# ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....3

PARTE I .....5

1 BATERIAS SECUNDARIAS DE IONS DE LITIO .....5

PARTE II.....8

2.1 PROBLEMAS ASSOCIADOS A UTILIZAÇÃO DE ÂNODOS DE LÍTIO METÁLICO.....8
2.2 CARBONOS COMO MATERIAIS DE INSERÇÃO DE ÍONS DE LÍTIO PARA ELETRODOS NEGATIVOS.....12
2.3 INTERCALAÇÃO DE IONS LITIO EM MATERIAS CARBÔNICOS GRAFÍTICOS.....15
2.4 EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO.....19
2.5 INTERCALAÇÃO DE LÍTIO EM MATERIAIS CARBÔNICOS-NÃO GRAFÍTICOS.....22

**CONCLUSÕES.....26**

**REFERÊNCIAS.....28**

# INTRODUÇÃO

Nos últimos 10 anos, a necessidade de dispositivos de armazenagem de energia tem aumentado significativamente devido principalmente ao rápido crescimento tecnológico dos equipamentos eletrônicos como telefones celulares, computadores, equipamentos de áudio e vídeo em geral, além de artefatos militares e médico-hospitalares como marcapassos, aparelhos auditivos e estimuladores neurológicos. Estes equipamentos têm necessitado, cada vez mais, de dispositivos de armazenagem de energia mais eficientes e que possam fornecer elevados potenciais com uma alta capacidade de carga, permitindo assim o seu uso, de modo portátil, com uma maior autonomia. Uma melhoria nestes dispositivos de armazenam de energia tornou-se ainda mais importante nos últimos anos devido a grande preocupação com a questão ambiental e energética, onde se têm procurado alternativas as queimas de combustíveis fosseis, uma fonte de energia não renovável e que tem provocado sérios problemas ambientais e altos índices de poluição atmosférica em grandes áreas urbanas. No interesse de minimizar estes problemas, uma das mais promissoras soluções tem sido o desenvolvimento de carros elétricos ou carros híbridos, onde a liberação de poluentes atmosféricos seria significamente reduzida.

Neste contexto, as baterias necessitam de vários avanços significativos em relação a ciclabilidade, armazenagem de energia, tempo de recarga, densidade de potência e uma redução do impacto ambiental. Sendo assim, as baterias recarregáveis de íons lítio aparecem como uma alternativa futura a ser explorada na solução destes problemas. As baterias de lítio apresentam diversas vantagens sobre outros dispositivos utilizados atualmente, tais como, maior valor da densidade energética, melhor desempenho e ainda por se estenderem numa larga faixa de densidades de

energia. Esse comportamento é devido a versatilidade destes dispositivos, que apresentam uma grande variedade de materiais anódicos e catódicos, além de diferentes configurações de montagem, que podem ser utilizados na construção destes dispositivos. No entanto, as baterias de lítio necessitam de melhorias significativas em aspectos como a densidade de corrente, que ainda se encontra abaixo de baterias como as de níquel-hidreto metálico.

Portanto, um estudo físico-químico dos materiais anódicos e catódicos em conjunto com o estudo eletroquímico de eletrodos destes materiais é bastante significativo para área de novos materiais associados às baterias. O aumento da capacidade de carga e de potência reversível destes materiais são alguns dos desafios que precisam ser superados para um aprimoramento das baterias de íons lítio, um dispositivo que tem aproximadamente 10 anos de operação comercial contra quase um século de outras baterias.

Este trabalho consiste num estudo do mecanismo de intercalação de íons de lítio na estrutura dos materiais carbonáceos grafíticos e não-grafíticos usados como ânodos nas baterias de íons de lítio. Na primeira parte são apresentados os materiais e funcionamento das baterias secundárias de íons de lítio. Na segunda parte são discutidos os problemas associados à utilização de ânodos de lítio metálico, mecanismos de intercalação de lítio nos materiais carbonáceos e os efeitos da composição do eletrólito na performance das baterias de lítio.

# PARTE I

## 1 BATERIAS SECUNDÁRIAS DE IONS DE LITIO

Para o desenvolvimento efetivo de uma bateria de alta densidade de energia, faz-se necessária à utilização de materiais eletródicos de alta capacidade de carga. Metal alcalino é a melhor escolha nesse sentido, e a maioria das baterias produzidas atualmente são baseadas nesses metais como eletrodos negativos. De todos os candidatos a materiais anódicos, o lítio é um dos mais atrativos, já que combina um potencial termodinâmico de eletrodo favorável com uma capacidade específica muito alta, 3,86 A h $g^{-1}$ ou 7,23 A h $cm^{-3}$, além do baixo custo e disponibilidade. Como resultado da sua natureza eletropositiva, o lítio reduz rapidamente a água, e células com ânodo de lítio geralmente utilizam eletrólitos não aquosos, como carbonato de propileno[1] e metil-propil carbonato[2], entre outros[3-5] Além do mais, a grande disponibilidade de eletrodos de inserção capazes de trocar quantidades substanciais de íons lítio com cinética relativamente rápida, têm promovido o desenvolvimento de vários tipos de baterias recarregáveis de lítio com diferentes modelos, tamanhos, potências e capacidades. Todas essas baterias utilizam as características superiores do lítio:

(a) Alta voltagem (aproximadamente 3 V);

(b) Alta densidade de energia;

(c) Baixa taxa de auto-descarga;

(d) Larga faixa de temperatura de operação.

No início dos anos 70 descobriu-se que compostos de intercalação poderiam ser utilizados como eletrodos em dispositivos secundários de lítio. Um composto de intercalação pode ser definido como um sólido capaz de incorporar reversivelmente átomos ou moléculas dentro da sua estrutura (cristalina ou não) sem sofrer grandes variações estruturais[6]. Durante os anos 70 e 80, praticamente todos os trabalhos em eletrodos para baterias secundárias de lítio estavam centrados na utilização de compostos de intercalação como cátodos e lítio metálico (ou em forma de liga) como ânodo. No entanto, observou-se um certo desinteresse por essa configuração em virtude dos problemas relacionados ao ânodo metálico. Quando o lítio é eletroquimicamente depositado no ânodo de lítio durante o recarregamento do dispositivo, esse depósito é mais poroso que o metal original. Esse fenômeno causa problemas como corrosão e formação de dendritos (com conseqüente perda de contato elétrico), que diminuem a vida útil do dispositivo[7]. Com o decorrer dos ciclos de carga/descarga, observa-se uma perda de lítio na interface ânodo/eletrólito, a qual se torna termodinamicamente instável e permanece cineticamente estável apenas através da presença do filme passivante formado na interface[8] (discutido em detalhes na parte I). Apesar de menos pronunciado, esse efeito é ainda presente quando da utilização de ligas contendo lítio. Em conseqüência do que foi exposto, o principal problema dos dispositivos secundários contendo lítio metálico como ânodo pode ser discutido através do aumento de área da interface eletrodo/eletrólito no decorrer dos ciclos de carga/descarga. Como essa interface não é termodinamicamente estável, a célula vai se tornando mais sensível às variáveis térmicas, mecânicas e elétricas. Esse problema pode ser contornado através da utilização de dispositivos denominado íon de Lítio.

Nesse caso, são utilizados dois eletrodos de intercalação, altamente reversíveis, onde a área superficial do ânodo em dispositivos práticos é de aproximadamente 1 $m^2 g^{-1}$ e, aparentemente, não aumenta com os ciclos[9]. Isto significa que a segurança e o desempenho da célula podem ser considerados independentes do número de ciclos. Materiais anódicos como carbono e grafite são mais freqüentemente utilizados e perfeitamente aceitáveis em aplicações práticas devido às propriedades como custo, disponibilidade, desempenho e potencial *versus* lítio[6].

O sistema íon-Li introduzido por Scrosati *et al.*[10] e Armand[11] conjuntamente, e produzido pela Sony em 1991[12], tem experimentado um crescimento espetacular desde então. Este dispositivo é também denominado sistema secundário *rocking chair* ou *swing*, já que as reações da célula essencialmente transportam íons lítio de um eletrodo para outro de forma reversível[13-15]

Um esquema simplificado de uma bateria do tipo "rocking-chair" é mostrado na Figura 1, onde está representada uma bateria com cátodo de $LiCoO_2$ e ânodo de grafite, a configuração mais utilizada em dispositivos comerciais.

As reações de carga e descarga da bateria ilustrada na figura 1 são representadas da seguinte maneira:

- Reações envolvendo o óxido $LiCoO_2$

$$\mathbf{LiCoO_2} \underset{\text{Descarga}}{\overset{\text{Carga}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{Li_{1-x}CoO_2} + x\mathbf{Li^+} + x\,e$$

- Reações envolvendo a grafite:

$$x\mathbf{Li^+} + C_6 + x\,e \underset{\text{Descarga}}{\overset{\text{Carga}}{\rightleftharpoons}} Li_xC_6$$

Temos assim o processo de carga da bateria envolvendo a desinserção de íons lítio da estrutura do $LiCoO_2$, a difusão destes íons pelo eletrólito e sua inserção na estrutura da grafite, que tende a formar um composto com seis átomos de carbono por lítio intercalado ($LiC_6$), cuja forma mais litiada deste material ocorre em 50mV vs. Lítio metálico. O processo inverso de descarga da bateria envolve a desinserção de íons lítio da grafite e sua inserção no oxido $Li_{1-x}CoO_2$. Essa bateria fornece um potencial de aproximadamente 4.0 V a temperatura ambiente.

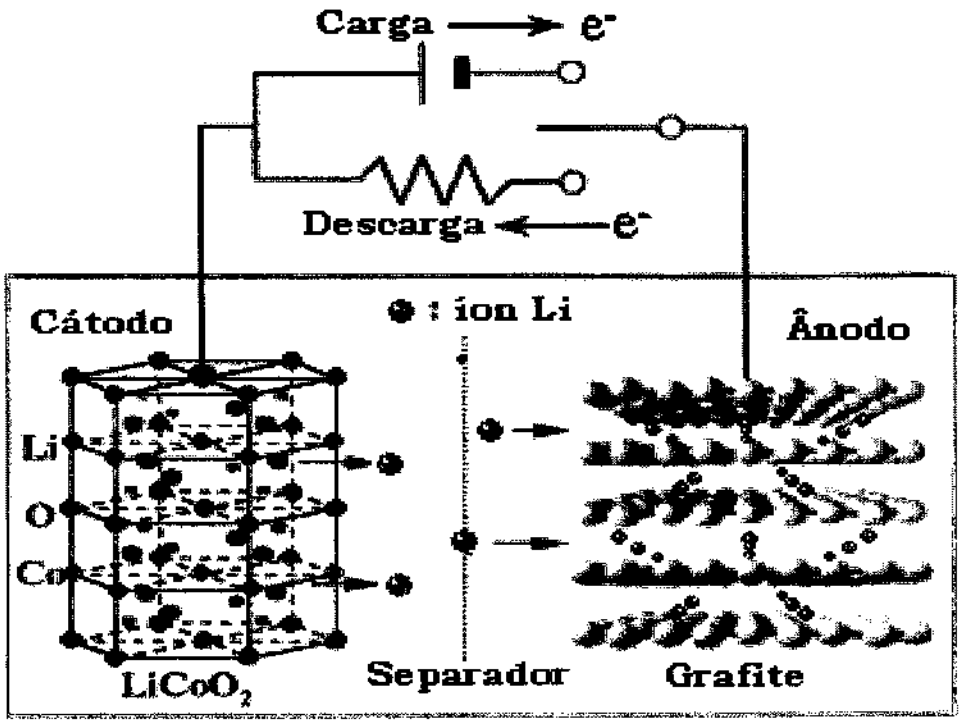



Figura 1. Esquema simplificado de uma bateria recarregável de íons lítio, do tipo "Rocking-chair", utilizando um cátodo de $LiCoO_2$ e ânodo de grafite ($Li_xC_6$).

# PARTE II

## 2.1 – PROBLEMAS ASSOCIADOS À UTILIZAÇÃO DE ÂNODOS DE LÍTIO METÁLICO

O lítio é um metal que apresenta uma elevada capacidade de carga; cerca de 3860 A.h. $Kg^{-1}$. No entanto a sua utilização em baterias de lítio (primárias ou secundárias), utilizando eletrólitos não-aquosos, ocasiona diversos problemas associados à elevada reatividade do lítio metálico com os componentes presentes nestes eletrólitos. Os eletrólitos geralmente utilizados em baterias de lítio são formados por misturas de solventes orgânicos como éteres (2-metil-tetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano), ésters (metil formato, γ-butirolactona) e principalmente os alquil carbonatos (propileno carbonato – PC, etileno carbonato – EC, dimetil carbonato – DMC e o dietil carbonato – DEC) com sais de lítio como, por exemplo, o $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$,LiI, LiBr, $LiCF_3SO_3$, $LiC(SO_2CF_3)_2$ e o $LiN(SO_2CF_3)_2$[16] . Esta elevada reatividade dos ânodos de lítio metálico tem limitado o seu uso em baterias de lítio recarregáveis. Estes problemas que prejudicam a performance do lítio em baterias comerciais são devido à formação de filmes ou camadas de passivação[17] e principalmente os chamados dendritos que geram, além de outros problemas, o denominado "lítio morto".[18]

A decomposição de eletrólitos na superfície do lítio metálico ocorre através de complexos mecanismos gerando como produtos diversos sais de lítio, orgânicos e inorgânicos. Esta camada de passivação formada na superfície depende principalmente das características do eletrólito utilizado. Esta passivação foi estudada

por diversos autores[19,20] e é chamada de IES – *Interface de Eletrólito Sólido* (SEI-Solid Eletrolyte Interface). A IES apresenta propriedades isolantes, do ponto de vista eletrônico, mas é um condutor iônico de íons de lítio. A camada de passivação é formada basicamente por duas camadas, sendo a mais interna (em contato direto com o lítio) bastante densa e formada por sais de lítio inorgânicos; e a externa formada por sais orgânicos e com uma elevada porosidade. Os sais inorgânicos formados na superfície dependem do eletrólito utilizado; assim podemos ter principalmente a formação de LiF (a partir do $LiPF_6$), $Li_2CO_3$ e $Li_2O$ ($LiClO_4$), $Li_2S$ (a partir de sais com enxofre como o $LiCF_3SO_3$), entre outros. Os sais orgânicos são decorrentes de complexos mecanismos de decomposição, principalmente nos alquil carbonato, que formam sais como os $CH_3OCO_2Li$ (EC), $CH_3OLi$ e $CH_3OCO_2Li$ (DMC), $CH_3CH_2OLi$ e $CH_3CH_2OCO_2Li$ (DEC), além de diversos outros para os vários eletrólitos utilizados. As propriedades de condução iônica são atribuídas apenas a camada formada pelos sais inorgânicos, e o transporte de íons na camada orgânica ocorrem pelo eletrólito existente no interior dos poros[21]. Este efeito é ilustrado na Figura 2.

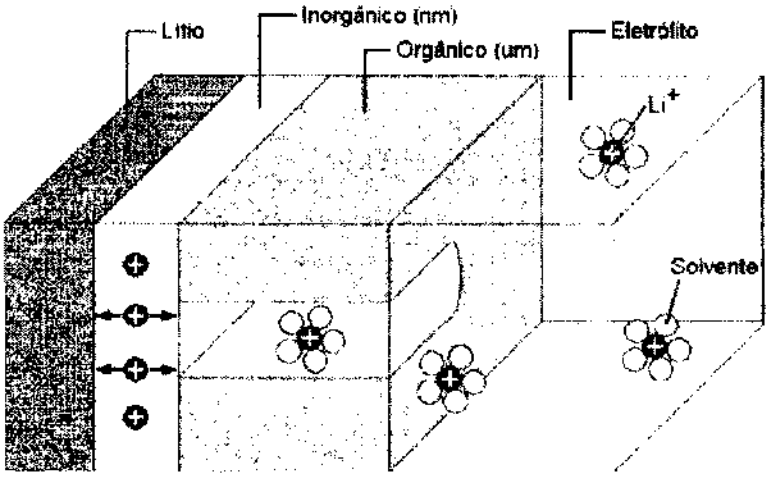



Figura 2. Esquema do processo de difusão de íons de lítio através dos poros da camada de sais orgânicos e na camada iônica formada por sais inorgânicos.

A formação desta camada de passivação (IES) provoca, no entanto, um grave problema que é a formação das dendritas. Esta formação não ocorre devido à alta reatividade do lítio, mas sim devido à presença da IES durante vários ciclos de carga e descarga.

Como ilustrado na Figura 3, temos inicialmente o lítio com a camada de passivação (IES), que não é completamente uniforme e homogênea onde existem "buracos" ou aberturas onde o lítio metálico está em contato direto com o eletrólito. Após o processo de carga, ocorre a redução de íons de lítio na superfície do lítio metálico, está redução ocorre preferencialmente nestes "buracos", provocando a formação das dendritas[22]. Após o processo de descarga seguinte estas dendritas são parcialmente oxidados formando fragmentos de lítio isolado, o chamado "lítio morto",

que não apresenta atividade eletroquímica e possui uma elevada área superficial e reatividade. Esta formação de dendritas e do "lítio morto" ocasiona diversos problemas como uma grande diminuição na reversibilidade do sistema, problemas de estabilidade térmica, riscos de explosão ou fogo e curtos circuitos internos. Estes curtos circuitos internos são ocasionados pela formação de longas dendritas que podem atravessar o separador atingindo o cátodo.

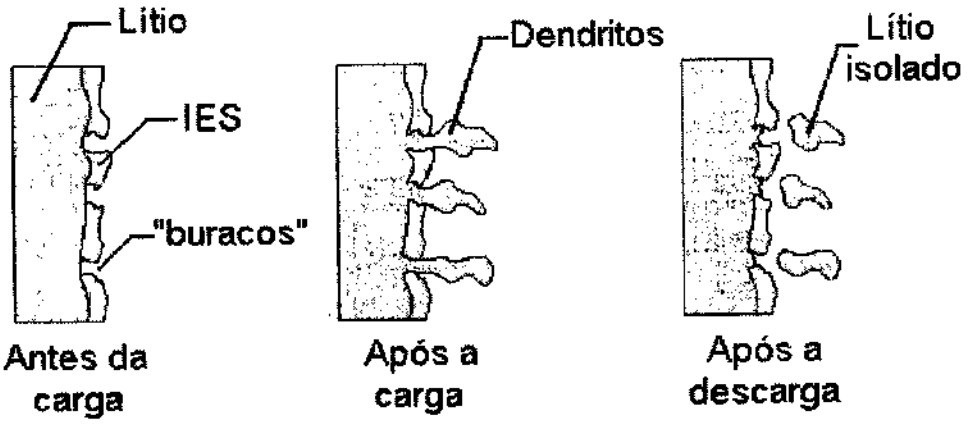



Figura 3. Esquema do processo de formação das dendritas e do "lítio morto" na superfície de ânodos de lítio metálico.

Devido a estes problemas, os ânodos de lítio metálico têm sido substituídos em baterias recarregáveis por outros materiais que devem ser assim fonte de íons lítio. Entre os materiais utilizados estão os diversos compostos de intercalação como

óxidos, chalcogenetos, nitretos, ligas metálicas, polímeros orgânicos, mas sem dúvida os materiais mais utilizados são carbonos como a grafite e o coque.

As características desses materiais são mostradas na tabela 1. É possível notar que os valores de carga específica e densidade de carga dos materiais são teoricamente menores do que o lítio metálico. Entretanto, como já mencionado a sua utilização em baterias de lítio (primárias ou secundárias), utilizando eletrólitos não-aquosos, ocasiona diversos problemas associados a elevada reatividade do lítio com os componentes presentes nestes eletrólitos e na prática a densidade de carga do lítio metálico em baterias secundárias é muito menor do que a teórica.

Tabela 1. Características dos principais materiais de inserção de lítio usados como ânodo em baterias de lítio[23]. Os valores são para os materiais totalmente litiados, exceto para os valores em parênteses, que são para os materiais livres de lítio. $Li_4$ denota o excesso de lítio que é necessário para uma boa performance da bateria de íons lítio.

| Material | Peso Molecular | | Densidade (kg/L) | | Carga específica Teórica (Ah/kg) | | Densidade de carga teórica (Ah/L) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li (primário) | 6.94 | | 0.53 | | 3862 | | 2047 | |
| $Li_4$ (secundário) | 27.76 | | 0.53 | | 965 | | 511 | |
| $LiC_6$ | 79.00 | (72.06) | 2.24 | (2.25) | 339 | (372) | 759 | (837) |
| LiAl | 33.92 | (26.98) | 1.75 | (2.70) | 790 | (993) | 1383 | (2681) |
| $Li_{21}Sn_5$ | 739.31 | (593.55) | 2.55 | (7.28) | 761 | (948) | 1941 | (6901) |
| $LiWO_2$ | 222.79 | (215.85) | 11.30 | (12.11) | 120 | (124) | 1356 | (1502) |
| $LiMoO_2$ | 134.88 | (127.94) | 6.06 | (6.47) | 199 | (209) | 1206 | (1352) |
| $LiTiS_2$ | 118.94 | (112.01) | 3.06 | (3.22) | 225 | (239) | 689 | (782) |

Para a escolha de um material de inserção de boa performance além de levarmos em conta a sua densidade de carga específica uma baixa voltagem de cela é essencial, por causa do alto potencial versus $Li/Li^+$. Por exemplo, o potencial das várias ligas de lítio varia entre ~0.3 a ~1.0 V vs $Li/Li^+$ e somente ~0.1 V vs. $Li/Li^+$ para a grafite como mostra a figura 4. Por isso dentre os materiais o que mais se destaca é a grafite, por causa da sua elevada capacidade de intercalação de íons de lítio de modo reversível, cerca de 372 $mA.h.g^{-1}$ (teórico, tabela 1), ao seu baixo potencial (vs, Li) e por razões econômicas.

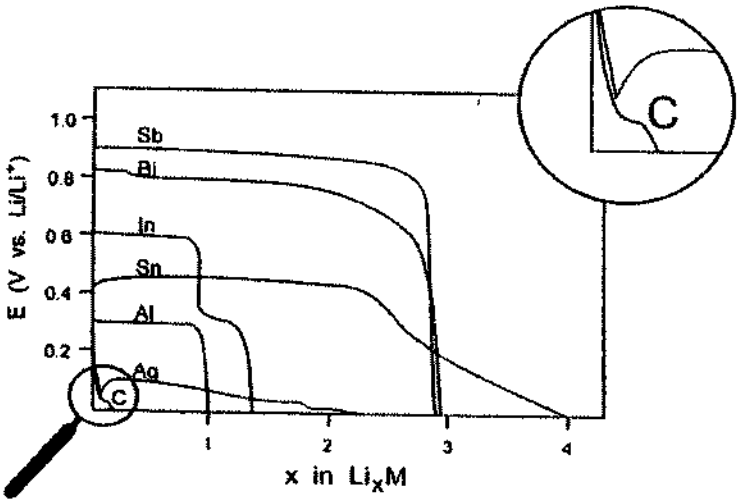



Figura 4. Curvas de carga de alguns metais (M) comparado com o eletrodo de grafite (caracterizado em $LiClO_4$/ Propileno Carbonato)[24].

## 2.2 - CARBONOS COMO MATERIAIS DE INSERÇÃO DE ÍONS DE LÍTIO PARA ELETRODOS NEGATIVOS

Os materiais carbonáceos utilizados por pesquisadores e mesmo na indústria são a grafite mineral ou aqueles obtidos através da pirólise de precursores orgânicos, tais como resinas, polímeros e vários outros precursores de carbono[25-27]. Alguns destes

grupos têm iniciado, mais recentemente, o desenvolvimento de ânodos de materiais carbonáceos obtidos de biomassa, como da biomassa do eucalipto, casca de macadamia, broto de bambu (*patenteado pela SONY*) e do bagaço de cana-de-açúcar.

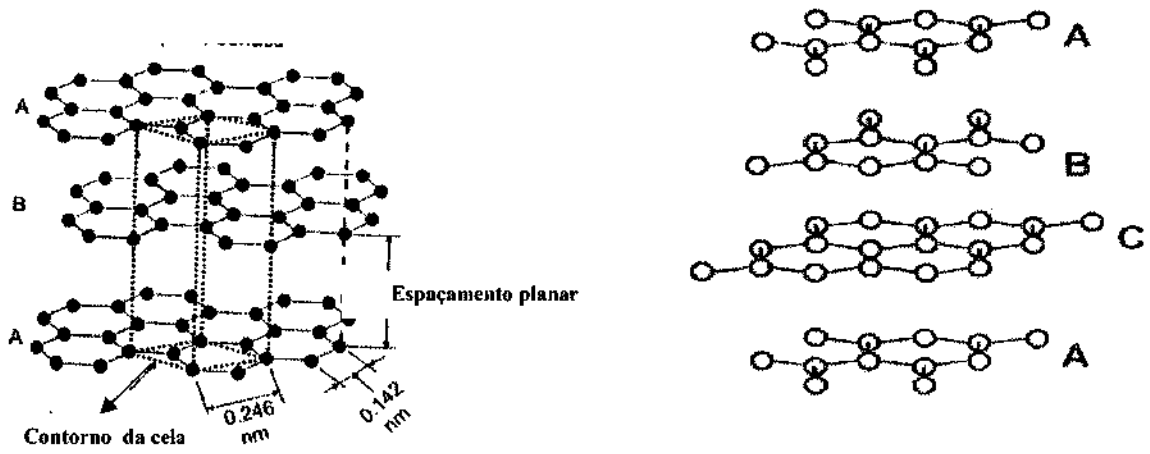
Os materiais carbonáceos que são capazes de armazenar Lítio reversívelmente podem ser classificados como grafíticos e não-grafíticos (desordenados).

Do ponto de vista cristalográfico o termo "grafite" é somente aplicável para carbonos que possuem uma estrutura lamelar com um perfeito empilhamento dos planos grafíticos ou com predomínio AB (grafite hexagonal, fig. 5) ou a menos comum ABC ( grafite romboédrica). Devido a pequena energia de transformação de AB em ABC (e vice-versa) o empilhamento perfeito dos planos grafíticos não é facilmente obtido. Por essa razão, o termo "grafite" é muitas vezes usado com descuido em relação à ordem de empilhamento das camadas. A estrutura típica dos materiais carbonáceos grafíticos desvia mais ou menos da estrutura da grafite ideal. Materiais que consistem de agregados de cristalitos grafíticos são também chamados de grafite, como por exemplo, a grafite natural, artificial ou grafite sintético, apesar desses materiais serem policristalinos[28]. Os cristalitos variam consideralmente em tamanho. Em alguns carbonos, os agregados são largos e relativamente livres de defeitos, como por exemplo, na grafite pirólitica altamente orientado (HOPG). Outros carbonos possuem camadas empilhadas com um desajuste e má-orientação angular de um empilhamento para o outro (orientação turbostrática ou desordem turbostrática). A desordem pode ser identificada pelo aumento médio do espaçamento planar comparado com a grafite.

Os carbonos não-grafíticos consistem de átomos de carbono que estão arranjados principalmente em uma rede planar hexagonal, mas sem alcançar a ordem

cristalográfica na direção do *eixo- C*. A sua estrutura é caracterizada por áreas amorfas e ligações entre camadas de grafeno (*fase cristalina*) como mostra a figura 6. O número e área superficial destas áreas variam, e dependem do precursor e a forma que o material foi preparado. Os carbonos não-grafíticos são a maior parte preparada pela pirólise de polímeros orgânicos ou por precursores hidrocarbonetos em temperaturas abaixo de ~1500ºC. Os carbonos não-grafíticos podem ainda, ser classificado em *"Soft-Carbon"*, que podem ser ordenados com tratamento térmico até alcançar a estrutura grafítica, ou *"Hard-Carbon"*, que não podem ser ordenados devido aos *cross-links* que não são quebrados facilmente [25,27,29].

As diferenças estruturais dos carbonos, tais como a estrutura cristalina, porosidade, área superficial, composição e tamanho dos grãos afetam significativamente os mecanismos da reação de intercalação de íons Lítio nestes materiais[25,26,30,31] e, portanto, as características eletroquímicas como a capacidade de carga.




(a) (b)

Figura 5. Representação da grafite com estrutura (a) 2 H – Hexagonal (planos ABABAB) e (b) 3R – romboédrica (planos ABCABC).

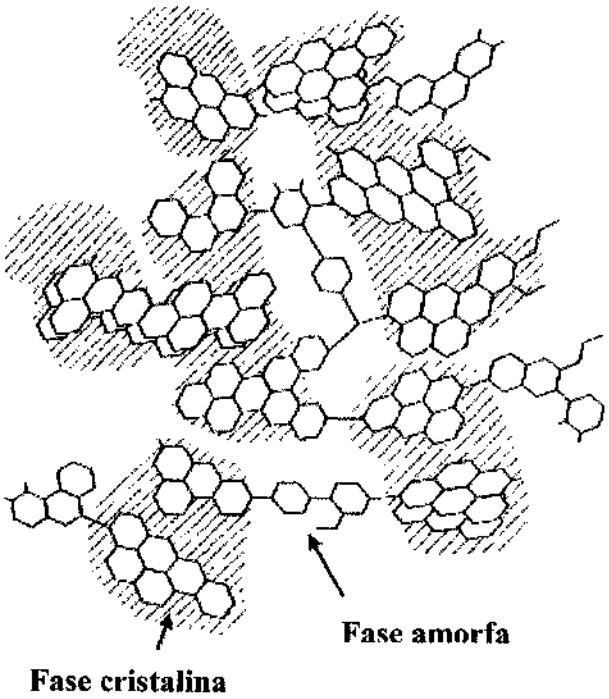
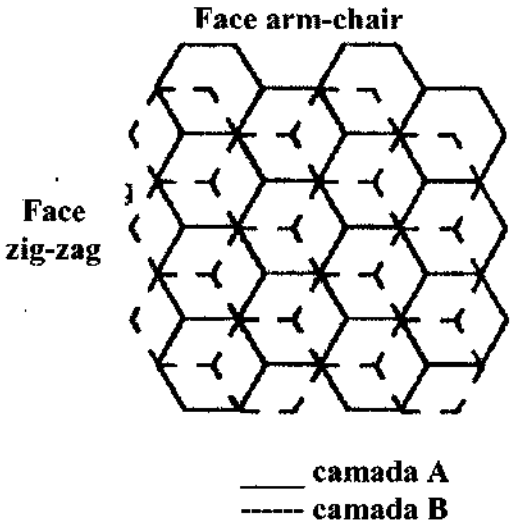



Figura 6. Desenho esquemático de materiais carbonáceos não-grafíticos (desordenado).

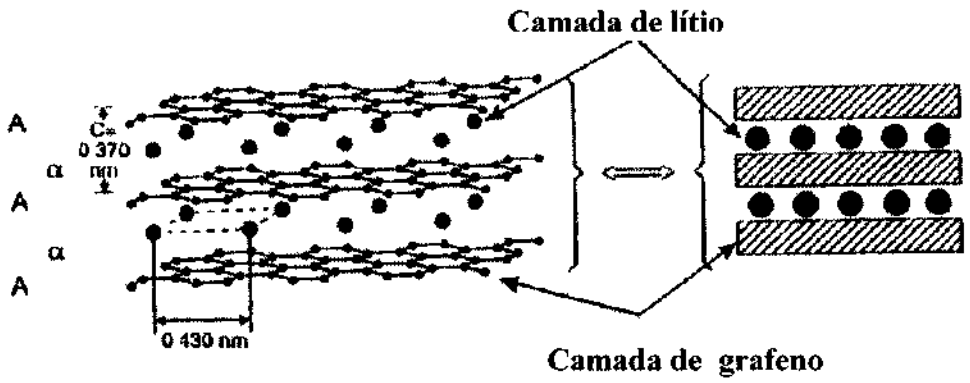
## 2.3 – INTERCALAÇÃO DE ÍONS DE LÍTIO EM MATERIAIS CARBÔNICOS GRAFÍTICOS

A síntese de compostos de intercalação lítio-grafite, $Li_xC_n$, é conhecida desde 1950[32,33]. Em pressão ambiente, o máximo de 1 átomo de lítio por 6 átomos de carbono intercalam nos carbonos grafíticos altamente cristalinos ( $n \geq 6$ em $LiC_n$ ou $x \leq 1$ em $Li_xC_6$). A reação de intercalação ocorre somente em superfícies prismáticas (faces "*arm-chair*" e Zig-Zag) como ilustra a figura 7a e nos planos basais é possível somente nos locais com defeitos. Durante a intercalação na grafite a ordem de empilhamento das camadas de carbono (denominadas camadas de grafeno) deslocam

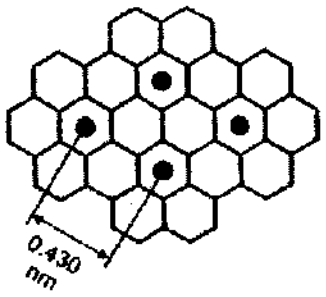
para a forma ...AA.. e não mais ...AB.. ou ABC... como nas estruturas sem íons de lítio. Deste modo, duas camadas de grafenos vizinhas em $LiC_6$ ficam face a face uma com a outra (figura 7b). Devido à intercalação de íons de lítio entre as camadas de carbono a distância interlamelar aumenta moderadamente (10.3%, calculado para o $LiC_6$)[34,35]. A ordem de empilhamento das intercamadas de lítio é $\alpha\alpha$ (uma cadeia Li-$C_6$-Li-$C_6$-Li existe ao longo do eixo-c[36,37]). Em $LiC_6$ o lítio está distribuído dentro do plano basal de modo a evitar a ocupação de lugares vizinhos próximos (fig 7c).




**(a)**




**(b)**




**(c)**

Figura 7. (a) Esquema da superfície prismática subdividida em faces arm-chair e zig-zag; (b) Desenho esquemático da seqüência do empilhamento das camadas de grafeno AA e a ordem interlamelar αα dos íons de lítio intercalado e (c) Visão perpendicular do plano basal do $LiC_6$.

Os planos de camadas de grafenos estão ligadas entre si por forças de interação fracas do tipo van der Waals. Esta intercalação de lítio na grafite ocorre através de um ordenamento estrutural com a formação dos chamados estágios ("stages"). Os estágios são fenômenos termodinâmicos relacionados a uma intercalação preferencial e dependem da energia necessária para expandir o gap de van der Waals entre duas camadas de grafenos consecutivos e da interação repulsiva

entre os íons de lítio[38,39]. Deste modo, poucos gaps de Van der Waals (mas altamente ocupados) são energeticamente favoráveis sobre uma distribuição de íons de lítio aleatória entre as camadas de grafenos.

Na grafite temos a possibilidade de formação de três estágios, denominados I, II e III. O nome de cada estágio é decorrente do número de camadas de grafenos existentes entre dois planos de íons de lítio consecutivos. Por exemplo, no estágio III ocorre a estequiometria $LiC_{18}$ (planos distribuídos na estrutura com a seqüência ...C-Li-C-C-C-Li-C...), no estágio II a estequiometria $LiC_{12}$ (planos na seqüência ...C-Li-C-C-Li-C....) e no estágio I ocorre $LiC_6$, que corresponde a forma mais litiada (planos...C-Li-C-Li-C...).

A intercalação de íons de lítio na grafite através da formação de estágios pode ser facilmente observada durante a redução eletroquímica da grafite em eletrólitos que contém íons de lítio. A figura 8 mostra um esquema da curva potencial vs. composição x em $Li_xC_6$ para a redução galvanostática (corrente constante) para a grafite. Podemos notar a formação de patamares que indicam a existência de regiões de duas fases (coexistência de dois estágios). Quatro fases binárias, correspondendo aos estágios S = IV, III, IIL e II foram identificadas através das curvas eletroquímicas e confirmadas por difração de raios-X e espectroscopia Raman[34,40,41]. A divisão do segundo estágio, S=II (x= 0.5 em $Li_xC_6$) e S=IIL (x=0.33 em $Li_xC_6$) é devido a diferentes densidades de empacotamento das camadas de íons de lítio.

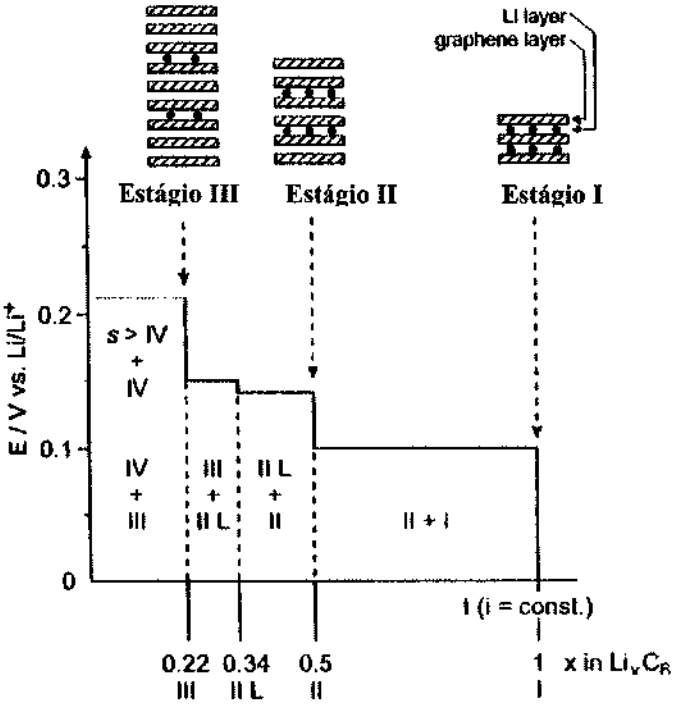
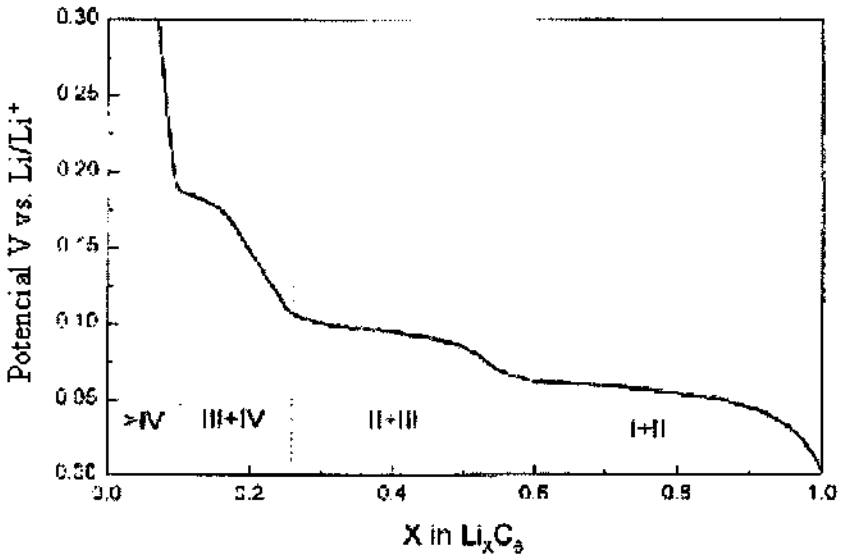



Figura 8. Formação de estágios durante a intercalação eletroquímica de íons de lítio na grafite[42].

Curvas galvanostáticas experimentais de intercalação de íons de lítio na grafite mostram claramente o fenômeno de estágios (figura 9a). Os três principais patamares são também consistentes com os picos de voltametria cíclica (figura 9b). Os picos catódicos a, b, c em 52, 98, 197 mV versus $Li/Li^+$ são associados com a transição de fases entre os estágios de intercalação de Li na grafite. Os picos anódicos d, e, f em 126, 171, 232 mV versus $Li/Li^+$ corresponde a deintercalação de Li.



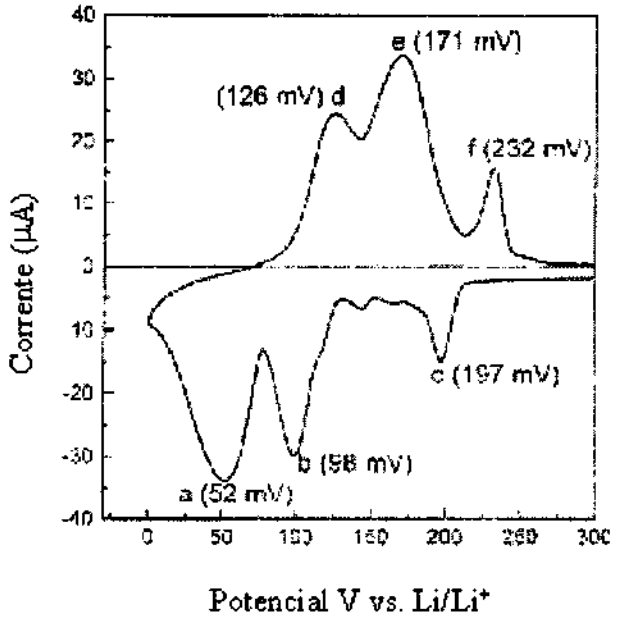




Figura 9. (a) Declínio do potencial em função da intercalação de Li na estrutura da grafite e (b) Voltamograma Cíclico da grafite com velocidade de varredura de 5μ V. $s^{-1}$. O Eletrólito utilizado foi 1M $LiPF_6$ em EC+γ-BL (1:1).

Eletroquimicamente os íons de lítio podem ser intercalados e deintercalados na estrutura da grafite utilizando-se células eletroquímicas convencionais com contra-

eletrodo e referência de lítio metálico, e eletrólitos não aquosos. O lítio pode ser intercalado na grafite em baixos potenciais (vs. Li), sendo que a forma $LiC_6$ ocorre no potencial de 0.05 V (50mV). Esta forma pode ser identificada facilmente devido a sua cor dourada característica. A reação de intercalação/deintercalação (carga/descarga) pode ser representada como na equação abaixo:

$$\mathbf{Li_xC_n} \underset{\text{Carga}}{\overset{\text{Descarga}}{\rightleftharpoons}} \boldsymbol{x}\,\mathbf{Li^+} + \boldsymbol{x}\,\mathbf{e^-} + \mathbf{C_n}$$

Teoricamente a intercalação de $Li^+$ na grafite é completamente reversível. Na prática, entretanto, a carga consumida no primeiro ciclo significamente excede a carga específica teórica para o primeiro estágio em $LiC_6$ que é de 372 Ah/Kg (ver tabela 1). A subseqüente deintercalação de $Li^+$ recupera aproximadamente 80-95% desta carga. A partir do segundo e subseqüentes ciclos, a carga consumida para a intercalação de $Li^+$ é baixa e a carga recuperada no processo de deintercalação é próxima a 100%.

O excesso de carga consumida no primeiro ciclo é geralmente atribuída a formação de uma camada de passivação (atribuída a interface sólido / eletrólito - ISE) e reações de cointercalação de eletrólito que provoca um grande aumento do espaçamento entre as camadas de grafeno ocasionando a chamada esfoliação. Assim como o lítio metálico os materiais carbonosos são termodinamicamente instáveis em todos os eletrólitos conhecidos e a camada de passivação na superfície do eletrodo evita os processos de cointercalação do eletrólito e aumenta a vida útil do eletrodo de grafite. Em contraste com a formação do filme de passivação na superfície do lítio metálico, a formação do filme em $LiC_6$ provoca uma reação de consumo de carga nos

primeiros ciclos de intercalação/deintercalação, especialmente durante a primeira redução do carbono.

Por causa do consumo irreversível do material (lítio e eletrólito) a correspondente perda da carga é freqüentemente chamada de "carga específica irreversível". A reversibilidade na intercalação de íons de lítio é chamada de "carga específica reversível".

Os efeitos da composição do eletrólito no processo de intercalação de lítio e formação do filme de passivação (ISE) é discutido com mais detalhes a seguir.

## 2.4- EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO

A carga específica irreversível é fortemente afetada por dois aspectos:

i) a cristalinidade e a morfologia do material carbonáceo e,

ii) a composição do eletrólito (especialmente pela tendência de cointercalação de eletrólito durante os ciclos de intercalação/deintercalação).

Em 1970, Dey e Sullivan[43] relataram a decomposição eletroquímica de propileno carbonato (PC) em eletrodos de grafite em potenciais de aproximadamente 0.8V para a intercalação de íons de lítio. Em 1974 foi descoberta que esta reação é acompanhada parcialmente por uma intercalação eletroquímica reversível de íons de lítio solvatados, $Li^+(SOLV)_y$, na estrutura da grafite. Desde então, é aceito que a intercalação de $Li^+$ e outros íons de metais alcalinos provenientes de eletrólitos orgânicos conduz a formação de um composto ternário ($Li\ (SOLV)_yC_n$ , figura 10)[44].

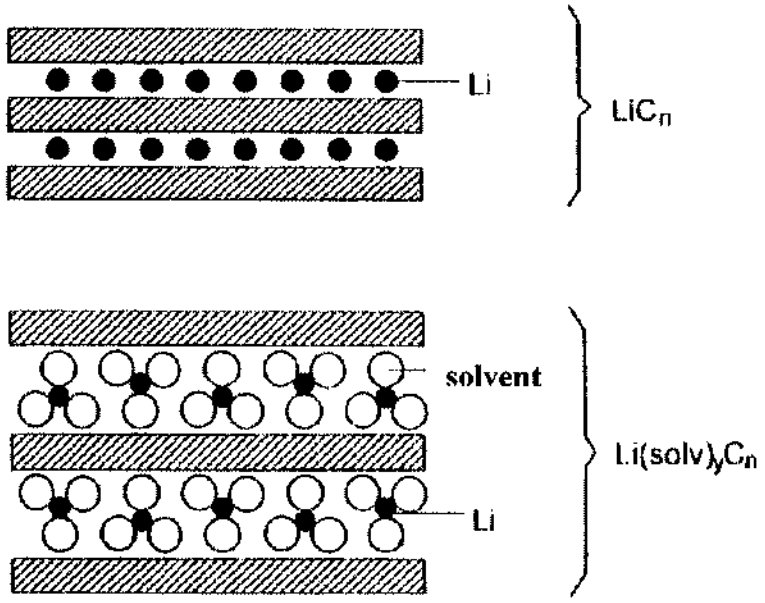



Figura 10. Desenho esquemático do composto binário ($LiC_n$) e ternário ($Li\ (SOLV)_yC_n$).

A chamada "intercalação solvatada" é associada com um grande aumento do espaçamento entre as camadas de grafenos (tipicamente ~150%) ocasionando a deteriorização (esfoliação) da grafite. A esfoliação causa uma grande diminuição na capacidade especifica dos eletrodos de grafite. Os compostos $Li(SOLV)_yC_n$ são termodinamicamente favoráveis sobre o correspondente composto binário ($LiC_6$). O potencial de formação do composto $Li\ (SOLV)_yC_n$ é mais positivo do que $LiC_6$. No estágio de formação de $Li^+$ a interação coulombiana entre as camadas de lítio ($Li^+$) e a carga negativa nas camadas de grafenos ($C_n$-) é fraca, permitindo acomodar as grandes moléculas do solvente.[45]

Os compostos $Li(SOLV)_yC_n$ são termodinamicamente instáveis com respeito a redução das moléculas do solvente cointercaladas, essa é uma das razões da auto-

descarga dos eletrodos de grafite. A intercalação de íons de $Li^+$ solvatados nos eletrodos de grafite causa sérios problemas na capacidade específica. Particularmente nos primeiros ciclos de carga/descarga, antes da formação do filme de proteção (SEI) completo na superfície do eletrodo, a tendência para a cointercalação do solvente é alta. Além disso, devido a auto-descarga do $LiC_6$, o filme de passivação no eletrodo de grafite aumenta, de maneira a aumentar a resistência interna da cela. Por essa razão a densidade de potência das baterias de íons de lítio utilizando eletrodos negativos de material carbonáceo diminui gradualmente no decorrer dos ciclos de carga/descarga[46].

Desde 1990[44] eletrólitos utilizando etileno carbonato (EC) são usados para prevenir a formação dos compostos $Li(SOLV)_yC_n$. A decomposição do solvente EC forma uma camada de passivação (ISE) de modo semelhante ao observado no lítio metálico. A camada ou filme de passivação previne o excesso de cointercalação do solvente[47]. A formação do filme no primeiro ciclo é devido a decomposição do eletrólito em potenciais ~0.8 V vs $Li/Li^+$.

Geralmente, reações que causam irreversibilidade (perda de carga) no primeiro ciclo vêm acompanhadas também de uma redução (decomposição) dos compostos ternários ($Li(SOLV)_yC_n$) nas superfícies internas entre as camadas de grafenos. Estas reações formam um filme "extra" que penetra no "bulk" do material grafítico como ilustra a figura 11[48].

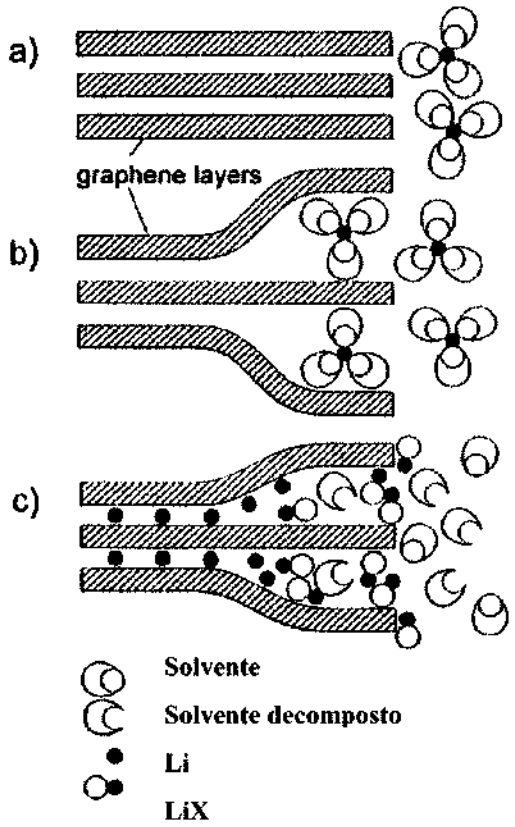



Figura 11. Modelo Esquemático da formação do filme "extra" entre as camadas de grafeno. (a) Antes da reação. (b) Formação do composto ternário Li $(SOLV)_yC_n$. (c) Formação do filme devido a decomposição do Li $(SOLV)_yC_n$.

Como a viscosidade do solvente EC é muito alta, misturas com solventes com baixa viscosidade como os éters (por exemplo, 1,2 – dimetoxietano (DME) e 1,2 – dietoxietano (DEE) e mais recentemente carbonatos orgânicos (por exemplo, dimetil carbonato (DMC) e dietil carbonato (DEC)) são preferidos.

## 2.5- INTERCALAÇÃO DE LÍTIO EM MATERIAIS CARBÔNICOS NÃO-GRAFÍTICOS

Do ponto de vista de intercalação eletroquímica de lítio, carbonos não-grafíticos são classificados com respeito a sua capacidade de armazenamento de lítio reversível. Materiais carbônicos não-grafíticos que armazenam mais lítio do que os materiais grafíticos (x> 1 em $LiC_6$) são denominados carbonos com "alta carga específica". Em contrate, materiais carbônicos não-grafíticos que incorporam quantidades menores de lítio do que os materiais grafíticos são denominados carbonos com "baixa carga específica" também chamados, *"Soft-Carbon"*, Turbostráticos e os carbonos mais desorganizados como o Coque . No caso dos carbonos turbostráticos, sua baixa carga específica se deve em parte ao seu baixo sítios disponíveis de intercalação de $Li^+$, por causa da estrutura "enrugada" e "deformada" desse material carbônico. Já nos carbonos desordenados o deslocamento do empilhamento das camadas de grafeno para a forma ...AA... necessária para acomodação de uma alta quantidade de $Li^+$ na estrutura do carbono é prejudicada devido a existência de *cross-links* na estrutura. Apesar disso, carbonos turbostráticos e coques despertam consideráveis interesses como material para eletrodo negativo justamente devido aos "*cross-links*" das camadas de grafeno que impedem mecanicamente a formação dos compostos $Li_x(SOLV)_yC_6$[44].

Na figura 12 é mostrado o primeiro ciclo de intercalação/deintercalação de $Li^+$ para o eletrodo coque. O perfil do potencial difere consideravelmente da grafite, com intercalação reversível de $Li^+$ começando aproximadamente em 1.5 V vs $Li/Li^+$ e com inclinação da curva sem distinção de patamar. Este comportamento é conseqüência da

estrutura desordenada com locais eletronicamente e geometricamente não preferenciais para a intercalação de lítio. Como vimos anteriormente na grafite ocorre a formação dos estágios que são fenômenos termodinâmicos relacionados a uma intercalação preferencial.

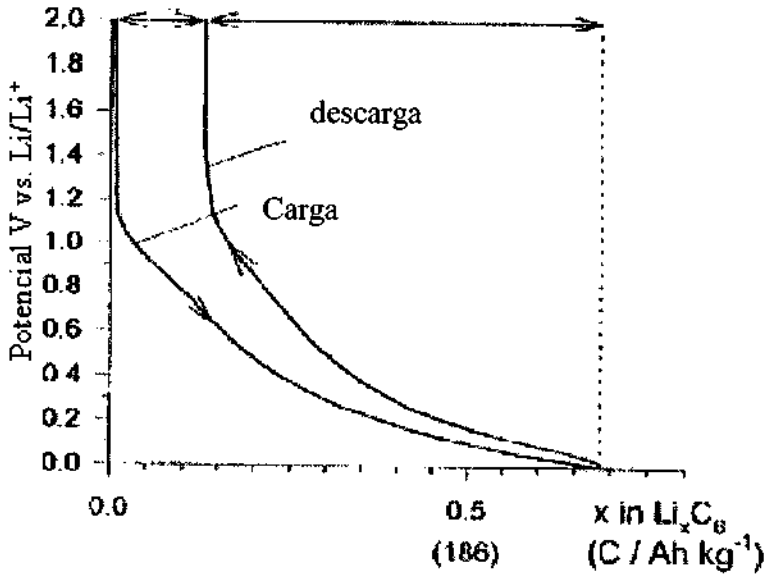



Figura 12. Declínio do potencial em função da intercalação de Li na estrutura da coque.

Atualmente, existe um grande esforço no desenvolvimento de materiais carbonáceos de alta carga específica. Muitos grupos japoneses sintetizaram materiais carbônicos não-grafíticos entre temperaturas de 500 a 1000°C com carga específica variando de ~300Ah/kg a ~2000Ah/kg[49] ( x= ~1.2 a ~5 em $LiC_6$).

As capacidades específicas desses materiais dependem da temperatura de tratamento térmico, precursor orgânico e o eletrólito usado.

Para explicar a alta carga específica nos materiais carbônicos não-grafíticos muitos modelos foram sugeridos entre eles destacam-se:

i) Yazami et al.[50] propôs a formação de multicamadas de lítio nas camadas de grafenos.

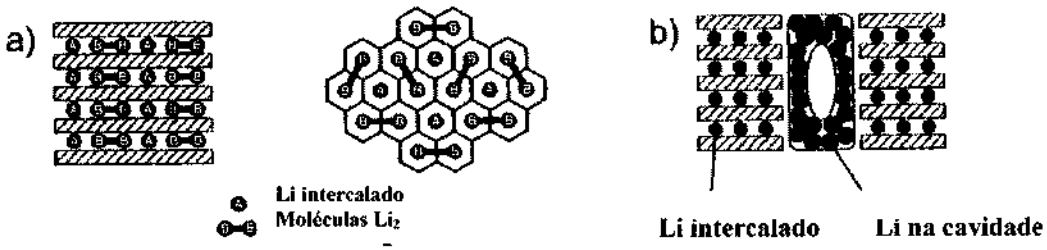
ii) Pelled e co-autores[51] sugerem que a carga extra é atribuída a leve oxidação do carbono e a acomodação dos íons de lítio nas fazes zig-zag e arm-chair (Fig. 7a) e vizinhanças dos defeitos e impurezas.

iii) Sato et al[52], discutem a possibilidade da formação de moléculas de $Li_2$ ocupando sítios vizinhos mais próximos dos carbonos intercalados (fig 13 a).

iv) Outros porém[53] propõem que o lítio adicional esteja localizado em cavidades nanoscópicas (fig. 13b).

v) É discutida também a possibilidade de que o lítio reaja com radicais carbonos existentes na borda e superfície da grafite além do lítio localizado entre as camadas de grafeno (fig 13c).

vi) Além disso, nos carbonos desordenados[54] o Li pode intercalar entre os planos grafíticos e ser adsorvido em ambos os lados da superfície da camada de carbono em um processo de adsorção nos poros (*nanoporos, microporos*) (fig 13 d).



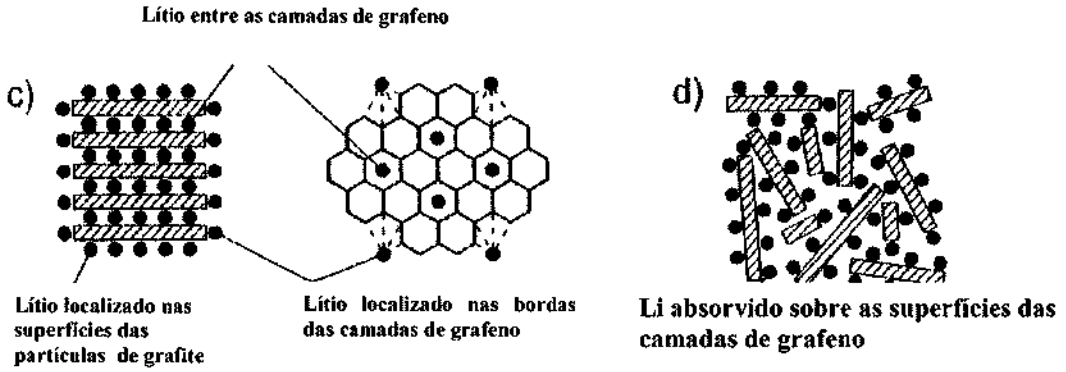



Figura 13. Desenho esquemático de alguns mecanismos de armazenamento de lítio reversível em materiais carbonâceos de alta carga específica.

Alguns grupos de pesquisa[55-57] analisaram em detalhes o comportamento dos carbonos com alta carga especifica e observaram que em ambos carbonos "*Hard*" ou "*Soft*" com tratamento térmico entre 800-900 °C exibem uma histerese próxima a 0V vs $Li/Li^+$ sendo a sua extensão proporcional a quantidade de hidrogênio na estrutura do material. Isto sugere que o lítio está de algum modo próximo ao hidrogênio[58,59] . Como o hidrogênio é removido com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a carga específica alcançada após a remoção de hidrogênio depende da estrutura do material carbonáceo, se "*Hard*" ou "S*oft*".

Em temperaturas acima de ~1000°C os carbonos "S*oft*" desenvolvem uma estrutura similar a carbonos com "baixa carga especifica" ($x < 0.5$ em $Li_xC_6$). Em contraste, carbonos não-grafíticos (hard) obtidos em temperaturas de ~1000°C mostra uma pequena histerese com performance de ciclagem boa e potencial final de carga muito próxima ao lítio metálico. Este comportamento é explicado porque o lítio pode ser adsorvido em ambos os lados da superfície da camada de grafeno em um processo de adsorção nos poros (*nanoporos, microporos*) O tamanho dos poros deve ser

pequeno para evitar a reação de cointercalação de eletrólito. Temperaturas de tratamento maiores do que 1000°C conduzem a uma drástica redução da carga específica dos carbonos "*Hard*".

# CONCLUSÕES

As propriedades eletroquímicas do Lítio metálico tais como seu alto potencial redox negativo com um baixo peso equivalente o tornam altamente atrativo para ser utilizado como ânodo de baterias de alta densidade de energia. Entretanto a sua utilização em baterias é relativamente problemática devido à possibilidade de explosão e à baixa ciclabilidade que este tipo de bateria oferece. Por esta razão materiais carbonáceos vêm sendo utilizados como eletrodos negativos nas baterias de íons de Lítio, pois são materiais que apresentam variação do potencial eletroquímico próximos ao do Lítio metálico, além de possuírem uma maior ciclabilidade.

Os materiais carbonáceos utilizados por pesquisadores e mesmo na indústria são a grafite mineral ou aqueles obtidos através da pirólise de precursores orgânicos, tais como resinas, polímeros e vários outros precursores de carbono. Alguns destes grupos têm dado, mais recentemente, início ao desenvolvimento de ânodos de materiais carbonáceos obtidos de biomassa, como da biomassa do eucalipto, casca de macadamia, broto de bambu (*patenteado pela SONY*) e do bagaço de cana-de-açúcar.

Estes materiais carbonáceos podem apresentar tanto hibridização $sp^2$ como $sp^3$. Na grafite e na maioria dos carbonos usados como ânodos em baterias de íons de Lítio os planos de anéis aromáticos estão empilhados juntos por interações $\pi-\pi$ da rede

eletrônica. Estes planos podem apresentar um empacotamento ordenado ou não. A transferência de íons de lítio ocorre entre estes planos, enquanto os elétrons migram tanto na direção perpendicular quanto longitudinal destes planos.

Os materiais carbonáceos que são capazes de armazenar Lítio reversivelmente podem ser classificados como grafíticos e não-grafíticos. Os carbonos grafíticos, por exemplo, apresentam a estrutura típica da grafite mineral, podendo se apresentar na forma hexagonal ou romboédrica. Os carbonos não grafíticos consistem de átomos de carbono que estão arranjados principalmente em uma rede planar hexagonal, mas sem alcançar a ordem cristalográfica na direção do *eixo- C*. A sua estrutura é caracterizada por áreas amorfas e ligações entre camadas de grafeno (*fase cristalina*). O número e área superficial destas áreas variam, e dependem do precursor e a forma que o material foi preparado. Os carbonos não-grafíticos podem, ainda, ser classificados em *"Soft-Carbon"*, que podem ser ordenados com tratamento térmico até alcançar a estrutura grafítica, ou *"Hard-Carbon"*, que não podem ser ordenados devido aos "*cross-links*" que não são quebrados facilmente.

As diferenças estruturais dos carbonos, tais como a estrutura cristalina, porosidade, área superficial, composição e tamanho dos grãos afetam significativamente os mecanismos da reação de intercalação de íons Lítio nestes materiais e, portanto, as características eletroquímicas como a capacidade de carga.

# REFERÊNCIAS

1. Changzhi, L.; Borong, Z.; Baochen, W.; J. Power Sources,1992, 39, 259.

2. Ein-Eli, Y.; Mcdevitt, S. F.; Aurbach, D.; Markovsky, B.; Schechter, A.; J. Electrochem. Soc., 1997, 144, L180.

3. Hayashi, K.; Nemoto, Y.; Tobishima, S.; Yamaki, J.; Electrochim. Acta, 1999, 44, 2337.

4. Tarascon, J. M.; Guyomard, D.; Solid State Ionics, 1994, 69, 293.

5. Guyomard, D.; Tarascon, J. M.; J. Power Sources, 1995, 54, 92.

6. Dahn, J. R.; Sleigh, A. K.; Shi, H.; Way, B. M.; Weydanz, W. J.; Reimers, J. N.; Zhond Q.; Sacken, U. V. Em Lithium Batteries; Pistoia, G., ed.; Elsevier Science: Amsterdam,1994, p. 1.

7. Endo, M.; Kim, C.; Nishimura, K.; Fujino, T.; Miyashita, K.; Carbon, 2000, 38, 183.

8. Dahn, J. R.; Von Sacken, V.; Juzkow, M. W.; Al-Janaby, H.; J. Electrochem. Soc., 1991, 138, 2207.

9. Aurbach, D.; Daroux, M. L.; Faguy, P. W.; Yeager, E.; J. Electrochem. Soc., 1987, 134, 1611.

10. Di Pietro, B.; Patriarca, M.; Scrosati, B.; J. Power Sources, 1982, 2, 289.

11. Armand, M. B. Em Materials for Advanced Batteries; Murphy, D. W.; Broadhead, J.; Steele, B. C. H., ed.; Plenum: New York, 1980, p.145.

12. Nakamura, T.; Tozawa, K.; Prog. Batt. Solar Cells, 1990, 9, 209.

13. Di Pietro, B.; Patriarca, M.; Scrosati, B.; J. Power Sources, 1982, 8, 289.

14. Bittihn, R.; Herr, R.; Hoge, D.; J. Power Sources, 1993, 43, 223.

15. Brandt, K.; J. Power Sources, 1995, 54, 151.

16.Blomgren, G. E.; J. Power Sources, 1999, 81-82, 112.

17. Peled, E., em Gabano, J. P. (Ed), Li Batteries, Academic Press, London, 1983, cap.3.

18. Saito, K., et al; J. Power Sources, 1997, 68, 476.

19. Rahner, D., Machill, S.,Siury, K.; J. Power Sources,1997, 68,69.

20. Takehara, Z.; J. Power Souces, 1997, 68, 82.

21. Winter, Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novak, P.; Advanced Materials, 1998, vol 10, n°10, 725.

22. Owen, J. R; Chemical Society Review, 1997, 26, 259.

23. Handbook of chemistry and physics, 68$^{th}$ ed. (Ed: R.C. Weast), CRC Press, Boca Raton, FL 1987.

24. Besenhard, J. O, Yang, J., Winter, M..; J. Power Sources, 1997, 68-69, 87.

25. Xing, W., Xue,J. S., Dahn, J.R.; J. Electrochem. Soc., 1996, 143, 3046.

26. Yinghu Liu, Xue, J.S., Zheng, Tao,. Dahn, J.R. ; Carbon., 1996, 34, 193.

27. Dahn,R., Tao Zheng, Yinghu Liu,. Xue, J.S.; Science.,1995, 270, 590.

28. Pierson, H. O.; Handbook of carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes, Park Ridge, NJ 1993, 43.

29. Winter, M., Besenhard, J.O., Spahr, M.E., Novák. P.; Adv. Mater., 1998, 10, 725.

30. Marsh, R. A., Vukson, S., Surampudi, S.,Ratnakumar, B. V., Smart, M. C., Manzo, M., Dalton, P. J.; J. Power Sources, 2001, 97-98.

31. Noel, M., Santhanam, R. ; J. Power Sources., 1998, 72, 53.

32. Herold, A.,in Chemical Physics of Intercalation (Eds: A.P. Legrand, S. Flandrois), NATO ASI Series B, 1987, vol. 172, p.3.

33. Herold, A., Bull. Soc. Chim. Fr.,1955, 187,1999.

34. Billaud, D., McRae, E., Herold, A., Mater. Res. Bull, 1979,14,857.

35. Song, X. Y., Kinoshita, K., Tran, T. D., J. Electrochem. Soc., 1996, 143, L120.

36. Moret, R., in Intercalation in Layered Materials (Ed: M. S. Dresselhaus), NATO ASI Series B, 1986, vol. 148, p.185.

37. Rossat-Mignod, J., et al, Synth. Met., 1980, 2, 143.

38. Panero, S., Spila, E.,Scrosati, B., J. Electrochem. Soc., 1996, 143, L29.

39. Schlogl, R., in Progress in Intercalation Research (Eds: W. Muller-Warmuth, R. Schollhorn), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1994, p.83.

40.Fisher, J. E, in Chemical Physics of Intercalation (Eds: A. P. Legrand, S. Flandrois), NATO ASI Series B 1987, Vol. 172, p. 59.

41. Dahn, J. R., Phys. Rev. B, 1991, 44, 9170.

42. Besenhard J. O., Fritz, H.P., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1983, 95,950.

43. Dey, A. N., Sullivan, B. P., J. Electrochem. Soc., 1970, 117, 222.

44. Fong, R., Von Sacken, U., Dahn, J. R., J. Electrochem. Soc., 1990, 137,2009.

45. Besenhard, J. O., et al.,in Intercalated Graphite (Eds: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. E. Fisher, M.J. Moran), North-Holland, New york, 1983,p.221.

46. Braatz, P. O.,et al, in Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles (Eds: C. F. Holmes, A. R. Landgrebe), Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, PV 97-18, p. 479.

47. Aurback, D., et al., J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 2882.

48. Inaba, M., et al, Langmuir, 1996, 12, 1535.

49. Kanno, R., et al., J.Power Sources, 1989, 39, 185.

50. Deschamps, M., Yazami, R., J. Power Sources, 1997, 68, 236.

51. Peled, E., et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143, L4.

52. Sato, K., et al., Science, 1994, 264, 556.

53. Tokumitsu, K., et al ., J. Power Sources, 1995, 54, 440.

54. Xiang, H., Fang, S., Jiang, Y., J.Electrochem. Soc., 1997, 144, L187.

55. Zheng, T., Xue, J. S., Dahn, J. R., Chem. Mater., 1996, 8, 389.

56. Zheng, T., et al., J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 2581.

57. Xue, J. S., Dahn, J. R., J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 3668.

58. Wang, S., Zhang, Y., Yang, L., Liu, Q., Solid State Ionics, 1996, 86-87,919.

59. Zhou, P, Papanek, P., Lee, R., Fisher, J. E., Kamitakahara, W. A., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, 1744.