ -ésima reflexão de Bragg e o sobrescrito  $p$  indica as possíveis fases presentes na amostra.

A intensidade de Bragg  $I_k$  é definida pela expressão:

$$I_k = SL_k |F_k|^2 P_k A \quad (12)$$

na qual  $S$  é o fator de escala,  $L_k$  é o fator de polarização de Lorentz,  $A$  é o fator de absorção,  $P_k$  é o fator usado para a descrição dos efeitos de orientação preferencial,  $F_k$  é o fator de estrutura.

O fator de estrutura  $F_k$  considera a eficiência do espalhamento da radiação pelos elétrons de um átomo e os efeitos da temperatura sobre as posições dos átomos na estrutura cristalina. Para a reflexão  $hkl$  do  $k$ -ésimo átomo na célula unitária, o fator de estrutura  $F_k$  é definido por:

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp\left[-\frac{B_j \text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right] \exp[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)] \quad (13)$$

onde  $X_j, Y_j, Z_j$  são as coordenadas das posições atômicas,  $N_j$  é o fator de ocupação,  $f_j$  é o fator de espalhamento atômico,  $B_j$  é o parâmetro térmico e o termo

$\exp\left[-\frac{B_j \text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right] = e^{-2M}$  é conhecido como o fator de *Debye-Waller*.

A posição do pico de Bragg é determinada a partir das dimensões da célula unitária. A identificação da melhor função que representa o perfil de uma reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. As funções mais freqüentemente usadas para descrever o perfil dos picos do espectro de difração são listadas na Tabela 1. Nesta tabela  $x = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$ ;  $A_1, A_2, \dots, A_7$  são fatores de normalização, P e Q são polinômios com expoentes pares,  $k_1, k_2, \dots$  são constantes relacionadas com o perfil de largura  $H_k$  conhecida por FWHM (largura a meia altura).

A função  $H_k$  é dada por [11]:

$$FWHM = H_k = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (14)$$

onde  $U, V$  e  $W$  são parâmetros refináveis.

Neste trabalho foi usada a função *Pseudo-Voigt* definida como:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (15)$$

onde  $\eta$  é um parâmetro que define o valor percentual da função *Lorentziana* e  $(1 - \eta)$  da função *Gaussiana* que estão contribuindo para o perfil do pico.

**Tabela 1** – Funções freqüentemente usadas para descrever matematicamente o perfil dos picos em um espectro de difração.

Símbolo	Função	Nome
G	$A_1 \exp\left(-\frac{x^2}{k_1^2}\right)$	Gaussiana
L	$A_2 (1+k_2^2 x^2)^{-1}$	Lorentziana
ML	$A_3 (1+k_3^2 x^2)^{-2}$	Mod 1 Lorentziana
IL	$A_4 (1+k_4^2 x^2)^{-3/2}$	Mod 2 Lorentziana
P	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{\Gamma\sqrt{\pi}\left(m-\frac{1}{2}\right)k_5} \left[1 + \frac{4x^2}{k_5^2} \left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)^{-m}\right]$	Person VII
V	$A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(x')G(x-x')dx'$	Voigt
pV	$\eta L(x) + (1-\eta)G(x)$	pseudo-Voigt
Poly	$\frac{A_7}{P_0} \left(1 - \frac{x}{Q}\right)$	Polinomial

Os parâmetros  $\eta$  e  $m$  na Tabela 1 podem ser refinados como funções de  $2\theta$  da seguinte forma:

$$\eta = NA + NB(2\theta) \quad (16)$$

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (17)$$

Novamente, os parâmetros NA, NB e NC são refináveis.

Durante o processo de refinamento, os parâmetros envolvidos na equação da intensidade (equação (11)), são ajustados até que o erro residual seja

minimizado. Entretanto, para determinarmos se um mínimo é global ou local necessitamos de vários critérios. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos fatores de confiança  $R$ 's definidos nas equações a seguir-como:

$$R - \text{perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad (18)$$

$$R - \text{perfil ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad (19)$$

$$R - \text{esperado} = R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad (20)$$

$$\text{"Goodness-of-fit"} = GOF = S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (21)$$

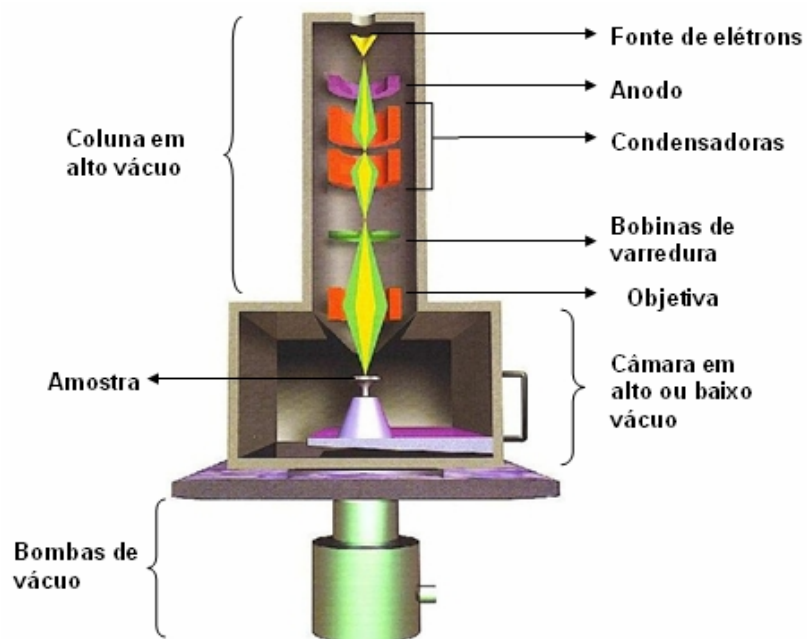
Nas equações mostradas acima (18-21),  $N$  é o número de pontos experimentais e  $P$  é o número de parâmetros ajustados. O índice "o" indica observado e "c" indica calculado. O  $R$ - $WP$  é o fator estatisticamente mais significativo de todos os cinco fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados. Alguns fatores que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado podem aumentar ou diminuir o valor do  $R$ - $WP$ , por exemplo: a presença de outras fases no material aumenta o valor do  $R$ - $WP$ , enquanto que um alto background o diminui. O *goodness-of-fit* ( $GOF$ ) deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

### 3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

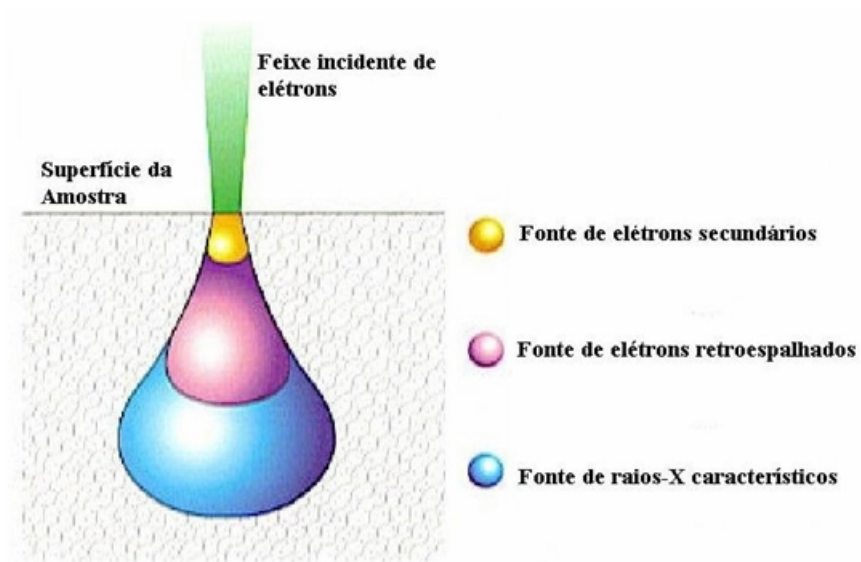
As informações obtidas via microscopia eletrônica de varredura, estão relacionadas com as interações dos elétrons de um feixe eletrônico com a amostra em análise, que resulta em uma série de eventos como elétrons secundários e retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Dentre estes, vamos nos concentrar apenas na discussão sobre a emissão e a detecção de elétrons secundários (ESE) e retroespalhados (ERE), que são fundamentais na formação e interpretação das imagens obtidas de um MEV [12].

A Figura 20 ilustra o princípio de funcionamento da MEV. Dentro de um canhão mantido em alto vácuo, elétrons são gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de uma corrente, e são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo, por potenciais entre 0,3 kV a 30 kV. Os elétrons que compõe este feixe (chamados de elétrons primários) passam por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra em análise. Acima da lente objetiva existem bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

A região de incidência do feixe de elétrons primários sobre a amostra pode atingir profundidades entre 1  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ , dependendo de sua natureza. Esta região, conhecida por volume de interação, gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem. A Figura 21 ilustra o volume de interação.



**Figura 20** – Esquema do princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 21** – Esquema do volume de interação do feixe primário com a amostra.

O feixe de elétrons primários perderá energia cinética no seu caminho através do material devido às interações, elásticas ou inelásticas, com os átomos e elétrons da amostra.

Elétrons secundários (ES) são elétrons ejetados com energias menores que 50 eV, devido as interações inelásticas dos elétrons do feixe primário, com os elétrons da banda de condução dos metais ou da banda de valência dos semicondutores e isolantes. Já a emissão de elétrons retroespalhados (ERE) resulta de uma seqüência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para promover a ejeção de elétrons da amostra. A energia atingida pelos elétrons ERE é superior a 50 eV e possui como limite máximo a energia do feixe primário. Os elétrons ES são ejetados da amostra numa região de profundidade entre 1 a 10 nm (baixa profundidade de escape) e os elétrons ERE em profundidades entre 0,1 a 1  $\mu\text{m}$  (alta profundidade de escape).

Na medida em que o feixe de elétrons primários varre a amostra, os sinais dos ES e ERE sofrem modificações de acordo com as variações da morfologia e composição da amostra. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de superfície do material.

Para formação da imagem, o fluxo de informações do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x,y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados próximos da amostra sob análise.

### **3.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS**

As baterias de Ni-HM e de íon-lítio podem ser carregadas segundo diversos processos (protocolos) de carga existentes.

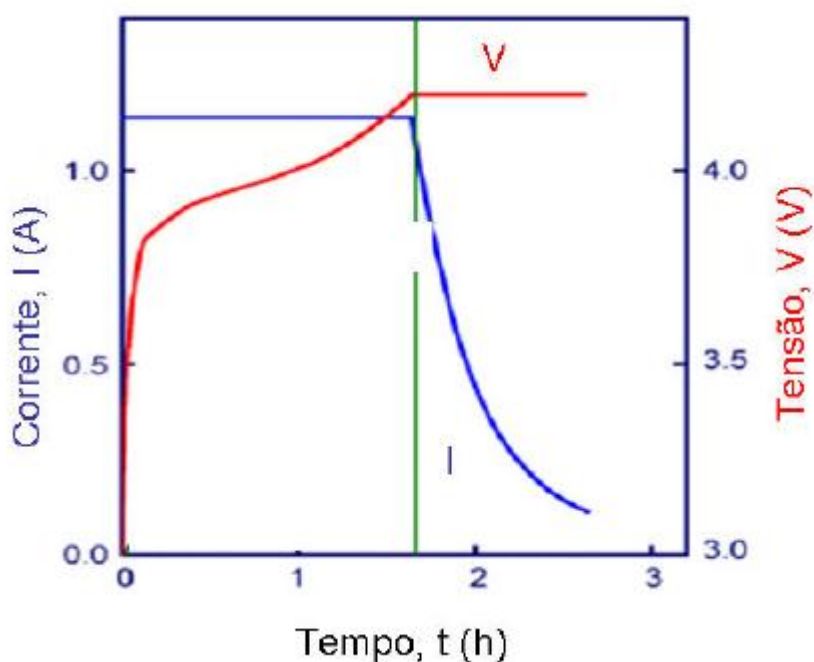
Para as baterias de Ni-HM, o método de carga mais tradicional, e que foi usado neste trabalho, é composto por uma única etapa de corrente constante

(cronopotenciometria). A intensidade de corrente utilizada depende da capacidade de carga da bateria. Para as baterias de Ni-HM pode-se utilizar para a carga taxas de correntes elétricas entre 0,1 a 1 C. Para se detectar que uma bateria de Ni-HM alcançou seu estado de carga plena (100% de carga), três variáveis de controle podem ser utilizadas [13]: 1) Por controle de tensão a bateria é monitorada e a carga é considerada finalizada quando a tensão declina para um valor de  $\Delta V$ : -10 mV, neste método a taxa de corrente deve ser próxima de 1 C; 2) Por controle de tempo o processo de carga é finalizado após a bateria atingir um tempo correspondente a uma carga de 120 % da capacidade de carga nominal e a taxa de corrente deve ser próxima de 0,1 C; 3) Por controle de temperatura, no qual a variação da temperatura no tempo é monitorada e a carga é terminada quando um incremento de temperatura pré-determinado é alcançado ( $\Delta T / \Delta t$ ), e a taxa de corrente pode variar entre 0,1 e 1 C.

O processo de carga mais adotado para o carregamento das baterias de íon-lítio, e usado nos ensaios eletroquímicos realizados neste trabalho, é o conhecido por CC-CV [14,15] (corrente constante seguido de potencial constante). Neste, a bateria é carregada sob regime galvanostático (CC) numa taxa de corrente inferior ou igual a 0,5 C até a tensão limite de 4,2 V, seguido do regime potencioestático (CV) sob o mesmo valor da tensão limite de 4,2 V. A Figura 22 ilustra o processo de carga de uma bateria sob protocolo de carga CC-CV.

Na Figura 22, a linha vermelha e azul mostram, respectivamente, a evolução no tempo da tensão e da corrente da bateria, durante o seu carregamento.

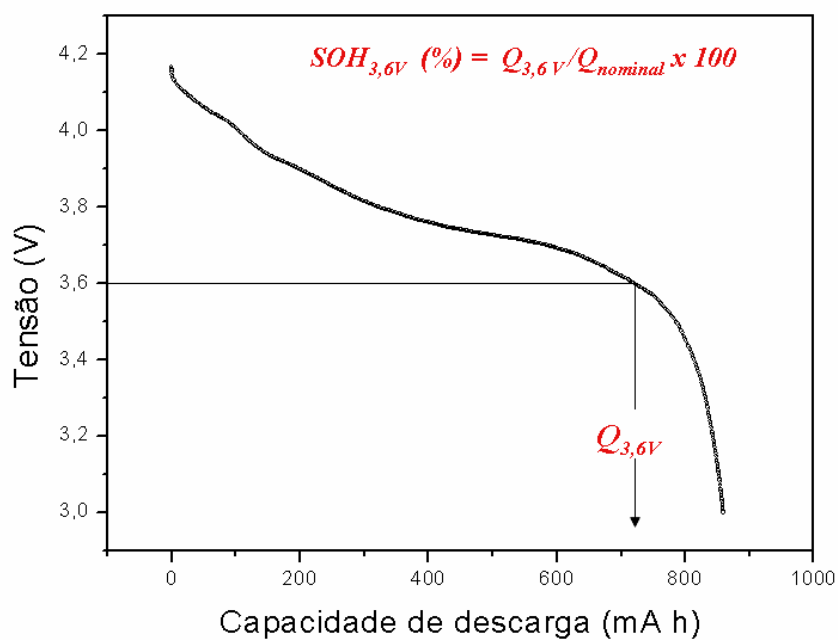
A descarga completa das baterias de Ni-HM e íon-lítio foi realizada sob corrente constante até o potencial de corte, de 1,20 V e 3,00 V, respectivamente. A curva de descarga completa fornece parâmetros importantes, como a capacidade de carga da bateria e conseqüentemente o seu estado de saúde SOH (se conhecida a capacidade de carga nominal da bateria).



**Figura 22** – Processo de carga no protocolo CC-CV, aplicado ao lote de baterias descartadas de íon-lítio [14].

Para ambos os tipos de baterias a capacidade de carga  $Q$  da bateria é obtida multiplicando-se a corrente elétrica da descarga ( $i$ ) pelo tempo ( $t$ ), até se atingir o potencial de corte da bateria. Neste trabalho, definimos uma capacidade de carga a 3,60 V ( $Q_{3,6}$ , em mA.h), como sendo a carga extraída até a tensão da bateria cair para 3,60 V na descarga. O motivo pelo qual a carga extraída foi calculada até 3,60 V, baseia-se em experimentos realizados por este grupo de pesquisa, mostrando ser esta a tensão limite para uma bateria operar um telefone celular.

Neste trabalho, o estado de saúde SOH calculado foi definido como a razão percentual entre a capacidade de carga a 3,60 V ( $Q_{3,6}$ ) e a capacidade de carga nominal da bateria  $Q_{nominal}$  (ambas em unidades de mA.h). Portanto, o parâmetro SOH destas baterias será designado por  $SOH_{3,6}$ . A Figura 23 mostra uma descarga típica de uma bateria de telefone celular de íon-lítio e a tensão na curva onde são calculadas as grandezas  $Q_{3,6}$  e  $SOH_{3,6}$ .



**Figura 23** – Curva de descarga obtida de uma bateria de telefone celular qualquer, mostrando como se dá o cálculo do estado de saúde  $SOH_{3,6V}$ .

**Referências Bibliográficas do Capítulo 3**

- [1] KITTEL, C. “*Introdução a Física do Estado Sólido*”, 5º Ed., Guanabara Dois, (1978).
- [2] CULLITY, B.D. “*Elements of X-ray diffraction*”, Adisson-Wesley, Second Edition, (2001).
- [3] RIETVELD, H.M. *Acta Cryst.* 22, 151 (1967).
- [4] RIETVELD, H.M. *J. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969).
- [5] MALMROS, G.; THOMAS, J. O. *J. Appl. Cryst.* 10, 7(1977).
- [6] YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; VON DREELE, R.B. *J. Appl. Cryst.* 10, 262 (1977).
- [7] KHATTAK, C.P.; COX, D.E. *J. Appl. Cryst.* 10, 405, (1977).
- [8] YOUNG, R.A. “*The Rietveld Method*”, Oxford: University Press (1993).
- [9] Site: [www.ncnr.nist.gov/xtal/software/expgui](http://www.ncnr.nist.gov/xtal/software/expgui) acessado em 22/09/2008.
- [10] Site: [www.icsdweb.fiz-karlsruhe.de](http://www.icsdweb.fiz-karlsruhe.de). acessado em 22/09/2008.
- [11] CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. *Nucl. Instrum. Methods* 35, 223 (1958).
- [12] MALISKA, A. M. “*Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*”, LABMAT, Apostila Técnica, (2003).
- [13] LINDEN, DAVID; REDDY, THOMAS B. *Handbook of batteries*. New York: McGraw-Hill, (2002).
- [14] ZHANG, S. S. *J. Power Sources*, 161, 1385–1391, (2006).
- [15] SIKHA, G.; RAMADASS, P.; HARAN, B.S.; WHITE, R.E.; POPOV-BRANKO N. *J. Power Sources*, 122, 67–76, (2003).

## 4 EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos os detalhes experimentais de preparação das amostras de estudo, que neste trabalho são baterias descartadas de Ni-HM e de íon-lítio, provindas de telefones celulares, e eletrodos destas baterias. Serão fornecidos ainda detalhes técnicos utilizados nas medidas eletroquímicas, difração de raios-X, refinamento Rietveld e microscopia eletrônica de varredura.

### 4.1 FORMAÇÃO DOS LOTES DE BATERIAS DE ESTUDO

Como comentado acima, foram usadas neste estudo baterias comerciais descartadas de telefones celulares de níquel hidreto metálico (Ni-HM) e de íon-lítio, fornecidas pela empresa de telefonia Sercomtel Celular S.A. Elas encontravam-se devidamente armazenadas no depósito da empresa em recipientes identificados pelo fabricante da bateria (marca). Para este trabalho, foram coletadas 55 baterias descartadas, distribuídas em dois lotes: um contendo 25 baterias de Ni-HM da marca Motorola, modelo SNN5635A e capacidade nominal de carga igual a 600 mA.h, e um segundo lote contendo 30 baterias de íon-lítio, marca Nokia, modelo BLB-3 e capacidade nominal de carga igual a 920 mA.h. Os dois tipos de baterias escolhidas apresentavam tensões de operação de 3,6 V.

Segundo informações da empresa Sercomtel Celular, as baterias de Ni-HM foram descartadas entre os anos de 2003 e 2004. Já as baterias de íon-lítio, foram descartadas entre os anos de 2005 a 2008.

Definidas as amostras (baterias) de estudo, elas foram submetidas a ensaios eletroquímicos de ciclos de carga e descarga, a partir dos quais a capacidade de carga e o estado de saúde  $SOH_{3,6}$  de cada bateria foram medidos. Após a aplicação dos ensaios eletroquímicos, para cada lote de baterias foi construída uma distribuição estatística, tabulando-se o número de baterias em função do seu estado de saúde, por sua vez distribuídos em quatro intervalos de valores entre 0 e 100%.

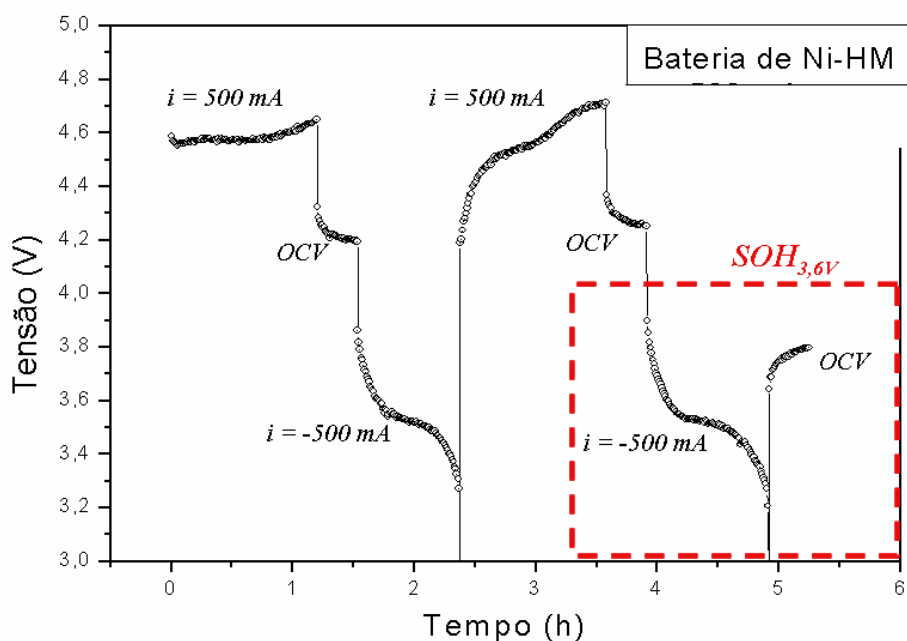
## 4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS NO LOTE DE BATERIAS DE NI-HM

As baterias descartadas de telefone celular de Ni-HM foram submetidas ao seguinte ensaio eletroquímico: aplicação de dois ciclos cronopotenciométricos de carga e descarga consecutivos. Os ciclos de carga e os de descarga foram realizados sob correntes constantes à taxa de +0,9 C (+500 mA) e -0,9 C (-500 mA), respectivamente. A corrente de carga da bateria foi aplicada durante 1,44 h, correspondendo teoricamente a 120% da capacidade de carga nominal da bateria. A corrente de descarga foi aplicada até o potencial da bateria alcançar 3,00 V. Entre cada ciclo de carga e descarga a bateria permaneceu em circuito aberto (OCV) por 20 minutos.

A escolha da taxa de corrente igual a 0,9 C aplicada na descarga das baterias, corresponde à taxa de corrente exigida para a operação do telefone celular sistema CDMA (“*Code Division Multiple Access*”) em condições normais de operação [2].

Todos estes ensaios foram realizados no equipamento Ciclador de Baterias, marca *Flyever* Equipamentos, em uma sala com temperatura entre 19 a 23 °C. Os ciclos de carga e descarga foram realizados via programação no software de controle do equipamento.

Após o ensaio eletroquímico, a capacidade de carga e o parâmetro  $\text{SOH}_{3,6}$  foram obtidos da última curva de descarga, como descrito no item 3.4. A Figura 24, ilustra o processo eletroquímico aplicado em uma bateria do lote, destacando em vermelho a última curva de descarga, região na qual se obteve o parâmetro  $\text{SOH}_{3,6}$ .



**Figura 24** – Ensaio eletroquímico aplicado ao lote de baterias de Ni-HM, destacando a região da última curva de descarga onde se obtém o parâmetro  $SOH_{3,6}$ .

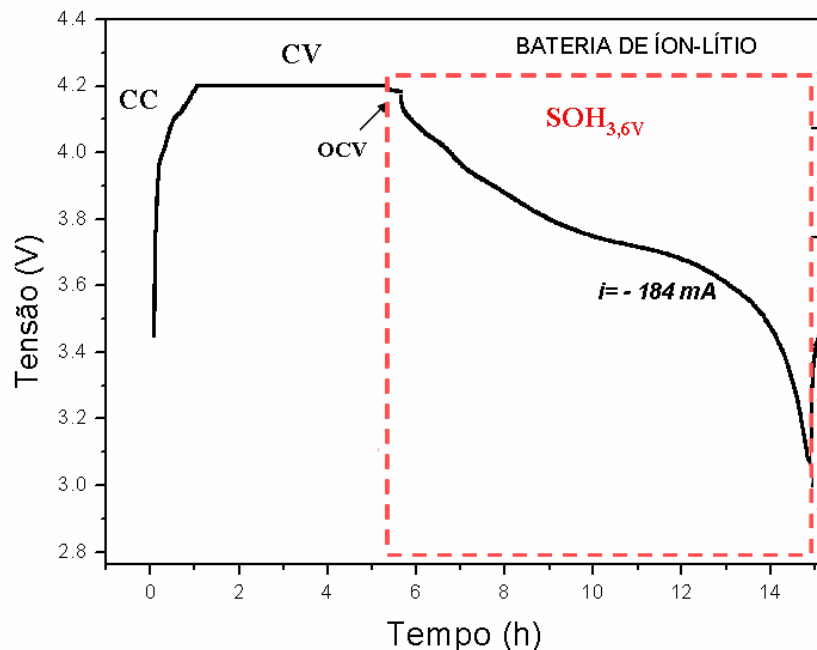
#### 4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS NO LOTE DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

As baterias descartadas de íon-lítio foram submetidas ao seguinte ensaio eletroquímico: aplicação de um único ciclo completo de carga e descarga, com o processo de carga realizado segundo o protocolo de carga CC-CV descrito no item 3.4, onde a corrente constante (CC) aplicada foi de 0,5 C (450 mA) até a tensão da bateria atingir 4,20 V e a tensão constante (CV), de 4,20 V foi mantida até que corrente resultante atingisse 0,02 C (18,4 mA). Após a carga, a bateria foi colocada em circuito aberto por 20 minutos e em seguida descarregada sob corrente constante de 0,2 C (184 mA) até a tensão da bateria cair de 4,20 V para 3,00 V.

Todos estes ensaios foram executados com o equipamento *Analisador de Baterias* desenvolvido pelo Laboratório de Filmes Finos e Materiais do Depto. de Física da UEL (patente em solicitação) em uma sala com temperatura ambiente entre 19 a 23 °C.

Após a realização dos ensaios eletroquímicos no lote de baterias descartadas de íon-lítio, os parâmetros capacidade de carga e  $SOH_{3,6}$  foram obtidos

da curva de descarga de cada bateria do lote, ambos referentes à carga extraída até a tensão de 3,60 V. A Figura 25 mostra o ensaio eletroquímico realizado em uma das baterias do lote.



**Figura 25** – Ensaio eletroquímico aplicado a uma das baterias do lote de baterias de íon-lítio.

#### 4.4 AMOSTRAS DOS ELETRODOS DAS PILHAS DA BATERIA DE Ni-HM

Cada bateria de telefone celular de Ni-HM, é composta por 3 celas (3 pilhas) eletroquímicas, de formato cilíndrico, ligadas em série para poder produzir a tensão de 3,60 V necessária para operar um telefone celular. Para a marca e modelo das baterias de Ni-HM estudadas neste trabalho, cada pilha possui uma capacidade de carga nominal de 600 mA.h e uma tensão de operação de 1,20 V.

Uma bateria de Ni-HM, retirada do lote de baterias descartadas de Ni-HM, foi aberta e suas 3 pilhas foram retiradas da bateria e desconectadas umas das outras. Duas das pilhas foram caracterizadas eletroquimicamente de acordo com o ensaio eletroquímico descrito no item 4.2, para a determinação da capacidade de carga e estado de saúde de cada pilha, designado por  $\text{SOH}_{1,2}$  no caso das pilhas

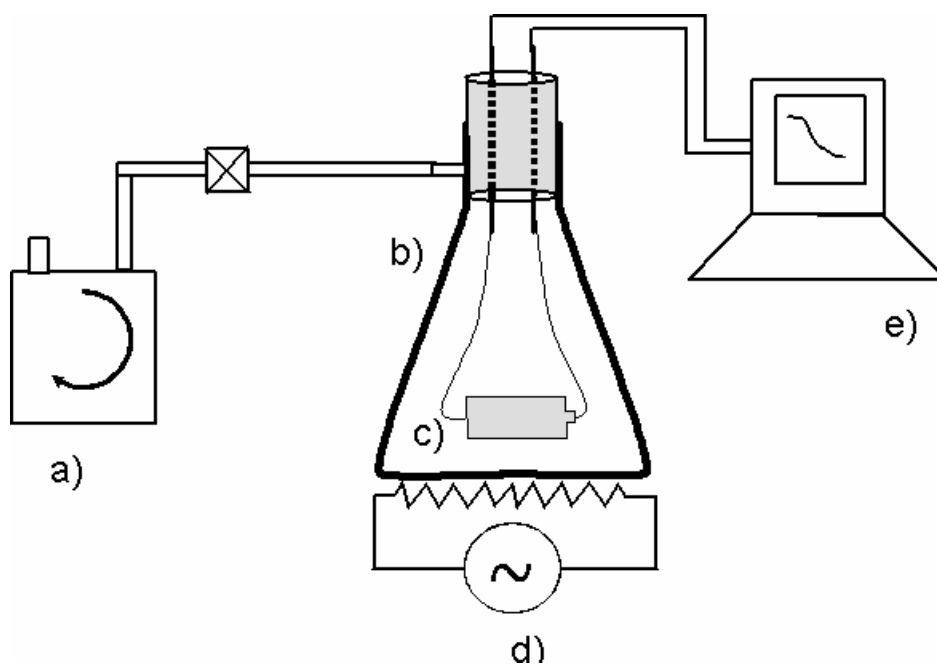
(SOH<sub>1,2</sub> é a razão entre a capacidade de carga medida na descarga até 1,2 V e a capacidade de carga nominal, igual a 600 mA.h).

O ensaio eletroquímico de uma das pilhas (pilha #1) foi finalizado com ela no estado descarregado, e o da outra pilha (pilha #2) foi finalizado no estado carregado, pela aplicação de mais um segmento de carga. A descarga de ambas as pilhas foi realizada na janela de potencial de 1,40 V até 1,00 V. A pilha #3 foi mantida como descartada, sem nenhum tratamento eletroquímico.

Antes de se realizar o desmonte das pilhas para a extração dos seus eletrodos, o invólucro metálico das três pilhas foi cortado longitudinalmente e as pilhas foram colocadas em ambiente a vácuo e aquecidas, para a evaporação do solvente (água) do eletrólito. Isto era feito para evitar possíveis curtos-circuitos na retirada dos eletrodos das pilhas, preservando assim suas características físicas e químicas originais.

A montagem experimental utilizada na secagem do eletrodo das pilhas é mostrada na Figura 26: cada pilha cortada era colocada dentro de um *Kitasato* aquecido externamente e ligado a uma bomba de vácuo. O processo de evaporação foi acompanhado medindo-se a tensão da pilha, através de contatos elétricos nos seus dois eletrodos como mostrado na Figura 26. A Figura 27 mostra a variação de tensão obtida durante a secagem de uma das pilhas estudadas.

Após a secagem das pilhas, os componentes ativos dos catodos e dos anodos foram extraídos da seguinte forma: cada pilha foi mecanicamente aberta e os pó dos seus eletrodos foram removidos manualmente dos correspondentes coletores elétricos. Os pó dos eletrodos foram pesados e depois triturados em almofariz de porcelana, para se estabelecer uma homogeneidade no tamanho dos grãos dos pó, perfazendo-se então 6 amostras (3 catodos e 3 anodos). A Figura 28 mostra uma foto dos componentes de uma das pilhas abertas, e a Tabela 2 resume as amostras que foram analisadas.



**Figura 26** – Esquema da montagem experimental utilizada para a secagem do solvente (água) das pilhas das baterias de Ni-HM. a) Bomba de vácuo. b) *Kitasato*. c) pilha de Ni-HM. d) Sistema de aquecimento. e) Sistema de aquisição de dados.

Após a extração dos pós dos eletrodos, foram adotados dois critérios para escolha das amostras, advindas das pilhas #1, #2 e #3, a serem analisadas por XRD e MEV:

1) Dos pós dos eletrodos retirados das pilhas #1 (descarregada) e #2 (carregada), foram analisados apenas os catodos (duas amostras), com o objetivo de se verificar possíveis alterações estruturais e morfológicas dos mesmos entre os estados carregado e descarregado.

2) Dos pós provenientes da pilha #3, foram analisados o catodo e o anodo, com o objetivo de caracterizá-los sem nenhum tratamento eletroquímico.

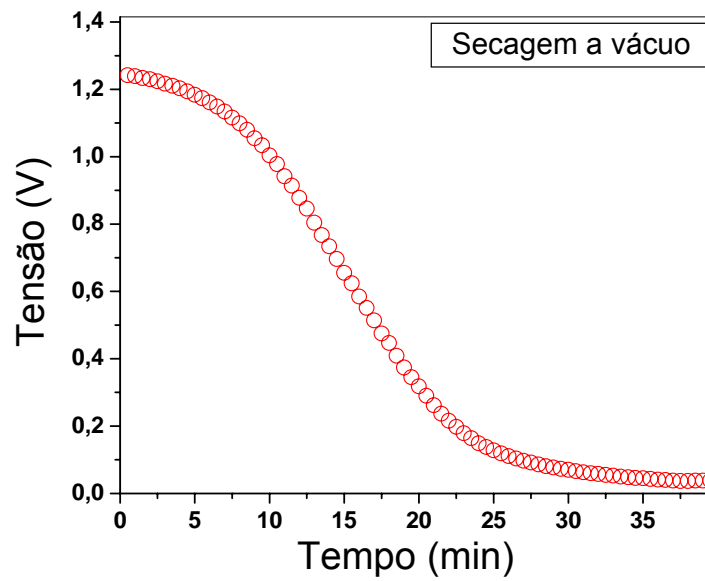


Figura 27 – Curva de tensão versus tempo durante secagem a vácuo da pilha #1.



Figura 28 – a) Pilha de Ni-HM e seus componentes, b) Invólucro metálico, c) Eletrodo positivo (catodo), d) Separador, e) Eletrodo negativo (anodo).

**Tabela 2** – Amostras dos catodos e anodos das pilhas de Ni-HM usadas nas medidas de XRD e MEV.

Amostras	Pilhas	Estado	Espécie
CN_1*	#1	Descarregada	Catodo (+)
CN_2	#2	Carregada	
CN_3	#3	Como descartada	
AN_3	#3	Descartada	Anodo (-)

\*amostra lavada em água deionizada

A amostra CN\_1, foi lavada em água deionizada sob agitação com bastão magnético para retirada de hidróxidos e sais provenientes do eletrólito. Pela Tabela 2 verifica-se que foram então analisadas três amostras dos eletrodos positivos e uma amostra do eletrodo negativo, removidos das pilhas #1 (descarregada), #2 (carregada) e #3 (como descartada) de uma bateria descartada de Ni-HM.

#### 4.5 AMOSTRAS DOS ELETRODOS DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

Após a montagem da distribuição das baterias do lote de baterias descartadas de íon-lítio em função dos seus valores de  $\text{SOH}_{3,6}$ , foram retiradas duas delas entre as que apresentaram valores de  $\text{SOH}_{3,6}$  entre 25% e 50%. Estas baterias foram designadas como baterias #4 e #5.

Foram compradas duas baterias novas de mesma marca e modelo das baterias #4 e #5 designadas como baterias #6 e #7. Estas baterias novas foram submetidas ao processo eletroquímico de ativação, consistindo na aplicação de dois ciclos completos de carga e descarga, com um tempo de repouso de 30 minutos entre cada segmento de carga e descarga. Neste processo as baterias foram carregadas conforme os parâmetros descritos no item 4.3 e descarregadas em corrente constante à taxa de 0,1 C (84 mA) até o potencial das baterias caírem para

3,00 V. Após o processo de ativação, as baterias #6 e #7 foram ensaiadas eletroquimicamente, juntamente com as baterias #4 e #5, a fim de se obter os correspondentes valores do  $SOH_{3,6}$ .

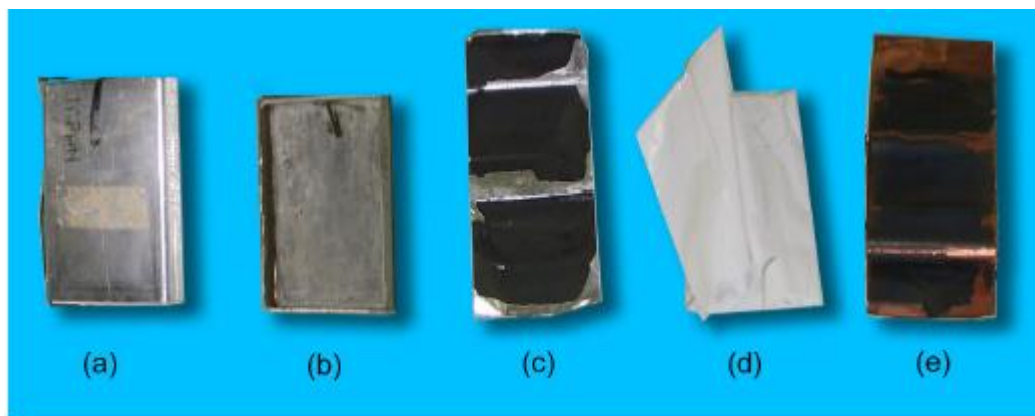
Como nosso interesse era investigar os eletrodos destas baterias em diferentes estados eletroquímicos e estados de saúde, as quatro baterias de íon-lítio foram submetidas a ensaios eletroquímicos finais, de forma que:

1) As baterias #4 (descartada) e #6 (nova) foram submetidas a aplicação de mais um ciclo de carga (de acordo com o item 4.3) e foram descarregadas a corrente constante de 0,2 C (184 mA), de forma que finalizaram no estado descarregado.

2) O mesmo procedimento foi feito com as baterias #5 (descartada) e #7 (nova), mas finalizando-as no estado carregado, aplicando-se um carregamento extra após o ciclo de carga e descarga.

Resumindo, preparou-se quatro baterias de íon-lítio, duas das quais com valores de  $SOH_{3,6}$  entre 25% e 50% e duas baterias novas (já ativadas eletroquimicamente) com valores de  $SOH_{3,6}$  iguais a 100%. Além disto, cada conjunto de baterias – descartadas e novas - contém uma bateria no estado carregado e outra no estado descarregado.

Para a retirada dos eletrodos, as quatro baterias foram desmontadas removendo-se a capa plástica protetora, expondo então o invólucro metálico. Para evitar o risco de explosão das baterias durante os seus desmontes, elas foram mergulhadas em nitrogênio líquido por 5 minutos. Após isto, as baterias foram manualmente cortadas lateralmente, da extremidade do pólo positivo ao negativo. Para extração do solvente, a bateria foi secada à vácuo por um tempo de 40 minutos, como descrito no item 4.4. Após a secagem, as baterias foram abertas manualmente, e os eletrodos foram desenrolados e separados. A folha de alumínio dá suporte ao material ativo do catodo (+) e a folha de cobre ao material ativo do anodo (-). Considerando-se as quatro baterias desmontadas, temos um total de oito amostras de eletrodos de íon-lítio, compostas de quatro catodos e quatro anodos. A Figura 29 mostra os componentes de uma bateria de íon-lítio de telefone celular.



**Figura 29** – a) Bateria de íon-lítio e seus componentes, b) Invólucro metálico, c) Eletrodo positivo (catodo), d) Separador, e) Eletrodo negativo (anodo).

Com o objetivo de analisar a estrutura cristalina e a morfologia dos eletrodos de baterias de íon-lítio descartadas e novas em diferentes estados de saúde e em diferentes estados de carga, foram selecionadas seis amostras assim discriminadas:

1) Quatro catodos, sendo dois deles extraídos das baterias #4 e #5 (descartadas) e os outros dois, das baterias #6 e #7 (novas). Para cada par de baterias – descartadas e novas – foi retirado um catodo no estado carregado (#5 e #7) e outro no estado descarregado (#4 e #6).

2) Dois anodos, sendo um deles extraído da bateria #4 (descartada) e outro da bateria #6 (nova). Os dois anodos foram retirados das baterias no estado descarregado.

A Tabela 3 resume as amostras dos catodos e anodos, removidos das quatro baterias de íon-lítio, que foram usadas nas análises por XRD e MEV.

**Tabela 3** – Amostras dos catodos e anodos de baterias de Íon-lítio usadas nas análises por XRD e MEV.

<i>Amostras</i>	<i>Baterias</i>	<i>Estado</i>	<i>Espécie</i>
CI_4	#4 - descartada	Descarregado	Catodo (+)
CI_5	#5 - descartada	Carregado	
CI_6	#6 - nova	Descarregado	
CI_7	#7 - nova	Carregado	
AI_4	#4 - descartada	Descarregado	Anodo (-)
AI_6	#6 - nova	Descarregado	

#### 4.6 Difração de raios-X

As medidas de Difração de Raios-X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Difração de raios-X (LDRX) do IFGW da Unicamp. Utilizou-se um difratômetro da marca X'Pert PRO MRD, Philips, com radiação  $CuK_{\alpha}$  na geometria focalizante Bragg-Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, de 40 KV e 50 mA. O intervalo de varredura  $2\theta$  utilizado foi de  $15^{\circ}$  a  $90^{\circ}$ , com passo angular de  $0,025^{\circ}$  e tempo de contagem de 4 s por ponto. Todas as amostras analisadas foram peneiradas até o diâmetro médio de grão de  $\geq 20 \mu\text{m}$ . Durante a realização das medidas, as amostras oscilaram mecanicamente de  $\pm 2,5 \text{ mm}$  no sentido vertical (5 mm no total) para correção de eventual orientação preferencial dos grãos no suporte das amostras.

Foram obtidos os espectros de difração de raios-X para amostras de pós dos eletrodos extraídos de pilhas da bateria descartada de Ni-HM, conforme a Tabela 2 e para amostras de pós dos eletrodos removidos de baterias de íon-lítio, descritas na Tabela 3. Obtidos os difratogramas de cada amostra, os picos de difração foram identificados pelos seus correspondentes índices de Miller, através da comparação de dados de difração com padrões internacionais (ASTM/JCPDS).

#### 4.7 REFINAMENTO RIETVELD

Obtidos e indexados os espectros de XRD das amostras descritas nas Tabelas 2 e 3, o método Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas foi aplicado nos mesmos. No total foram realizados seis refinamentos de acordo com as Tabelas 2 e 3, já que não foi feito o refinamento para a amostra CN\_3.

Para garantirmos um bom ajuste entre os parâmetros estruturais calculados e os medidos experimentalmente, adotou-se a seguinte estratégia: iniciamos o processo de refinamento informando os parâmetros instrumentais como o fator de escala, fator de deslocamento da amostra, background, parâmetro W da FWHM, fator de assimetria, NA e NB. Com isto, pudemos refinar os parâmetros estruturais e os parâmetros térmicos. Iniciou-se com os parâmetros térmicos isotrópicos individuais. No caso de um ajuste ruim, mudou-se para o parâmetro térmico isotrópico global e, se necessário, para os parâmetros térmicos anisotrópicos. Por fim foram refinados os parâmetros V e U da FWHM. O refinamento era finalizado quando os parâmetros  $R_p$  e  $R_{wp}$  que estimam a qualidade do ajuste alcançassem valores inferiores a 5 %.

Frente à gama de informações que podem ser extraídas por este método, enfatizamos neste trabalho o refinamento dos parâmetros de rede, volume da célula e quantificação das fases cristalográficas presentes em amostras polifásicas. Neste trabalho diferentes fases cristalográficas se referem ao mesmo composto químico com diferentes conformações estruturais.

#### 4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise da UEL. Utilizou-se um microscópio da marca FEI - Quanta 200, com energia de feixe de 20 KeV operando na pressão de trabalho de  $2 \times 10^{-6}$  mbar. Todas as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, de forma a obter uma melhor resolução da imagem.

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas nas amostras dos catodos e anodos das pilhas e baterias de Ni-HM e de íon lítio, somente nas amostras cujo estado eletroquímico encontravam-se no descarregado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, a saber: as distribuições das baterias descartadas de telefone celular de Ni-HM e íon-lítio segundo seus estados de saúde; os ensaios eletroquímicos das pilhas, baterias e dos correspondentes eletrodos; a caracterização estrutural por difração de raios-X e pelo refinamento Rietveld e as micrografias dos pós dos eletrodos.

### 5.1 DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA PARA O LOTE DE BATERIAS DE Ni-HM

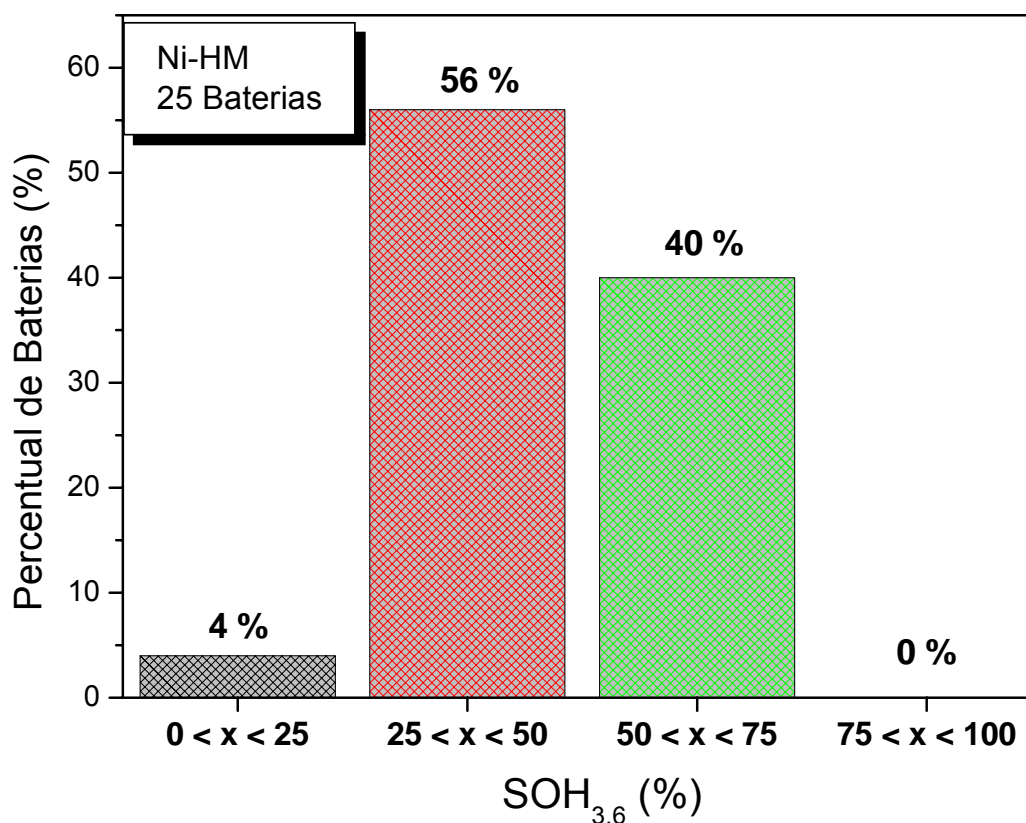
A distribuição percentual das 25 baterias descartadas de Ni-HM, coletadas no depósito da Sercomtel, em função dos correspondentes valores  $\text{SOH}_{3,6}$  é mostrada na Figura 30.

Do lote das baterias analisadas, verifica-se que 40 % delas possuem valores de  $\text{SOH}_{3,6}$  entre 50 % a 75 %, correspondendo a capacidades de carga entre 300,0 e 450,0 mA.h. Estas Baterias com  $\text{SOH}_{3,6}$  acima de 70 % têm comportamento eletroquímico equivalente ao de baterias novas. Uma possível explicação para o descarte prematuro destas baterias é a mudança de tecnologia de transferência de dados de CDMA para GSM ocorrida neste período, levando o usuário a trocar o telefone celular junto com a bateria. Se reutilizadas novamente na telefonia celular, estas baterias corresponderiam a tempos de operação entre 36 a 54 minutos de conversação contínua.

A Figura 30 mostra também que 56 % das baterias do lote possuem valores de  $\text{SOH}_{3,6}$  entre 25 % e 50 %, que correspondem à capacidades de carga entre 150 e 300 mA.h, indicando que as baterias foram usadas até o limite normal de uso do telefone, mas exigindo freqüentes carregamentos. Estas baterias se esgotariam entre 18 a 36 minutos de conversação contínua.

Na Figura 30 observa-se ainda que apenas 4 % das baterias de Ni-HM descartadas apresentaram  $\text{SOH}_{3,6}$  abaixo de 25 % da capacidade nominal.

O descarte destas baterias deve-se primeiramente à sua exaustão natural pelo uso ou ao surgimento de fenômenos que comprometem o desempenho elétrico da bateria durante a sua vida útil, como o efeito memória, a degradação do material ativo dos eletrodos ou a formação de fases cristalográficas espúrias nos eletrodos, [1,2]. A Figura 30 mostra também que nenhuma bateria descartada do lote possui valores entre 75 % a 100 % de  $SOH_{3,6}$ .



**Figura 30** – Distribuição percentual das baterias descartadas de Ni-HM em função do  $SOH_{3,6}$ , em um lote de 25 baterias coletadas no depósito da Sercomtel Celular S.A.

## 5.2 DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA PARA O LOTE DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

A Figura 31 mostra a distribuição percentual das 30 baterias descartadas de íon-lítio, coletadas do depósito da empresa Sercomtel, em função

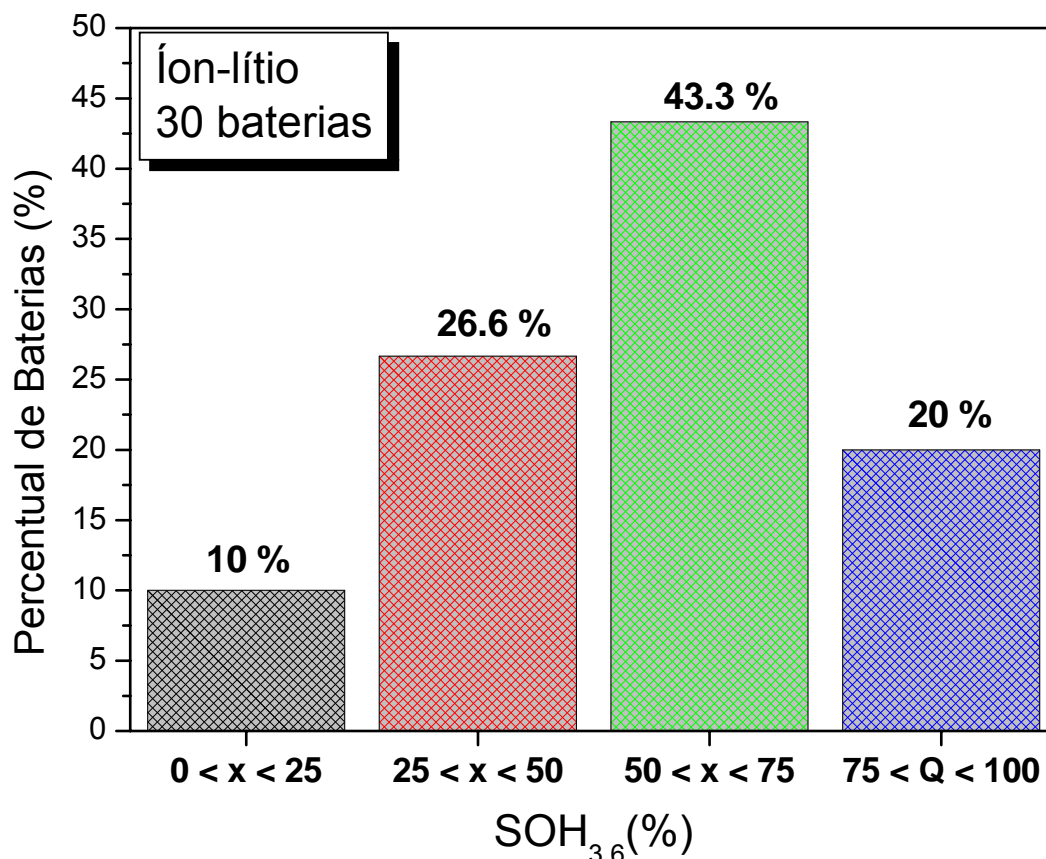
dos correspondentes valores  $\text{SOH}_{3,6}$ , medido na curva de descarga à taxa de 0,2 C, como descrito no item 4.3.

Observa-se que 20 % das baterias foram descartadas com valores de  $\text{SOH}_{3,6}$  entre 75 % a 100 %, equivalendo a capacidades de carga entre 690 e 920 mA.h. Estas baterias se mostram em excelentes condições de uso, e como ainda são encontradas facilmente no mercado, indicam que foram descartadas prematuramente pelo usuário, provavelmente para a aquisição de um novo telefone celular. Estas baterias permitiriam um tempo de conversação contínua superior a 3,75 h.

Na Figura 31, observa-se também que 43,3 % das baterias foram descartadas com  $\text{SOH}_{3,6}$  entre 50 % e 75 %, que correspondem a baterias com capacidades de carga entre 460 a 690 mA.h. Estas baterias poderiam ser usadas continuamente em tempos de 2,5 h a 3,75 h de conversão contínua.

Entretanto, se estes dois grupos de baterias, presentes nas faixas de 20 % e 43,3 %, tivessem seus estados de saúde medidos antes do seu descarte, poderiam voltar ao mercado, barateando o custo da tecnologia, aumentando o acesso da comunidade à telefonia celular e minimizando a geração de resíduos para o meio ambiente.

A Figura 31 mostra também que 26,6 % das baterias foram descartadas com  $\text{SOH}_{3,6}$  entre 25 % a 50 %, que equivalem a capacidades de carga de 230,0 mA.h e 460,0 mA.h. Em regime de conversação contínua estas baterias se esgotariam em tempos de 1,24 h a 2,50 h. Observa-se que apenas 10 % das baterias descartadas possuem  $\text{SOH}_{3,6}$  entre 0 a 25 %, que equivalem a capacidades de carga inferiores a 230,0 mA.h e tempos de conversação inferiores a 1,24 h. Provavelmente, o descarte destes dois grupos de baterias ocorrem por exaustão natural do dispositivo, resultante da combinação de efeitos que contribuíram para perda de desempenho elétrico da bateria, bem como em seus eletrodos, como por exemplo: a perda de material ativo, degradação dos eletrodos, decomposição ou perda de eletrólito, formação de filmes passivantes nos eletrodos, aumento da impedância dos eletrodos, dissolução do coletor de corrente [3-6].



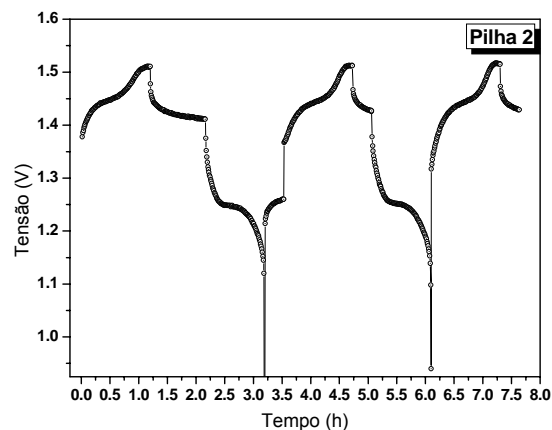
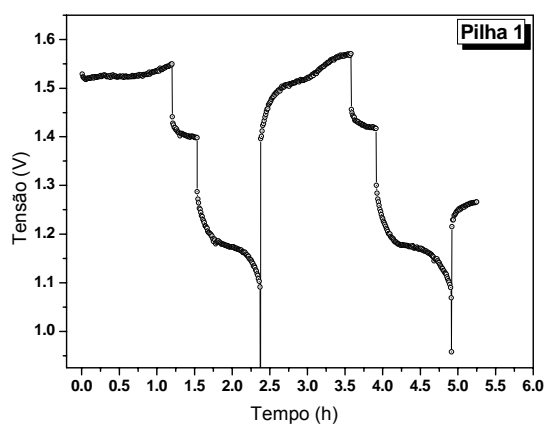
**Figura 31** – Distribuição percentual das baterias descartadas de íon-lítio em função do SOH<sub>3,6</sub>, em um lote de 30 baterias coletadas no depósito da Sercomtel Celular S.A.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS PILHAS DE Ni-HM

Nas Figuras 32 e 33 são mostrados os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados nas pilhas #1 e #2, removidas da bateria descartada de Ni-HM, conforme foi descrito no item 4.2. Estes ensaios de carga e descarga foram realizados com o intuito de se obter o parâmetro SOH<sub>1,2</sub> das pilhas e posteriormente os difratogramas de raios-X dos pós dos eletrodos das mesmas. Lembrando que a pilha #1 foi finalizada no estado descarregado e a pilha #2 no estado carregado.

Observa-se nas figuras que o perfil de carga do primeiro ciclo da pilha #1 é muito diferente do apresentado pela pilha #2, que é o perfil de carga esperado para baterias de Ni-HM. Já no segundo ciclo de carga o perfil esperado é

recuperado para a pilha #1. Isto pode ser devido ao longo período de armazenagem desta pilha após o descarte.



**Figura 32** – Ciclos de carga e descarga realizados na pilha #1 de Ni-HM.

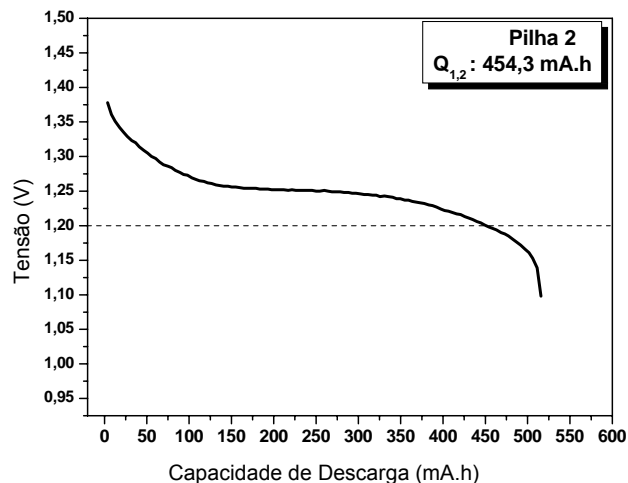
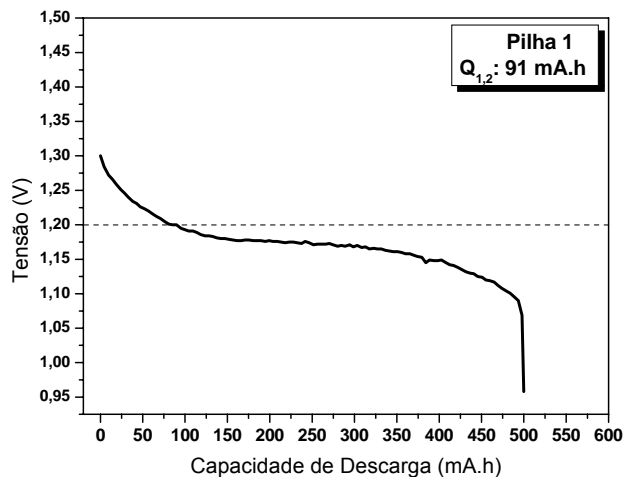
**Figura 33** – Ciclos de carga e descarga realizados na pilha #2 de Ni-HM.

As Figuras 34 e 35 mostram, respectivamente, os gráficos da variação da tensão em função da capacidade de carga residual das pilhas 1 e 2, durante o processo de descarga. Os gráficos foram obtidos da última curva de descarga em cada pilha, onde se obteve o  $SOH_{1,2}$  individual e a capacidade de carga extraída em 1,2 V ( $Q_{1,2}$ ).

O valor do  $Q_{1,2}$  obtido para a pilha #1 foi igual a 91 mA.h (Fig.34), que corresponde a um  $SOH_{1,2}$  de 15,17 % em relação a capacidade de carga nominal da pilha. A pilha #2 apresentou um  $Q_{1,2}$  igual a 454,3 mA.h (Fig.35), que equivale a 75,72 % de  $SOH_{1,2}$ .

Vale lembrar, que ambas as pilhas de Ni-HM analisadas compunham a mesma bateria descartada, que a princípio deveriam apresentar performances equivalentes, já que as mesmas foram submetidas às mesmas condições de uso durante a vida útil da bateria. Isto nos leva a inferir que a pilha #1 contribuiu de alguma forma para o descarte da bateria, possivelmente pelo surgimento de efeitos nocivos nos seus eletrodos que contribuíram para a perda de desempenho elétrico da bateria. Um estudo destes possíveis efeitos será realizado

através da comparação das análises estruturais e morfológicas dos eletrodos das pilhas #1 e #2.



**Figura 34** – Curva de descarga da pilha #1 usada para o cálculo do  $SOH_{1,2}$ .

**Figura 35** – Curva de descarga da pilha #2 usada para o cálculo do  $SOH_{1,2}$ .

#### 5.4 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ELETRODOS DAS PILHAS DE Ni-HM

As Figuras 36 e 37 mostram os difratogramas de raios-X das amostras dos catodos e anodos removidos das pilhas #1, #2 e #3, conforme descritas na Tabela 2.

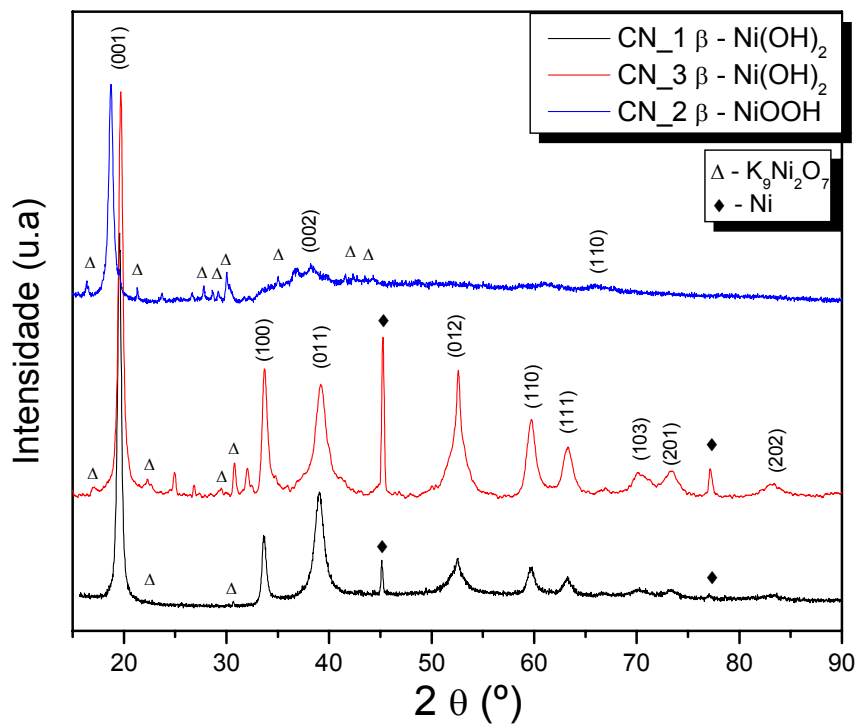
Na Figura 36 são mostrados os difratogramas dos catodos CN\_1 (descarregado-lavado), CN\_2 (carregado) e CN\_3 (como descartado). Percebe-se de imediato que os difratogramas de raios-X são diferentes entre si. Identificou-se nos difratogramas das amostras CN\_1 e CN\_3 a presença predominante da fase descarregada hexagonal  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Já no difratograma de raios-X da amostra CN\_2, foi identificada a presença da fase carregada hexagonal  $\beta$ -NiOOH. Ambas as fases encontradas são previstas nas reações eletroquímicas (1), (2) e (3) e pelo diagrama de Bode (Fig.6), descrito no item 2.1.1. Na amostra carregada CN\_2, exceto para o pico (001) percebe-se que o restante do difratograma é caracterizado por poucos

picos de difração com baixas intensidades relativas e mal definidos, semelhante aos difratogramas de materiais amorfizados (desordenados) [7,8].

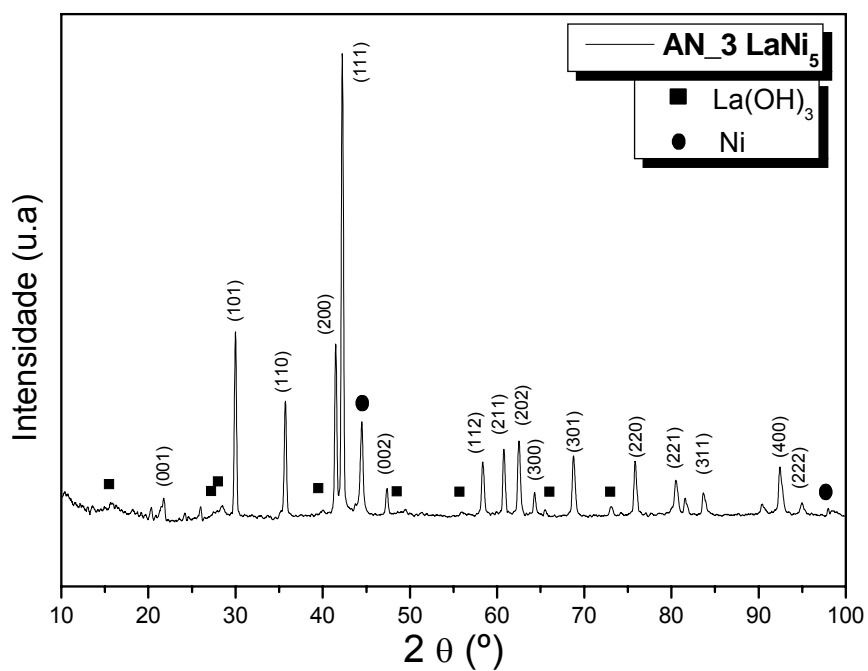
A identificação das fases foi realizada através da comparação dos padrões de difração ASTM/JCPDS dos compostos  $\beta$ -NiOOH (JCPDS:n<sup>o</sup> 06-0141) e  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (JCPDS:n<sup>o</sup> 74-2075) com os difratogramas experimentais. As amostras CN\_1 e CN\_3 possuem os mesmos índices de Miller, que são diferentes da amostra CN\_2, como revelado em seus difratogramas.

Na Figura 36 observa-se também que, entre os difratogramas das amostras descarregadas (CN\_1 e CN\_3) e o difratograma da amostra carregada (CN\_2), são observados pequenos deslocamentos para os picos de reflexão de Bragg (001) e (110). O pico (001) da amostra CN\_2 está localizado em  $2\theta = 18,73^\circ$  enquanto que nas amostras CN\_1 e CN\_3 está localizado em  $2\theta = 19,55^\circ$ ; da mesma forma o pico de reflexão (110) da amostra CN\_2 está localizado em  $2\theta = 66,10^\circ$ , já nas amostras CN\_1 e CN\_3 está em  $2\theta = 59,60^\circ$ . Estes desvios das posições dos picos de reflexão de Bragg (001) e (110) entre o material carregado e descarregado são previstos na literatura [7]. Pode-se destacar ainda que o pico de Bragg (001), mesmo que deslocado na amostra CN\_2, está presente em todas as amostras, apesar da reação de oxidação (carga), e que o pico (100) desaparece na amostra CN\_2.

Os difratogramas (Fig.36) revelam ainda a presença do composto  $K_9Ni_2O_7$  em todas as três amostras dos catodos CN\_1, CN\_2 e CN\_3, enquanto que nas amostras CN\_1 e CN\_3 mostram também a presença de níquel metálico. O composto  $K_9Ni_2O_7$ , pode ter sido formado pela intercalação de potássio na matriz do óxido de níquel, devido a uma sobrecarga sofrida pela bateria durante a sua utilização, favorecendo a formação deste composto. Este fenômeno é relatado na literatura [8,9].



**Figura 36** – Difratogramas de raios-X dos catodos da bateria descartada de Ni-HM, amostras: CN\_1 (descarregada-lavada), CN\_2 (carregada) e CN\_3 (como descartada).



**Figura 37** – Difratograma de raios-X do anodo da bateria descartada de Ni-HM, amostra: AN\_3 (como descartada).

O níquel metálico encontrado nas amostras CN\_1 e CN\_3 é proveniente da malha metálica - o coletor elétrico do eletrodo - onde a pasta ou o pó do composto ativo é imobilizado.

Embora a amostra CN\_1 tenha sido lavada sob agitação com um bastão magnético, verifica-se pelo seu difratograma que o composto  $K_9Ni_2O_7$  continua parcialmente presente na matriz do catodo, assim como o Ni metálico.

A Figura 37 mostra o difratograma de raios-X da amostra AN\_3, do anodo removido da pilha #3, no estado como descartada. Neste difratograma, verifica-se a presença do composto  $LaNi_5$  identificado de acordo com o cartão JCPDS n°. 50-0777 ( $a = b = 5,02 \text{ \AA}$  e  $c = 3,98 \text{ \AA}$ ) como tendo estrutura cristalográfica hexagonal. A indexação dos picos deste difratograma foi feita por este cartão, por comparação. Neste mesmo difratograma foram identificadas ainda as presenças de níquel metálico e do composto hidróxido de Lantânio,  $LaOH_3$ , este, identificado pelo cartão JCPDS n°. 36-1481. O níquel metálico encontrado nesta amostra, e em geral nos anodos de baterias de Ni-HM, tem por finalidade aumentar a condutividade elétrica do eletrodo [10].

A presença do hidróxido de Lantânio  $LaOH_3$  na amostra AN\_3 (Fig.37) está relacionada como o processo de degradação da liga  $LaNi_5$ , que durante os ciclos de carga e descarga, reage com o eletrólito segregando lantânio em sua superfície, na forma deste hidróxido. Este composto acaba não participando dos processos eletródicos, e o fato de se formar na superfície do eletrodo, inibe a difusão do íon hidrogênio para o interior do eletrodo, refletindo num declínio na capacidade de carga da bateria [11].

De maneira geral, o difratograma do anodo (Fig.37) revela ainda que a fase majoritária encontrada  $LaNi_5$  possui um alto grau de cristalinidade, quando comparada as fases identificadas nos difratogramas de raios-X das três amostras dos catodos (Fig.36). Isto se deve, pois o difratograma de raios-X do anodo é caracterizado pela estreita largura dos picos de difração, enquanto que os difratogramas de raios-X dos catodos apresentam picos de difração largos e de diferentes espessuras. Isto nos leva a inferir que a amostra do anodo é composta por grãos de tamanhos médios maiores do que os grãos que compõem os catodos, sendo que estes últimos revelam ainda uma anisotropia no tamanho dos grãos.

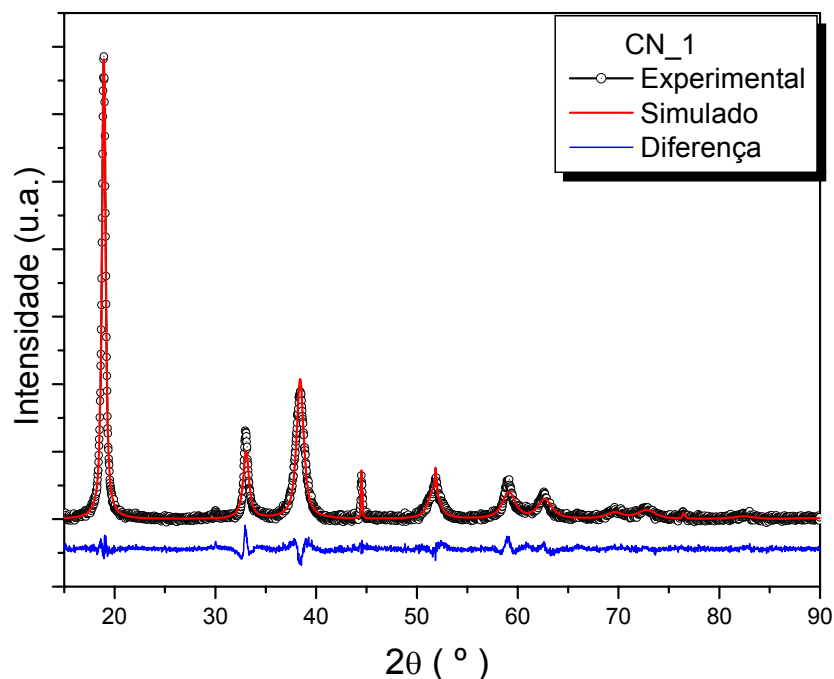
### 5.5 REFINAMENTO RIETVELD NOS DIFRATOGRAMAS DOS CATODOS DAS PILHAS DE Ni-HM

Os difratogramas de raios-X das amostras CN\_1 e CN\_2 foram refinados pelo método de Rietveld, no intuito de se obter os parâmetros cristalográficos das fases cristalográficas presentes nestes catodos, que permitirão em princípio verificar diferenças entre o estado carregado e descarregado.

A Figura 38 mostra o difratograma experimental da amostra CN\_1, o simulado pelo método Rietveld e a diferença (subtração) entre ambos. O difratograma simulado foi ajustado a partir do refinamento das estruturas atribuídas ao composto  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (hexagonal) e Níquel metálico (cúbica), presentes nesta amostra, até que a melhor concordância com o difratograma experimental fosse obtida. As quantidades *Rwp* e *Rp*, que estimam a concordância entre as intensidades dos picos de difração observados e calculados neste método apresentaram valores muito bons, em torno de 6,5 % e 4,9% respectivamente.

A Tabela 4 mostra os dados dos parâmetros de rede, grupo espacial, simetria cristalina e concentração para as duas fases presentes na amostra CN\_1, obtidos do refinamento. São mostrados também os parâmetros de rede encontrados na literatura para estas fases [8,12].

A Tabela 4 mostra que o catodo CN\_1 é composto de duas fases cristalinas, que em unidades de concentração em peso (*wt%*), correspondem a 98 % na fase hexagonal  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e 2 % na fase cúbica do níquel. Os parâmetros de rede obtidos para a fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> são iguais  $a = b = 3,122(1) \text{ \AA}$  e  $c = 4,664(3) \text{ \AA}$ , e para a fase Ni,  $a = b = c = 3,519(1) \text{ \AA}$ .



**Figura 38** – Difractogramas: experimental, simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra CN\_1.

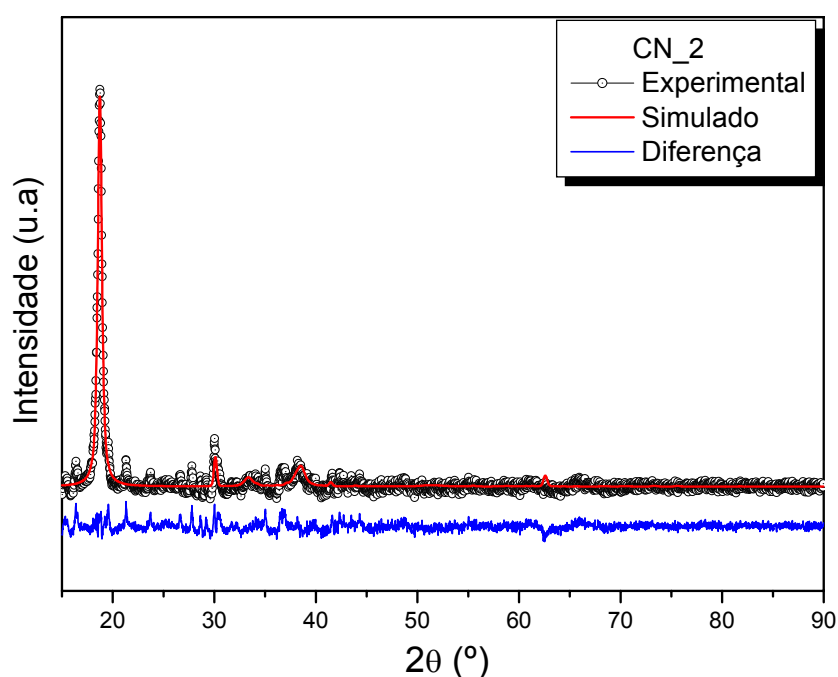
**Tabela 4** – Dados estruturais e composicionais da amostra CN\_1 obtidos pelo refinamento Rietveld.

<b>Fase 1</b>	<b><math>\beta</math>-Ni(OH)<sub>2</sub> (P – 3 m 1) Hexagonal</b>			
Parâmetros de Rede	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )	Concentração (wt%)
<i>Rietveld</i>	3,122 (1)	4,664 (3)	39,36 (6)	98
<i>Literatura</i>	3.129	4.611	39,09	
<b>Fase 2</b>	<b>Ni (F d 3 m 1) Cúbico</b>			Concentração (wt%)
Parâmetros de Rede	$a = b = c$ (Å)		Vol. (Å <sup>3</sup> )	Concentração (wt%)
<i>Rietveld</i>	3,519 (1)		43,57 (6)	2
<i>Literatura</i>	3,523		-	

Os valores dos parâmetros de rede apresentados pela Tabela 4 se mostraram em excelente concordância com os encontrados na literatura [12].

O refinamento do difratograma de raios-X do catodo carregado CN\_2, foi feito usando-se como modelo inicial os valores dos parâmetros calculados para a fase descarregada  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, devido à grande dificuldade de se encontrar, na base de dados cristalográficos necessária para efetuar o refinamento Rietveld, um padrão referente a fase carregada deste eletrodo.

A Figura 39 mostra, para esta amostra, o difratograma experimental, o simulado pelo método Rietveld e a diferença (subtração) entre ambos. Os valores calculados para os parâmetros *Rwp* e *Rp* foram de 6,6 % e 4,8 %, respectivamente, o que mostra a boa qualidade do ajuste.



**Figura 39** – Difratogramas: experimental, simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para a amostra CN\_2.

A Tabela 5 mostra os parâmetros obtidos do refinamento Rietveld para a amostra CN\_2, junto com os correspondentes dados da literatura [7]. Verifica-se que este catodo é formado por 97 % do composto  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (supondo como modelo a mesma estrutura da fase descarregada) e 3 % do composto K<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Os

parâmetros de rede calculados para a fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> são iguais a  $a = b = 3,100(6)$  Å e  $c = 4,737(1)$  Å, mostrando um pequeno desvio em relação aos valores dos parâmetros de rede do composto  $\beta$ -NiOOH, iguais  $a=b= 2,810$  Å e  $c= 4,840$  Å, dados pelo cartão JCPDS: 06-0141. Vê-se pela Tabela 5, que a fase cristalina do estado carregado do eletrodo pôde ser razoavelmente bem descrita pela estrutura da fase descarregada [7].

**Tabela 5** –Dados estruturais e composicionais da amostra CN\_2 obtidos pelo refinamento Rietveld.

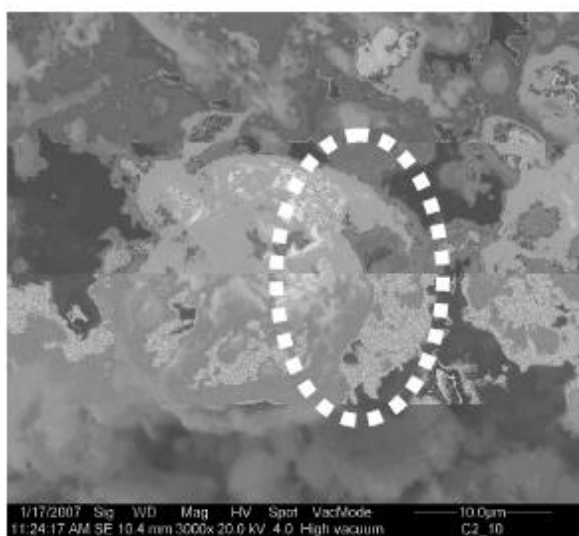
<b>Fase 1</b>	<b><math>\beta</math>-Ni(OH)<sub>2</sub> (P - 3m1) Hexagonal</b>			
Parâmetros de Rede	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )	Concentração (wt%)
<i>Rietveld</i>	3,100(6)	4,737(1)	39,4(1)	97
<i>Literatura</i>	3.128	4.611	39,094	
<b>Fase 2</b>	<b>K<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (P 2 1 3) Cúbico</b>			
Parâmetros de Rede	$a = b = c$ (Å)		Vol. (Å <sup>3</sup> )	Concentração (wt%)
<i>Rietveld</i>	11,105(6)		1369,688 (3,4)	3
<i>Literatura</i>	10,910		1298,600	

## 5.6 MORFOLOGIA DOS ELETRODOS DAS PILHAS DE Ni-HM (MEV)

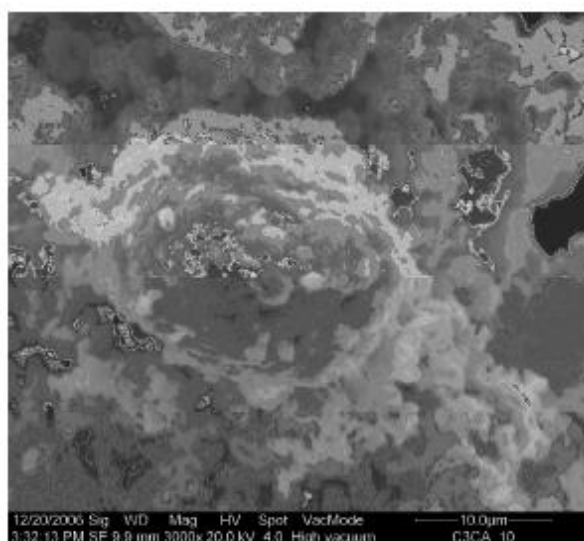
As Figuras 40 e 41 mostram as micrografias, obtidas por MEV, dos catodos das amostras CN\_1 (descarregado-lavado) e CN\_2 (carregado), na resolução de 10  $\mu$ m. Podemos observar que as duas micrografias revelam um aspecto esférico para os grãos de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> do catodo, como já citado por outros estudos [13]. Percebe-se ainda que alguns grãos da amostra CN\_1 se mostraram danificados (como destacado pelo círculo em branco), o que aparentemente não é observado na micrografia dos grãos da amostra CN\_2. Comparando-se as micrografias dos dois catodos, observa-se claramente que enquanto os grãos da

amostra CN\_1 são relativamente lisos, os da amostra CN\_2 mostram-se corrugados, mostrando uma densidade de área superficial muito maior que o do catodo CN\_1. Isto pode ser um indício que justificaria o melhor desempenho eletroquímico observado para a pilha #2 em relação à pilha #1, Figuras 34 e 35.

Vale ressaltar ainda que, as micrografias (Figs. 40 e 41) das duas amostras mostradas acima estão em concordância com os seus respectivos difratogramas de raios-X (Fig.36), revelando grãos de tamanho médios bem diferentes entre si e ainda com a presença de alguns grãos defeituosos.



**Figura 40** – Micrografia da amostra CN\_1 (descarregado-lavado) do catodo.



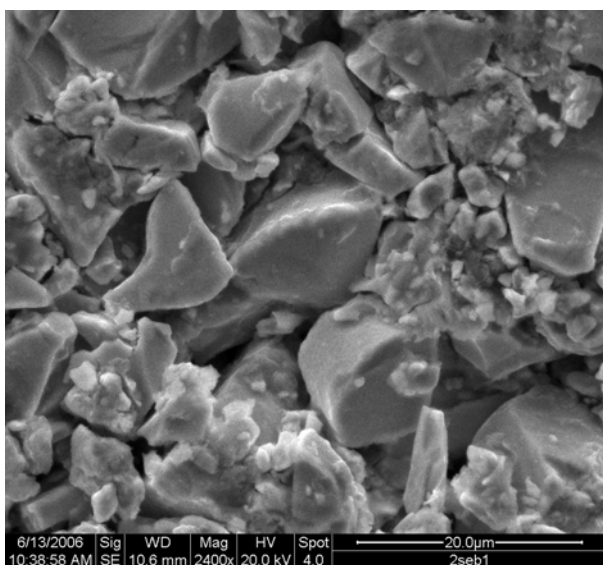
**Figura 41** – Micrografia da amostra CN\_2 (carregada) do catodo.

A Figura 42 apresenta outra micrografia da amostra CN\_1, revelando a malha de Ni metálico que dá suporte ao material ativo do catodo. Sua presença já tinha sido inferida pelo difratograma de raios-X desta amostra, Fig. 36.

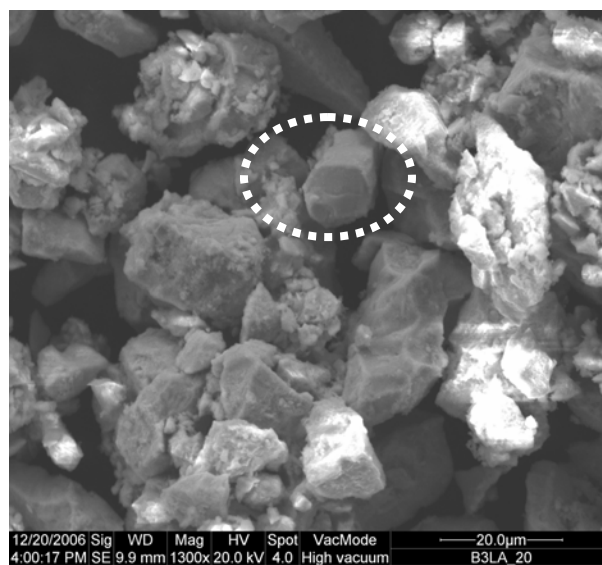


**Figura 42** – Micrografia mostrando a malha de níquel metálico da amostra CN\_1.

As Figuras 43 e 44 mostram duas micrografias do anodo da amostra AN\_3 (como descartada), na resolução de 20 µm.



**Figura 43** – Micrografia do anodo da amostra AN\_3 (descartada).



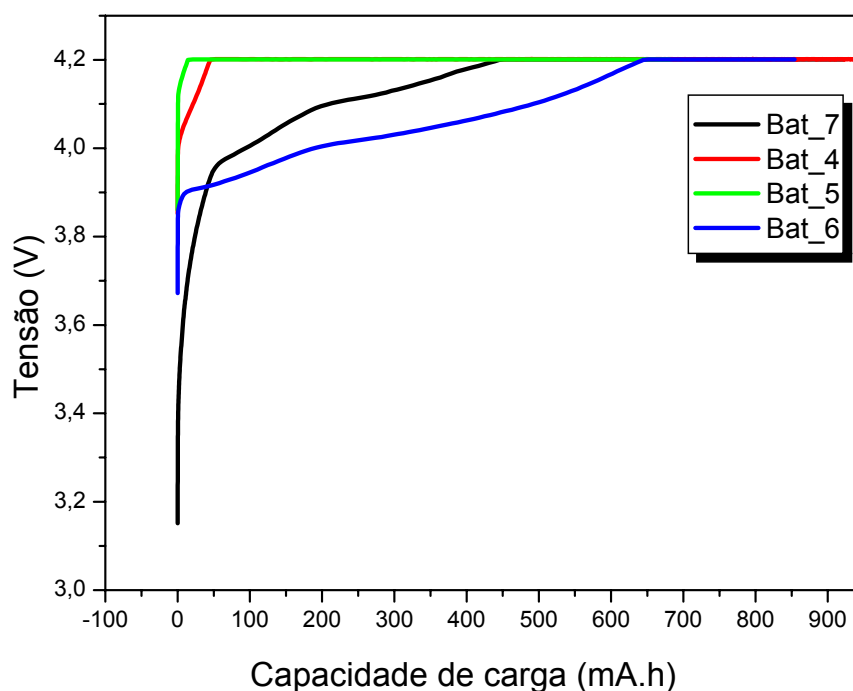
**Figura 44** – Micrografia do anodo da amostra AN\_3 (como descartada).

A duas micrografias (Fig. 43 e 44) mostram grãos cristalinos muito bem definidos, provavelmente monocristais, como indicado pelo seu difratograma de raios-X (Fig.37). A estrutura hexagonal indicada pela análise dos espectros de raios-X é visualmente revelada no grão mostrado em destaque pelo círculo branco, na Fig. 44. Na Figura 43 observa-se a distribuição uniforme dos grãos da liga metálica de  $\text{LaNi}_5$ .

### 5.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

Na Figura 45 são mostradas as curvas de carga das baterias de íon-lítio novas (#6 e #7) e descartadas (#4 e #5), que foram carregadas de acordo com o protocolo de carga CC-CV, descrito no item 3.4. De imediato observa-se que os perfis das curvas apresentadas pelas baterias descartadas são bastante diferentes dos perfis de carga das baterias novas.

Pode-se verificar que (Fig.45), sob regime de corrente constante (CC), a tensão limite de carregamento de 4,20 V é rapidamente atingida nas baterias descartadas em relação às baterias novas. Para a bateria #4 isto ocorre em cerca de 7 minutos e para a bateria #5 em 2 minutos, o que nesta etapa do processo de carga, correspondem a capacidades de carga de 45,00 e 14,21 mA.h, respectivamente. A maior parte do processo de carga das baterias descartadas se dá sob regime potencioestático (CV). A carga máxima armazenada nestas baterias corresponde a apenas 5 % de suas capacidades nominais de carga (920 mA.h). Por outro lado, as baterias novas (#6 e #7) atingem a tensão limite de 4,20 V em um tempo mínimo de 1 hora de carregamento, correspondendo em uma capacidade de carga de 445 mA.h, que equivale no mínimo à 50 % da capacidade nominal de carga (observado na bateria #7), enquanto que o restante do carregamento é completado sob regime CV.



**Figura 45** – Curvas de cargas das baterias de íon-lítio novas #6 e #7 e descartadas #4 e #5, obtidas sob o protocolo de carregamento CC-CV.

Resumindo, vemos que o tempo de carregamento em regime CC até o potencial de 4,20 V, depende do estado de saúde da bateria, diminuindo a medida que a bateria é usada, ou seja, com o aumento do número de ciclos de carga e descarga. Este resultado tem sido amplamente mostrado na literatura [14,15] evidenciando aumento da impedância dos eletrodos da bateria, levando-a a potenciais elevados logo no início do seu carregamento.

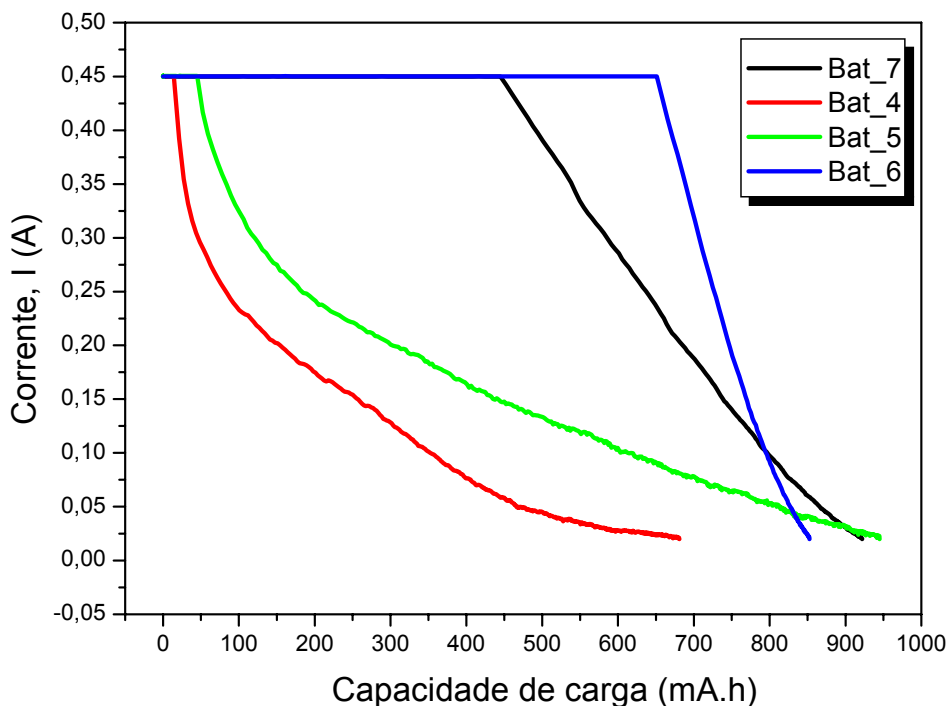
A Tabela 6 mostra as capacidades de carga obtidas no regime de carregamento parcial CC e no regime de carregamento completo CC-CV, para as quatro baterias da Figura 45 (as capacidades de carga no regime CV foram obtidas pelas integrais das curvas da corrente de cada bateria). Percebe-se que as cargas totais em regime de CC-CV das baterias novas #6 e #7 estão muito próximas do valor nominal de 920 mAh, enquanto que a bateria descartada #4 apresenta capacidade bem abaixo deste valor. Um fato interessante é observado na bateria #5, pois esta apresentou valor de carga acima das baterias novas e além do valor nominal. Estas observações corroboram o aumento de impedância dos eletrodos

das baterias descartadas já que os valores de carga total sob regime CC-CV estão em plena discordância com os valores apresentados pelas baterias novas.

**Tabela 6** – Capacidades de carga de baterias de íon-lítio novas (#6 e #7) e descartadas (#4 e #5), obtidas no carregamento parcial CC e no completo CC-CV. Capacidade nominal 920 mA.h.

<b>Bateria</b>	<b>#4</b>	<b>#5</b>	<b>#6</b>	<b>#7</b>
<b>Capacidade no carregamento parcial (mA.h)</b>	45,00	14,21	645,67	445,32
<b>Capacidade no carregamento completo (mA.h)</b>	680,85	944,83	853,84	921,78
<b>Capacidade de carga em 3,6 V(Q<sub>3,6</sub>) (mA.h)</b>	360,00	249,00	712,00	712,00
<b>Capacidade de carga em 3,0 V(Q<sub>3,0</sub>) (mA.h)</b>	468,77	512,76	864,38	864,38

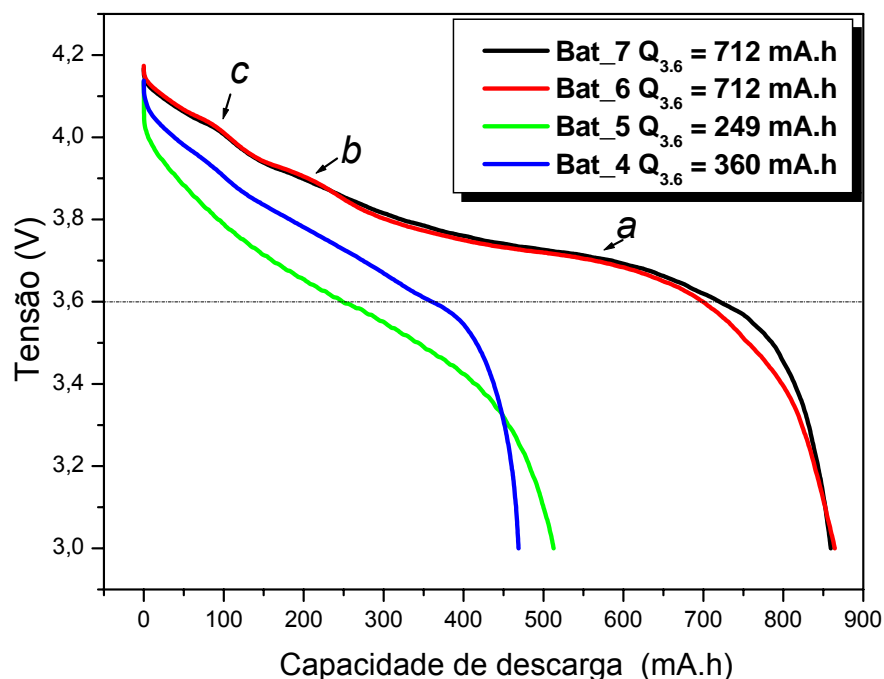
A Figura 46 mostra o comportamento da corrente durante todo o processo de carga, nos regimes CC-CV, das quatro baterias de íon-lítio. Nesta figura, o declínio da corrente no regime CV ocorre de maneira acentuada nas baterias novas em relação às baterias descartadas.



**Figura 46** – Comportamento da corrente durante o processo de carga das baterias de íon-lítio novas #6 e #7 e descartadas #4 e #5, obtidas sob o protocolo de carregamento CC-CV.

Em síntese, os parâmetros obtidos da carga de uma bateria de íon-lítio, tais como, tempo de carga parcial no regime CC, tempo de carga parcial no regime CV e carga total inserida sob regime de CC-CV, podem ser indiretamente utilizados para se estimar o estado de saúde ( $SOH_{3,6}$ ) das baterias de íon-lítio.

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de descarga das quatro baterias de íon-lítio em estudo, realizadas à taxa de 0,1 C (84,0 mA) até o potencial de corte igual a 3,00 V. As baterias descartadas #4 e #5 apresentaram capacidades de carga iguais a 360,0 mA.h e 249,0 mA.h (medidas em 3,60 V), correspondendo a um  $SOH_{3,6}$ , respectivamente a 39 % e 27 % da capacidade de carga nominal. Quando medidas em 3,00 V, as capacidades de carga das baterias #4 e #5 são iguais a 468,7 mA.h e 512,7 mA.h, correspondendo respectivamente a 51,0 % e 55,7 % da capacidade de carga nominal da bateria.



**Figura 47** – Curvas de descarga das baterias de íon-lítio novas #6 e #7 e descartadas #4 e #5. Destacam-se as inflexões *a*, *b* e *c* nestas curvas.

Ambas as baterias #6 e #7 apresentaram capacidades de carga, medidas em 3,60 V, iguais a 712,0 mA.h, correspondendo a 77 % da capacidade de carga nominal (determinada em 3,00 V em baterias novas sem uso). A Figura 47 mostra também que a capacidade de carga de ambas as baterias é igual a 864,39 mA.h quando medida em 3,00 V, correspondendo a 95 % da sua capacidade nominal, como o esperado para baterias novas. A Tabela 6 resume as capacidades de carga obtidas em 3,6 V e 3,0 V, ou seja,  $Q_{3,6}$  e  $Q_{3,0}$  para as quatro baterias.

Observando-se as curvas de descarga, Figura 47, observa-se que as baterias novas (#6 e #7), mostram inflexões, destacadas como *a*, *b* e *c*, enquanto as descartadas (#4 e #5) exibem curvas relativamente lisas, exceto para a bateria #4 que exibe uma inflexão tipo *c* aproximadamente em 100 mA.h de capacidade de carga. É sabido que as curvas de potencial de uma bateria são curvas termodinâmicas, já que estão correlacionadas com a variação da energia livre de Gibbs [16]. Assim, as inflexões observadas nas curvas de descarga estão relacionadas a transições de fases cristalográficas do eletrodo, durante o processo de intercalação do íon-lítio. Tem sido mostrado na literatura que o patamar (*a*) em

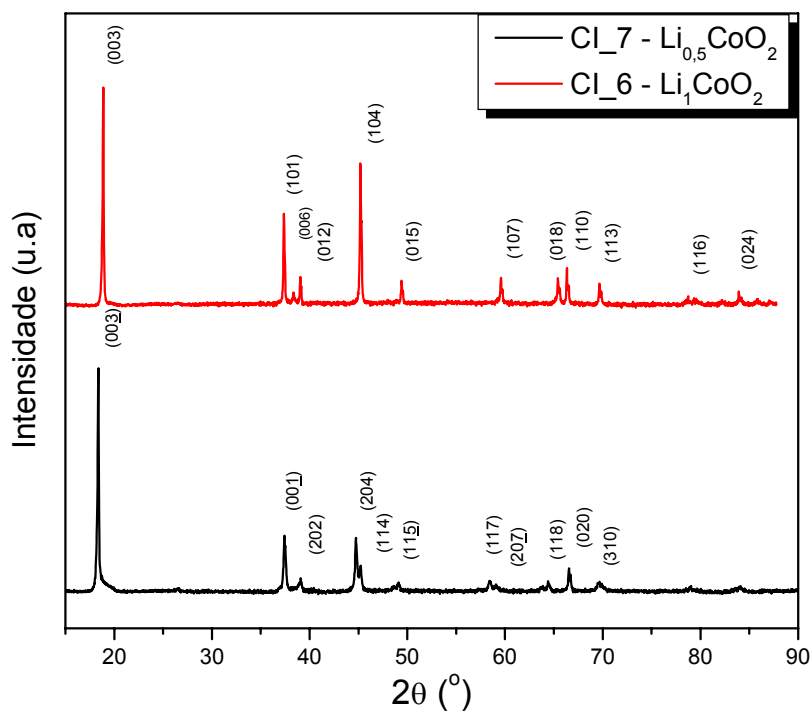
torno de 3,70 V na curva de descarga (Fig.47), está associada com a transição de primeira ordem, que ocorre no intervalo de intercalação  $0,75 \leq x \leq 0,94$  no eletrodo de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Já as inflexões b (3,90V) e c (4,05 V) estão associadas, respectivamente, à distorção da rede tipo hexagonal II para hexagonal I e de monoclinica para hexagonal II.

### 5.8 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ELETRODOS DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

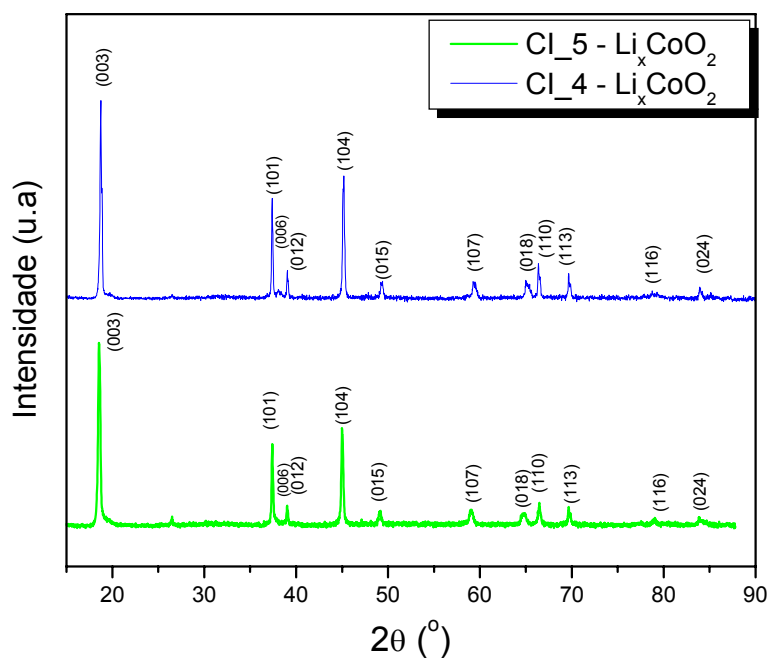
Nas Figuras 48 e 49 são mostrados os quatro difratogramas de raios-X das amostras dos catodos retirados das baterias novas e descartadas, conforme descrito na Tabela 3 do item 4.5. As amostras CI\_6 e CI\_7 (Fig.48) são catodos das baterias novas #6 e #7, que foram levadas aos estados descarregado e carregado, respectivamente. As amostras CI\_4 e CI\_5 (Fig. 49) são catodos das correspondentes baterias descartadas #4 e #5, levadas respectivamente aos estados descarregado e carregado.

Todos os quatro difratogramas (Fig.48 e Fig.49) puderam ser identificados como sendo do composto óxido de cobalto litiado, independentemente do estado de carga dos eletrodos. O difratograma da amostra do catodo CI\_6 pode ser identificado como sendo constituído pelo composto  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ , com estrutura cristalina hexagonal I, através da comparação com o padrão JCPDS: 75-0532. Estes resultados concordam com os da literatura para catodos de baterias de íon-lítio no estado descarregado [17].

No difratograma de raios-X da amostra CI\_7 (Fig.48) identificou-se, pela comparação de dados da literatura [18], a presença do óxido de cobalto litiado na estequiometria  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ , tendo estrutura cristalina do tipo monoclinica.



**Figura 48** – Difratomogramas de raios-X dos catodos de LiCoO<sub>2</sub> das amostras novas CI\_6 (descarregada) e CI\_7 (carregada).

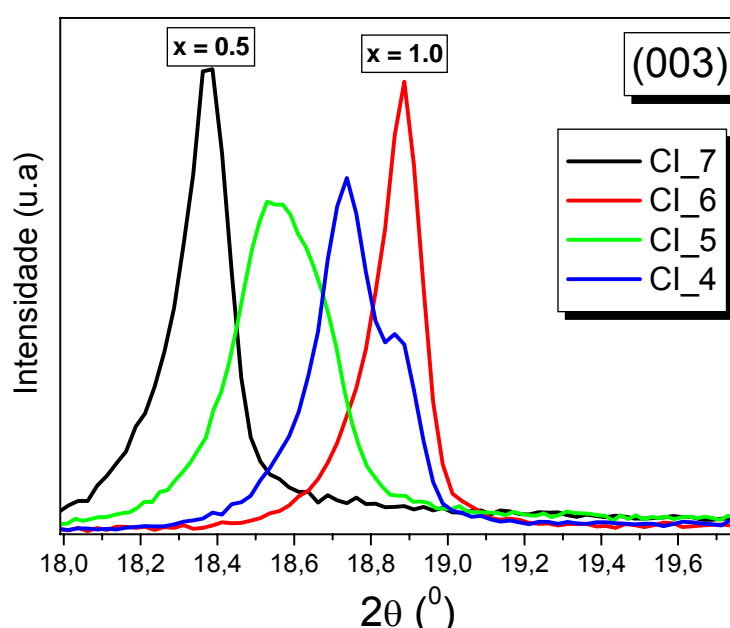


**Figura 49** – Difratomogramas de raios-X dos catodos de LiCoO<sub>2</sub> das amostras descartadas CI\_4 (descarregada) e CI\_5 (carregada).

A presença da fase  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  é confirmada pela literatura para catodos carregados de óxido de cobalto litiado [17,18].

Após a identificação das fases presentes nas amostras novas, estas foram usadas como referências na identificação cristalográfica dos difratogramas das amostras descartadas. Desta forma, com base nos padrões de difração e dados da literatura, o difratograma da amostra CI\_4 pode ser identificado como sendo próximo ao do composto  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ , com estrutura hexagonal I. Entretanto, no difratograma da amostra CI\_5 (carregada) não foi identificado o composto  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  de estrutura monoclinica (observado na amostra CI\_7) como relata a literatura, sendo que este difratograma se mostrou próximo ao do composto  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ , que foi identificado nas amostras CI\_5 e CI\_6.

Outras informações sobre os parâmetros de rede e das fases cristalográficas destes catodos foram obtidas analisando-se, com mais detalhes, os picos de Bragg mais intensos, que se referem às reflexões (003) e (104) dos difratogramas destes eletrodos, como mostrados nas Figuras 50 e 51.



**Figura 50** – Difratogramas de raios-X dos catodos  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , na direção (003) das baterias novas CI\_6 (descarregada) e CI\_7 (carregada) e das baterias descartadas CI\_4 (descarregada) e CI\_5 (carregada).

A Figura 50 mostra, para as quatro amostras dos catodos, os perfis dos difratogramas na direção cristalográfica (003). Podem-se verificar várias características entre eles:

a) os picos de difração na direção (003) se deslocam nas posições angulares, quando o catodo passa do estado descarregado para o carregado, tanto para os catodos das baterias novas quanto para os das baterias usadas. Mais ainda, as posições angulares destes dois picos são distintas para os catodos das baterias novas e os das baterias descartadas, com os dois picos de difração dos catodos das baterias descartadas entre os picos das baterias novas.

Isto indica que o parâmetro de rede  $c$  (já que estes picos referem-se à direção (003)) das redes cristalinas destes catodos muda de valor quando a bateria passa do estado carregado para o descarregado, e que os parâmetros  $c$  em cada um destes estados muda se a bateria é nova ou usada (como a descartada).

b) os picos se deslocam para ângulos menores conforme os eletrodos passam do estado descarregado para carregado (#6 para #7 e #4 para #5), ou seja, conforme aumenta a deintercalação de íons-lítio dos catodos.

Deste dado podemos inferir pela lei de Bragg que a distância  $d$  entre os planos cristalinos (003) aumenta à medida que aumenta a deintercalação de íons do eletrodo. Usando-se as equações (8) e (9) das distâncias interplanares em função dos índices de Miller para a rede hexagonal ou monoclinica [19], pode-se mostrar que o parâmetro  $c$  da rede cristalina aumentará quando os eletrodos passarem do estado descarregado para carregado, ou seja, com o aumento da deintercalação dos íons-lítio do catodo. Estas conclusões qualitativas serão quantitativamente mostradas na Figura 57, no item 5.9.

c) o deslocamento angular  $\Delta\theta$  entre os estado descarregado para carregado é menor para os catodos das baterias usadas (descartadas) que os da bateria nova.

Isto indica que, com o aumento do número de ciclagens, ocorrem alterações na estrutura do eletrodo tal que a variação do parâmetro  $\Delta\theta$  e, conseqüentemente, no parâmetro de rede  $\Delta c$  da rede cristalográfica (lembre-se que a direção analisada é a (003)!), entre os estados descarregado e carregado, vai diminuindo à medida que a bateria vai sendo ciclada. De fato, os dados das Tabelas 7, 8, 9 e 10, mais adiante, mostram experimentalmente que  $\Delta c = 0,387 \text{ \AA}$  para os

catodos das baterias novas e  $\Delta c = 0,12 \text{ \AA}$  para os catodos das baterias descartadas (cicladas).

d) o perfil da curva do pico de difração do catodo da bateria descartada no estado descarregado (CI\_4) mostra dois picos com diferentes intensidades, enquanto que para o catodo da bateria nova (CI\_6) ocorre apenas um pico. Mais ainda, o pico de menor intensidade da curva de difração da amostra CI\_4 concorda, em posição angular, com o pico apresentado pelo catodo da bateria nova descarregada (CI\_6).

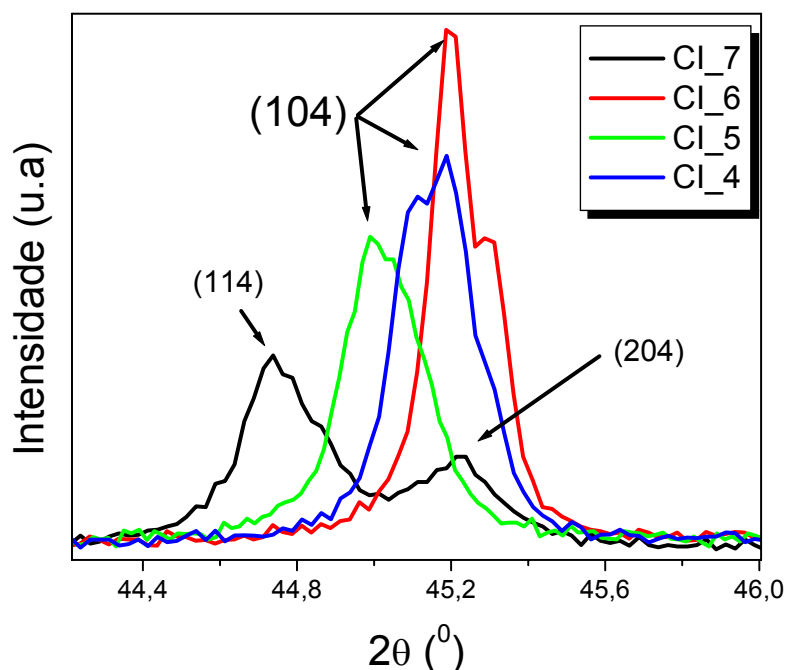
A presença de mais um pico de difração em uma mesma direção (003) e na mesma amostra indica que uma segunda estrutura cristalina difratante está presente na amostra. Este fenômeno pode acontecer por diversas razões, sendo a mais freqüente a coexistência de duas fases cristalinas. A coincidência do ângulo de difração do pico de menor intensidade da amostra CI\_4 com o pico de difração da amostra CI\_6 indica que ambas as amostras têm em comum a fase única do catodo CI\_6 no estado descarregado, identificado acima como sendo do composto  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  de estrutura hexagonal. Isto será confirmado quantitativamente pela análise de Rietveld descrita abaixo.

O fato de apenas o catodo da bateria descarregada descartada mostrar a separação de picos e, segundo interpretamos, duas fases cristalográficas distintas, pode estar indicando que à medida que a bateria é usada, com ciclos de carga e descarga, ocorrem alterações no catodo que introduzem uma segunda fase na estrutura do eletrodo, de modo permanente.

e) as intensidades dos picos de difração, tanto no estado carregado quanto descarregado, são maiores para os catodos de baterias novas que para os catodos das baterias descartadas.

Esta diminuição nas intensidades relativas do pico (003), tem sido citada na literatura como sendo devido à troca catiônica, que ocorre quando os átomos de cobalto ocupam alguns dos sítios octaedrais das camadas de lítio [20,21].

Outras conclusões podem ser extraídas analisando-se os picos de Bragg na direção cristalográfica (104) para os quatro catodos estudados, de acordo com a Figura 51.



**Figura 51** – Difratogramas de raios-X para a difração na direção (104) dos catodos das baterias novas CI\_6 (descarregada) e CI\_7 (carregada) e dos catodos das baterias descartadas CI\_4 (descarregada) e CI\_5 (carregada).

Na Figura 51, pode-se verificar que:

a) o catodo descarregado da bateria nova (CI\_6) mostra o que parece ser uma separação de pico para a direção de difração (104). Todavia, isto não é observado na direção (003), Figura 50, o que nos leva a supor que este pico junto com o pico principal (003) não seja devido a uma segunda fase cristalina presente neste eletrodo (o que não ocorre para o catodo carregado (CI\_7) desta bateria).

Para este eletrodo o pico principal na posição  $2\theta = 45,18^\circ$  e direção (104) (o mais intenso), já foi identificado acima como pertencente ao composto  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ .

Os picos nas posições  $2\theta$  iguais a  $44,73^\circ$  e  $45,23^\circ$  nas direções (114) e (204), respectivamente, observados para o catodo carregado CI\_7, já foram identificados acima como pertencentes ao composto  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  de estrutura monoclinica.

Assim, pode-se concluir que para uma bateria nova o catodo passa do estado descarregado da fase cristalográfica hexagonal para o estado carregado, com uma fase cristalográfica monoclinica.

Pode-se resumir que as transformações ocorridas nos catodos de baterias novas, entre os estados descarregados e carregados são:

ESTRUTURAS: Hexagonal → Monoclínica

COMPOSIÇÃO:  $\text{Li}_1\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$

que concordam com o diagrama de fase da Figura 12.

b) entre os catodos das baterias descartadas CI\_4 e CI\_5, observa-se que o catodo descarregado (CI\_4) mostra uma separação de picos de difração para a mesma direção (104). Como o mesmo efeito ocorre na direção (003), pode-se concluir que neste catodo estão presentes duas fases cristalográficas distintas. Um dos picos de CI\_4 (o mais intenso) concorda em posição angular, com o pico de CI\_6 do catodo da bateria nova, indicando então que uma das duas fases do catodo descarregado da bateria descartada é o composto  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , de estrutura hexagonal, como mostrado no início deste item. A outra fase será determinada pelo refinamento Rietveld.

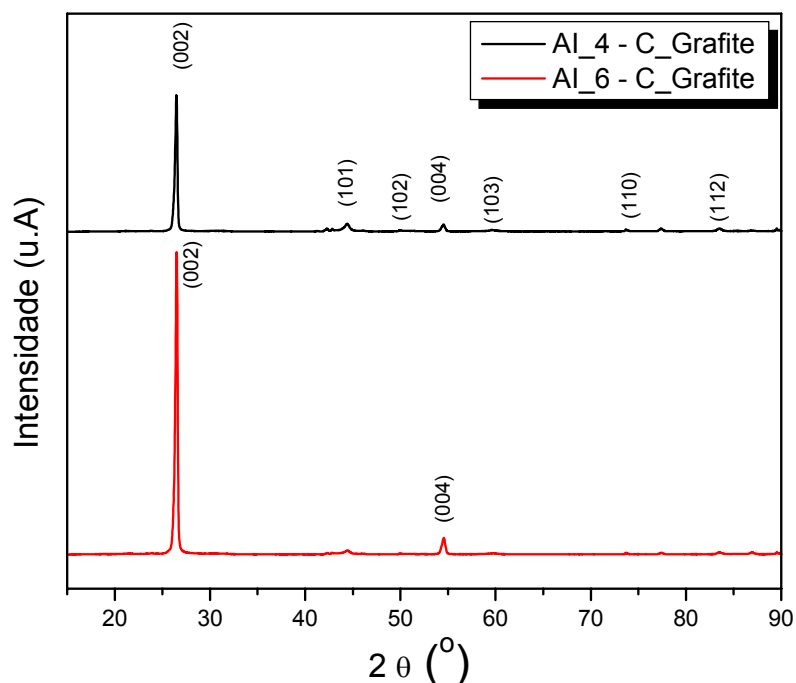
No catodo carregado (CI\_5) apenas um pico único é observado e, logo, uma única fase a ser determinada.

Resumindo, as análises dos difratogramas de raios-X dos catodos de baterias novas e descartadas, que foram carregadas e descarregadas pelos mesmos procedimentos eletroquímicos, mostraram que os catodos das baterias novas passam dos estados totalmente descarregado para totalmente carregado, mudando a estrutura cristalina de hexagonal para monoclínica. Nos dois estados a fase cristalina é única, com a composição mudando de  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  para  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ . Nos catodos de baterias descartadas isto não ocorre, pois verificou-se que no estado totalmente descarregado o catodo mostra duas fases cristalinas, sendo uma delas de composição  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  e estrutura hexagonal. Já o catodo carregado desta bateria apresenta uma fase que esta próxima do composto  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ .

O método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas será aplicado para estes quatro catodos, com intuito de fornecer informações quantitativas sobre as estruturas cristalográficas de cada um deles, os

correspondentes parâmetros de rede, o volume das respectivas células unitárias e a quantificação e identificação das fases presentes nos mesmos.

A Figura 52 mostra os difratogramas de raios-X das amostras dos anodos Al\_4 e Al\_6 extraídos das baterias de íon lítio descartada e nova, respectivamente. Os dois eletrodos estão no estado descarregado. Os difratogramas de raios-X revelam a presença dominante da fase hexagonal de carbono grafite, com parâmetros de rede iguais a  $a = b = 2,47 \text{ \AA}$  e  $c = 6,79 \text{ \AA}$  (JCPDS: 75-1621). Estes dados confirmam que ambos os anodos são compostos de uma fase única de grafite lamelar ordenado [22]. Verifica-se que a intensidade relativa do pico de difração (002) é menor no difratograma do eletrodo Al\_4 da bateria descartada comparada a do eletrodo Al\_6 da bateria nova, indicando uma possível modificação na estrutura do composto.



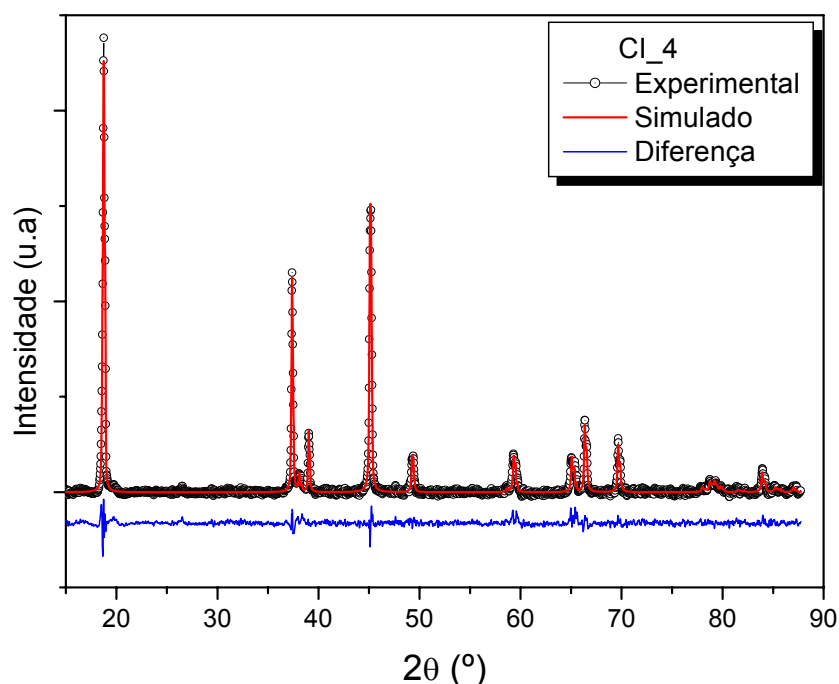
**Figura 52** – Difratogramas de raios-X dos anodos de carbono-grafite das amostras Al\_4 (descartada) e Al\_6 (nova), ambas no estado descarregado.

Podemos observar ainda que o difratograma de raios-X da amostra nova Al\_6 do anodo revelam com maior clareza apenas os picos de Bragg referentes as reflexões (002) e (004), indicando os grãos de carbono cristalino estão orientados na direção (001). Já o difratograma da amostra descartada Al\_4 apresenta

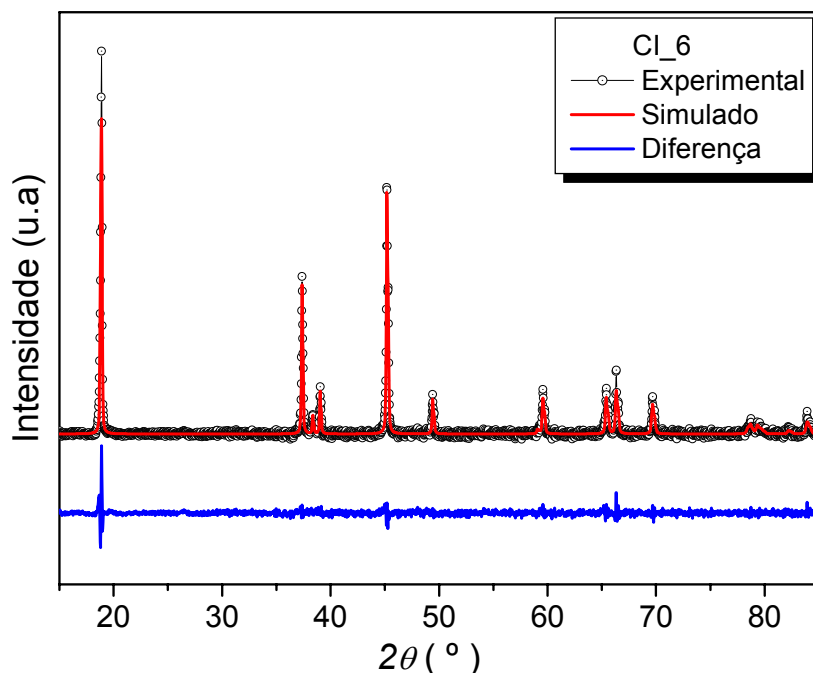
além das reflexões (002) e (004) reflexões nos planos cristalográficos, como (101), (110) e (112). Este fato reforça a ocorrência de alteração na estrutura do carbono grafite, devido os ciclos de carga e descarga da bateria, levando à quebra das ligações, que acaba destruindo a orientação preferencial deste eletrodo.

### 5.9 REFINAMENTO RIETVELD NOS DIFRATOGRAMAS DOS CATODOS DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

As Figuras 53 e 54 apresentam os difratogramas experimentais, os simulados, além das diferenças entre ambos, para os catodos nos estados descarregados da bateria descartada (CI\_4) e nova (CI\_6), respectivamente. Estes difratogramas foram ajustados a partir do refinamento da estrutura calculada para o catodo totalmente descarregado  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  até que a melhor concordância com o resultado experimental fosse obtida. Os parâmetros de ajuste  $R_{wp}$  e  $R_p$  apresentaram valores iguais a 3,2 % e 2,3 % para a amostra CI\_4, e iguais a 3,4 % e 2,3 % para a amostra CI\_6, indicando um bom ajuste no refinamento.



**Figura 53** – Difratogramas: experimental, simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para o catodo descarregado CI\_4.



**Figura 54** – Difrátogramas: experimental, simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para o catodo descarregado CI\_6.

Dados estruturais, composição e fases obtidos do refinamento para o catodo descarregado CI\_4 da bateria descartada, são mostrados na Tabela 7. O refinamento mostrou que este catodo é composto por duas fases hexagonais (Fases I e II), indexadas com o mesmo grupo de simetria R-3m, que de acordo com o diagrama de fase da Fig.12, sugere que a amostra possua uma composição  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  no intervalo de  $0,75 \leq x \leq 0,94$ , no qual a coexistência de duas fases é esperada. As Fases I e II distribuem-se no catodo em concentrações relativas de 89 % e 11 %, respectivamente. Estes resultados confirmam a existência de duas fases neste eletrodo, como foram indicadas pelas análises qualitativas dos difratogramas mostrados nas Figuras 50 e 51.

As Fases I e II distinguem-se entre si apenas pela diferença no parâmetro de rede  $c$ , que é menor na Fase I, como pode ser visto na Tabela 7. Pela literatura, esta alteração resulta da transição de primeira ordem da fase hexagonal  $\text{Li}_{0,94}\text{CoO}_2$  (Fase I) para a também fase hexagonal  $\text{Li}_{0,75}\text{CoO}_2$  (Fase II), envolvendo uma pequena expansão do eixo  $c$  da célula unitária hexagonal, [17,18].

A Tabela 8 mostra os dados estruturais, composição e fases obtidos pelo refinamento Rietveld, para o catodo descarregado CI\_6 da bateria nova. O

refinamento mostrou que o catodo é formado por uma fase única com estrutura cristalina hexagonal, com composição  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ , grupo de simetria R-3m. A Tabela mostra que os parâmetros de rede encontrados pelo refinamento estão em excelente acordo com os da literatura [17]. A fase cristalográfica deste eletrodo corresponde então à Fase I do diagrama de fase da Figura 12.

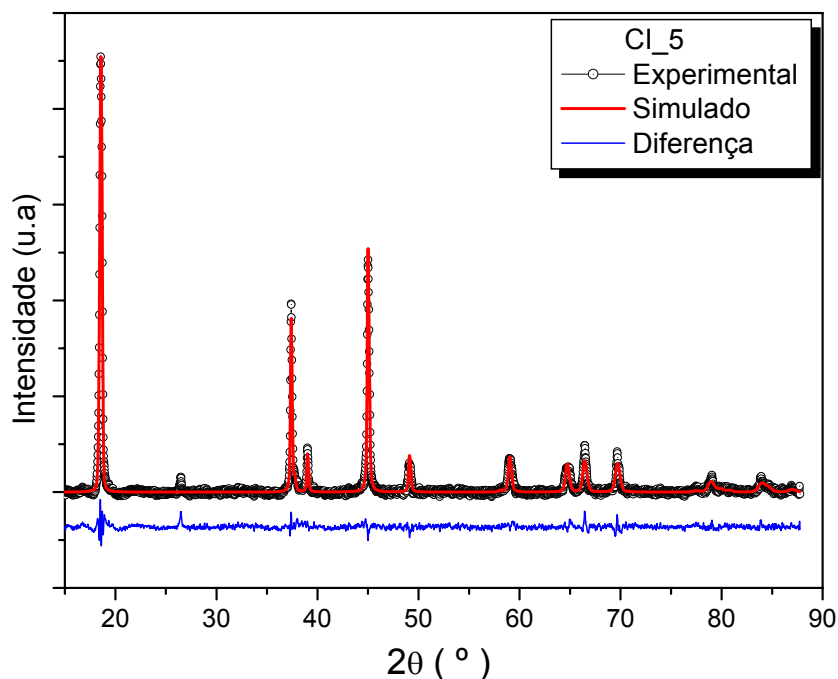
**Tabela 7** – Dados estruturais da amostra CI\_4 obtidos do Refinamento Rietveld.

<b>Fase II</b>	<b><math>\text{Li}_x\text{CoO}_2</math> (R-3m) Hexagonal</b>			
Parâmetros de Rede	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )	Concentração (wt%)
<i>Rietveld</i>	2,8130(2)	14,151(1)	96,98(1)	89
<i>Literatura</i>	2,815	14,054	96,489	
<b>Fase I</b>	<b><math>\text{Li}_x\text{CoO}_2</math> (R-3m) Hexagonal</b>			
Parâmetros de Rede	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )	Concentração (wt%)
<i>Rietveld</i>	2,8150(1)	14,069(2)	96,97(1)	11
<i>Literatura</i>	2,815	14,054	96,489	

**Tabela 8** – Dados estruturais da amostra CI\_6 obtidos do Refinamento Rietveld.

<b>Fase I</b>	<b><math>\text{Li}_1\text{CoO}_2</math> (R-3m) Hexagonal</b>		
Parâmetros de Rede	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
<i>Rietveld</i>	2,8147(1)	14,052(1)	96,42(2)
<i>Literatura</i>	2,815	14,054	96,489

A Figura 55 apresenta o difratograma experimental, o simulado, e a diferença entre ambos, para o catodo carregado CI\_5 da bateria descartada. Como vimos, o difratograma desta amostra não pode ser indexado, pelo método manual de comparação com a literatura, como sendo de um óxido de cobalto litiado com estrutura monoclinica (o esperado para o estado carregado). O refinamento foi feito então considerando-se os dados estruturais do composto  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ .



**Figura 55** – Difratogramas: experimental e simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para o catodo CI\_5.

Este modelo nos forneceu um bom ajuste no refinamento, com valores de  $Rwp$  e  $Rp$  iguais a 3,2 % e 2,3 %, respectivamente. Os dados estruturais obtidos no refinamento são mostrados na Tabela 9. O catodo CI\_5 é então formado por uma única fase hexagonal que, de acordo com o diagrama de fases do material (Fig.12), sugere-se que a fase encontrada seja similar a fase hexagonal II do diagrama de fases, que é caracterizada por possuir o eixo  $c$  maior que o padrão usado. Acredita-se que esta fase seja uma das fases encontradas na amostra CI\_4.

O refinamento do difratograma do catodo carregado CI\_7 da bateria nova, no qual o composto  $Li_{0,5}CoO_2$  de estrutura monoclinica foi identificado, exigiu-se extrema cautela, por se saber a priori, que na literatura existente não há um modelo padrão estabelecido para a indexação do composto. Deste modo, durante a busca na base de dados cristalográficos do refinamento Rietveld, encontraram-se diversos modelos que descreviam a estrutura monoclinica. Os modelos encontrados diferiam em sua grande maioria pelo grupo de simetria usado:  $C2m$  ou  $P2m$ ; e ambos possuíam o parâmetro  $c$  da ordem de 5 Å.

Primeiramente, escolheu-se para o refinamento o modelo monoclinico cujo grupo espacial é o  $C2m$ , cujo parâmetros de rede teóricos são

iguais a  $a = 4,869 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,809 \text{ \AA}$  e  $c = 5,061 \text{ \AA}$ . Embora o valor do parâmetro de rede  $c$  teórico se mostrar em plena divergência com os observados pelas outras amostras já refinadas, o padrão de difração calculado se mostrou em boa concordância com o experimental, o que confirmou o aspecto monoclinico da amostra. O refinamento da amostra Cl\_7 usando este modelo nos forneceu um ótimo ajuste ( $R_{wp}$ : 4,2 % e  $R_p$ : 2,7 %), e os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento são iguais a  $a = 4,859(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 2,8060(3) \text{ \AA}$  e  $c = 5,055(1) \text{ \AA}$ , em plena concordância com os valores teóricos, mas muito diferentes dos valores de  $c$  obtidos até agora para as outras amostras.

A referência [18], usada na identificação do difratograma da amostra Cl\_7, relata a distorção monoclinica e obtém o ajuste para o material na estequiometria  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ , fornecendo valores teóricos para os parâmetros de rede desta estrutura iguais a  $a = 4,865 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,806 \text{ \AA}$  e  $c = 14,420 \text{ \AA}$ . O grupo espacial usado é o  $C2$ , e o valor teórico do parâmetro de rede  $c$  é compatível com os valores apresentados pelas amostras dos eletrodos que foram refinados até o momento. Este modelo baseia-se no padrão hexagonal convencional, e principalmente quanto à posição dos átomos de O, Co e Li na célula unitária.

Entretanto, o modelo relatado se mostra insuficiente por não apresentar todas as posições possíveis dos átomos na célula unitária, necessárias para se efetuar a simulação com o refinamento.

Deste modo, foi necessária a construção de um novo modelo para a indexação do presente composto, usando-se como referência o modelo da literatura [18]. As posições iniciais dos átomos de O, Co e Li dadas pelo modelo da literatura foram usadas inicialmente, e outras posições foram definidas usando-se um novo grupo de simetria até agora não relatado na literatura. O grupo espacial usado foi o  $C 1 2 1$ .

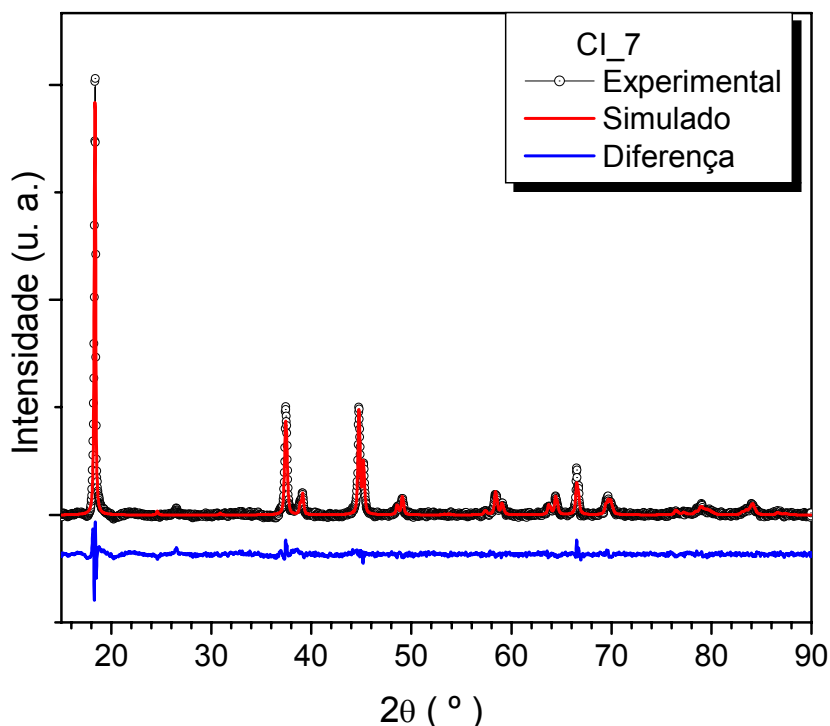
A Figura 56 apresenta o difratograma experimental da amostra carregada Cl\_7, o simulado pelo modelo criado por nós e a diferença entre eles. A Tabela 10 mostra as informações estruturais obtidas do refinamento desta amostra. Este modelo apresentou um ótimo ajuste ( $R_{wp} = 3,8 \%$  e  $R_p = 2,5 \%$ ), e os valores dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento estão muito próximos da literatura, demonstrando a validade do modelo construído.

**Tabela 9** – Dados estruturais da amostra CI\_5 obtidos do Refinamento Rietveld.

Fase	$\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ( $R-3m$ ) Hexagonal		
Parâmetros de Rede	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
<i>Rietveld</i>	2,8114(3)	14,271(3)	97,689(3)
<i>Literatura</i>	2,815	14,054	96,489

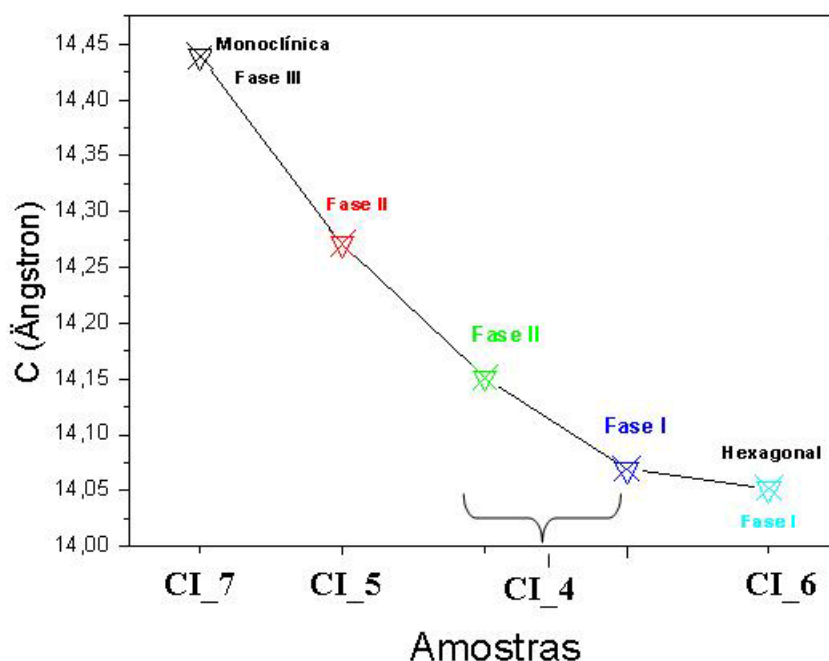
**Tabela 10** – Dados estruturais da amostra CI\_7 obtidos do Refinamento Rietveld.

Fase	$\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ ( $C 1 2 1$ ) Monoclínica			
Parâmetros de Rede	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
<i>Rietveld</i>	4,8624(9)	2,8071(3)	14,439(3)	197,07(9)
<i>Literatura</i>	4,865	2,806	14,420	196,900

**Figura 56** – Difratogramas: experimental e simulado pelo método Rietveld e a diferença entre eles, para o catodo CI\_7.

A Figura 57 mostra os parâmetros de rede  $c$  obtidos pelo refinamento Rietveld para os quatro catodos estudados, informados nas Tabelas 7 a 9. As Fases I, II e III indicadas no interior da Figura são as mesmas do diagrama de fases da Fig. 12.

Observa-se que o parâmetro de rede  $c$  dos catodos das baterias novas (CI\_7 e CI\_6) varia de 14,438 Å para 14,051 Å ( $\Delta c = 0,387\text{Å}$ ) quando o catodo passa do estado totalmente carregado para descarregado, processo em que ocorre a intercalação de íons lítio ( $\text{Li}^+$ ), alterando a composição do catodo de  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  para  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$ . Quando os catodos das baterias descartadas (CI\_5 e CI\_4) passam do estado totalmente descarregado para carregado, a Figura 57 mostra que a variação do parâmetro  $c$  é menor ( $\Delta c = 0,12\text{ Å}$  e  $0,201\text{ Å}$ ), resultado este que já tínhamos qualitativamente encontrado analisando os espectros de difração na direção (003), Figura 50.

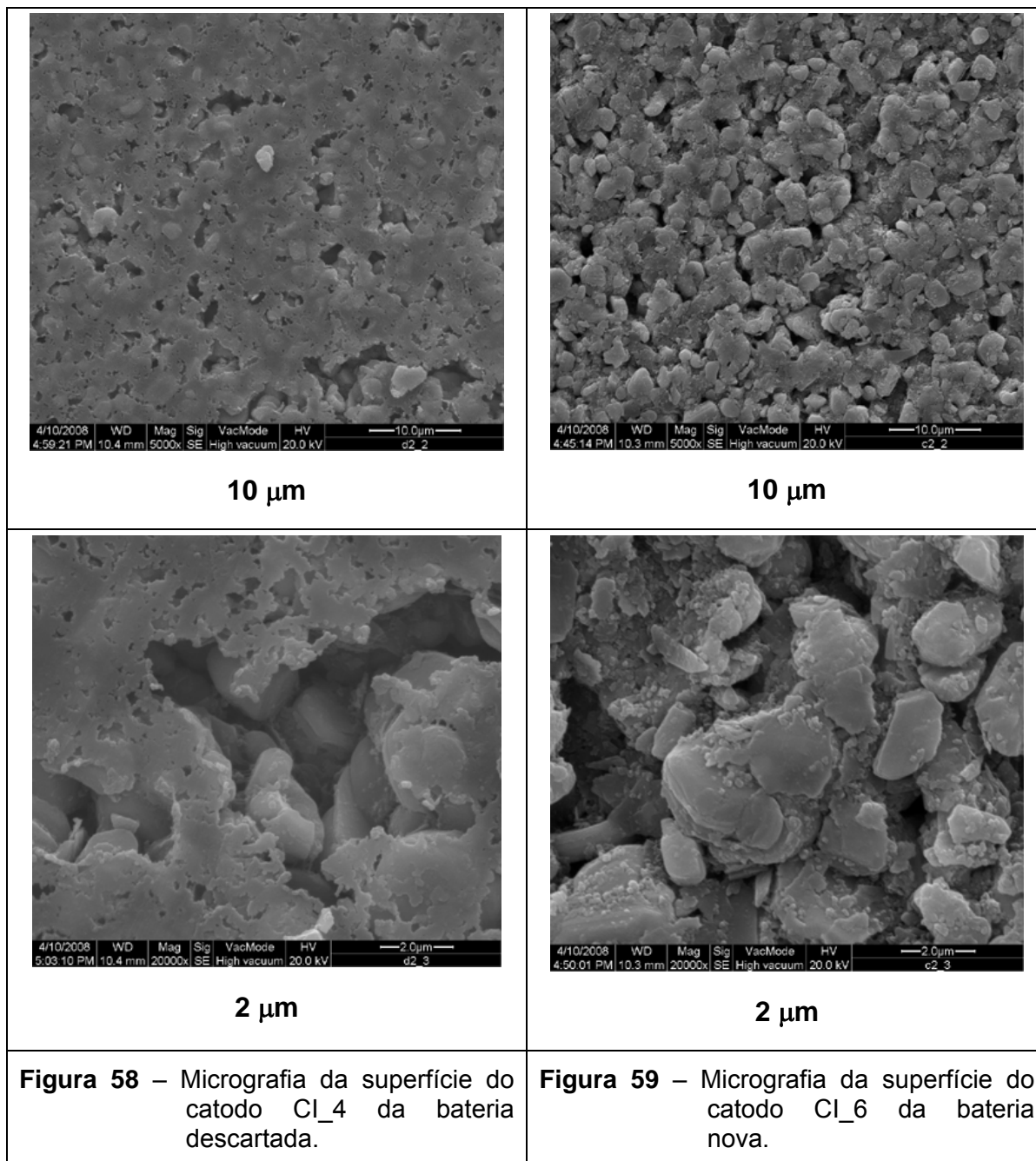


**Figura 57** – Parâmetro de rede  $c$  dos catodos CI\_4 (descarregado, bateria descartada), CI\_5 (carregado, bateria descartada), CI\_6 (descarregado, bateria nova) e CI\_7 (carregado, bateria nova).

Em resumo, o refinamento dos difratogramas dos catodos nos estados descarregado e carregado de baterias de íon-lítio novas e descartadas, revelou uma irreversibilidade estrutural para os eletrodos das baterias descartadas entre estes dois estados, já que eles não retornam às estruturas cristalográficas dos eletrodos das baterias novas. Estes resultados concordam com os obtidos nas curvas de descarga das respectivas baterias (Fig. 47), onde não se observou os platôs indicativos das transições de fases nas curvas das baterias descartadas, que estavam presentes nas curvas das baterias novas.

#### **5.10 MORFOLOGIA DOS ELETRODOS DAS BATERIAS DE ÍON-LÍTIO (MEV)**

As Figuras 58 e 59 mostram as micrografias, obtidas por MEV nas resoluções de 10  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ , para os catodos de óxido de cobalto litiado no estado descarregado, para a amostra CI\_4 da bateria descartada e CI\_6 da bateria nova.



Comparando-se as micrografias observa-se que a morfologia da superfície do catodo CI\_4 é lisa, abaixo da qual se vê os grãos do pó, enquanto que a superfície do catodo CI\_6 da bateria nova tem um aspecto corrugado, típico de uma morfologia granular. Pode-se supor que o aspecto morfológico do catodo da bateria descartada (amostra CI\_4) seja proveniente de um filme que é continuamente depositado sobre a superfície do eletrodo, resultante da decomposição do eletrólito, como tem sido relatado na literatura [23,24].

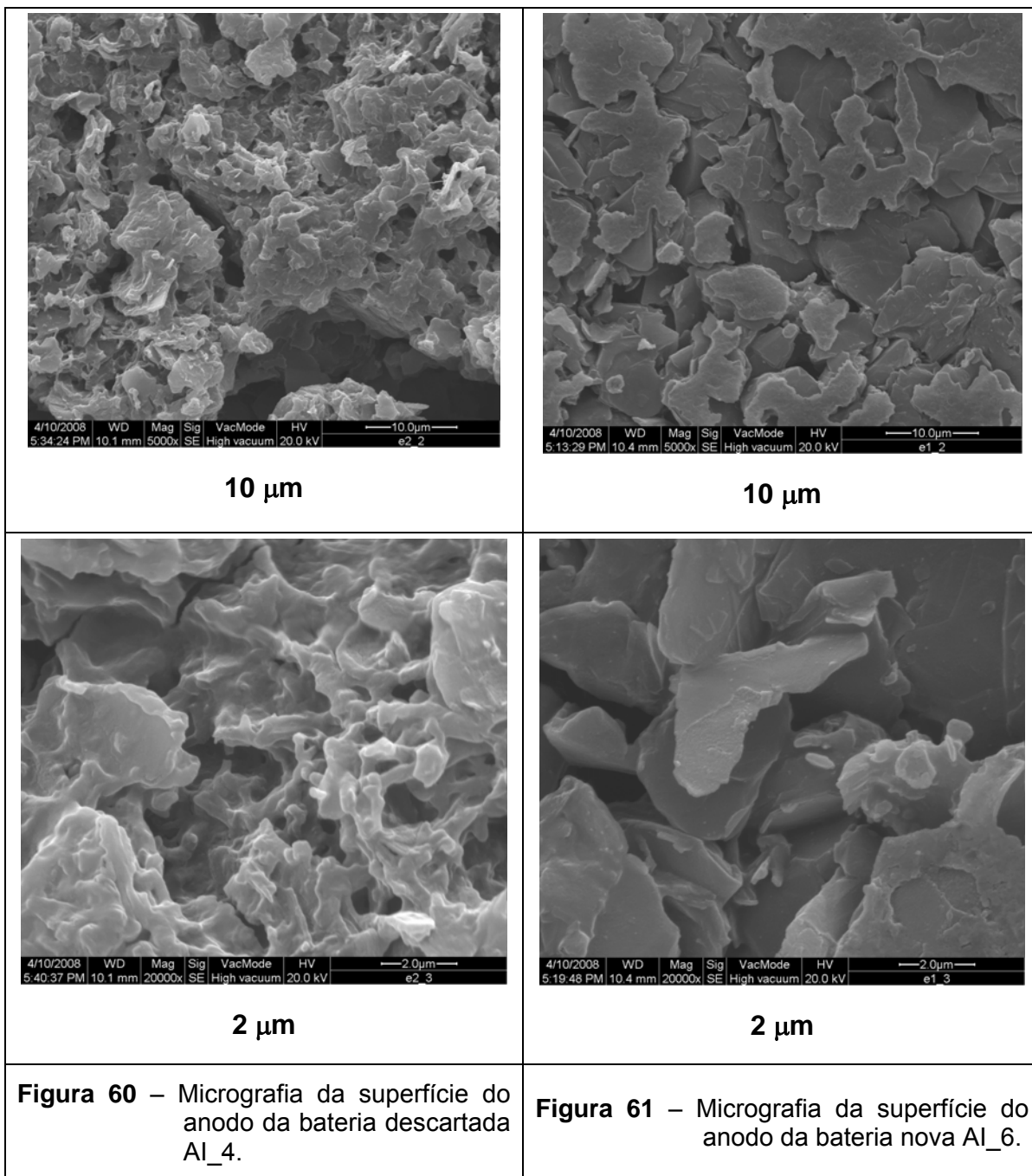
A morfologia granular do catodo da bateria nova, visto na Figura 59, reflete a morfologia produzida na montagem do catodo, com o pó do óxido de cobalto litiado fixado sobre o coletor metálico. Vê-se distintamente os grãos cristalinos do pó, sem nenhum filme aparente recobrimdo-os.

As duas micrografias dos catodos (Fig. 58 e 59), independente da formação do filme na amostra descartada, mostram grãos cristalinos com dimensões bem definidas confirmando o que se esperava pelos seus respectivos difratogramas de raios-X (Figs. 48 e 49).

Nas Figuras 60 e 61 são mostradas as micrografias, obtidas por MEV, dos anodos de carbono-grafite no estado descarregado, para a amostra Al\_4 da bateria descartada e Al\_6 da bateria nova, nas resoluções de 10  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ .

Observa-se de imediato que os aspectos morfológicos são diferentes para os dois anodos. Os grãos que compõe o anodo da bateria nova (Al\_6) são planos e lisos, típico da estrutura lamelar do grafite, distribuídos uns sobre os outros. As micrografias do anodo da bateria descartada revelam grãos com formatos irregulares e de aspecto corroído, além de um maior empacotamento entre eles.

As duas micrografias mostradas do anodo novo e descartado confirmam o comportamento observado nos seus difratogramas de raios-X (Fig.52). Enquanto a amostra nova revelou grãos muito bem definidos e possivelmente orientados, a amostra descartada mostrou grãos corroídos e de formatos irregulares com muitas quebras entre eles, o que explicaria a extinção da orientação preferencial.



Em síntese, as Figuras 58 a 61 mostram que a morfologia da superfície dos eletrodos (catodos e anodos) de baterias novas e usadas (descartadas) são muito diferentes entre si, indicando que ao longo da vida útil da bateria, as reações eletroquímicas de intercalação e deintercalação, envolvendo os materiais ativos dos eletrodos e o eletrólito, induzem transformações morfológicas nos eletrodos, particularmente nas superfícies dos mesmos.

**Referências Bibliográficas do Capítulo 5**

- [1] SINGH D. J. *Electrochem. Soc.*, 145 (1),16 -120, (1998).
- [2] WILLEMS, J.J.G.; BUSCHOW, J.H.K. *Journal Less-Common Metals*, 129, 13-30, (1987).
- [3] PLOEHN, H. J.; RAMADASS, P.; WHITE, R.E. *J. Electrochem. Soc.*, 151, A456, (2004).
- [4] RAMADASS, P.; HARAN, B.; WHITE, R.E.; POPOV, B.N. *J. Power Sources*, 123, 230, (2003).
- [5] SMART, M.C.; WHITACRE, J.F.; RATNAKUMAR, B.V.; AMINE, K. *J. Power Sources*, 168, 501, (2007).
- [6] ARORA, P.; WHITE, R. E.; DOYLE, M. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3647, (1998).
- [7] PALMQVIST, U.; ERIKSSON, L.; GARCIA, J.; SIMIC, N.; AHLBERG, E.; SJOVALL, R. *J. Power Sources*, 99, 15-25, (2001).
- [8] ERIKSSON, L.; PALQVIST, U.; RUNDLOF, H.; THRESSON, U.; SJOVALL, R. *J. Power Sources*, 107, 34-41, (2002).
- [9] TESSIER, C.; HAUMESSER, P.H.; BERNARD, P.; DELMAS, C., *J. Electrochem. Soc.*, 146 (6), 2059-2067, (1999).
- [10] ANANI, A.; VISINTIN, A.; PETROK, K.; SRINIVASAN, S. *J. Power Sources*, 47, 261-275, (1994).
- [11] WILLEMS, J.J.G.; BUSCHOW, J.H.K. *Journal Less-Common Metals*, 129, 13-30, (1987).
- [12] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newton Square, PA, USA.
- [13] CHUN-CHEN, YANG. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1071–1081, (2002).
- [14] SIKHA, G.; RAMADASS, P.; HARAN, B.S.; WHITE, R.E.; POPOV., B. N. *J. Power Sources*, 122, 67–76, (2003).
- [15] LI, J.; MURPHY, E.; WINNICK, J.; KOHL, P.A. *J. Power Sources*, 102, 294–301, (2001).
- [16] SILVA, R., C., P. *Estudo da difusão química de íons Li<sup>+</sup> em filmes finos de materiais de intercalação*. 2006. 113 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

- 
- [17] SHAO-HORN, Y.; LEVASSUER, S.; WEILL, F.; DELMAS, C. *J. Electrochem. Soc.*, 150, (3), A366-A373, (2003).
- [18] REIMERS, J. N.; DAHN, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, 139 (8), 2091, (1992).
- [19] KITTEL, C. “*Introdução a Física do Estado Sólido*” 5ªEd., Guanabara Dois, (1978).
- [20] YOSHIO, M.; TANAKA, H.; TOMINAGA, K.; NOGUCHI, H. *J. Power Sources*, 40, 347-353, (1992).
- [21] JEONG, E.D.; WON, M. S.; SHIM, Y.B. *J. Power Sources*, 70, 70-77, (1998).
- [22] SIMON, B.; FLANDROIS, S.; GUERIN, K.; FEVRIER-BOUVIER, A.; TEULAT, I.; BIENSAN, P. *J. Power Sources*, 312, 81-82, (1999).
- [23] SMART, M.C.; WHITACRE, J.F.; RATNAKUMAR, B.V.; AMINE, K. *J. Power Sources*, 168, 501, (2007).
- [24] DOUGHTY, D.H.; BUTLER, P.C.; JUNGST, R.G.; ROTH, P.E. *J. Power Sources*, 110, 357, (2002).

## 6 CONCLUSÕES DO TRABALHO

Este trabalho teve como objetivo principal estudar as alterações cristalográficas e morfológicas, sofridas nos eletrodos (catodo e anodo) de baterias descartadas de Ni-HM e de íon-lítio de telefone celular. Para tanto, procurou-se estabelecer correlações destas possíveis alterações com o estado de saúde das baterias por meio da comparação com baterias de alto desempenho eletroquímico e com baterias novas.

A escolha das baterias descartadas deste estudo (eletrodos) foi realizada através da avaliação do estado de saúde em lotes de baterias de Ni-HM e de íon-lítio, fornecidas pela Sercomtel Celular. Esta etapa do estudo revelou que 40 % e 43 % das baterias descartadas de Ni-HM e de íon-lítio, respectivamente, possuem estados de saúde ( $SOH_{3,6}$ ) entre 50 a 75 % da capacidade de carga nominal destas baterias, e que ainda 20 % das baterias descartadas de íon-lítio apresentavam estado de saúde entre 75 a 100 % da capacidade de carga nominal. Deste cenário, pode-se concluir que muitas baterias de telefone celular são descartadas prematuramente pelos seus usuários, com capacidades de cargas próximas a de baterias novas, o que, se considerarmos o número de celulares em operação somente no Brasil, revela um enorme problema ao meio ambiente. Além disso, do ponto de vista econômico, trata-se de um desperdício de recursos devido à presença de elementos de alto valor agregado.

Da bateria descartada de Ni-HM escolhida para o estudo, duas pilhas (do total de três que compõem a bateria) foram ensaiadas eletroquimicamente fornecendo valores de capacidades de carga em 1,2 V iguais a 91 mA.h, que corresponde a 15,17 % da capacidade de carga nominal da pilha (600 mA.h), e 454,3 mA.h, que equivale a 75,72 % da capacidade de carga nominal. Assim, as análises estruturais e morfológicas foram realizadas nos eletrodos destas duas pilhas de Ni-HM, em que uma possuía um bom desempenho eletroquímico e a outra um desempenho ruim. Os eletrodos analisados foram: o catodo carregado da pilha boa, o catodo descarregado da pilha ruim, o catodo da pilha descartada sem ensaios eletroquímicos (catodo como descartado) e o anodo como descartado.

Os difratogramas de raios-X confirmaram a presença das fases majoritárias  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> no catodo no estado descarregado e  $\beta$ -NiOOH no catodo no estado carregado, independente do desempenho eletroquímico do eletrodo, estando em conformidade com o diagrama de fases de Bode para este catodo. Os parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para a amostra descarregada hexagonal são iguais a  $a = b = 3,12 \text{ \AA}$  e  $c = 4,66 \text{ \AA}$  mostrando-se uma boa concordância com os valores encontrados na literatura. Já para a amostra carregada refinada com base na mesma literatura, apresentou valores iguais a  $a = b = 3,10 \text{ \AA}$  e  $c = 4,76 \text{ \AA}$  revelando um desvio no eixo c.

Os difratogramas dos catodos descarregados e como descartado mostraram ainda a presença de níquel metálico, proveniente da malha de níquel, o coletor do eletrodo. Nos três catodos foi identificada a presença do composto  $\text{K}_9\text{Ni}_2\text{O}_7$ , que pode ter sido formado pela intercalação de potássio na matriz do óxido de níquel, durante os muitos ciclos de carga-descarga da bateria descartada. Sua presença parece não afetar o desempenho eletroquímico do eletrodo, já que também foi encontrado no catodo da pilha de bom desempenho eletroquímico e é relatada na literatura. O difratograma de raios-X do anodo como descartado revelou a presença dominante da liga metálica  $\text{LaNi}_5$ , além da presença do hidróxido de lantânio  $\text{La(OH)}_3$ , muito provavelmente formado pela degradação da liga.

A morfologia do catodo carregado revelou grãos relativamente lisos, enquanto que os grãos do catodo descarregado mostraram-se corrugados, revelando uma densidade de área superficial muito maior que o do catodo descarregado. Esta pode ser uma característica que justificaria o melhor desempenho eletroquímico observado para a pilha boa em relação à pilha ruim. A morfologia dos anodos não revelou indícios que pudessem ser associados à perda de capacidade deste eletrodo.

Os estudos nos eletrodos de baterias de íon-lítio foram realizados usando-se duas baterias descartadas, com capacidades de carga iguais a 249 e 360 mA.h e duas baterias novas, com capacidades próximas à capacidade de carga nominal de 920 mA.h. As baterias foram ensaiadas eletroquimicamente e seus catodos foram retirados um no estado carregado e outro no descarregado, para cada par de baterias. Foram retirados dois anodos no estado descarregado, um de uma bateria nova e outro de uma descartada.

O carregamento no regime CC-CV mostrou curvas distintas para as quatro baterias, separando de forma clara as baterias entre si, mostrando que mesmo as baterias novas apresentavam entre elas diferentes desempenhos eletroquímicos. O carregamento parcial CC mostrou que a impedância das baterias descartadas é maior que a das novas, já que o tempo para se atingir o potencial limite de 4,2 V é bem menor nas baterias descartadas que nas novas.

As curvas de descarga das baterias de íon-lítio revelaram-se uma importante ferramenta para a análise das transformações de fase que ocorrem nos catodos das respectivas baterias. A curva de descarga da bateria nova mostrou distintamente três platôs em 3,70 V, 3,90 V e 4,05 V, que correspondem a transições de fases cristalinas que ocorrem no catodo, à medida que a bateria (e o catodo) passa do estado carregado para o descarregado e vice-versa. Estas fases foram identificadas neste trabalho, por medidas de difratometria de raios-X, diretamente no material dos catodos. Por outro lado, as curvas de descarga das baterias descartadas não mostram de forma clara estes três platôs, indicando possíveis mudanças nas fases entre os estados carregado e descarregado das mesmas, como de fato confirmamos por nossas medidas de difração de raios-X.

Os quatro catodos das baterias de íon-lítio foram identificados pelos difratogramas de raios-X, como sendo do composto óxido de cobalto litiado  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . O catodo descarregado da bateria nova foi identificado como tendo a composição  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  e estrutura hexagonal (denominada Fase I), enquanto que o catodo carregado da bateria nova foi identificado como o composto  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ , com estrutura monoclinica (denominada Fase III). Estas fases são previstas na literatura para o óxido de cobalto litiado em função da concentração de lítio em  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Os parâmetros de rede, obtidos pelo método de Rietveld, para o catodo na Fase I (descarregado) foram iguais  $a = b = 2,814 \text{ \AA}$  e  $c = 14,051 \text{ \AA}$  e iguais  $a = 4,862 \text{ \AA}$ ;  $b = 2,807 \text{ \AA}$  e  $c = 14,438 \text{ \AA}$  para o catodo na Fase III (carregado), em perfeita concordância com os valores encontrados na literatura.

Os difratogramas de raios-X dos catodos das baterias descartadas se mostraram próximos ao do composto  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  e foram fundamentais para definir as fases intermediárias entre as Fases I e III, que os catodos passam quando vão do estado descarregado para carregado. Analisando-se os picos de difração na reflexão (003) de todos os catodos mostramos, com o auxílio da Lei de Bragg e com

as equações das distâncias interplanares em função dos índices de Miller, que a variação no parâmetro de rede  $\Delta c$  das estruturas cristalinas entre os estados descarregados e carregados é menor para as baterias descartadas em relação às baterias novas, indicando que ao longo da vida útil da bateria os ciclos de carga e descarga alteram a estrutura cristalina dos catodos, diminuindo a expansão da rede na direção  $c$ . Estes resultados foram quantitativamente comprovados calculando-se os parâmetros de rede da célula unitária destes catodos pelo método de refinamento de Rietveld, resultando em  $\Delta c = 0.387 \text{ \AA}$  para os catodos das baterias novas e  $\Delta c = 0,12 \text{ \AA}$  para os catodos das baterias descartadas (cicladas).

Além disso, as amostras descartadas apresentam menores intensidades relativas nesta direção (003) comparada às amostras novas, fato este relacionado ao fenômeno de troca catiônica, que acarretada na perda de capacidade de carga do eletrodo.

Os picos das reflexões de Bragg (003) e (104) dos difratogramas do catodo descarregado da bateria descartada indicam qualitativamente a presença de mais de uma fase cristalina, que foram identificadas pela análise de Rietveld como pertencentes a duas fases cristalinas hexagonais que se diferenciam pelo aumento no valor do eixo  $c$ . Uma das fases é a fase hexagonal I (identificada como a do catodo descarregado da bateria nova). A outra fase, também hexagonal, foi chamada de Fase II. Assim concluímos que com a ciclagem contínua, o catodo que no estado descarregado era originalmente formado unicamente pela Fase I vai progressivamente incorporando uma segunda Fase II. Quando este catodo (da bateria descartada) é carregado, mostramos, pelo uso do método Rietveld, que apenas a Fase II está presente, com um grande aumento no parâmetro  $c$  em relação a Fase I.

Assim, nossos estudos mostram que em baterias novas de íon-lítio, seus catodos passam do estado descarregado para o carregado, alterando a estrutura cristalina de uma fase hexagonal (Fase I) para uma estrutura monoclinica (Fase III). Em baterias usadas, duas fases hexagonais, a Fase I e a Fase II, coexistem no estado descarregado, que se transformam na Fase II única, quando a bateria é carregada. O efeito destas transformações é uma grande mudança na capacidade de carga da bateria à medida que ela é ciclada, ou seja, usada. Como exemplo, a capacidade de carga das baterias novas deste estudo era cerca de 820

mA.h enquanto que a capacidade das baterias usadas era cerca de 470 mA.h. Isto ocorre porque no carregamento da bateria, a Fase I não é mais atingida, resultando em um carregamento menor que a capacidade de carga nominal da bateria (neste trabalho, uma bateria descartada de 920 mA.h de carga nominal, pode ser carregada com apenas 680 mA.h).

Estes dados nos permitem concluir que uma bateria nova totalmente descarregada, passa progressivamente da Fase I para uma fase mista I+II, a seguir para a Fase II e termina na Fase III, quando então está totalmente carregada. Em baterias usadas, as fases I e III vão sendo suprimidas à medida que a bateria vai sendo ciclada, e os estados descarregado e carregado ocorrem entre a Fase mista I+II e a Fase II. Estas fases correspondem aos três platôs observados na curva de descarga das baterias novas, de forma que o platô em 4,05 V corresponde à Fase III, o platô em 3,90 V corresponde à Fase II e o platô a 3,70 V responde pela Fase I.

Os parâmetros de rede calculados para o catodo descarregado da bateria descartada foram: para a Fase I:  $a = b = 2,815 \text{ \AA}$  e  $c = 14,069 \text{ \AA}$  e para a Fase II:  $a = b = 2,813 \text{ \AA}$  e  $c = 14,151 \text{ \AA}$ . Observa-se que o parâmetro de rede  $c$  é menor na Fase I. Para o catodo carregado, foram calculados para a Fase única II os parâmetros:  $a = b = 2,811 \text{ \AA}$  e  $c = 14,27 \text{ \AA}$ . Note o grande aumento no parâmetro  $c$ .

As micrografias por MEV mostram claramente que a morfologia dos catodos descarregados das baterias descartadas e novas são diferentes entre si, visto que a superfície do catodo da bateria descartada aparece recoberta por um filme, provavelmente resultante da decomposição do eletrólito.

As análises dos anodos de uma bateria nova e de outra descartada foram realizadas apenas com o eletrodo no estado descarregado. Os difratogramas de raios-X não indicam uma clara mudança de estrutura cristalina, como se viu com os catodos, mas apenas uma aparente diminuição nas intensidades relativas dos picos de difração. As micrografias por MEV mostram claramente diferentes morfologias entre os dois anodos, com uma clara fragmentação e compactação dos cristais lamelares do grafite cristalino para o caso da bateria descartada.

Podemos então concluir que os catodos das baterias de íon-lítio alteram suas estruturas cristalinas à medida que vão sendo cicladas, resultando em estruturas com menor capacidade de armazenamento e de liberação de carga e

energia. Ao mesmo tempo, ocorrem alterações morfológicas na superfície e nos grãos cristalinos do catodo e anodo das baterias. Estes fenômenos, em conjunto com outros não estudados neste trabalho, são responsáveis pela perda progressiva do desempenho elétrico da bateria ao longo de sua vida útil.