UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Beatriz Antoniassi Tavares

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MATERIAL CATÓDICO DO TIPO $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS DE LÍTIO

BAURU

2011

Beatriz Antoniassi Tavares

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MATERIAL CATÓDICO DO TIPO $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS DE LÍTIO

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff e co-orientação da Profa. Dra. Alejandra Hortencia Miranda González

BAURU

2011

Tavares, Beatriz Antoniassi.
Preparação e Caracterização Eletroquímica de Material Catódico do Tipo $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ para Aplicações em Baterias de Lítio / Beatriz Antoniassi Tavares, 2011.

125 f. : il.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Co-Orientador: Alejandra Hortencia Miranda González

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011

1. $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$. 2. Precursor Polimérico. 3. Propriedades Eletroquímicas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

"À minha avó Deolinda Furlanetto Antoniassi (in memorian) cujo exemplo de força e determinação me fizeram permanecer nesta caminhada, ao meu marido Flávio e meu filho Luis Pedro por simplesmente existirem na minha vida".

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff e a Profa. Dra. Alejandra Hortencia Miranda González, pela confiança e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC – São Carlos) pelas análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) e os ensaios de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG).

Ao Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin (USP – Ribeirão Preto) por oferecer a estrutura do seu laboratório para as análises eletroquímicas.

Ao Prof. Dr. Américo Tabata (UNESP – Bauru) pelas medidas de espectroscopia Raman.

A Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos (UNESP – Bauru) por oferecer a estrutura do seu laboratório para a preparação das pastilhas de $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$.

Aos amigos do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD) pelas contribuições e momentos de descontração no dia a dia do laboratório.

Aos meus pais e meus sogros pelo apoio e compreensão.

A Tereza pelos cuidados com o meu filho.

"Para realizar um sonho é preciso esquecê-lo, distrair dele a atenção. Por isso realizar é não realizar". (Fernando Pessoa)

TAVARES, Beatriz Antoniassi. **Preparação e Caracterização Eletroquímica de Material Catódico do Tipo $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ para Aplicações em Bateriais de Lítio.** 2011. 125f. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) – UNESP – Bauru – 2011.

Resumo

Dentre os compostos mais pesquisados atualmente encontram-se os eletrólitos sólidos com elevada condutividade iônica, pois estes apresentam potenciais aplicações em baterias de estado sólido, entretanto, na literatura, há poucos trabalhos que descrevam o processo de preparação e caracterização de pós com estrutura tipo perovskita para aplicações como catodos em baterias de lítio. Assim, este projeto teve como objetivo o desenvolvimento do processo de preparação do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ pelo método de precursores poliméricos. O comportamento térmico do pó obtido a 350ºC foi avaliado através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA); já a evolução térmica do pó obtido a 350 e 700ºC foi analisada por meio das técnicas espectroscópicas de Infravermelho (IR) e Raman. O processo de cristalização do pó foi realizado por Difração de Raios X (DRX), em conjunto com o Método de Rietveld que identificou uma fase perovskita altamente cristalina durante o processo de cristalização, no entanto, uma fase secundária, $LiTi_2O_4$, também foi detectada. A morfologia do pó foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG), que revelou uma microestrutura de grãos esféricos e homogêneos. Quanto às medidas eletroquímicas, foram utilizadas as técnicas de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT), Cronopotenciometria e Voltametria Cíclica que evidenciaram a presença de dois processos cinéticos diferentes.

Palavras-Chave: $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$, precursor polimérico, morfologia, propriedades eletroquímicas.

TAVARES, Beatriz Antoniassi. **Preparation and Electrochemical Characterization of Cathode Material Type $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ for Applications in Lithium Batteries.** 2011. 125f. Thesis (Doctor in Science and Technology of Materials) – Faculty of Sciences – Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials (POSMAT) – UNESP – Bauru – 2011.

Abstract

Among the most researched compounds currently are the solid electrolytes with high ionic conductivity, because of their potential applications in solid state batteries, however, in the literature there are few studies that describe the preparation and characterization of powders with perovskite structure for applications such as cathodes in lithium batteries. Thus this project aimed to develop the process of preparing the powder $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ by the polymeric precursor method. The thermal behavior of the powder obtained at 350°C was evaluated using the techniques of Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA), whereas the thermal evolution of the powder obtained at 350 and 700°C was analyzed by spectroscopic techniques IR and Raman. The crystallization process was analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) together with the Rietveld Method that identified a highly crystalline perovskite phase during the crystallization process; however, a secondary phase $LiTi_2O_4$ was also detected. The morphology of the powder was observed by field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM), which revealed a microstructure of spherical and homogeneous grains. As for the electrochemical measurements, we have used the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT), Chronopotenciometry and Cyclic Voltammetry demonstrating the presence of two different kinetic processes.

Keywords: $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$, polymeric precursor, morphology, electrochemical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Deserto de Salar de Uyuni (Bolívia). No meio do deserto, água e sal são separados do lítio. 19

Figura 2: (a) Rocha Pegmatito (estanho, tungstênio, nióbio e minerais lítio) e (b) Rocha granito-gnaissica (espodumênio, ambligonita, lepidolita e petalita). 20

Figura 3: Valores de densidade de energia para algumas baterias secundárias disponíveis no mercado. 21

Figura 4: Representação esquemática e princípios de operação das baterias de Li. (a) Bateria recarregável de Li metálico (mostra-se o crescimento dendrítico na superfície do Li, obtido diretamente por MEV *in situ*; (b) Bateria recarregável de íon lítio (rocking-chair). 23

Figura 5: A química das baterias ao longo dos anos. 25

Figura 6: Estrutura perovskita do condutor iônico LLTO onde se observam os octaedros formados pelos átomos de titânio e oxigênio TiO_6^{8-} e a posição A representada pela esfera em (a). Em (b) verifica-se que os átomos de Ti ocupam os vértices do cubo, os átomos de oxigênio estão no meio das bordas, os íons La (ou vacâncias) são o centro geométrico do cubo e os íons Li estão no centro de cada face. O La ocupa a posição 1/2 enquanto o Li ocupa a posição 1/6. 30

Figura 7: Voltagem versus capacidade de energia para materiais eletródicos positivos e negativos mais usados ou sob sérias considerações para próximas gerações de baterias recarregáveis a base de Li. 37

Figura 8: Reação de complexação do metal com ácido cítrico. 41

Figura 9: Reação de esterificação entre o etilienoglicol e citrato metálico. 42

Figura 10: Etapas de formação de óxido pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini). 43

Figura 11: Tipos de reações de carga ou descarga que podem ocorrer em uma bateria secundária de Li. (a) representa uma reação heterofásica; (b) uma reação monofásica. 46

Figura 12: Representação da montagem do eletrodo de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$. 58

Figura 13: Esquema da bateria utilizada nas medidas eletroquímicas. 69

Figura 14: Célula eletroquímica típica: (a) Eletrodo de referência; (b) Eletrodo de trabalho e (c) Contraeletrodo. 70

Figura 15: Célula utilizada nas medidas eletroquímicas. 70

Figura 16: Curva cronopotencionométrica típica. 74

Figura 17: Análise termogravimétrica (TGA) da resina de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ calcinada a 350◦C por 3 horas. 79

Figura 18: Análise térmica diferencial (DTA) da resina de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ calcinada a 350◦C por 3 horas. 80

Figura 19: Difratogramas de raios X do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ tratado termicamente: (a) 350ºC/3h; (b) 700ºC/3h. 81

Figura 20: Componentes do gráfico de Rietveld. 86

Figura 21: Padrão de difração de raios X, calculado (—) e observado (+) do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ preparado pelo método Pechini. A diferença entre os padrões é mostrada abaixo na mesma escala (barras verticais estão relacionadas ao índice de reflexão de Bragg). 87

Figura 22: Espectros vibracionais no infravermelho para os pós de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ tratados termicamente:(a) 350ºC/3h e 700ºC/3h. 91

Figura 23: Espectro Raman do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$: (a) 350ºC/3h and (b) 700ºC/3h. 93

Figura 24: Micrografia do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ obtido após tratamento térmico a 700ºC/3h. Resolução: (a) 250.000x e (b) 50.000x. 95

Figura 25: Potencial vs. tempo dos processos de extração-relaxação e pulso-relaxação para a célula de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ com correntes de : (a) -40 μA e (b) -10 μA. 97

Figura 26: Potencial versus a raiz quadrada do tempo a partir dos pulsos de 300 s para a célula de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ com correntes aplicadas de -10 μA: (a) pulsos 2 a 7; (b) inclinação das curvas para pulsos 2, 3 e 4; (c) inclinação das curvas para pulsos 4, 5, 6 e 7. .....98 e 99

Figura 27: Potencial vs. tempo dos processos de inserção-relaxação e potencial vs. concentração de Li inserida para a célula de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ com correntes de 40 μA. .....100 e 101

Figure 28: Cronopotenciometria com corrente de 100μA para a célula de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ após 20 ciclos de carga-descarga. 103

Figure 29: Ciclos de carga/descarga na célula eletroquímica Li/$LiClO_4$ (EC:DMC)/$La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ aplicando uma corrente de 100μA. 104

Figura 30: Cronopotenciometria com corrente de -2 nA para a pastilha de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ após 1 ciclo de carga-descarga. 106

Figura 31: Voltamograma cíclico utilizando uma célula $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ vs. Li. Velocidade de varredura de 1 mV/s. 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tamanho de cristalito para o pó $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$. 84

Tabela 2: Análise quantitativa das fases e parâmetro cristalográfico obtido através do refinamento pelo método de Rietveld. 90

Tabela 3: Índices obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld. 90

Tabela 4: Dados aproximados obtidos por espectroscopia no IV para os pós de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ tratados termicamente a 350 e 700ºC e comparados com os dados da literatura e atribuições de simetrias.....92

Tabela 5: Frequencias Raman observadas para o pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ comparadas com os dados da literatura e atribuições de simetrias.....94

Tabela 6: Valores de B e D determinados a partir das curvas de variação da voltagem em função da raiz quadrada do tempo e da Equação 19, respectivamente. 102

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS 30
2.1. Aspectos Estruturais dos Óxidos de $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ 30
2.2. Materiais Catódicos 35
2.3. Método Pechini 40
2.4. Os Processos de Carga e Descarga nas Baterias de Lítio 44
2.5. Parâmetros Tecnológicos que Caracterizam as Baterias de Lítio 47
3. OBJETIVOS 54
4. EXPERIMENTAL 55
4.1. Método de Síntese 55
4.1.1. Preparação da Solução Estoque de Titânio 55
4.1.2. Padrozinação da Solução Estoque de Titânio 56
4.1.3. Preparação da Solução Precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ 56
4.1.4. Preparação do Pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ 57
4.1.5. Preparação do Eletrodo de Trabalho 57
4.2. Técnicas de Caracterização 58
4.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA) 58
4.2.2. Análise Térmica Diferencial (DTA) 59
4.2.3. Difração de Raios X (DRX) 60
4.2.3.1. Método de Rietveld 62
4.2.4. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho 64
4.2.5. Espectroscopia Raman 65
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) 67
4.2.7. Medidas Eletroquímicas 67
4.2.7.1. Medição Galvanostática Intermitente (GITT) 70
4.2.7.2. Cronopotenciometria 73
4.2.7.3. Voltametria Cíclica 77
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 79
5.1. Caracterização da Resina Precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ por TGA 79
5.2. Caracterização da Resina Precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ por DTA 80
5.3. Efeito do Tratamento Térmico na Formação do LLTO Avaliado por DRX 81

5.3.1. Método de Rietveld 85
5.4. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV) 91
5.5. Espectroscopia Raman 92
5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) 94
5.7. Medidas Eletroquímicas 96
5.7.1. Medição Galvanostática Intermitente (GITT) 96
5.7.2. Cronopotenciometria 102
5.7.2.1. Carga e Descarga 102
5.7.2.2. Número de Transporte 102
5.7.3. Voltametria Cíclica 102
5.8. Cálculo dos Parâmetros Eletroquímicos 107
5.8.1. Potencial Médio de Descarga 108
5.8.2. Capacidade de Energia Gravimétrica Prática da Bateria 108
5.8.3. Densidade de Energia Gravimétrica 109
5.8.4. Densidade de Potência Gravimétrica 109
6. CONCLUSÕES 111
REFERÊNCIAS 114
ANEXO 1 124

1. INTRODUÇÃO

O aumento da poluição, principalmente a relacionada com a produção de CO_2, que faz com que o aquecimento global aumente; a legislação cada vez mais exigente; a ausência de regulamentações no setor de distribuição de energia (perdas elétricas, acidentes com radiações eletromagnéticas, localização e custos de centrais elétricas) e as limitações nas reservas de combustíveis fósseis, são preocupações, que a nível global, vem alarmando cada vez mais a humanidade. Estas questões representam uma força motriz forte para a investigação e desenvolvimento de fontes alternativas de energia, altamente eficientes e com ciclos de vida renováveis.

Na segunda metade do século XVIII e durante todo o século XIX, cientistas estavam fascinados pelo fenômeno e pelas possibilidades da eletricidade. Rapidamente, os pesquisadores viram e descreveram efeitos os quais se tornaram os fundamentos do desenvolvimento das baterias. Entre os pioneiros estão: Alessandro Volta, em Pavia (1745-1827); Johann Wilhelm Ritter, na Jena (1776-1810); Christian Friedrich Schoenbein, em Basel (1799-1868) e William Robert Grove, em Oxford (1811-1896). Schoenbein e Grove, que se aproximaram através da troca de experiências, sistematicamente pesquisaram o que hoje chamamos de células a combustível. Ritter continuou a desenvolver os conceitos sobre a eletricidade até bem próximo de sua morte em numerosos experimentos e hoje ele é considerado o pai da eletroquímica. Volta foi o primeiro a colocar as observações dos fenômenos elétricos em uma abordagem científica e descreveu a primeira bateria (Cortez et al., 2008). Tal “descoberta” representa o marco na história da

eletroquímica e, particularmente, na história dos dispositivos denominados genericamente baterias. Desde então, um notável progresso tem sido feito na área de armazenamento eletroquímico de energia.

Baterias são células eletroquímicas do tipo galvânica, em que energia química é convertida espontaneamente em energia elétrica. A conversão de energia química em energia elétrica ocorre através de reações de eletrodos (oxidação e redução), cuja transferência de elétrons gera um fluxo de corrente que pode ser utilizado para realizar trabalho (Bard e Faulkner, 2000). Todas as baterias são compostas de dois eletrodos, um catodo e um ânodo, conectados por um condutor iônico chamado eletrólito. Os dois eletrodos têm diferentes potenciais químicos, ditados por processos químicos que ocorrem em cada um. Quando esses eletrodos estão conectados por meio de um condutor externo, elétrons fluem espontaneamente a partir do potencial mais negativo para o mais positivo. Íons são transportados através do eletrólito, mantendo o balanço de cargas, e a energia elétrica pode ser aproveitada pelo circuito externo.

As baterias podem ser classificadas em três categorias principais: baterias primárias, baterias secundárias e células a combustível. Nas baterias primárias, também chamadas de pilhas (pilhas alcalinas, por exemplo), a reação que ocorre em um ou ambos os eletrodos é irreversível e a bateria não pode ser recarregada. Em uma bateria secundária (bateria chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel-hidreto, lítio, etc.) as reações eletroquímicas podem ser revertidas através da aplicação de uma corrente externa e, assim, a bateria pode ser recarregada centenas ou até milhares de vezes (Linden e Reddy, 2002). Nas células a combustível os reagentes químicos, que são consumidos numa reação de combustão, tem que ser

continuamente alimentados ao sistema. Enquanto as baterias primárias ou secundárias são empregadas geralmente em equipamentos eletro-eletrônicos portáteis, as células a combustível têm sido empregadas para gerar energia elétrica nas naves espaciais (por exemplo, no ônibus espacial Columbia) (Almeida, Bonilla et al., 2009).

A bateria recarregável é composta por três elementos fundamentais:

1- O ânodo ou eletrodo negativo, o qual recebe e fornece elétrons ao circuito externo durante os processos redox de desinserção e reinserção, respectivamente.

2- O eletrólito condutor iônico propicia o meio para transferir os íons e bloquear elétrons entre o ânodo e o catodo. Os eletrólitos mais empregados são líquidos (não aquosos). No entanto, em algumas baterias são usados eletrólitos sólidos que conduzem íons a temperatura ambiente; estes sólidos são denominados “condutores iônicos rápidos” e incluem substâncias amorfas ou cristalinas.

3- O catodo ou eletrodo positivo, o qual fornece e recebe elétrons do circuito externo durante os processos redox de desinserção e reinserção, respectivamente. Este eletrodo tem a característica de contar com um íon (sem mobilidade) de valência variável que é encarregado de se oxidar e se reduzir nos processos redox mencionados.

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

medida de capacidade específica ($Ah.kg^{-1}$) é uma medida comum utilizada na caracterização do desempenho das baterias e está relacionada à carga eletroquímica gerada (produto Ah) por massa de material eletródico ativo (kg). A densidade de energia ($Wh.kg^{-1}$) relaciona o potencial de operação (V) e carga eletroquímica gerada (Ah) por massa do material eletródico ativo (kg) (Ohzuku e Ueda, 1994). Centenas de pares eletroquímicos foram propostos durante o século XIX e início do século XX, sendo o par Zn-MnO_2 considerado a bateria primária mais notável, baterias chumbo-ácido e Ni-Cd consideradas as baterias secundárias mais comuns (Linden e Reddy, 2002).

Entretanto, durante as duas últimas décadas, tem-se verificado um grande interesse por parte de diversos grupos de pesquisa para o desenvolvimento de Baterias de Íons Lítio. O elemento químico Lítio, do grego "*lithos*" (pedra), recebeu esse nome pelo fato de, ao ser descoberto, ter sido considerado exclusivo do reino mineral. O Lítio, símbolo Li, pertence ao grupo IA da tabela periódica, no qual se incluem os metais alcalinos. É um metal leve, de brilho prateado, encontrado nas rochas magmáticas da crosta terrestre numa proporção de 0,002%. Descoberto em 1817 pelo sueco Johan August Arfwedson no mineral petalita, o lítio também existe em minerais como o espodumênio, lepidolita, ambligonita e trifilita, em quantidades que viabilizam sua exploração econômica. Tratado quimicamente produz hidróxido, carbonato ou sulfato de lítio, que podem formar outros compostos. O metal foi isolado pela primeira vez em grande quantidade pelo alemão Robert Wilhem Bunsen, em 1855, mediante eletrólise do cloreto de lítio, processo ainda hoje utilizado. Na natureza, se encontra na forma de dois isótopos: lítio-7 (92,5%) e lítio-6 (7,5%) (Peixoto, 1995). Estão estimadas em 11 milhões de toneladas, as reservas

mundiais de lítio (óxido de lítio contido) e os países detentores das maiores reservas são a Bolívia com 49,1%, Figura 1, o Chile com 27,3% e a China com 10%.

Figura 1: Deserto de Salar de Uyuni (Bolívia). No meio do deserto, água e sal são separados do lítio. Fonte: (Fantoni, 2009).

As reservas brasileiras de lítio estão localizadas no estado de Minas Gerais, região do Vale do Rio Jequitinhonha nos municípios de Araçuaí e Itinga onde temos reservas de espodumênio, ambligonita, lepidolita e petalita e também no estado do Ceará especificamente no município de Quixeramobim com reservas de lepidolita e no município Solenópole com reservas de ambligonita. A produção mundial de lítio, no ano de 2004, (em óxido de lítio contido), atingiu 15.797 t, e os principais países produtores foram o Chile (com 41,8% da produção mundial conhecida), Austrália (21,8%) e a China (17,1%). A produção brasileira, toda ela proveniente do Estado de Minas Gerais, representou 3,1% da produção mundial conhecida. A produção da Companhia Brasileira de Lítio (CBL) é originária da Mina da Cachoeira (Município de Araçuaí) onde são lavrados os pegmatitos. A lavra é subterrânea e o minério passa por um processo de beneficiamento cujos produtos são espodumênio e feldspato,

Figura 2. O concentrado de espodumênio é transferido para a fábrica da CBL em Divisa Alegre (MG), onde é transformado em compostos de lítio (carbonato e hidróxido). No ano de 2004, a CBL produziu 806 t de compostos químicos, divididas em 537 t de hidróxido de lítio monohidratado e 269 t de carbonato de lítio (anidro) (DNPM, 2007).

(a) **(b)**

Figura 2: (a) Rocha Pegmatito (estanho, tungstênio, nióbio e minerais lítio) e (b) Rocha granito-gnaissica (espodumênio, ambligonita, lepidolita e petalita).
Fonte: (DNPM, 2007).

O futuro terá de apoiar-se, necessariamente, numa variedade de fontes de energia, com o lítio a figurar como um dos grandes pilares que poderão alicerçar essa diversidade. Surge assim o grande interesse na produção de baterias de lítio, principalmente após serem estabelecidas algumas propriedades desse metal, tais como: pequena massa molar (6,94 g/mol), elevada capacidade específica (3860 Ah/kg) e alto potencial de redução eletroquímico (– 3,04 V) que contribuem para uma elevada densidade de energia das células de Li (Vincent, 2000; Park e Yoon, 2003). Essa densidade de energia é superior as demais baterias secundárias disponíveis

no mercado, tais como baterias chumbo-ácido, níquel-cádmio e hidretos metálicos, conforme apresentado na Figura 3.

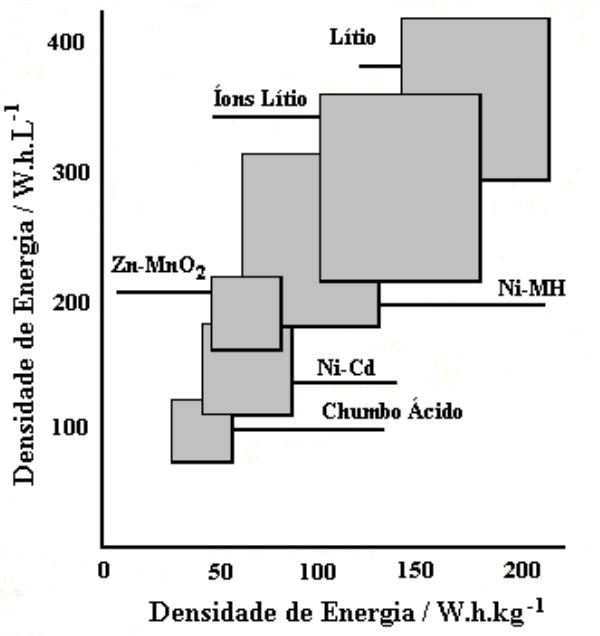


Figura 3: Valores de densidade de energia para algumas baterias secundárias disponíveis no mercado.
Fonte: (Dresselhaus e Thomas, 2001).

A comercialização das primeiras baterias primárias de lítio ocorreu entre as décadas de 60 e 70, com a produção, principalmente, de baterias de lítio/dióxido de enxofre (Li/SO_2) e lítio/dióxido de manganês (Li/MnO_2) (Ehrlich e Marsh, 1998; Vincent, 2000) e somente após 30 anos de comercialização das baterias primárias desenvolveram-se as baterias secundárias de lítio. Esta inibição para a comercialização das baterias secundárias ocorreu devido à baixa reversibilidade do ânodo de lítio nos eletrólitos orgânicos após alguns ciclos de carga e descarga, o que limitou a utilização do lítio metálico como ânodo em baterias secundárias (Scrosati, 1995) e também devido a sua alta reatividade que poderia representar

problemas de segurança. O uso do metal como ânodo viu-se associado a problemas de crescimento dendrítico do lítio durante os contínuos processos de recarga, podendo provocar o curto circuito da bateria (Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Skundin, Efimov et al., 2002). Felizmente, estes problemas se resolveram de forma totalmente satisfatória com a introdução de duas variantes dentro desta tecnologia: as baterias secundárias de íons lítio (*rocking-chair batteries*) (Scrosati, 1995) e o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos menos reativos que seus análogos líquidos (Julien e Stoynov, 2000; Skundin, Efimov et al., 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004).

O advento destas baterias ocorreu com a substituição do lítio metálico por compostos de intercalação de íons lítio (material hospedeiro de íons lítio). A grande vantagem destas baterias é a conciliação de um baixo potencial associado ao catodo de inserção de lítio, levando à formação de baterias com elevado potencial de operação (4 V) e consequentemente a altas densidades de energia (Brandt, 1994).

Nas Figuras 4a e 4b são ilustrados dois tipos de baterias recarregáveis de lítio (em processo de descarga) que existem atualmente (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Stayanov, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Skundin, Efimov et al., 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004). Ambas apresentam um composto de inserção de lítio como catodo. Como ânodo, na Figura 4a, funciona uma lâmina de Li metálico e na Figura 4b funciona um composto de inserção de lítio.

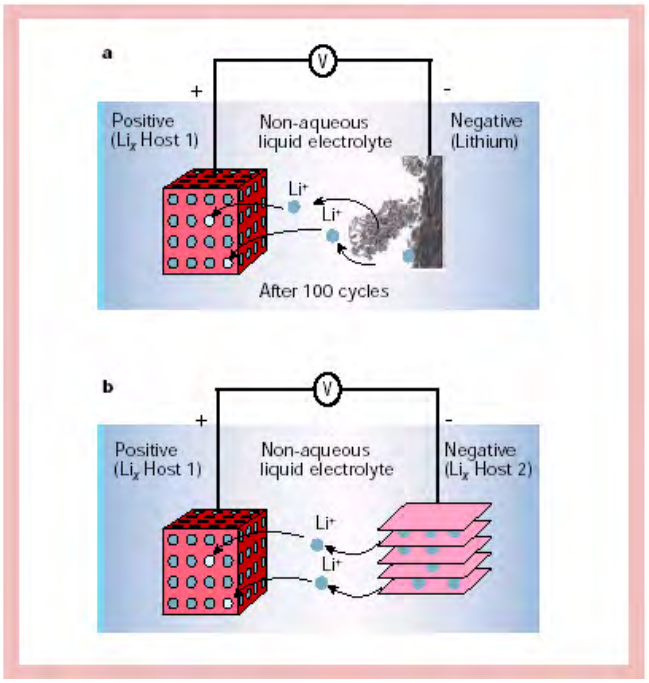


Figura 4: Representação esquemática e princípios de operação das baterias de Li. (a) Bateria recarregável de Li metálico (mostra-se o crescimento dendrítico na superfície do Li, obtido diretamente por MEV *in situ*) e (b) Bateria recarregável de íon lítio (rocking-chair).
Fonte: (Orsini, Du Pasquier et al., 1999)

A primeira bateria secundária de íons lítio foi comercializada pela *Sony Energytech Incorporation* em 1991, cujo nome se deu pela troca de íons Li^+ entre o ânodo de grafite (Li_xC_6) e um catodo de camada óxida ($Li_{1-x}T^MO_2$), no qual T^M corresponde a um metal de transição (usualmente cobalto, mas algumas vezes níquel ou manganês) (Nagura e Tozawa, 1990). A energia que é armazenada (≈ 180 $Wh.kg^{-1}$) em uma voltagem média de 3,8 V é aproximadamente 5 vezes superior à aquela armazenada pelas baterias chumbo ácido mais antigas. Esta pode ser insignificante quando vista sob a ótica da lei de Moore em eletrônica (segundo a qual a capacidade de memória duplica a cada 18 meses), mas ainda assim representou uma revolução na Ciência de Materiais e desde então extensivas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novos materiais para eletrodos de baterias de Li.

Bilhões de células de íons lítio são produzidas para dispositivos eletrônicos portáteis, mas essas não são sustentáveis já que o cobalto, cujo par eletroquímico carbono/$LiCoO_2$ tem sido praticamente o único a ser explorado comercialmente, deve ser obtido a partir de fontes naturais (este perfaz 20 partes por milhão da crosta da Terra). Além disso, há questões de segurança envolvidas, pois a presença tanto de material combustível quanto de um agente oxidante acarreta um risco de múltiplas reações resultando em queima ou explosões. Melhoras na composição dos eletrólitos puderam tornar os processos químicos mais seguros, mas acidentes são relacionados especialmente à frequente redução de custos e tentativas para acomodar materiais mais ativos no mesmo volume, causando curto-circuitos internos. Como resultado, melhoras no monitoramento e manejo são essenciais para que as baterias de íon lítio possam executar seu potencial esperado na indústria automotiva e eletrônica.

As baterias de íon lítio também precisam reduzir seus vestígios de carbono, o qual é atualmente cerca de 70 kg de CO_2 por kWh. Os benefícios relacionados ao carbono dos veículos elétricos tornam-se aparentes somente após 120 recargas com relação à eletricidade obtida da queima do carvão, assumindo uma usina de energia com eficiência de 35% e que as baterias substituem um motor a combustível no qual 20% do calor a partir da combustão é convertido em energia utilizável.

Se ocoresse a substituição de cada um dos 800 milhões de carros e caminhões no mundo por veículos elétricos mantidos por baterias de lítio de 15 kWh utilizaríamos mais de 30% das reservas conhecidas de lítio. Entretanto, o lítio é também encontrado em quantidades ilimitadas na água do mar e, a concentração deste, a partir de salinas, é ambientalmente mais viável (pois requer apenas energia

solar) do que a extração convencional de minérios. A demanda para o lítio poderia também ser facilitada pela reciclagem, a qual já provou seu valor com as baterias de chumbo-ácido. Todos esses problemas deverão ser superados se as baterias de lítio tomarem seu lugar como as baterias do futuro. Na Figura 5 observa-se a evolução das baterias ao longo dos anos.

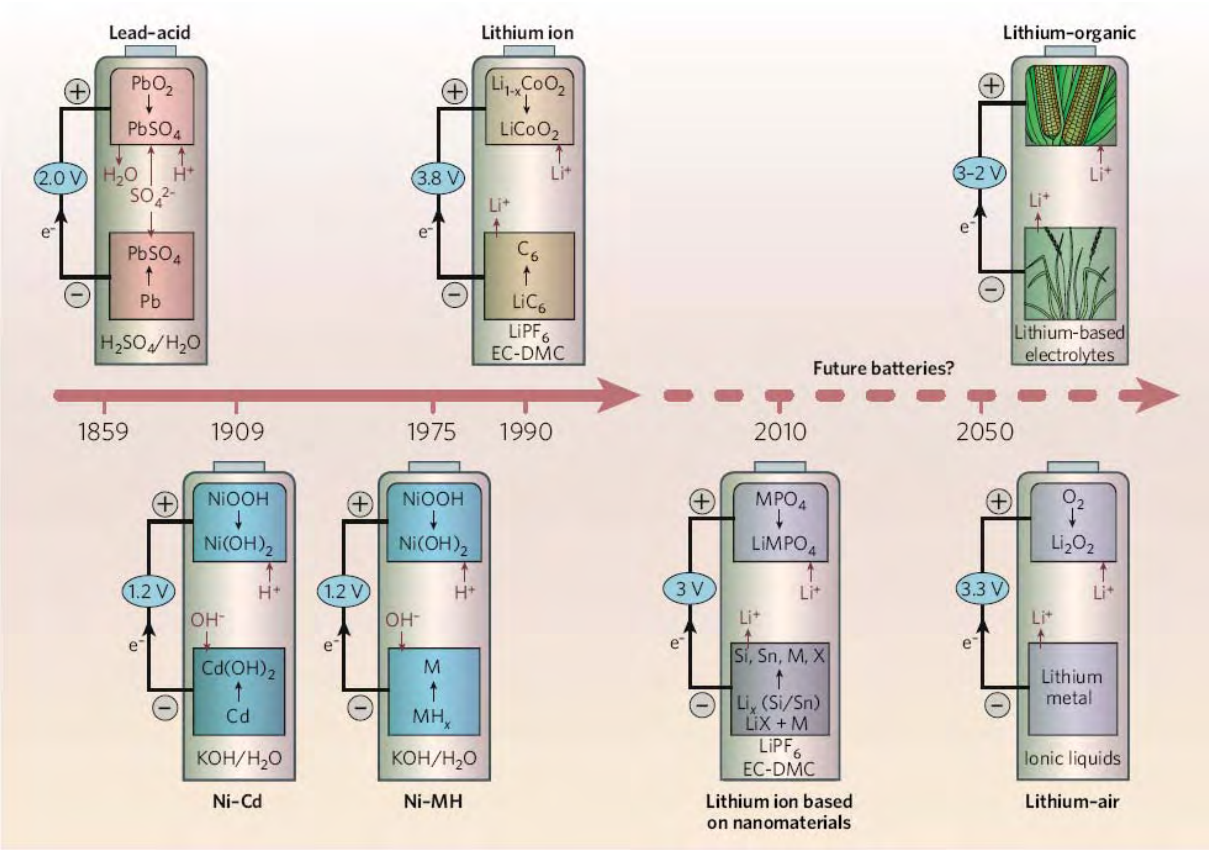


Figura 5: A química das baterias ao longo dos anos.
Fonte: (Armand e Tarascon, 2008).

No sistema carbono/$LiCoO_2$, o cobaltato de lítio ($LiCoO_2$) desempenha o papel de catodo e o carbono grafite age como ânodo (Belharouak e Amine, 2003), além disso o $LiCoO_2$ apresenta como principal vantagem a excelente propriedade de recarga durante os processos de carga e descarga (Rho e Kanamura, 2003). Este processo ocorre porque o óxido de lítio e cobalto reage de forma reversível com lítio,

envolvendo uma reação de intercalação, durante a qual íons lítio são inseridos (ou extraídos), enquanto íons cobalto são reduzidos (ou oxidados). A conversão eletroquímica de $LiCoO_2$ para CoO_2 permite uma transferência de carga máxima de um elétron por átomo metálico, limitando desse modo a capacidade eletroquímica total do eletrodo (Thomas, 2003).

Por outro lado, devido ao elevado custo e toxicidade do cobalto, Fey e colaboradores realizaram uma pesquisa com óxido de lítio e níquel ($LiNiO_2$), entretanto, este material não atingiu às expectativas devido à dificuldade de sintetizar um composto estequiométrico, além de questões de segurança devido à formação de gases inflamáveis em temperaturas elevadas (Fey, Shiu et al., 2003).

Para superar estas limitações, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de substituir os catodos das baterias de lítio, atualmente comercializadas, por materiais potencialmente mais baratos e menos tóxicos (Eriksson e Doeff, 2003). É de conhecimento que os melhores catodos para baterias recarregáveis de lítio são aqueles em que há uma pequena interação e modificação estrutural dos materiais ativos durante a reação de carga e descarga. Nesses compostos, o lítio pode ser inserido de forma intersticial na rede hospedeira durante o processo de descarga, e subsequentemente extraído durante a recarga. Espera-se que os materiais para catodos apresentem algumas características importantes para sua aplicação, tais como: pequena ou nenhuma mudança estrutural durante a reação de carga e descarga, reação altamente reversível, rápida difusão de íons lítio no sólido, boa condutividade eletrônica, insolubilidade no eletrólito, rapidamente disponíveis ou facilmente sintetizados a partir de reagentes de baixo custo (Eftekhari, 2003).

Dentre os diversos materiais utilizados para preparação de baterias de lítio, aqueles que se destacam por serem de baixo custo e não apresentarem toxicidade são os condutores de íons lítio com estrutura tipo perovskita (ABO_3) (Kawakami, Fukuda et al., 1998). Entre esses condutores se destacam: $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ (Inaguma, Chen et al., 1994), $Ln_{1/2}Li_{1/2}TiO_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) (Itoh, Inaguma et al., 1994), $La_{1/3-x}Li_{3x}NbO_3$ (Garcia-Martin, Rojo et al., 1999), $(La_xNa_{1-3x-y}Li_{y-2x})$ NbO_3 (Shan, Sinozaki et al., 1998), $(La_{0.25}Li_{0.25})_{1-x}M_{0,5x}NbO_3$ (M = Ca, Sr) (Kawakami, Fukuda et al., 1998), $Li_{2x}Sr_{1-2x}M^{III}_{0.5-x}Ta_{0.5+x}O_3$ (M = Cr, Fe, Co, Al, Ga, In, Y) (Watanabe e Kuwano, 1997), $La_{1/3-x}Li_{3x}TaO_3$ (Mizumoto e Hayashi, 1998) e $R_{1/4}Li_{1/4}TaO_3$ (R = La, Nd, Sm, Y) (Mizumoto e Hayashi, 1998). Estudos realizados por Inaguma e colaboradores (Inaguma, Chen et al., 1993) demonstraram que o composto $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ é bastante atrativo, pois apresenta a maior condutividade observada entre os condutores sólidos de lítio, ($1,0 \times 10^{-3}$ S. cm^{-1}) a temperatura ambiente, aumentando assim o interesse do estudo dos condutores da família $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ (Katsumata, Inaguma et al., 1998).

Sabe-se que a capacidade específica (corresponde à carga armazenada pela massa do material ativo) e a ciclabilidade (capacidade de conservação durante sucessivos ciclos de carga/descarga) dependem da composição química e da rota de síntese escolhida para preparar esses materiais. O tamanho da partícula é outro parâmetro que parece afetar o desempenho dos materiais que são utilizados como catodos em células recarregáveis de lítio. Uma maneira efetiva de melhorar a ciclabilidade destes eletrodos para aplicações como catodos em células recarregáveis de lítio é a redução do tamanho de partícula para poucos nanômetros (Zhang, Qiu et al., 2006). Portanto, propriedades físicas e químicas desses pós, tais

como: estequiometria, pureza, homogeneidade, tamanho e forma de partícula, devem ser observados quando da escolha do método de síntese. Sabe-se que partículas menores acomodam mais facilmente as tensões mecânicas, aumentando a potência devido à maior difusão do íon lítio.

Até o momento, a maioria dos compostos de LLTO tem sido preparados por intermédio de pós obtidos pela mistura de óxidos e carbonatos por um método convencional de reação de estado sólido. Um dos sérios problemas apresentados por este método é que este requer um tratamento térmico em elevada temperatura (1150 °C) por um período muito longo (24 h). Além disso, tal tratamento térmico geralmente conduz à perda de lítio, superior a 20 mol% (Bhat, Miura et al., 2003; Vijayakumar, Inaguma et al., 2004) e envolvem o difícil controle da composição dos materiais, além da obtenção de pós com tamanhos elevados de partículas (Lazarraga, Mandal et al., 2003).

No entanto, há uma grande busca por um método adequado que permita preparar compostos de LLTO a temperaturas relativamente baixas. O processo sol-gel é bem conhecido por ser uma excelente técnica para a síntese de óxidos com multicomponentes em baixas temperaturas de processamento (Brinker e Scherer, 1990). Assim, esse método oferece diversas vantagens quando comparado ao método convencional de reação de estado sólido para preparar pós cerâmicos com estequiometria e morfologia altamente controlados. Além disso, esse método permite a preparação de camadas, o qual é de grande interesse em aplicações especiais (Vijayakumar, Inaguma et al., 2004). As rotas convencionais sol-gel são baseadas na hidroxilação e subsequente policondensação de precursores, conduzindo à formação de óxidos. Os alcóxidos metálicos são usados comumente

como materiais precursores em processos sol-gel. A principal desvantagem do uso desses alcóxidos metálicos é sua alta reatividade para hidrólise, a qual afeta o processo de hidroxilação e consequentemente o produto final.

Atualmente, o interesse em sintetizar catodos ativos a partir de rotas químicas, baseadas em soluções aquosas tem crescido drasticamente (Fey, Shiu et al., 2003). Com este propósito o método de precursores poliméricos (Pechini, 1967) aparece como uma boa alternativa para a síntese desses materiais para catodos. Este método tem sido empregado com êxito na obtenção de uma grande variedade de materiais cerâmicos policristalinos e monofásicos, consistindo na formação de quelatos entre cátions metálicos e ácidos α-hidroxicarboxílicos e posterior, poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polihidroxílico. A resina polimérica formada possui os cátions metálicos uniformemente distribuídos e pode ser calcinada em baixas temperaturas (Cho, Johnson et al., 1990), produzindo óxidos com partículas finas que podem ser controladas quimicamente.

Desta forma, evidencia-se a necessidade de realizar estudos detalhados sobre o processo de preparação do $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ (LLTO) pelo método de precursores poliméricos e, em seguida, realizar a caracterização estrutural para finalmente utilizar o material obtido e caracterizado em testes eletroquímicos, onde o mesmo funcionará como catodo de uma bateria secundária de lítio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS

2.1. Aspectos Estruturais dos Óxidos de $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$

Os compostos da série $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ (LLTO), com $0,1 \leq x \leq 0,5$, apresentam uma estrutura cristalina em que os átomos de lantânio ocupam as posições centrais da célula, tipo A. Os átomos de titânio ocupam as posições B e juntamente com os átomos de oxigênio formam uma rede tridimensional octaédrica, BO_6 (Figura 6).

Verificou-se a possibilidade de substituir tanto os sítios A e B na estrutura ABO_3 por uma variedade de outros elementos mantendo a neutralidade elétrica total e, consequentemente, a versatilidade química de óxidos com estrutura perovskita (Itoh, Inaguma et al., 1994; Chung, Kim et al., 1998).

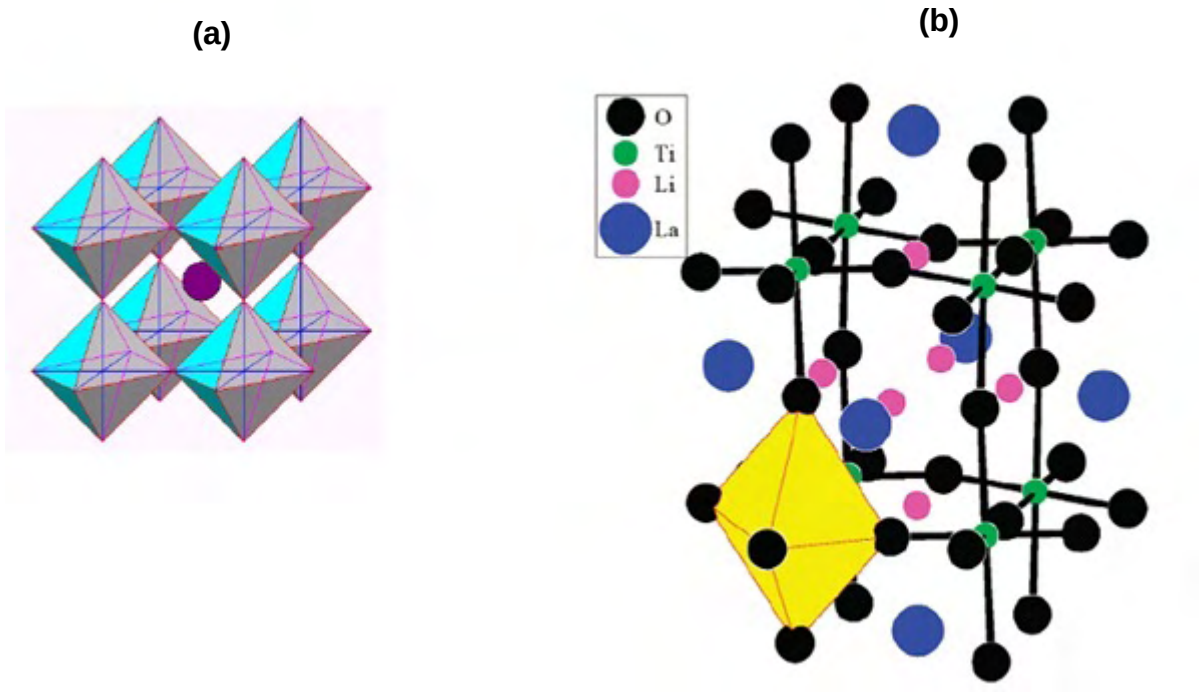


Figura 6: Estrutura perovskita do condutor iônico LLTO onde se observam os octaedros formados pelos átomos de titânio e oxigênio TiO_6^{8-} e a posição A representada pela esfera em (a). Em (b) verifica-se que os átomos de Ti ocupam os vértices do cubo, os átomos de oxigênio estão no meio das bordas, os íons La (ou vacâncias) são o centro geométrico do cubo e os íons Li estão no centro de cada face. O La ocupa a posição 1/2 enquanto o Li ocupa a posição 1/6.
Fonte:(Alonso, Sanz et al., 2000).

A substituição de íons A por íons trivalentes como La é acompanhada pela inserção de 2/3 do número de íons A por La, mantendo os sítios iônicos remanescentes vazios. Se uma fração desses íons La (*x*) é substituída pelo triplo desse número (3*x*) de íons Li^+, a estrutura $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ (LLTO) é originada (Bhat, Miura et al., 2003).

A princípio pensou-se que os átomos de lítio ocupavam as mesmas posições dos átomos de lantânio, ou seja, as posições A da estrutura. No entanto, logo se percebeu que a coordenação 12 do lítio no centro da célula perovskita não era favorável, visto que este átomo apresenta um raio iônico muito menor que o lantânio. A confirmação dessa suposição ocorreu após um estudo de difração de nêutrons em amostras de maior composição em lítio que verificou e confirmou que a posição dos átomos de lítio era intersticial, nos centros das faces da célula unitária da estrutura perovskita (Figura 6b) (Alonso, Sanz et al., 2000).

Esta posição inesperada do lítio tem uma importância crucial na explicação da condutividade iônica desta família, pois multiplica por três o número de posições acessíveis ao lítio, e aumenta o número de posições A vacantes fazendo com que os materiais com fórmula geral $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ estejam entre os melhores condutores de íon Li^+ conhecidos e, portanto, candidatos promissores como eletrólitos sólidos em baterias secundárias de lítio.

Um grande número de trabalhos baseados nesse sistema encontra-se na literatura desde que Inaguma e colaboradores (Inaguma, Chen et al., 1993) relataram um valor muito alto da condutividade de lítio, descreveram a existência de reatividade entre Li metálico e $La_{0.51}Li_{0.34}TiO_{2.94}$ e observaram que a amostra estudada apresentou alteração de cor passando de amarelo-claro para azul escuro

que foram atribuídas a reações de oxidação simultânea de Li e redução de Ti^{4+} a Ti^{3+} que provavelmente conduziram à condutividade eletrônica.

A presença de muitas vacâncias nos sítios A do LLTO favorece a grande mobilidade dos íons Li através de sua estrutura e, entretanto, diversos estudos demonstraram que a condutividade do íon Li^{+} pode ser significativamente influenciada tanto pela carga, assim como pelo tamanho do íon B (substituição de Ti por outros elementos) (Itoh, Inaguma et al., 1994; Inaguma e Itoh, 1996; Chung, Kim et al., 1998). Diversas pesquisam descritas na literatura procuram correlacionar esta influência às interações Li-O na rede (Inaguma, Chen et al., 1993; Paris, Sanz et al., 2000; Inaguma, Katsumata et al., 2002)

Geng e colaboradores (Geng, Mei et al., 2009) sinterizaram o composto $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ (LLTO) em atmosferas de nitrogênio, oxigênio e ar. A estrutura cristalina e a condutividade iônica na faixa de temperatura de 303 a 383K foram investigadas. As análises foram realizadas pelas técnicas de difração de raios X e impedância e mostraram que todas as cerâmicas LLTO sinterizadas em atmosferas diferentes exibem uma estrutura tetragonal com expansão local da rede cristalina. A condução iônica no LLTO foi discutida com base na distorção da rede cristalina e conteúdos de lítio. Os resultados mostraram que a inclinação local do TiO_6 na rede causado pela presença de Ti^{3+} para as amostras LLTO sinterizadas em atmosfera de nitrogênio favorece a mobilidade de íons lítio através dos túneis ou da contribuição eletrônica e, portanto, há um aumento da condutividade elétrica, no entanto, sua condutividade total é menor em comparação com LLTO obtidos em atmosfera de oxigênio e ar provavelmente devido à perda de lítio. A condutividade no contorno de grão do LLTO sinterizados em ar tem o maior valor devido à menor perda de lítio.

Verificou-se que a concentração de íons de lítio desempenha um papel fundamental na melhoria da condutividade iônica para LLTO.

Mei e colaboradores (Mei, Wang et al., 2010) compararam a condutividade iônica do $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ (LLTO) puro com o LLTO após tratamento para introdução de sílica (LLTO/Si), um composto amorfo. Os resultados mostraram que a condutividade iônica total do LLTO/Si é maior que 1 x 10^{-4} S/cm à temperatura ambiente. As razões para que isso ocorresse foram atribuídas ao fato da camada amorfa, não só se ligar intimamente aos grãos, como também remover sua anisotropia gerando um aumento da quantidade de íons lítio no contorno de grão e diminuindo assim a barreira potencial fazendo que a condutividade aumente.

Por outro lado, a estrutura cristalina real dos compostos de LLTO ainda é controversa, pois a estequiometria, estabilidade térmica e química do cristal ainda não estão bem estabelecidos. Segundo a literatura, a primeira estrutura a ser sugerida foi a tungstênio-bronze (Magneli, 1949) e a primeira a ser determinada foi a perovskita cúbica (Brous, Fankuchen et al., 1953). Kawai e Kuwano (Kawai e Kuwano, 1994) foram os primeiros a descrever os parâmetros de células dos compostos de soluções sólidas e a ocorrência da distorção tetragonal a partir de uma sub-célula perovskita em $x < \sim 0{,}1$. Posteriormente, Robertson e colaboradores (Robertson, Martin et al., 1995) estudaram o diagrama de fases do sistema ternário La_2O_3-Li_2O-TiO_2 e mostraram que a fase pura existe para composições variando entre $0{,}06 < x < 0{,}14$, e eles afirmaram a existência de duas células unitárias tetragonais diferentes e de uma fase cúbica em elevadas temperaturas. Várez e colaboradores (Varez, Garcia-Alvarado et al., 1995) afirmaram a existência de uma célula tetragonal múltipla ($a = a_p\sqrt{2}$, $c \approx 2a_p$). Baseados em análises de difração de

raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), Fourquet e colaboradores (Fourquet, Duroy et al., 1996) propuseram uma simetria tetragonal (*P*4/*mmm*) com $a = a_p$ e $c = 2a_p$. Eles mostraram que a distorção $c/2a$ desaparece inesperadamente próximo à composição $x = 0{,}08$, assim como previamente relatado por Kawai e Kuwano (Kawai e Kuwano, 1994). Esses autores mostraram que as linhas da superestrutura tornam-se mais largas e menos intensas à medida que a composição de Li aumenta. Isto foi explicado pela distribuição desigual de íons La^{3+} nos sítios A da estrutura e a presença de domínios de antifase que origina uma desordem na rede. Mais tarde, Ibarra e colaboradores (Ibarra, Varez et al., 2000) estenderam a composição da fase pura para $0{,}03 < x < 0{,}167$ por meio do aumento da temperatura de síntese, mostrando que uma mudança da simetria ocorre quando a composição de lítio aumenta e propuseram uma simetria ortorrômbica (*Pmmm*) com $a \approx a_p$, $b \approx a_p$ e $c \approx 2a_p$ para a menor composição em lítio ($x < 0{,}0625$) e uma simetria tetragonal para a maior composição em lítio. Artigos subsequentes propuseram uma estrutura hexagonal (Alonso, Sanz et al., 2000), tetragonal (Bohnke, Duroy et al., 2002), ou ortorrômbica (Inaguma, Katsumata et al., 2002). Sanz e colaboradores (Sanz, Varez et al., 2004) propuseram, através de um estudo de difração de nêutrons, uma simetria romboédrica (*R*3*c*) para $x = 0{,}167$ ($La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$). Entretanto, de acordo com Bohnke e colaboradores (Bohnke, Duroy et al., 2002; Bohnke, 2008) esta solução parece não ser muito convincente, pois este modelo não gerou as linhas, as quais são chamadas de linhas de superestrutura, nos padrões de difração de raios X e difração de nêutrons, para qualquer composição e temperatura de tratamento. Geng e colaboradores (Geng, Mei et al., 2009) sintetizaram o composto $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ (LLTO) via método sol-gel e

via microondas e compararam as propriedades estruturais e de transporte utilizando análises de XRD, SEM, método de Archimedes e impedância. A sinterização pelos dois métodos levou a formação da fase perovskita LLTO, entretanto produziram cristais diferentes. Enquanto o LLTO preparado através da técnica de microondas apresentou estrutura cúbica, o LLTO sintetizado via método sol-gel apresentou estrutura tetragonal. Além disso, a sinterização via microondas resultou na formação de tamanhos de grãos menores, mas menor condutividade do que a observada no método sol-gel. Isto foi explicado considerando as diferentes microestruturas e mecanismos de condução de íons lítio nos dois casos. A falta de íons lítio que contribuem para a condução iônica, combinado com a diminuição de vacâncias, que faz com que ocorra uma diminuição do transporte de longa distância iônica, resulta nessa queda de condutividade iônica de lítio.

Embora a maioria dos autores concorde com o fato de que os compostos de LLTO consistem de uma dupla célula unitária perovskita, o conhecimento da estrutura cristalina real deste material é muito importante a fim de compreender melhor muitas de suas propriedades.

2.2. Materiais Catódicos

Com o surgimento da ideia de se utilizar compostos de inserção de lítio como componente ativo de uma bateria eletroquímica, começa, a partir de 1970 uma busca por novos materiais que apresentem essas reações de inserção (Armand, 1980). Investigações dos últimos 30 anos tem permitido a identificação de vários compostos de inserção de lítio que atuam como catodo (Cristian e Gholam, 1994; Ohzuku e Ueda, 1994; Brandt, 1994; Thackeray, 1995; Manthiram e Kim,

1998; Cristian e Stoyanov, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; SchalkwijK, 2002; Müller-Warmuth e Schöllhorn, 2002; Skundin, Efimov et al., 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004; Liu, Wu et al., 2004).

Um composto de inserção de lítio consiste de uma matriz hospedeira na qual os íons lítio difundem, reversivelmente, durante os processos de inserção e extração, sem que esse processo afete a estrutura cristalina na matriz (Cristian e Gholam, 1994; West, 1998; Cristian e Stayanov, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Müller-Warmuth e Schöllhorn, 2002; SchalkwijK, 2002; Zboril, Mashlan et al., 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004; Liu, Wu et al., 2004). A espécie hospedeira nessas reações deve ser neutra (como a molécula de água nas argilas), receptora de elétrons (como oxigênio na estrutura da $Ba_2YCu_3O_2$) ou doadora de elétrons (como nas baterias secundárias de lítio).

Os materiais de inserção de íons lítio diferem tanto na composição química como no arranjo estrutural. Os primeiros estudos em materiais para catodos foram realizados utilizando TiS_2, WO_3, V_2O_5, MnO_2 (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Stayanov, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Müller-Warmuth e Schöllhorn, 2002; SchalkwijK, 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004; Liu, Wu et al., 2004), que foram avaliados em baterias primárias com ânodos de lítio metálico, mas as dificuldades destes materiais para fornecer tensões adequadas para a bateria impediu a sua implementação. Posteriormente, foram testados selenetos de metais de transição, trisulfetos de fósforo (Cristian e Gholam, 1994; Tarascon e Armand, 2001; SchalkwijK, 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004) e em seguida, os óxidos simples e mistos de metais de transição (Brandt, 1994; Ohzuku e Ueda, 1994; Thackeray, 1995; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e

Armand, 2001; Müller-Warmuth e Schöllhorn, 2002; Skundin, 2002; SchalkwijK, 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004; Liu, Wu et al., 2004) e compósitos (Kanatzidis, Wu et al., 1989; Leroux, Koene et al., 1996; Li, Huang et al., 1999; Ruiz-Hitzky e Aranda, 2000; Kumar, Mastai et al., 2001; Gomez-Romero, 2001; Jun, Lee et al., 2002; Kawaoka, Hibino et al., 2004; Fonseca e Neves, 2004).

A Figura 7 mostra o desenvolvimento de materiais de inserção para baterias secundárias de Lítio e suas potencialidades (Tarascon e Armand, 2001). Deve-se observar a grande diferença na capacidade de energia entre o Li metálico e outros eletrodos negativos, razão pela qual ainda há um grande interesse em resolver os problemas dessa área.

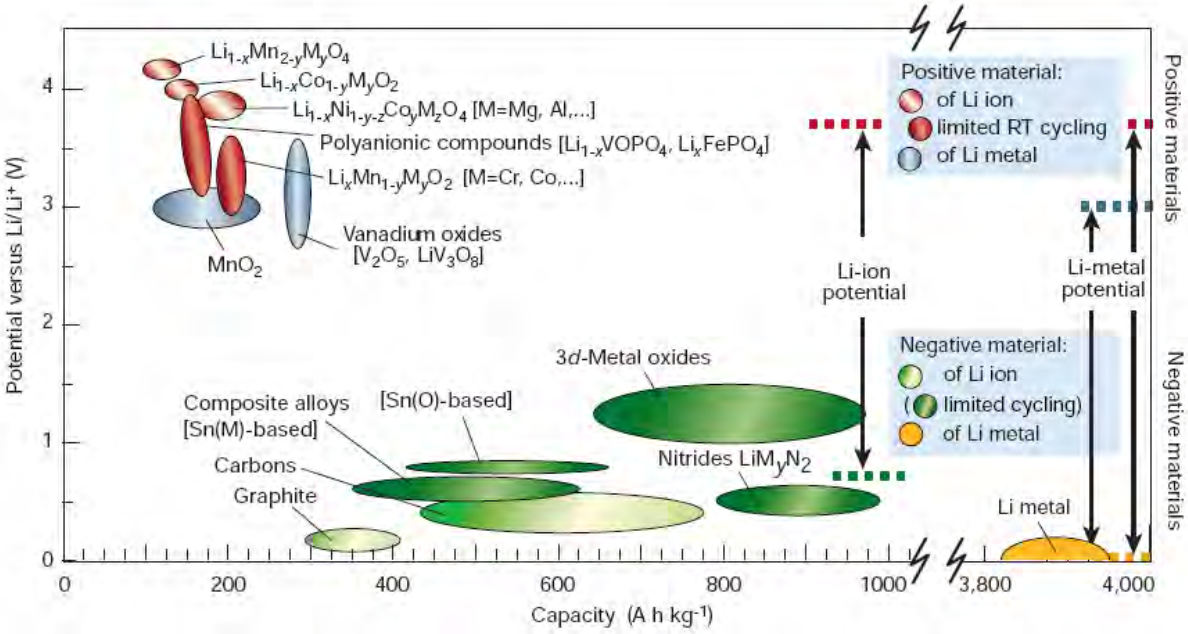


Figura 7: Voltagem versus capacidade de energia para materiais eletródicos positivos e negativos mais usados ou sob sérias considerações para próximas gerações de baterias recarregáveis a base de Li.
Fonte: (Tarascon e Armand, 2001).

Com relação a considerações estruturais, quase todas as investigações e comercializações de materiais catódicos têm-se centrado em duas classes de

materiais. A primeira classe contém compostos lamelares com um empacotamento compacto de ânions ou empacotamento quase compacto, onde as camadas alternas que formam as camadas de ânions estão ocupadas por elementos de transição e os íons Li^+ estão inseridos nas camadas vazias (Brandt, 1994; Thackeray, 1995; Manthiram e Kim, 1998; Cristian e Stayanov, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Whittingham, 2004). Este grupo é exemplificado por $LiTiS_2$, $LiCoO_2$ e $Li_{1-x'}Ni^{2+}_{2x'}Ni^{3+}_{1-y-x'}Co^{3+}_{y}O_2$ ($0 \leq x' \leq 0,6$ $y \leq 1$). Esses são particularmente susceptíveis às reações de intercalação devido à presença de forças fracas de Van der Waals entre as cadeias de átomos (ligados fortemente). Os espinélios podem ser considerados uma classe especial onde os metais de transição se ordenam em todas as camadas. Os materiais do segundo grupo apresentam estruturas mais abertas como os óxidos de vanádio e os óxidos de manganês (Tarascon e Armand, 2001; Whittingham, 2004). Uma atenção especial está sendo dedicada a materiais tridimensionais altamente defeituosos por inserção de doadores como, por exemplo, as perovskitas do tipo $RE_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ (Tarascon e Armand, 2001; Inaguma, Okuyama et al., 2002) (RE é um elemento do grupo das terras raras). Os principais requisitos que deve cumprir um material para ser empregado com êxito como catodo para baterias de Li são os seguintes (Cristian e Gholam, 1994; Julien e Stoynov, 2000; Whittingham, 2004).

1- Fornecer um estado de carga que se caracterize por uma elevada voltagem.

2- Apresentar ampla faixa de composições reversíveis de Li^+, que permita alcançar valores de capacidade de energia gravimétrica superiores a 100 Ah/kg.

3- Apresentar alta difusão de Li^+em seu interior (maior que 10^{-9} cm^2/s), possibilitando processos de carga mais rápidos.

4- Mudanças estruturais mínimas em função da composição, o que garante a boa reversibilidade do processo.

5- Boa condutividade eletrônica para permitir a circulação dos elétrons necessários em uma reação de intercalação (superior a 10^{-3} S/cm).

6- Baixa solubilidade no eletrólito, o que elimina a autodescarga e os fenômenos de polarização.

Yashima e colaboradores (Yashima, Itoh et al., 2005) determinaram o caminho de difusão de cátions de lítio a temperatura ambiente através do estudo de difração de nêutros em pó da perovskita $La_{0.62}Li_{0.16}TiO_3$. Os resultados mostram que aos 77 K, os cátions de Li estão localizados no sitio 2c sobre a camada deficiente de La (002), enquanto que, a temperatura ambiente, eles se espalharam em uma área ampla e migraram, seguindo a linha 2c-4f-2c ou 2c-2d-2c. Demonstraram que a densidade de cátions Li tem um caminho mínimo de difusão nas posições entre 2c e 4f ou entre 2c e 2d. Concluiram que se a maioria dos cátions Li estão localizados no sitio 2c, a fórmula química do composto não é $(La_{2/3-x}Li_{3x}(Va_{A\text{-site}})_{1/3-2x})_{A\text{-site}}TiO_3$ mas $(La_{2/3-x}(Va_{A\text{-site}})_{1/3+x})_{A\text{-site}}$ $(Li_{3x}(Va_{2c})_{1/4-3x})_{2c}TiO_3$, e essa conclusão mudaria a discussão do mecanismo de condução de condutores de íons de lítio.

Boulant e colaboradores (Boulant, Maury et al., 2009) utilizaram prótons como sonda para localização de íons Li^+ na estrutura perovskita do LLTO ($Li_{0.30}La_{0.57}TiO_3$). A reação de troca foi realizada em água ultrapura para acompanhar a variação através da medição do pH da solução. Para caracterizar o pó após a troca iônica, difração de raios X, termogravimetria (TG), análise por espectroscopia de impedância e RMN MAS foram utilizados. Este estudo mostrou que a reação de troca que ocorre no LLTO leva a uma nova fase perovskita onde os íons de lítio são

parcialmente substituídos por prótons e que a taxa de troca depende da temperatura de reação de troca. De acordo com a estrutura cristalográfica do LLTO e ao caráter básico diferente desses prótons ligados ao oxigênio, foi possível propor um local de cada tipo de próton na estrutura. Assumindo que, na substituição, os prótons têm o mesmo local que os íons Li em LLTO, concluiu-se que esses íons Li^+ estariam perto do oxigênio, que pertencem à camada pobre em La na estrutura. Estas evidências sugerem que o caminho principal da difusão de íons de lítio é na camada mais pobre em La e que esses íons migram pelo gargalo (*bottleneck)* através de íons de oxigênio. E que a migração na direção *c* parece ser mais difícil devido à alta ocupação da camada rica em La.

Verifica-se portanto, através destes estudos, que os óxidos de metais de transição da série LLTO apresentam grande destaque em seu possível uso como catodos em baterias de lítio.

2.3. Método Pechini

A decomposição de precursores poliméricos, também conhecidos por método Pechini (Pechini, 1967), é muito utilizada na obtenção de pós cerâmicos policristalinos e monofásicos. Esse método consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos e ácidos α-hidroxicarboxílicos e posterior poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polihidroxílico. A resina polimérica formada possui os cátions metálicos uniformemente distribuídos e pode ser calcinada em baixas temperaturas (Tai e Lessing, 1992), produzindo óxidos com partículas finas que podem ser controladas quimicamente. Como a reação ocorre em meio aquoso,

pode ser processada sem a necessidade de atmosfera especial ou vácuo, tornando o custo do processo acessível.

A formação da resina precursora envolve basicamente duas reações:

1- Quelação entre cátions (provenientes de sais metálicos solubilizados) e um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico, lático, tartárico e glicólico).

2- Reação de esterificação do excesso de ácido hidroxicarboxílico com um polihidroxiálcool (etilenoglicol) (Tai e Lessing, 1992). A adição de etilenoglicol à mistura leva à formação de um éster, que ao ser aquecido, polimeriza formando uma matriz orgânica através da solução.

As Figuras 8 e 9, a seguir, apresentam os mecanismos para a formação da resina precursora.

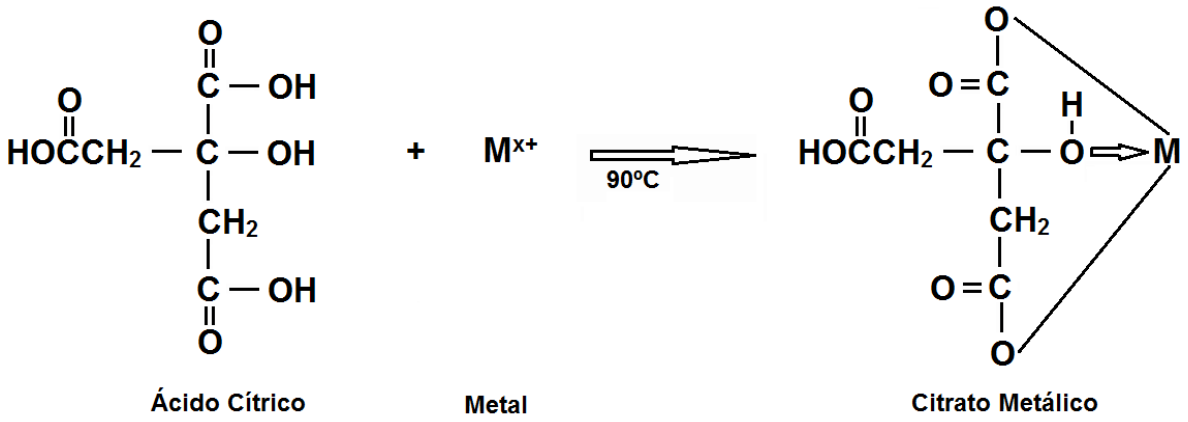


Figura 8: Reação de complexação do metal com ácido cítrico.
Fonte: (Lessing, 1989; Bouquet, Leite et al., 1997).

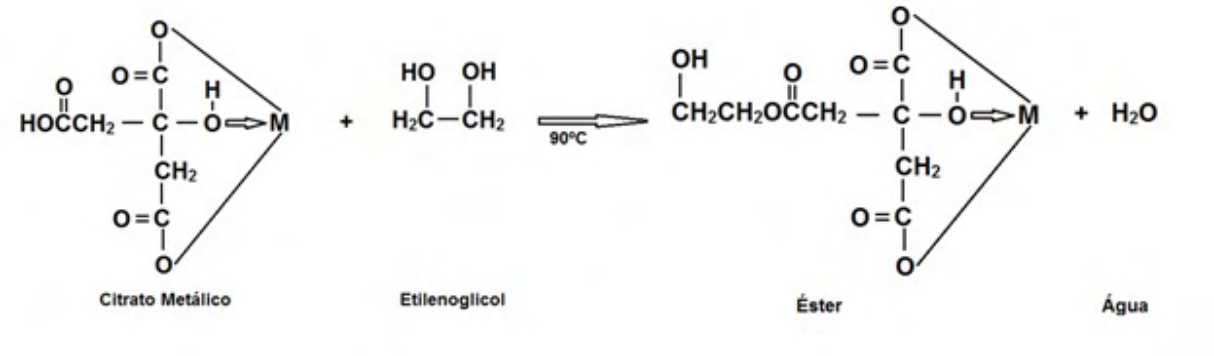


Figura 9: Reação de esterificação entre o etilienoglicol e o citrato metálico.
Fonte: (Lessing, 1989; Bouquet, Leite et al., 1997).

As reações apresentadas nas Figuras 8 e 9 levam a formação de um líquido viscoso e o processo de secagem deste líquido dá origem a um precursor gelationoso. Finalmente, uma calcinação é necessária para que ocorra a oxidação de todas as substâncias orgânicas e cristalização do material (Tai e Lessing, 1992).

A Figura 10, a seguir, representa a quebra da cadeia polimérica (decorrente de tratamentos térmicos, calcinações na resina precursora) com liberação de matéria orgânica e, finalmente, formação de partículas de óxido em diferentes patamares de temperatura.

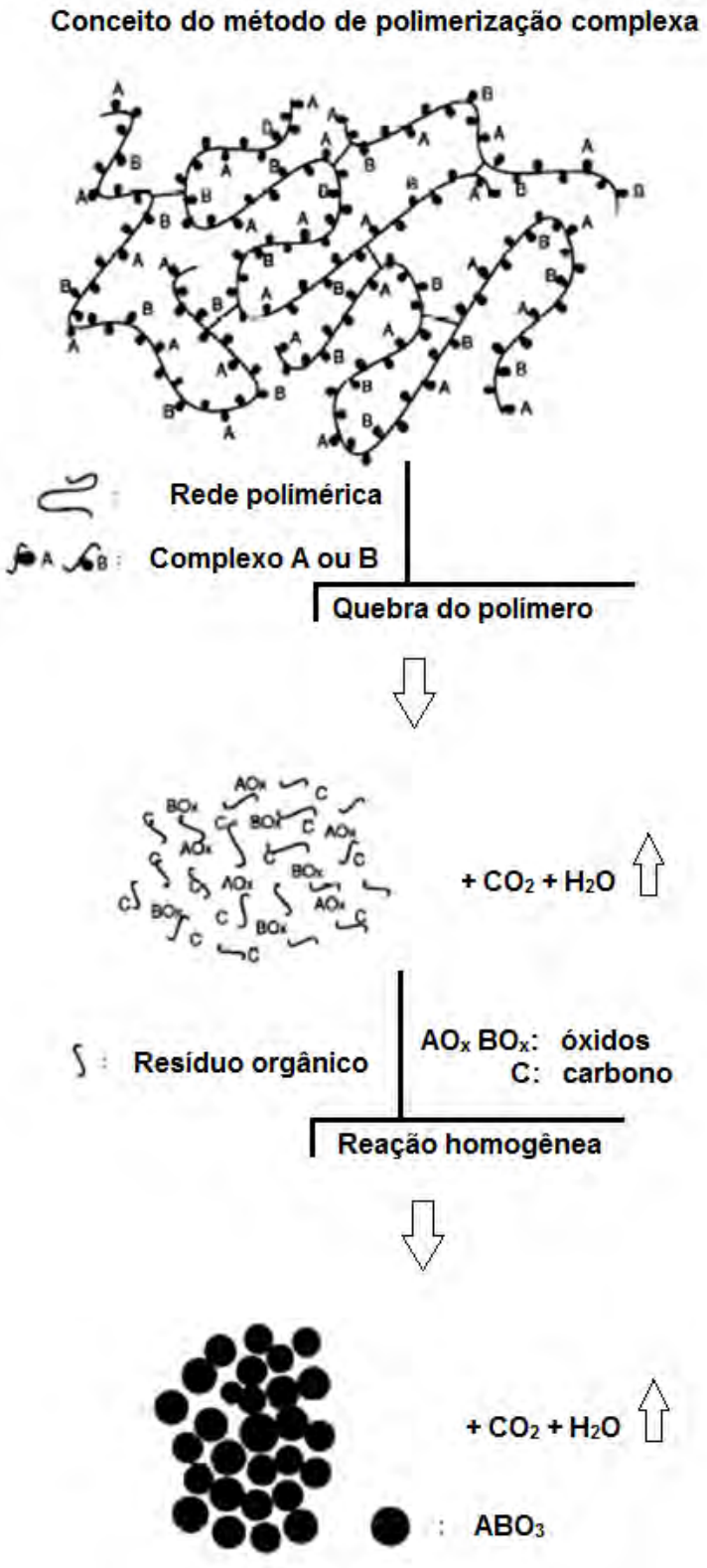


Figura 10: Etapas de formação de óxido pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini). Fonte: (Kakihana, 1996).

2.4. Os Processos de Carga e Descarga nas Baterias de Lítio

As baterias secundárias de lítio atuam no processo de carga, como uma célula eletroquímica, onde os íons lítio são desinseridos do catodo (C), caso este seja um material litiado. A ação de um campo externo provocará a oxidação de um elemento de transição ($M_{n\bar{e}}$), presente neste eletrodo, e que possua valência variável. Este processo encontra-se descrito na Equação (1), que representa o eletrodo positivo (catodo).

$$C(Li_xM_{n\bar{e}}) = C(Li_{1-x}M_{n\bar{e}-x\bar{e}}) + xLi^+ + x\bar{e} \qquad (1)$$

Os íons Li^+ difundem através do eletrólito até o ânodo, onde são reduzidos com a chegada dos elétrons que o catodo entrega ao circuito externo, Equação (2), que representa o eletrodo negativo (ânodo) e é produto do processo de oxidação anteriormente descrito.

$$xLi^+ + x\bar{e} = Li_{(s)} \qquad (2)$$

No processo de descarga (desinserção dos íons Li^+ do ânodo e reinserção ao catodo) ocorrem os processos de oxidação e redução inversos, espontaneamente (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Stoyanov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Pistoia, 2003). A bateria neste caso se comporta como uma célula galvânica. Este processo, mais precisamente, é que permite identificar os eletrodos (ânodo e catodo). A reação química produz uma diferença de potencial, a qual quando o

circuito é fechado exteriormente, permite a realização de trabalho (Pesquero, Bueno et al., 2008)

São conhecidas duas formas de inserção e desinserção do íon Li^+ no material catódico (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Stoyanov, 2000; Pistoia, 2003):

1- Reação de deslocamento ou heterofásica.

2- Reação de formação de uma solução sólida ou monofásica.

Segundo Pesquero e colaboradores (Pesquero, Bueno et al., 2008) nas reações heterofásicas, os produtos iniciais e finais estão presentes simultaneamente enquanto dura a reação. Nas monofásicas, em cada momento existe somente uma fase, ainda que a composição varie ao longo da reação. Uma reação heterofásica é aquela na qual a fase litiada desloca a fase não litiada desde a superfície até o interior do sólido. Já na reação monofásica todos os microcristais acessíveis inserem lítio simultaneamente, distribuindo-se de forma homogênea em todo o volume do material.

A Figura 11, a seguir, apresenta os tipos de reações de carga ou descarga que podem ocorrer em uma bateria secundária de Li. Na Figura 11a é possível verificar a curva de inserção/desinserção (potencial *versus* composição) que é obtida quando uma reação é heterofásica, ou seja, aquela que apresenta uma zona plana e definida. A Figura 11b apresenta a reação monofásica que possui uma ligeira inclinação na curva.

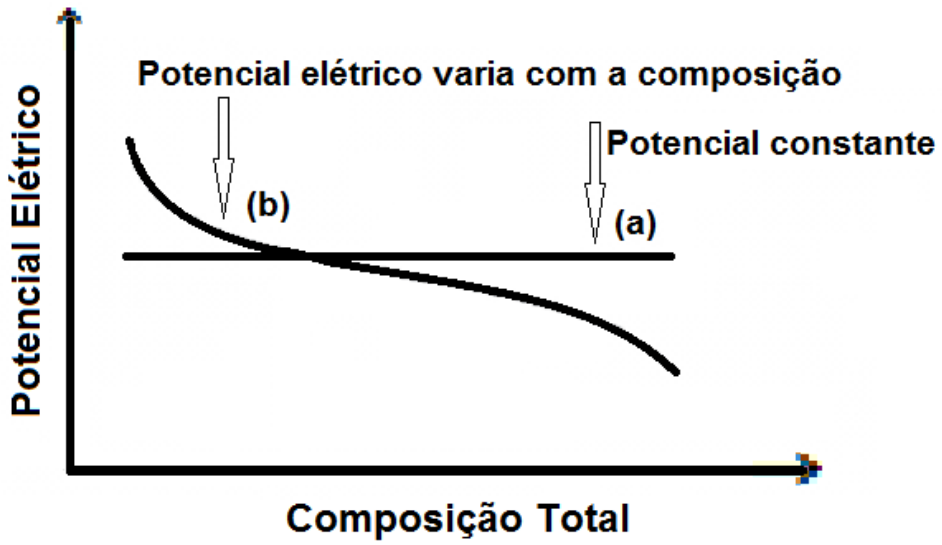


Figura 11: Tipos de reações de carga ou descarga que podem ocorrer em uma bateria secundária de Li. (a) representa uma reação heterofásica; (b) uma reação monofásica.
Fonte: (Kakihana, 1996).

A regra de fases de Gibbs tem sido utilizada para explicar a diferença nas formas das curvas da Figura 11. Para uma reação heterofásica, que possui o mesmo número de fases e componentes, a pressão e temperatura constantes, não há graus de liberdade e, portanto, o potencial da bateria não varia. O oposto pode ser comprovado para uma reação monofásica (Kakihana, 1996).

Segundo Pesquero e colaboradores (Pesquero, Bueno et al., 2008) as reações químicas de carga e descarga de uma bateria de Li têm lugar somente nos eletrodos. Geralmente, o eletrólito não tem participação nas reações. Assim que os íons lítio são oxidados e reduzidos, respectivamente, nas interfaces ânodo-eletrólito e catodo-eletrólito, a força motriz para a difusão do lítio a partir da interface e em direção ao interior dos eletrodos é o gradiente de potencial químico do lítio neutro dentro destes eletrodos. Nestes processos de transporte dos íons Li^+ no interior do catodo, os elétrons (e^-) devem ser considerados porque qualquer mudança na

composição dos componentes eletroativos deve ser acompanhada por mudanças na concentração dos portadores de cargas eletrônicas. Por outro lado, qualquer movimento de um destes dois tipos de cargas irá gerar um movimento do outro para manter a eletroneutralidade dentro do catodo. O íon Li^+ é que determina a velocidade do processo, mas seu movimento pode ser aumentado drasticamente pelo campo elétrico gerado internamente pelos elétrons. Tem-se demonstrado que, sob a influência de gradientes de ambas as espécies (Li^+ e e^-) em um condutor misto onde os elétrons se movem com maior velocidade que os íons Li^+ e ao mesmo tempo estão em menor concentração que estes, favorece-se a condução de íons Li^+ porque as espécies eletrônicas tendem a mover-se diante dos íons, criando-se uma separação local das cargas. Ou seja, é gerado um campo elétrico no interior do catodo que acelera as espécies mais lentas e retarda as mais rápidas para manter a neutralidade de carga. Desta forma a natureza dos portadores eletrônicos, em igualdade de outros requisitos como os estruturais, pode impulsionar ou retardar a difusão dos íons eletroativos.

2.5. Parâmetros Tecnológicos que Caracterizam as Baterias de Lítio

Os principais parâmetros tecnológicos nas baterias de lítio são: potencial médio da bateria, capacidade específica de energia (gravimétrica e volumétrica), densidade de energia e densidade de potência (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Stoyanov, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Pistoia, 2003; SchalkwijK, 2002; Whittingham, 2004).

O potencial de operação da bateria é uma medida direta da diferença energética entre um íon lítio localizado em um sítio estrutural do material de inserção

(catodo) e um átomo de lítio no ânodo do lítio metálico quando a corrente flui através do circuito externo e é expressa como a derivada da mudança de energia livre de Gibbs para a reação de inserção ou desinserção, Equação 3.

$$V(x) = -1/F\ (\partial\ \Delta G^{0}\ (x)/\partial x)_{T,P} \qquad (3)$$

Onde: x é a composição de Li^{+} no eletrodo.

O potencial de funcionamento de uma bateria de lítio é uma dimensão eminentemente empírica e está limitada pelo potencial de circuito aberto (V_{oc}), este último é a diferença de potencial eletroquímico entre as extremidades de uma bateria quando não há corrente no circuito externo (Cristian e Gholam, 1994; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Pistoia, 2003; SchalkwijK, 2002; Whittingham, 2004) e é expressa segundo a Equação 4:

$$V_{oc} = -1/nF\ (\mu A - \mu C) \qquad (4)$$

O potencial de funcionamento de uma bateria de Li associada com a reação redox de inserção/desinserção, geralmente apresenta uma dependência da concentração de íons lítio e de elétrons no material de inserção, que não segue a equação de Nerst. Vários modelos já foram propostos para tentar descrever esta dependência e entre os mais sucedidos estão os modelos de Armand e de rede triangular. No entanto, essas abordagens se aproximam, no melhor dos casos, ao comportamento experimental de alguns sistemas, mas não são universais, o que

leva a necessidade de novos estudo no campo da eletroquímica de sistemas sólidos.

Como há variação no tipo de bateria, o potencial também pode variar com a composição, no intervalo de descarga, estima-se então um parâmetro auxiliar que é o potencial médio (Tarascon e Armand, 2001), que é medido entre o potencial máximo e mínimo no processo de descarga da bateria.

A capacidade de energia específica teórica de uma bateria (C_{etb}) é a quantidade total de energia envolvida em uma reação eletroquímica por unidade de massa (Ah/kg) ou volume (Ah/cm^3), calculada para o valor máximo de Li^+ (x) que o catodo pode inserir ou desinserir sem que ocorra alterações estruturais ou que impeçam a difusão de Li^+ (valor teórico de x) (Cristian e Gholam, 1994; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; SchalkwijK, 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004). Frequentemente na literatura (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Stoyanov, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Pistoia, 2003) se denomina a capacidade de energia gravimétrica teórica (capacidade de energia teórica por unidade de massa) como capacidade de energia específica teórica, mas alguns autores também relataram (Tarascon e Armand, 2001; Whittingham, 2004), a capacidade de energia volumétrica teórica (capacidade de energia teórica por unidade de volume).

Por outro lado, também é comum que reportem a capacidade de energia específica teórica do material ativo (composto de inserção de Li^+) e a capacidade de energia específica teórica da bateria como se fosse o mesmo conceito. E alguns autores que ainda relataram, como se fossem teóricos, os valores de capacidade de energia específica experimentais tanto para materiais ativos como para baterias (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Stoyanov, 2000; Tarascon e Armand, 2001).

A capacidade de energia específica teórica de uma bateria de lítio (em mAh/g) ou Ah/kg) é expressa pela Equação 5:

$$C_{etb} = \frac{1}{1/C_{et}(catodo) + 1/C_{et}(ânodo)} \qquad (5)$$

A capacidade de energia específica teórica de uma bateria em relação ao volume (Ah/cm^3) é calculada da mesma maneira, só que substitui-se na equação anterior os valores da capacidade de energia gravimétrica teórica do material catódico e anódico, pelos valores correspondentes da capacidade de energia volumétrica teórica.

Para uma bateria de lítio metálico, sabendo-se que a capacidade de energia específica teórica do lítio (capacidade de energia gravimétrica) é 3860 Ah/kg, deve-se calcular a capacidade de energia específica teórica – gravimétrica – do material de inserção (C_{etm}) a partir da teoria clássica de Faraday, segundo a Equação 6:

$$C_{etm} = \frac{x.F}{M}(Ah/kg) \qquad (6)$$

Onde:

x = grau de inserção teórico da reação associada a descarga da bateria, ou seja, a mesma quantidade de lítio desinserido na carga, quando o material de partida está litiado. Para materiais não litiados é a quantidade de lítio que a estrutura cristalina aceita.

M = massa molar do material ativo (material de inserção) em g/mol.

F = constante de Faraday (26,8 Ah/mol)

A capacidade de energia volumétrica teórica do material (C_{vtm}) é expressa em Ah/cm^3, segundo a Equação 7, onde d_e é a densidade do material.

$$C_{vtm} = C_{etm} . d_e \qquad (7)$$

A capacidade de energia específica teórica é o valor máximo calculado para x teórico. Na prática, devido a diversas causas (intensidade da corrente, história da bateria, fabricação, etc.) este valor é inatingível e deve ser indicada como a capacidade de energia específica real ou experimental do material ativo em questão C_{erm}. Para calcular a capacidade de energia específica real do material ativo utiliza-se a Equação 6, só que agora x é o grau de inserção medido na descarga experimental da bateria. Portanto, tendo o valor da capacidade de energia específica real do material catódico pode-se calcular a capacidade de energia específica real da bateria (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Gholam, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; SchalkwijK, 2002; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004).

Um dos critérios de otimização de uma bateria consiste em que a capacidade de energia específica real seja a mais próxima possível da capacidade de energia específica teórica. No caso de seguir a evolução da capacidade de energia de uma bateria com o número de ciclos para comparar com parâmetros comerciais, são necessários a realização de mais de 1000 ciclos, entretanto, para se conhecer o

comportamento eletroquímico de um novo material basta efetuar poucos ciclos (3-5) de carga/descarga (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Gholam, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Skundin, Efimov et al. 2002).

A densidade de energia teórica é o produto da capacidade de energia específica teórica da bateria (C_{etc}) pelo potencial médio de descarga (V_{md}) da bateria e é expressa em mWh/g ou mWh/kg (Cristian e Gholam, 2000; Julien e Stoynov, 2000) segunda a Equação 8:

$$E_t = C_{etc} . V_{md} \qquad (8)$$

Os valores de densidade de energia volumétrica (E_{vt}) são calculados a partir da Equação 9 (Brandt, 1994; Ohzuku e Ueda, 1994; Cristian e Gholam, 2000; Julien e Stoynov, 2000):

$$E_{vt} = C_{vtc} . V_{md} \qquad (9)$$

Alguns autores entretanto (Cristian e Gholam, 2000; Pistoia, 2003) reportam os valores de densidade de energia do material catódico e não o especificam , o que leva a uma confusão se compararmos esses valores com os da densidade de energia da bateria, reportado por outros autores (Cristian e Gholam, 1994; Julien e Stoynov, 2000; SchalkwijK, 2002) para o mesmo sistema eletroquímico. Na prática comercial o que interessa são os altos valores desses parâmetros.

A densidade de potência é o produto do V_{md} pela quantidade de corrente de descarga da bateria por unidade de massa (m) ou o volume de material que insere ou desinsere Li^+ (material ativo) e é expresso em W/kg ou em W/l (Cristian e Gholam, 2000; Julien e Stoynov, 2000). Então, a densidade de potência gravimétrica pode ser calculada a partir da Equação 10:

$$P = \frac{V_{md} \cdot I}{m} \qquad (10)$$

Esse valor representa a velocidade com que a bateria entrega a carga, sendo assim, está diretamente relacionado com a velocidade de reinserção de Li^+ no catodo (coeficiente de difusão) (Cristian e Gholam, 2000; Julien e Stoynov, 2000; SchalkwijK, 2002). Este valor, entretanto é geralmente omitido na literatura ou não é fornecido o valor da corrente de descarga necessária para calculá-lo.

3. OBJETIVOS

Otimizar o processo de preparação do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ pelo método de precursores poliméricos, caracterizar estruturalmente e analisar as propriedades eletroquímicas visando obter propriedades compatíveis com o seu uso como catodo em baterias recarregáveis de lítio.

Para alcançar esse objetivo foi necessário:

- Utilizar o método de precursores poliméricos, Método Pechini, para a síntese do composto $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$.
- Analisar o comportamento térmico do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ através da Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).
- Caracterizar fisicamente o pó resultante através de Difração de Raios X e realizar uma análise quantitativa através de refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld.
- Utilizar a Microscopia Eletrônica de Varredura com o objetivo de detectar a microestrutura e o tamanho médio das partículas formadas.
- Utilizar as técnicas de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho e Espectroscopia Raman para uma análise qualitativa do composto $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$.
- Realizar ensaios eletroquímicos através das técnicas de Titulação Galvanostática Intermitente, Cronopotenciometria e Voltametria Cíclica.
- Relacionar as propriedades físicas, estruturais e eletroquímicas visando a análise do composto $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ como catodo em baterias secundárias de lítio.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Método de Síntese

O material catódico, $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$, foi sintetizado pelo método químico de precursores poliméricos, Método Pechini (Pechini, 1967), sendo que na preparação do precursor polimérico foram utilizados compostos solúveis dos metais desejados. Inicialmente foi preparada uma solução estoque de Citrato de Titânio, em meio de Etilenoglicol, e em seguida foi feita a padronização desta solução pelo método gravimétrico. A síntese do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi realizada pela calcinação controlada do precursor, sendo que na solução de Ti padronizada foram adicionados os sais solúveis de Lítio (Li) e Lantânio (La), de modo a obedecer à estequiometria desejada.

A massa, procedência e grau de pureza dos reagentes empregados na síntese do material proposto neste trabalho, bem como as precisões instrumentais, estão descritos no Anexo 1.

4.1.1. Preparação da Solução Estoque de Titânio

A solução estoque de titânio foi preparada por intermédio do método de precursores poliméricos. As quantidades utilizadas de reagentes seguiram a proporção 1 metal: 4 ácido cítrico: 16 etilenoglicol.

O isopropóxido de titânio IV, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, foi adicionado, sob agitação constante, ao etilenoglicol pré-aquecido a 60°C. Foi obtida uma solução homogênea cuja temperatura foi elevada até 90°C. Em seguida, o ácido cítrico foi sendo adicionado. Essa etapa foi realizada de forma lenta, pois ocorreu a formação de um

precipitado branco, provavelmente, citrato de titânio. A agitação e o aquecimento foram mantidos até a completa dissolução do precipitado. Esta solução, límpida, foi mantida em aquecimento, 100-110ºC, por aproximadamente 15 dias, com a finalidade de se eliminar todo o alcóxido. Após este período a solução de titânio foi filtrada a vácuo, com o objetivo de se eliminar possíveis resíduos. Após esta etapa se iniciou a padronização desta solução.

4.1.2. Padrozinação da Solução Estoque de Titânio

Após a preparação, a solução estoque de titânio foi padronizada com o objetivo de se obter a concentração exata da solução e garantir a estequiometria desejada da solução precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$.

Para a padronização partiu-se de uma massa conhecida de solução estoque que foi colocada em um cadinho de alumina pré-tarado. Calcinou-se a 800°C por 2 h para obtenção do TiO_2. Os resíduos do óxido foram pesados a fim de calcularmos a concentração de metal por grama de solução. A padronização foi realizada em triplicata. A concentração da solução de titânio preparada foi de 0,02865 g Ti^{4+}/g solução.

4.1.3. Preparação da Solução Precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$

O precursor empregado para a obtenção do composto $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi sintetizado pelo Método dos Precursores Poliméricos, Método Pechini (Pechini, 1967). A solução de titânio foi adicionada ao etilenoglicol pré-aquecido a 60° C. Em seguida, o ácido cítrico foi adicionado. A relação molar metal/ácido cítrico utilizada foi 1 metal:3 ácido cítrico, enquanto a relação em massa de ácido cítrico/etilenoglicol foi 60:40. Após a dissolução completa do ácido cítrico adicionou-se então o nitrato

de lítio ($LiNO_3$) e o nitrato de lantânio ($La(NO_3)_3.6H_2O$)) e então elevou-se a temperatura para 150ºC para completar a formação do complexo.

4.1.4. Preparação do Pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$

A solução precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi mantida sob aquecimento para volatilização parcial dos solventes. Assim, a resina polimérica de alta viscosidade obtida, foi submetida à pré-aquecimento em forno mufla a 150ºC, 250ºC e 350°C por 3 horas cada. Com esse procedimento obteve-se o pó amorfo. Esse pó amorfo foi então levado para o tratamento térmico no forno tipo mufla por 3 horas na temperatura de 700 ºC obtendo-se assim o pó cristalino.

4.1.5. Preparação do Eletrodo de Trabalho

A pastilha do $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi preparada a partir do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ que foi triturado e prensado uniaxialmente com uma carga de 1 tonelada (Prensa Hidráulica – Potente Prensa – 10 Ton). Foram utilizados pastilhadores de 6 mm e 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura e a massa da pastilha variou entre 0,05 e 0,1 g.

Para os ensaios na célula tipo “Swagelock” utilizou-se as pastilhas de 6 mm de diâmetro e para os ensaios na célula de um compartimento e três eletrodos, foi necessário fazer o embutimento da pastilha, como representado na Figura 12, a seguir.

Figura 12: Representação da montagem do eletrodo de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$.
Fonte: Elaborado pela autora.

4.2. Técnicas de Caracterização

4.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura (Wendlant, 1974).

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com T_g, a abreviação da temperatura de transição vítrea. Tipicamente, curvas TGA apresentam a ordenada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. Uma curva de variação de massa em função da temperatura é denominada curva termogravimétrica, onde $T_{(i)}$ é a temperatura inicial, ou seja, a temperatura na qual a variação de massa alcança uma magnitude tal que a termobalança possa ser suficientemente sensível para detectar, e $T_{(f)}$ a temperatura final, ou seja, a temperatura na qual a perda de

massa alcança seu valor máximo correspondente ao final da reação. Este instrumento permite a pesagem contínua de uma amostra, em função da temperatura, à medida que é aquecida ou resfriada.

As curvas TGA permitem tirar conclusões sobre estabilidade térmica da amostra, sobre composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo, entre outros. A termogravimetria é um método basicamente quantitativo em relação à massa, uma vez que a variação desta pode ser determinada. Entretanto, o intervalo de temperatura onde essa variação de massa ocorre é qualitativo, uma vez que esse parâmetro depende de fatores instrumentais e das características da amostra (Wendlant, 1974).

4.2.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida enquanto a são submetidos a uma programação controlada da temperatura. Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a

referência. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. (Wendlant, 1974).

O comportamento térmico do pó obtido pela calcinação da resina precursora a 350ºC por 3 horas foi então avaliado com a finalidade de se verificar o intervalo de temperatura onde ocorre a maior liberação de energia e a formação das fases cristalinas. A análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas no aparelho Netszch-Thermische Analyse STA 409 C utilizando-se ar sintético. O padrão utilizado foi a alfa alumina (α-Al_2O_3), e as amostras foram colocadas em cadinho de alumina e submetidos à velocidade de aquecimento de 10ºC/min sem fluxo de gás.

4.2.3. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha, em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe (Dominko, Gaberscek et al., 2003).

Considerando dois planos paralelos de átomos os quais possuem os mesmos índices de Miller *h*, *k*, e *l* separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} e assumindo que um feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ esteja incidindo sobre esses dois planos, de acordo com um ângulo θ, a condição para difração é representada na Equação 11:

$$n\,\lambda = d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta + d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta = 2\,d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta \qquad (11)$$

A Equação 11 é conhecida como lei de Bragg, *n* representa a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1,2,3,...) que seja consistente com o fato de que sen θ não pode exceder a unidade. Dessa forma, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de raios X e espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. A magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos é uma função dos índices de Miller (*h*, *k*, e *l*), bem como dos parâmetros de rede.

Um dos principais usos da difratometria de raios X está na determinação da estrutura cristalina. O tamanho e geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas desses picos.

Os padrões de pó do composto $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foram obtidos em um equipamento Rigaku Gergenfex RINT2000, usando radiação de Cu-Kα1 (1,5818 Å) 40 kV, 20 mA, intervalo de 10º a 70º, com uma velocidade de varredura de 0,02º/min.

4.2.3.1. Método de Rietveld

O método de Rietveld faz uso da difração de raios X ou de nêutrons e permite realizar, simultaneamente, refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases (Hill e Howard, 1987), e determinação de orientação preferencial (Antonio, 2006).

Esse método realiza um ajuste do padrão de difração calculado ao padrão de difração observado, o qual é realizado minimizando a soma do quadrado da diferença entre as intensidades (y_i) de todos os pontos medidos em um histograma de difração de raios X ou de nêutrons. Ou seja, é realizado através do método dos mínimos-quadrados.

A função minimizada no refinamento é o resíduo, *S*, definido pela Equação 12:

$$S = \sum_i w_i \left(y_i - y_{cal}\right)^2, \quad onde \quad w_i = 1/y_i, \qquad (12)$$

y_i e y_{cal} são, respectivamente, as intensidades observada (experimentalmente) e calculada no *i*-ésimo ponto do difratograma.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real ou o procedimento de mínimos quadrados no qual se busca o ajuste não chegará a um mínimo global.

O método apresenta alguns indicadores a serem observados para verificar a qualidade do ajuste, conforme Equação 13 e 14:

$$R_{ponderado\ \ de\ perfil} \ ou \ R_{wP} = \frac{\sum_i w_i \left(y_i - y_i(cal)\right)}{\sum_i w_i \left(y_i\right)^2} \qquad (13)$$

$$R_{Bragg} \quad ou \quad R_B = \frac{\sum_{\mathbf{h}} \left| I_{\mathbf{h}}(obs) - I_{\mathbf{h}}(cal) \right|}{\sum_{\mathbf{h}} I_{\mathbf{h}}(obs)} \qquad (14)$$

onde I_h é a intensidade integrada da reflexão de Bragg de índice h = (*hkl*) (*obs* para a observada e *calc* para a calculada) ao final dos ciclos de refinamento. O peso w_i da Equação 13 é dado pelo inverso da variância de cada respectiva observação (= $1/y_i$). O numerador na Equação 13 é a função minimização *S*.

Outro parâmetro a se levar em conta é a qualidade do ajuste, χ^2, representado na Equação 15:

$$\chi^2 = \left[\frac{S}{(N-P)} \right] = R_{wp} / R_{\exp} \qquad (15)$$

sendo que R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp}, e definido pela Equação 16, a seguir.

$$R_{\exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (16)$$

onde *N* é o número de pontos medidos e *P* é o número de parâmetros refinados. χ^2 igual a 1,0 significa que o R_{wp} atingiu o valor estatisticamente esperado (R_{exp}) para aqueles dados observados. Assim, quanto mais próximo de 1,0 melhor está o refinamento.

Se a quantidade de amorfo é desprezível, a fração em massa é determinada através da Equação 17, a seguir:

$$W_p = \frac{S_p(MV)_p}{\sum_{i=1}^{NF} S_i(MV)_i} \qquad (17)$$

onde o índice *p* se refere a uma fase em particular, a somatória se dá para todas as NF fases sendo consideradas no refinamento, Si é o fator de escala da iª fase, M é a massa da cela unitária e V é o volume da cela unitária.

O pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi inicialmente analisado por Difratometria de Raios X, em seguida, os difratogramas foram analisados utilizando o método de Rietveld para a caracterização estrutural. A aplicação do programa GSAS (General Structure Analysis System) em conjunto com a interface EXPGUI (graphical user interface (GUI) editor for GSAS experiment (EXP)), possibilitou realizar a análise quantitativa de fases, bem como obter os parâmetros de rede da célula unitária, volume da célula unitária e densidade.

4.2.4. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

A espectroscopia vibracional no infravermelho é uma técnica utilizada para caracterização das unidades estruturais dos compostos, e se baseia nas frequências vibracionais de cada grupo presente no composto (Ji, Moon et al., 2003).

As bandas formadas no espectro ocorrem devido à absorção da radiação infravermelha, sendo que cada grupo absorve uma frequência selecionada desta radiação. A radiação absorvida corresponde às frequências vibracionais abrangidas pelo estiramento e deformação do ângulo de ligação pela maioria dos íons poliatômicos. No processo de absorção, estas frequências de radiação infravermelha, que combinam com a frequência vibracional natural do grupo em

questão, são absorvidas, e esta energia serve para aumentar a amplitude do movimento vibracional da ligação na molécula.

Os pós analisados foram os calcinados a 350°C e 700°C por 3 h. Foram preparadas pastilhas colocando-se cerca de 2 mg do óxido e cerca de 100 mg de KBr em um almofariz, e esta mistura foi triturada com o auxílio de um pistilo. A mistura resultante foi colocada em um pastilhador, onde foi aplicada pressão, resultando em uma pastilha fina e transparente. Para a preparação da pastilha usou-se KBr como matriz devido a sua transparência à radiação infravermelha no intervalo onde o espectro foi medido. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Nicolet Magna-IR 760.

4.2.5. Espectroscopia Raman

Quando uma molécula é irradiada, a energia pode ser transmitida, absorvida, ou espalhada. A espectroscopia Raman é baseada na detecção da luz espalhada. No espalhamento Rayleigh (elástico), a interação da molécula com o fóton não provoca mudanças nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula. Assim as frequências da luz incidente e espalhada são as mesmas.

O efeito Raman pode ser explicado pela colisão não-elástica entre o fóton incidente e a molécula, ou seja, o espectro Raman ocorre devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula (Zhang, Wang et al., 2002). Isto muda os níveis das energias vibracional e/ou rotacional da molécula por um incremento ($\pm \Delta E$). Pela lei da conservação de energia, isto significa que as energias dos fótons, incidente e espalhado, serão diferentes, ou seja, $\nu_{incidente} \neq \nu_{espalhada}$. Se a molécula absorve energia, ΔE é positiva, $\nu_{incidente} >$

$\nu_{espalhada}$, estas são as linhas Stokes do espectro (regra de Stokes de fluorescência, $\nu_{incidente} > \nu_{fluorescência}$). Se a molécula perde energia, ΔE é negativa, $\nu_{incidente} < \nu_{espalhada}$, linhas anti Stokes do espectro.

Embora, como resultado a molécula possa passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas no infravermelho. No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho em que se considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a vibração.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas a temperatura ambiente na geometria de retroespalhamento através de um sistema Jobin Yvon Micro Raman, modelo T64000. A linha 488,0 nm (2,54 eV) de radiação de um laser de íons de argônio (Spectra Physic) foi usado para a excitação. O feixe foi focalizado por meio de um microscópio de ampliação de 50x; o ponto do laser tinha um diâmetro de cerca de 5 μm. Nenhum analisador de polarização foi utilizado para o feixe espalhado. A fim de evitar danos térmicos, a potência do laser foi mantida abaixo de 20 mW. Os espectros Raman foram analisados por meio de um monocromador subtrativo duplo, com uma distância focal de 0,64 m e equipado com grade de difração de 1800 linhas/mm. A largura da fenda foi ajustada para 400 μm fornecendo assim uma resolução espectral de cerca de 2 cm^{-1}.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A investigação microscópica é uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais, e permite correlacionar a microestrutura com diversas características e propriedades (Callister, 1994).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual a superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe colimado de elétrons. O feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então exibido à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma TV). A imagem que aparece na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida, porém ela deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade; um revestimento metálico extremamente fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não condutores. O uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG) possibilita ampliações que variam entre 10 e mais de 300.000 vezes.

A microestrutura, ou seja, o tamanho e a forma das partículas do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi investigada utilizando-se elétrons secundários, por meio de um FEG-VP Zeiss Supra 35.

4.2.7. Medidas Eletroquímicas

Os ensaios de carga/descarga e voltametria cíclica foram realizados sob atmosfera controlada em uma caixa seca (Glove Box, Mbraun, Unilab, Germany) que encontra-se no laboratório do Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin (USP – Ribeirão Preto). Para a técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT) e medidas de

número de transporte foi utilizada uma caixa seca (Glove Box, Mbraun, UnilabWorkstation) recém adquirida pelo nosso laboratório.

Ambas mantiveram uma atmosfera de argônio, livre de água (menos de 0,2 ppm) e de oxigênio (menor de 100 ppm). Estas condições foram necessárias devido ao alto poder reativo do lítio, evitando assim, a sua oxidação e a formação de compostos químicos que passivem o eletrodo.

Como eletrólito foi utilizado uma solução contendo $LiClO_4$ (1 mol/L) dissolvido em uma mistura contendo 50:50 (v/v), de elileno carbonato e dimetil carbonato.

A qualidade dos reagentes químicos empregados na preparação do eletrólito utilizado neste trabalho, bem como as precisões instrumentais, estão descritos no Anexo 1.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se dois tipos de configurações de células:

a) Uma célula tipo “Swagelock®” de teflon. Nesta célula, uma pastilha do $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$, foi utilizada como eletrodo de trabalho, catodo. O catodo foi envolvido por uma membrana separadora “Celgard®” imersa no eletrólito. Uma lâmina delgada de lítio de 0,75 cm de espessura e 6 mm de diâmetro serviu como ânodo. A união foi fechada em suas extremidades por meio de cilindros de aço inox que atuam como coletores de corrente. A parte central desta união contém anilhas de teflon que ao serem rosqueadas aprisionam os conectores, tornando a célula eletroquímica totalmente hermética, Figura 13, a seguir. Depois de preparada, a célula foi completamente envolvida com “Parafilm”, a fim de evitar possíveis contaminações durante as medidas eletroquímicas.

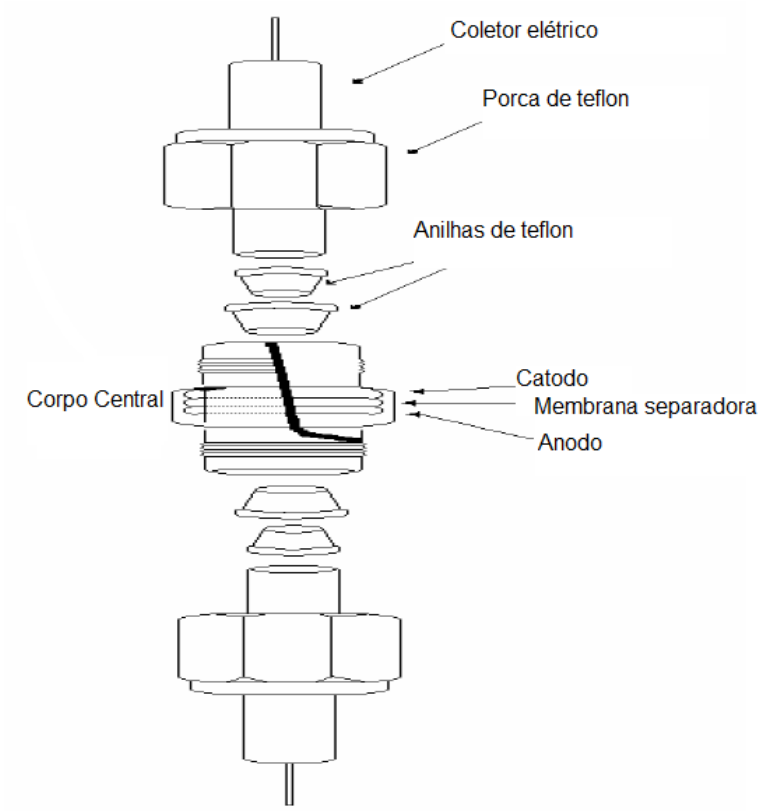


Figura 13: Esquema da bateria utilizada nas medidas eletroquímicas.
Fonte: (Tarascon, 1985).

b) Uma célula de um compartimento e três eletrodos com o eletrodo de trabalho ($La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$), o contra-eletrodo e o eletrodo de referência (uma lâmina delgada de lítio de 0,75 cm de espessura e 2,0 cm de comprimento) imersos no eletrólito conforme apresentado nas Figuras 14 e 15, a seguir.

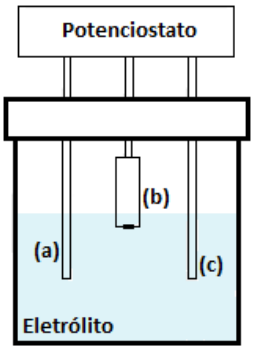


Figura 14: Célula eletroquímica típica: (a) Eletrodo de referência; (b) Eletrodo de trabalho e (c) Contraeletrodo.
Fonte: Elaborado pela autora.

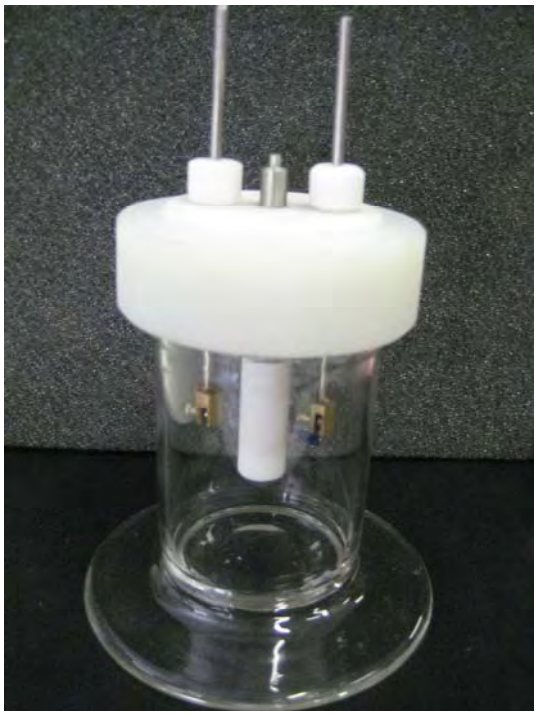


Figura 15: Célula utilizada nas medidas eletroquímicas.
Fonte: Fotografada pela autora.

4.2.7.1. Medição Galvanostática Intermitente (GITT)

A técnica de Titulação Galvanostática Intermitente, GITT (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*), permite o cálculo do coeficiente de difusão e sob o ponto de vista experimental se baseia na aplicação de pulsos de correntes curtos no

tempo e fracos quanto à densidade de corrente (Cristian e Gholam, 1994; Levi e Aurbach, 1999; Mattsson, 2000; Shaju, Rao et al., 2003).

O tempo de duração do pulso deve ser suficientemente pequeno para que se cumpra o regime de difusão semi-infinita que impõe a segunda Lei de Fick. Com este modelo busca-se uma dependência entre o coeficiente de difusão, D, e a forma em que varia o potencial da célula com o tempo ao se aplicar uma corrente I_o determinada. Para isso, resolve-se a segunda equação de Fick, Equação 18:

$$\partial c_i(x,t)/\partial t = D.\ \partial^2 c_i(x,t)/\partial x^2 \qquad (18)$$

e empregam-se as condições iniciais e de fronteira:

1- Uniformidade da concentração de Li^+ no catodo antes de iniciar os experimentos.

2- Que o íon Li^+ não atravesse a interface eletrodo-eletrólito e cumpra-se assim o regime de difusão semi-infinita.

A expressão para o cálculo do coeficiente de difusão, considerando a aproximação de difusão semi-infinita $t \leq \frac{L^2}{D}$ (L é a distância que a espécie iônica difunde durante o pulso aplicado) é representada na Equação 19:

$$D = \frac{4}{\pi}\left(\frac{V_m.I_o}{S.F.B.z}\right)^2 . \left(\frac{dE}{dx}\right)^2 \qquad (19)$$

em que:

D = coeficiente de difusão dos íons Li^+

V_m = volume molar do material ativo

I_o = corrente aplicada no pulso

S = área do eletrodo

F = constante de Faraday (26,8 Ah/mol)

B = coeficiente angular da curva V *vs*. $t^{1/2}$

z = carga do íon (unidade no caso do Li)

dE/d*x* = variação da voltagem da célula com o grau de inserção (ensaio de descarga intermitente).

As medidas de GITT foram realizadas na célula tipo “Swagelock”. No primeiro passo foi extraído 0,32 mol de Li (3x = 0,32) por fórmula do material catódico $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$, o qual se realizou aplicando uma corrente de - 40 μA durante 50,58 h (ensaio de carga contínua). Logo, deixou-se a bateria a circuito aberto por 24 horas, decorrido esse tempo, o circuito foi fechado e aplicou-se um pulso de pequena corrente de - 10 μA por 300 s, finalmente deixou-se a bateria relaxar por 1 h.

Finalizado o tempo de relaxação, aplicou-se uma corrente de 40 μA durante 8,4 h a fim de reinserir ao catodo 0,053 mol de Li por fórmula (descarga intermitente). Logo se deixou a bateria a circuito aberto por espaço de 24h, e decorrido esse tempo aplicou-se o pequeno pulso de -10 μA por 300s.

Este último procedimento de descarga intermitente (reinserção ao catodo de 0,053 mol de Li por fórmula cada vez) repetiu-se sucessivamente até alcançar aproximadamente a composição de lítio de partida (Δx = 0,32). Observa-se que são combinados ensaios de carga contínua, descarga intermitente e GITT. Em cada

momento o computador registra as variações de voltagem em função do tempo, de acordo com a programação prévia.

Com os dados da combinação desses experimentos obtêm-se os seguintes gráficos:

- Gráfico de potencial em circuito aberto contra o grau de inserção (*x*) correspondente, obtido com os potenciais a circuito aberto (V_{oc}) de cada composição de lítio (obtidos de cada descarga intermitente). Para esta dependência de V *versus* *x* determina-se a derivada numérica em cada ponto (dE/d*x*). Deve-se recordar a relação direta entre tempo e composição (*x*) expressa na Equação (18), a partir da qual se convertem os valores de tempo em valores de *x*.
- Gráfico de potencial contra a raiz quadrada do tempo para o intervalo que compreende aos 300 s, do qual se obtém o valor da inclinação (B), obtido a partir das curvas de voltagem (V) *versus* t(s), registradas para os pequenos pulsos de 300s

Esses valores de dE/d*x* e B são substituídos na Equação (19) para o cálculo do coeficiente de difusão do Li no material catódico.

4.2.7.2. Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é um dos métodos eletroquímicos susceptíveis de fornecer, resultados acerca de reações globais do eletrodo. O método consiste no registro, em função do tempo, do potencial do eletrodo em estudo (denominado eletrodo de trabalho), em relação a um eletrodo de referência, quando da sua polarização por imposição de uma corrente, aplicada entre o eletrodo de trabalho e o

eletrodo auxiliar (contraeletrodo). Durante o registro do potencial em função do tempo a concentração da espécie eletroativa diminui (ou aumenta) na vizinhança imediata do eletrodo. As leis da cronopotenciometria só se verificam se essa espécie chega à interface do eletrodo (ou dela se afasta) unicamente por difusão. Esta condição implica a ausência total de agitação e de convecção e requer a utilização de um eletrólito suporte, ou indiferente, muito mais concentrado que a espécie eletroativa (Martins e Sequeira, 1988).

A forma da curva cronopotenciométrica potencial-tempo que se obtém através desta técnica, apresenta-se na Figura 16 e consiste nas seguintes regiões principais:

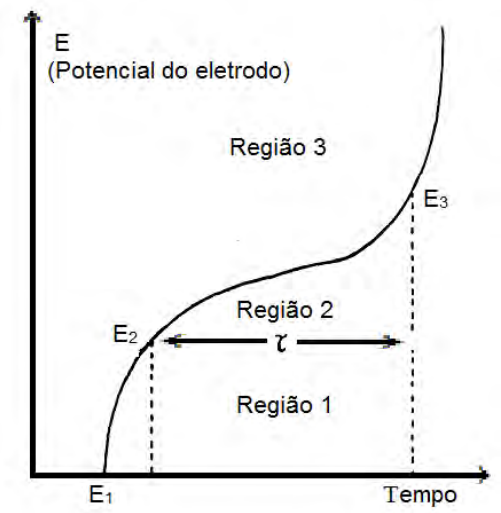


Figura 16: Curva cronopotencionométrica típica.
Fonte: (Martins e Sequeira, 1988).

Região 1: Corresponde ao estado do eletrodo nos momentos iniciais da sua polarização. O potencial assumido pelo eletrodo na ausência de polarização, ou seja, o potencial de abandono, E_1, dá lugar a um potencial E_2, ao qual precipita a reação eletroquímica, e essa variação de potencial deve-se essencialmente à carga da dupla camada.

Região 2: Nesta região, a variação de potencial de E_2 para E_3 está relacionada com a reação de eletrodo propriamente dita. E_3 é o potencial ao qual se anula a concentração da espécie eletroativa junto ao eletrodo

Região 3: Nesta região, a velocidade de descarga da espécie eletroativa não pode, por si só, corresponder à densidade de corrente imposta. Por consequência, a variação de potencial que se segue a E_3 provém da descarga de outra espécie dissolvida, ou da decomposição eletrolítica do solvente ou eletrólito suporte.

O tempo que decorre entre E_2 e E_3 designa-se por tempo de transição (τ), que representa o tempo ao fim do qual a concentração da espécie eletroativa é igual a zero junto à superfície do eletrodo.

Essa técnica permite não só a analise quantitativa como qualitativa da qualidade da bateria preparada. A informação qualitativa se refere às características do processo de inserção/desinserção de Li^+ obtidas ao se apreciar visualmente a forma das curvas carga/descarga depois de repetidos ciclos. Estas características são a ciclabilidade, isto é, a capacidade de energia do material catódico de desinserir e inserir aproximadamente a mesma quantidade de íons Li^+ quando submetido a repetidos ciclos de carga/descarga (Cristian e Gholam, 1994; Julien e Stoynov, 2000) e o tipo de reação do processo de inserção/desinserção. E a informação quantitativa é dada pelo valor do grau de inserção (*x*) e os valores tecnológicos de uma bateria de Li (Cristian e Gholam, 1994; Cristian e Stoynov, 2000; Julien e Stoynov, 2000; Tarascon e Armand, 2001; Pistoia, 2003; Whittingham, 2004).

O grau de inserção é calculado mediante a Lei de Faraday (Equação 20) (Cristian e Gholam, 1994; Julien e Stoynov, 2000), levando em consideração a

corrente aplicada (I) e o tempo de carga/descarga (t) para uma massa determinada (m) do material ativo (o material que insere e desinsere Li^+ em sua estrutura) de massa molecular conhecida (M), assumindo que ao inserir/desinserir um íon Li^+ há somente um elétron transferido.

$$I.t = \frac{x.m.F}{M} \qquad (20)$$

Outra importante informação fornecida pela cronopotenciometria refere-se ao número de transporte. Sabe-se que a condutividade elétrica total (σ) corresponde à soma das condutividades parciais que são atribuídas a um determinado portador de carga, sendo assim, a fração da condutividade total devida ao transporte de um determinado portador de carga é denominada número de transporte (t), e a soma de todos os números de transporte é igual a 1. Quando a maior parte da corrente elétrica é transportada por elétrons ou buracos (*electron holes*) o material é conhecido como condutor eletrônico ($t_e \approx 1$); quando a densidade e a mobilidade dos defeitos iônicos é suficientemente alta para que a corrente iônica tenha valores muito superiores à eletrônica tem-se um condutor iônico ($t_i \approx 1$) (Steil, Fonseca et al, 2002).

Os condutores mistos são aqueles nos quais parcelas significativas da condutividade são dadas por portadores iônicos e eletrônicos ($t_i + t_e = 1$).

Os ensaios de cronopotenciometria, carga (deintercalação) e descarga (intercalação) foram realizados utilizando uma célula tipo “Swagelok”. O pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi prensado com uma carga de 1 tonelada formando uma pastilha de

6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura utilizada como eletrodo de trabalho, catodo. A massa eletroativa do material era de 0,057 g. No ânodo foi utilizado o metal lítio. Como eletrólito foi utilizado uma mistura de $LiClO_4$ (1 mol/L) a 50:50 (v/v) de etileno carbonato (EC) e dimetil carbonato (DMC). A célula foi montada em uma glove box Mbraun, Unilab, Germany) para prevenir a contaminação por água e oxigênio. Uma membrana de polipropileno poroso, Celgard®, embebida no eletrólito foi utilizada para separar o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Os testes de carga e descarga foram conduzidos entre 4,6 e 0,9 V com uma corrente constante de 100 μA (carga) e 100 μA (descarga).

Esta técnica também foi empregada na determinação dos números de transporte do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$. Ensaios de carga-descarga foram realizados promovendo a polarização apenas da pastilha de LLTO entre os conectores de aço inox e aplicando-se uma corrente de –2 nA, por um tempo de 10000s e, em seguida, deixou-se o sistema relaxar por 15000 s. O potencial gerado foi monitorado durante todo o experimento.

Em ambos os experimentos foi utilizado um Potenciostato Autolab PGSTAT30, controlado através do software Gpes e esses experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

4.2.7.3. Voltametria Cíclica

Voltametria Cíclica (VC) é uma técnica considerada versátil e relativamente barata, não obstante seja de grande valia na caracterização de sistemas eletroquímicos. O princípio básico da voltametria cíclica constitui em provocar reações do tipo oxirredução na superfície de um eletrodo através da aplicação de

um potencial cíclico (usando-se um potenciostato). Numa cela eletroquímica, onde estão presentes num eletrólito, o solvente e o sal com as espécies eletroativas, o potencial do eletrodo de trabalho (ET) com relação ao eletrodo de referência (ER) é varrido entre dois valores fixos, um máximo e um mínimo, com velocidade de varredura *v* constante. A resposta, a corrente, é coletada entre o ET e o contraeletrodo (CE). O ET é o próprio material estudado e em sua superfície ocorre a reação esperada. O CE é um eletrodo auxiliar usado para balancear o processo (se no ET ocorre redução, no CE ocorre oxidação, por exemplo). O ER é um eletrodo usado para servir como referência na aplicação do potencial no ET (Gosser e David, 1994). A curva corrente versus potencial, obtida, é chamada de voltamograma. Os primeiros estudos voltamétricos foram feitos por Heyrovsky e Kuceras em 1922 usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado, sendo esta abordagem chamada de polarografia (Aleixo, 2003). Nesta técnica realiza-se a varredura de potencial direta e inversa em vários ciclos sucessivos observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa (Bard, 2000).

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados para o $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ a uma velocidade de 1 mV/s com o potencial variando entre 1 e 3.5V vs Li/Li^+. A célula utilizada foi a de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi utilizada uma pastilha de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ embutida em teflon, onde foi aplicado o potencial; como eletrodo de referência e eletrodo auxiliar ou contraeletrodo foi utilizada uma lâmina de lítio. A técnica de Voltametria Cíclica (VC) foi executada utilizando-se um Potenciostato Autolab PGSTAT30, controlado através do software Gpes. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Resina Precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ por TGA

O uso do método dos precursores poliméricos para a preparação das soluções favorece a formação das ligações químicas dos cátions em cadeias e o desenvolvimento de uma resina polimérica de elevada viscosidade capaz de quelar e manter os cátions de forma homogênea. Mesmo quando as ligações químicas são destruídas durante a calcinação, a elevada viscosidade impede a mobilidade dos cátions, evitando a segregação dos mesmos (Lessing, 1989).

O resultado obtido da análise termogravimétrica (TGA), Figura 17, indica uma perda de massa de 60% entre 30°C e 420°C.

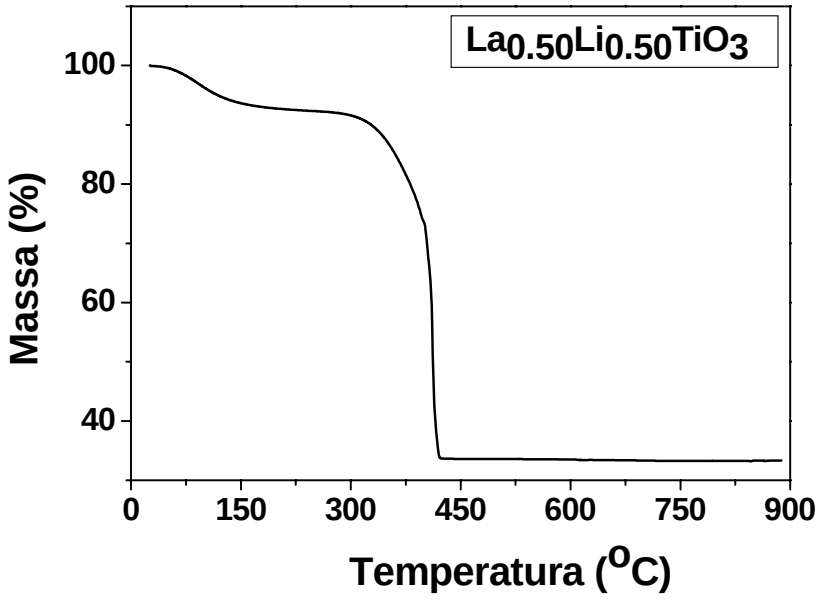


Figura 17: Análise termogravimétrica (TGA) da resina de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ calcinada a 350°C por 3 horas.

A perda de massa envolvida durante a decomposição térmica pode ser atribuída a um processo endotérmico associado à eliminação de matéria orgânica

durante o processo de poliesterificação com consequente formação da fase estável metal-oxigênio.

5.2. Caracterização da Resina Precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ por DTA

A curva da análise térmica diferencial (DTA), Figura 18, indica que na decomposição deste material estão envolvidas duas etapas; uma endotérmica e outra exotérmica.

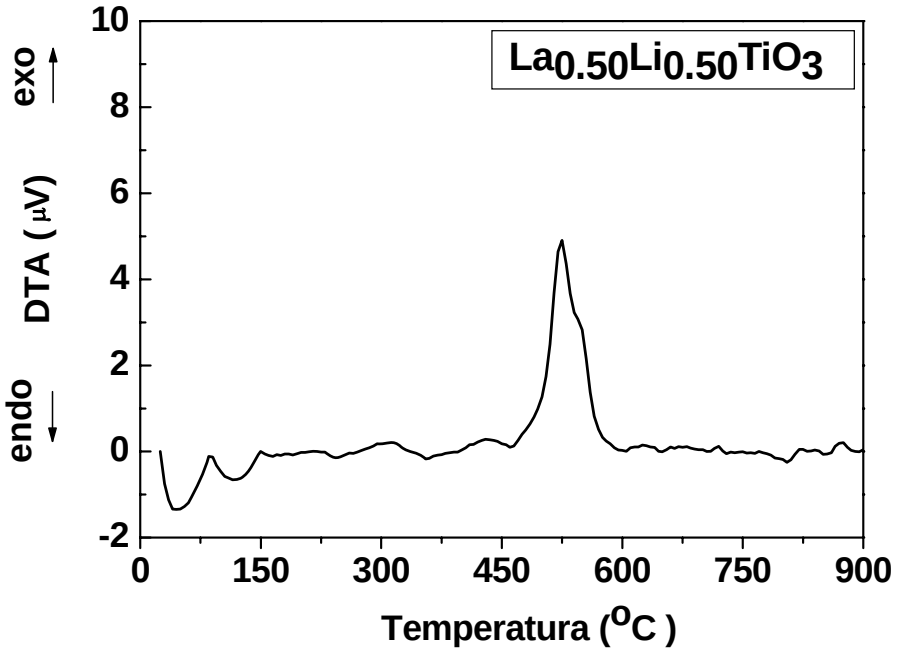


Figura 18: Análise térmica diferencial (DTA) da resina de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ calcinada a 350°C por 3 horas.

A etapa endotérmica, para temperaturas abaixo de 200°C, refere-se à perda de água e excesso de etilenoglicol gerada pela reação de poliesterificação. Na etapa exotérmica, representada pela banda intensa compreendida entre 515°C e 560°C, verifica-se um máximo de calor liberado referente à decomposição dos ligantes

orgânicos. Em temperaturas superiores a 600°C ocorrem as reações químicas entre os precursores e a fase perovskita titanato de lantânio e lítio começa a ser formada.

5.3. Efeito do Tratamento Térmico na Formação do LLTO Avaliado por DRX

Os pós calcinados a 350°C por 3h e 700°C por 3h foram caracterizados por difração de raios X. O pó obtido a 350°C apresentou coloração marrom acinzentada indicando a presença de carbono residual, ou seja, ocorreu a decomposição parcial dos orgânicos no processo de polimerização e nesta temperatura o composto ainda é amorfo. Quando tratado a 700°C, o pó apresentou coloração branca sugerindo a completa decomposição de material orgânico, apresentando-se agora na forma cristalina. A caracterização por DRX, Figura 19, possibilitou acompanhar a evolução e identificação da fase formada; os dois difratogramas estão apresentados na mesma escala de intensidade.

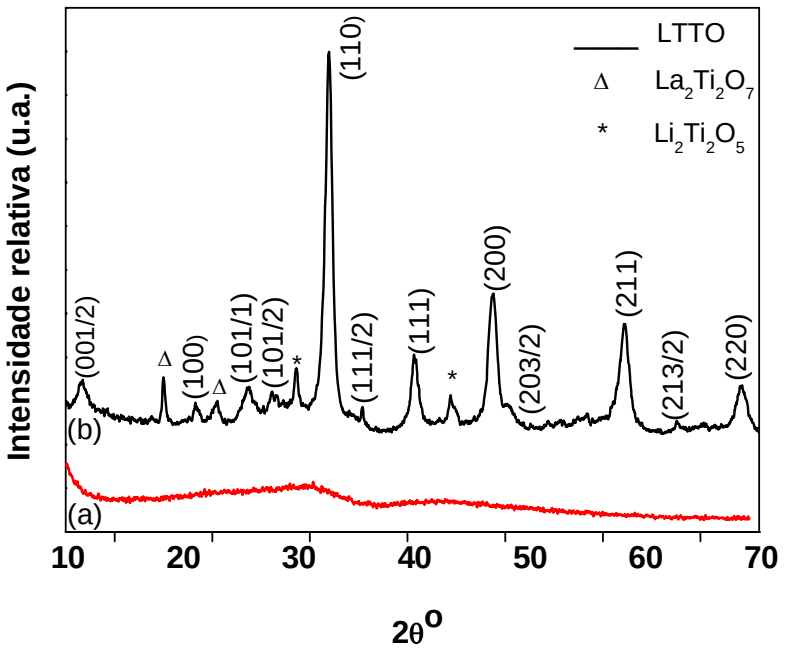


Figura 19: Difratogramas de raios X do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ tratado termicamente: (a) 350ºC/3h; (b) 700ºC/3h.

Os picos de difração e os planos cristalográficos indicados na Figura 19 estão de acordo com os dados da literatura apresentados por Inaguma e colaboradores (Inaguma, Chen et al., 1993) e indicam a formação do composto LLTO. Entretanto, uma análise cuidadosa dos padrões de difração de raios X do pó mostra a presença de fases secundárias indicadas no difratograma. A fase secundária em $2\theta = 28{,}4°$ é atribuída à formação de $La_2Ti_2O_7$, formada provavelmente em virtude da volatilização de íons lítio durante o processo de tratamento térmico. Além disso, os padrões de difração mostram também picos identificados em $2\theta = 18{,}5°$ e $43{,}5°$, os quais são atribuídos à formação de $Li_2Ti_2O_5$ (Belous, Yanchevskiy et al., 2004).

O pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi obtido por tratamento térmico apenas na temperatura de 700ºC o que nos leva a questionar se um aumento da temperatura poderia auxiliar na eliminação das fase secundárias, entretanto, este grupo de pesquisa realizou estudos a 800 e 900ºC que mostraram que o aumento da temperatura não diminui a presença das fases secundárias. Outro estudo, que foi realizado por Fernandes (Fernandes, 2008) para o composto $Li_{0.30}La_{0.56}TiO_3$ obtido na faixa de temperatura entre 400 e 1100ºC, mostra que impurezas, tais como $Li_2Ti_3O_7$, que não foi identificada no nosso difratograma, e $La_2Ti_2O_7$, não desaparecem com o aumento da temperatura. Segundo este estudo, a elevação da temperatura faz com que a polimerização ocorra mais rapidamente, e se isso ocorre, a viscosidade se torna mais importante e, portanto, os cátions não são tão bem distribuídos através da resina polimérica. As impurezas são, então, mais facilmente formadas.

A viscosidade da solução é, então, muito importante e controla a distribuição de cátions na matriz polimérica e, consequentemente, a formação de impurezas. Esse

resultado indica que estas impurezas são termicamente estáveis e que somente um controle rigoroso da temperatura de polimerização, após a esterificação, possa minimizar a formação das mesmas (Pham, Bohnke et al., 2006).

Além da determinação da estrutura cristalina, os dados do difratograma foram utilizados para determinar o tamanho dos cristais do material estudado. É de conhecimento que a Lei de Bragg considera que os feixes incidentes estão em fase e completamente colimados, mas na prática existe um intervalo em torno do ângulo de Bragg em que o feixe incide no cristal. Então, existe também um intervalo onde a intensidade possui uma magnitude apreciável. A equação para a intensidade de um feixe difratado está relacionada com o número de células unitárias presentes na amostra (Warren, 1969). Ou seja, a função carrega em si uma dependência com o tamanho do cristalito pelo qual o feixe de raios X é difratado. Esse alargamento pode ser utilizado para medir o tamanho médio dos cristalitos. A partir da equação para a intensidade de um feixe difratado podemos obter uma relação entre a largura a meia altura do pico de difração e o tamanho da partícula. Sendo assim, com os dados obtidos do difratograma do pó tratado termicamente a 700°C, foi possível quantificar o tamanho do cristalito pela Equação Debye-Scherrer, representada pela Equação 21.

$$\tau = \frac{K \,.\, \lambda}{(B - b) \,.\, \cos\theta} \qquad (21)$$

Onde:

τ = tamanho médio de cristalito

K = fator de forma (é uma constante, usualmente com valor 0,94 para cristalito esférico)

λ = comprimento de onda da radiação (kα Cu 1,5406 Å)

B = largura observada da linha difratada a meia altura do pico (FWHM - *Full Width at Half Maximum*)

b = largura do pico a meia altura para uma amostra padrão (sem alargamento de picos face às dimensões das partículas, dimensões acima de 1μm)

(B-b) = expresso em radianos

θ = ângulo da posição de seu máximo de intensidade

O pico de intensidade 100% [plano (110)] do $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ foi utilizado para o cálculo do tamanho médio de cristalito, que está representado na Tabela 1.

Tabela 1: Tamanho de cristalito para o pó $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$.

$La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$	**700°C**
β (rad)	0,015705
θ (°)	16,04
τ (nm)	9,18

A utilização das linhas de difração, obtidas do difratograma do pó, como método de análise do tamanho do cristalito, é uma ferramenta poderosa e não destrutiva da identificação da microestrutura de materiais. No entanto, este método não é trivial, e procedimentos diferentes e por vezes conflitantes aparecem na literatura (Snyder, Fiala et al, 1999; Mittemeijer e Scardi, 2004).

Na equação de Debye-Scherrer vários fatores podem afetar a exatidão do resultado, dentre eles estão a escolha dos picos de Bragg e a função matemática utilizada para extrair os valores da largura à meia altura. A equação de Scherrer considera que a rede cristalina é perfeitamente regular, mas, isso nunca ocorre, pois existem situações em que o material pode estar tensionado, ou seja, seu parâmetro de rede se altera em relação ao valor para o cristal relaxado. A contribuição à largura de linha de difração devido à tensão é dada pela Equação 22 (Stokes e Wilson, 1944; Cheary, Dooryhee et al., 2000), a seguir:

$$\beta_s = \eta . \tan\theta \qquad (22)$$

Onde: $\eta =$ *microstrain* (é igual a $\Delta V/V_0$, sendo $\Delta V = V - V_0$ onde V_0 é o volume da célula unitária de referência, ou seja, relaxada, e V o volume da célula unitária da amostra a ser analisada.

Entretanto, como há uma tendência de negligenciar o *microstrain*, subestimando assim o tamanho de grão, esta análise foi realizada utilizando apenas a equação de Debye-Scherrer.

5.3.1. Método de Rietveld

O pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ tratado a 700°C foi caracterizado por difratometria de raios X, usando novas condições experimentais. Nos difratogramas obtidos, as estruturas foram refinadas pelo método de Rietveld (Rietveld, 1969) aplicando-se o programa GSAS em conjunto com a interface EXPGUI e possibilitaram realizar a análise quantitativa de fases e determinar os parâmetros de rede da célula unitária, volume da célula unitária e densidade. A maior fonte de divergência em um

experimento está em refinar os parâmetros de perfil antes do ajuste da radiação de fundo, do fator de escala, e de posicionar o pico calculado exatamente sobre o observado. Assim, é preciso seguir uma ordem adequada para um bom refinamento.

No gráfico de Rietveld representado na Figura 20, representa o difratograma observado (yobs) e a linha contínua representa o difratograma calculado (ycalc). A linha contínua em azul representa a diferença entre os difratogramas observado e calculado (residual, yobs-ycalc), e a linha contínua em verde corresponde à radiação de fundo.

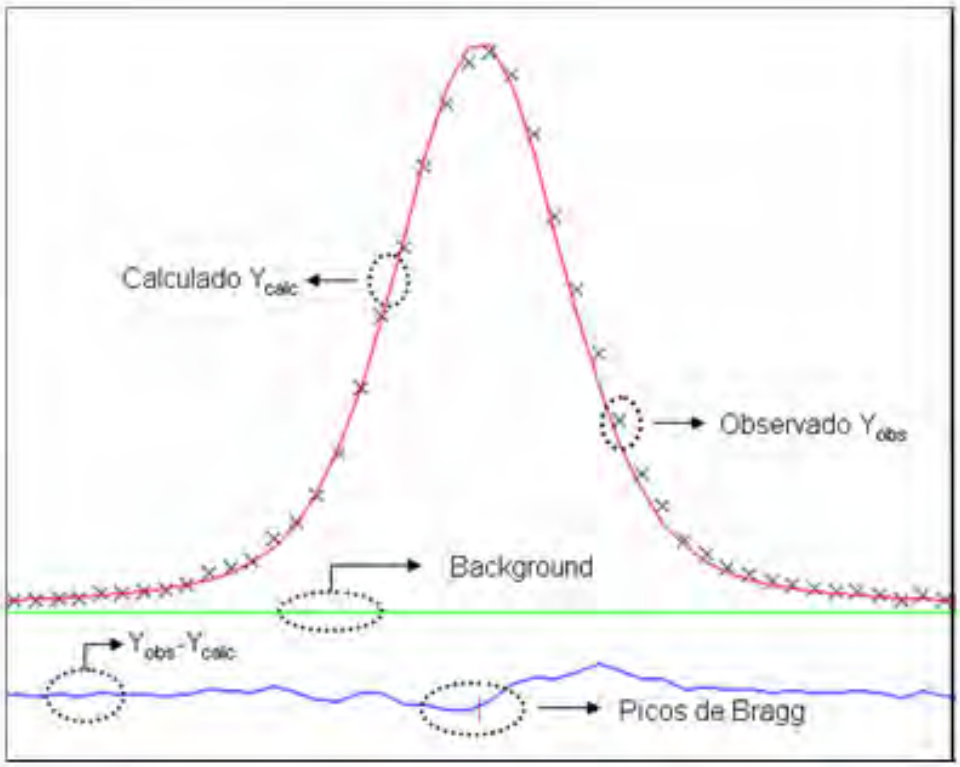


Figura 20: Componentes do gráfico de Rietveld.
Fonte: (Young, 2002).

A Figura 21, a seguir, mostra o gráfico de Rietveld obtido após o refinamento do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$.

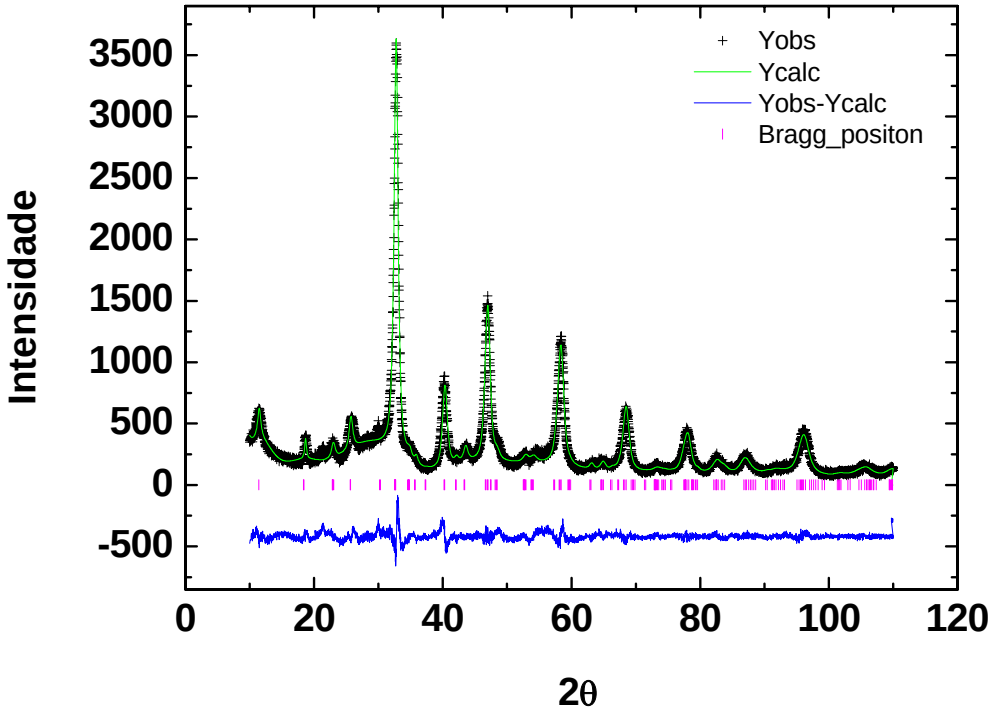


Figura 21: Padrão de difração de raios X, calculado (—) e observado (+) do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ preparado pelo método Pechini. A diferença entre os padrões é mostrada abaixo na mesma escala (barras verticais estão relacionadas ao índice de reflexão de Bragg).

A fase perovskita $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ (*P4/mmm*) foi identificada e o pico de difração desta fase está de acordo com os dados da ficha cristalográfica número 89-4928, obtida pelo banco de dados PCPDFWIN do International Centre for Diffraction Data (ICDD). Em acordo com a literatura (Fourquet, Duroy et al., 1996) a amostra é formada por uma célula tetragonal (P4/mmm grupo espacial) derivada da estrutura perovskita cúbica ABO_3 ($a \approx a_p \approx 3{,}87$ Å e $c \approx 2\ a_p$), com os seguintes parâmetros de célula: a = 3,8706 (4) Å e c = 7,785 (2) Å.

No entanto, o refinamento da estrutura cristalina revelou que o processo de cristalização da fase principal LLTO foi acompanhado da formação da fase secundária identificada como $LiTi_2O_4$. No entanto, a fase secundária observada em 2θ = 18,6° e 43,9°, previamente atribuída à formação de $Li_2Ti_2O_5$ por Belous e colaboradores (Belous, Yanchevskiy et al., 2004), não foi identificada na análise

quantitativa de fases. Acredita-se que isto tenha ocorrido devido ao fato do banco de dados utilizado no processo de refinamento conter as informações de fichas cristalográficas indexadas até o ano de 2004. Embora a estequiometria da fase identificada no refinamento por Rietveld seja diferente, pois encontramos a fase secundária $LiTi_2O_4$, é evidente que no processo de cristalização da fase $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ ocorre também a cristalização de uma fase de Li-Ti-O.

Nakayama e colaboradores (Nakayama, Usui et al., 2005) sintetizaram pós de $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,317$) através da reação de estado sólido convencional e obtiveram a fase perovskita LLTO somente em 1300ºC. Vijayakumar e colaboradores (Vijayakumar, Inaguma et al., 2004) prepararam a perovskita $Li_{0.3}La_{0.566}TiO_3$ pelo Método Pechini e uma fase perovskita altamente cristalina foi identificada através da análise de DRX para as amostras tratadas termicamente a 900ºC por 2 h. No entanto, uma análise cuidadosa do padrão de difração de raios X revelou a presença de uma impureza, atribuído à formação de $Li_2Ti_2O_5$. De acordo com Belous e colaboradores (Belous, Yanchevskiy et al., 2004), isso pode ser explicado pelo fato de que na faixa de temperatura entre 750-850ºC, ocorre uma reação entre as fases Li_2TiO_3 e TiO_2, formando $Li_2Ti_2O_5$. Em temperaturas mais elevadas, ou seja, entre 800-900ºC, outras fases intermediárias podem ser formadas, tais como $La_2Ti_2O_7$ e $Li_2Ti_3O_7$. E o produto monofásico final, $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$, só foi obtido na faixa de temperatura entre 1000-1150ºC, como resultado da interação entre $Li_2Ti_2O_5$ e $La_2Ti_2O_7$. Finalmente, Bohnke e colaboradores (Bohnke, Regrag et al., 2005) descreveram a síntese de LLTO através de uma rota sol-gel. Os difratogramas dos materiais obtidos após os tratamentos com 800, 1000 e 1200ºC por 12 horas, indicaram que o início da

formação da fase LLTO ocorreu a 800ºC, mas com impurezas. A impureza principal foi o óxido $La_2Ti_2O_7$. Este já havia sido encontrado por Kitakoa e colaboradores (Kitaoka, Kozuka et al., 1997) durante a preparação do $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ utilizando a rota sol-gel. A coexistência da impureza de $La_2Ti_2O_7$ junto com o LLTO implica que a estequiometria do LLTO foi modificada. Outra possibilidade é a perda de lítio durante o tratamento térmico. Demonstramos assim, que a preparação do composto $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ por reação do estado sólido e método sol-gel também produz a fase LLTO bem como a cristalização de fases secundárias durante o tratamento térmico. Portanto, fica claro que é difícil alcançar uma fase LLTO pura, não importa se métodos físicos ou químicos são utilizados.

Os resultados obtidos a partir da análise quantitativa de fases para o pó estão apresentados na Tabela 2, a seguir. De acordo com os dados apresentados, sua composição em massa é formada por 94,67% da fase prinicipal e 5,3% da fase $LiTi_2O_4$. Além dos dados obtidos pela análise quantitativa, a Tabela 2 apresenta os dados dos parâmetros de rede da célula unitária, volume da célula e densidade para cada uma das fases identificadas. Os parâmetros de rede são muito próximos aos encontrados na ficha cristalográfica da fase $LiTi_2O_4$ ($a = b = c = 8,4093$).

Tabela 2: Análise quantitativa das fases e parâmetro cristalográfico obtido através do refinamento pelo método de Rietveld.

	Fase 1 **($La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$)**	**Fase 2** **($LiTi_2O_4$)**
a (Å)	3,8706 (4)	8,312 (5)
b (Å)	3,8706 (4)	8,312 (5)
c (Å)	7,785 (2)	8,312 (5)
Fração (%)	94,67 (3)	5,3 (3)
V ($Å^3$)	116,64 (3)	574 (1)
Densidade (g/cm^3)	4,708	3,857

Finalmente, são apresentados na Tabela 3 os índices obtidos pelo refinamento da estrutura $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$.

Tabela 3: Índices obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld.

Índices	**$La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$**
R_{wp}	9,93%
R_F^2	2,75%
χ^2	2,587

Os índices R são definidos em pro Larson e Von Dreele (Larson e Von Dreele, 2000). Sabe-se que a qualidade do refinamento pode ser verificada pelo índice χ^2, definido na equação $\chi^2 = \left[\frac{S}{(N-P)}\right] = R_{wp}/R_{\exp}$ e que indica que quanto mais próximo do valor 1,00 melhor foi o refinamento. O valor de χ^2 igual a 2,587 é considerado aceitável, do ponto de vista da qualidade do refinamento.

5.4. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV)

Os pós obtidos pela decomposição térmica da solução precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$, calcinados a 350ºC e 700ºC por 3 h, foram caracterizados também por espectroscopia vibracional na região de 400-4000 cm^{-1} no infravermelho. A análise de infravermelho, Figura 22, permitiu a identificação das ligações do LLTO.

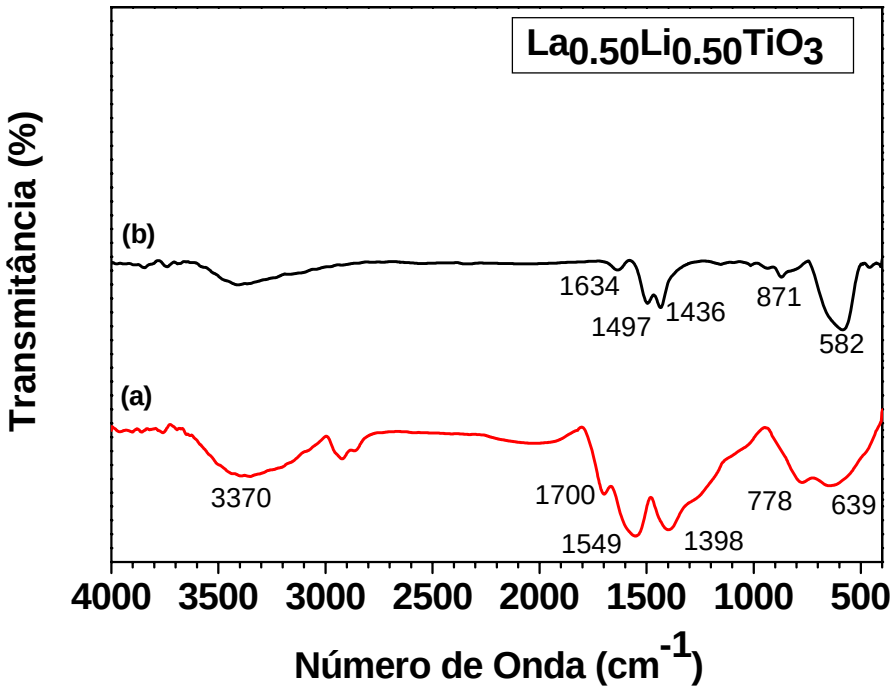


Figura 22: Espectros vibracionais no infravermelho para os pós de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ tratados termicamente:(a) 350ºC/3h e 700ºC/3h.

As bandas em 830 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} indicam a presença de grupos carbonato. Essas bandas podem ser atribuídas a carbonato adsorvido pelo contato do pó com o ambiente, durante a preparação das pastilhas com KBr para a execução das análises. Resultados semelhantes foram obtidos na análise por espectroscopia vibracional no IV de pós de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ preparados por Belous e colaboradores (Belous, Yanchevskiy et al., 2004).

De modo geral, a banda de absorção atribuída à ligação M-O, verificada no intervalo de 580 cm^{-1} a 640 cm^{-1} em ambos os espectros, aumenta de intensidade com o aumento da temperatura de calcinação. Isto é justificado pelo fortalecimento da ligação M-O durante a cristalização das fases cristalinas.

Os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho estão ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados aproximados obtidos por espectroscopia no IV para o pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ tratado termicamente a 350 e 700ºC e comparados com os dados da literatura e atribuições de simetrias (Nakamoto, 1986; Belous, Yanchevskiy et al., 2004) .

Número de onda (cm^{-1})		**Atribuição**
350°C	**700°C**	
3370	-	ν(O-H)
1549	1634	δ (H_2O)
1398	1497	$\nu(CO_3^{2-})$
778	1436	ν(C-O)
639	871	δ(C-O)

A presença das bandas O-H nas regiões de 3400 cm^{-1} e 1630 cm^{-1}, podem ser atribuídas à adsorção de água na superfície dos pós durante a execução das análises.

5.5. Espectroscopia Raman

O espectro Raman do LLTO obtido pela decomposição térmica da solução precursora de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ (350ºC e 700ºC por 3h) é apresentado na Figura 23, a seguir.

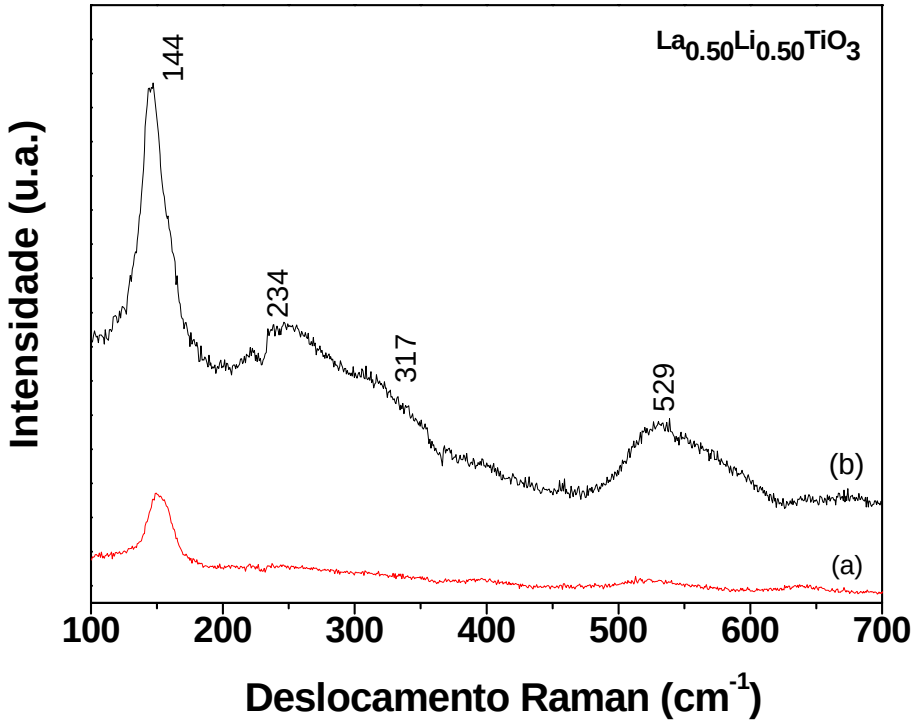


Figura 23: Espectro Raman do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$: (a) 350ºC/3h and (b) 700ºC/3h.

Na faixa de frequência medida, de 100 a 700 cm^{-1}, os espectros são compostos basicamente de três bandas, em 144, 234 e 317 cm^{-1}, e uma banda larga de alta frequência que se estende de 470 à 600 cm^{-1} que é composto de um componente em cerca de 529 cm^{-1}. Resultados semelhantes foram obtidos pela análise por espectroscopia Raman de pós de $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ preparados por Laguna e colaboradores (Laguna, Sanjuan et al., 2002) e por Mei e colaboradores (Mei, Wang et al., 2010).

Ao analisarmos os espectros verifica-se um aumento significativo da intensidade uma vez que a temperatura foi elevada a 700ºC. O acoplamento entre átomos de oxigênio e átomos de lítio foi proposto por Sanjuan e colaboradores (Sanjuan, Laguna et al., 2004) para explicar a propriedade de maiores intensidades

em função do aumento da temperatura e da concentração de lítio. As quatro bandas representadas no espectro correspondem a quatro modos Raman ativos que envolvem a vibração dos átomos de Ti e O. A Tabela 5 mostra as frequências Raman observadas para o LLTO comparadas com os dados e atribuições de simetria apresentados na literatura (Sanjuan e Laguna, 2001; Laguna, Sanjuan et al., 2002; Sanjuan, Laguna et al., 2005; Mei, Wang et al., 2010).

Tabela 5: Frequências Raman observadas para o pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ comparadas com os dados da literatura e atribuições de simetrias.

Frequencias Raman (cm^{-1})	**Literatura (cm^{-1})**	**Simetria**	**Deslocamentos**
144	140	E_g	Ti – no plano
234	230	E_g	O(3) – no plano
317	315	A_{1g}	Ti – ao longo do eixo *c*
----	450	A_{1g}	O(1,2) – ao longo do eixo *c*
529	525	E_g	O(3) – no plano
----	550, 580	A_{1g}	O(3) – ao longo do eixo *c*

A quarta coluna da Tabela 5 apresenta a contribuição principal para cada modo, embora alguma mistura entre deslocamentos de mesma simetria possam efetivamente ocorrer. As bandas resultantes da vibração de lítio podem estar associadas a vibração do oxigênio e do titânio (Sanjuan e Laguna, 2001; Laguna, Sanjuan et al., 2002; Sanjuan, Laguna et al., 2004; Sanjuan e Laguna, 2005; Mei, Wang et al., 2010).

5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

As caracterizações morfológicas por MEV-FEG para o pó calcinado a 700ºC/3h estão ilustradas nas Figuras 24 (a) e (b), a seguir. Observa-se que o pó forma

aglomerados de partículas de forma esférica, relativamente homogênea, com partículas da ordem de 20-30 nm. O aumento da temperatura de tratamento térmico acompanha um aumento no tamanho dos grãos devido ao fato das partículas do pó começarem a formar ligações entre si, através da formação de interfaces, conhecidas como “pescoços”. Essa união das partículas leva ao crescimento dos grãos (Cavalcante, Simões et al., 2008).

(a) **(b)**

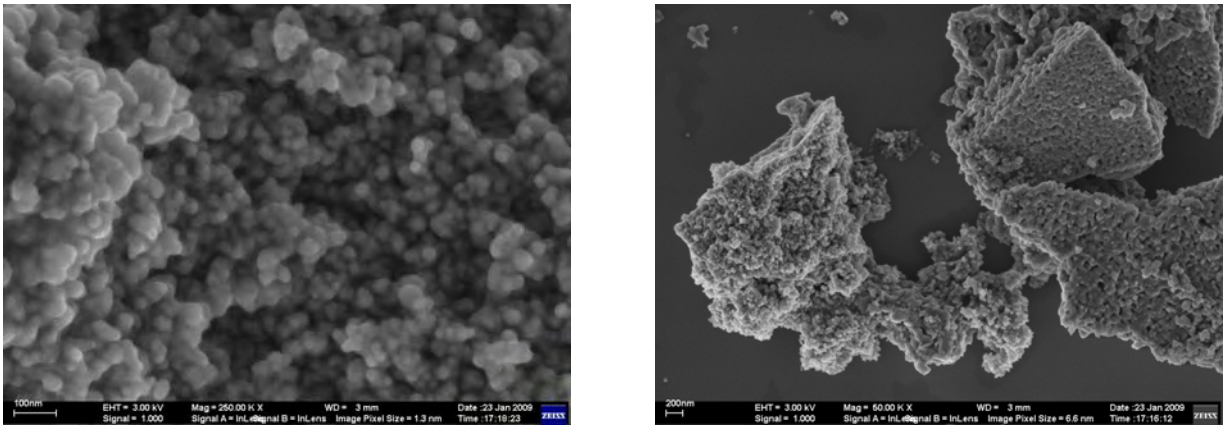


Figura 24: Micrografia do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ obtido após tratamento térmico a 700ºC/3h. Resolução: (a) 250.000x e (b) 50.000x.

Os resultados obtidos demonstram a viabilidade do método de precursores poliméricos na preparação de pós homogêneos e com potencialidade para a aplicação em baterias de lítio. Estudos têm demonstrado que o tamanho de partícula interfere no processo de difusão dos portadores de carga dentro do catodo, apresentando uma influência significativa sobre a difusão dos íons lítio (Bueno e Leite, 2003; Sebastian e Gopalakrishnan, 2003). Pequenos tamanhos de partículas aumentam a superfície de contato interpartícula, diminuem a quantidade de poros que permanecem entre estas depois de serem compactadas e sinterizadas, além de aumentar os pontos de contato entre a superfície do óxido e o eletrólito. Isto

favorece a diminuição da resistência iônica e, portanto, diminui consideravelmente os fenômenos de polarização dentro da bateria eletroquímica (Chang, Menetrier et al., 1991; Bueno e Leite, 2003).

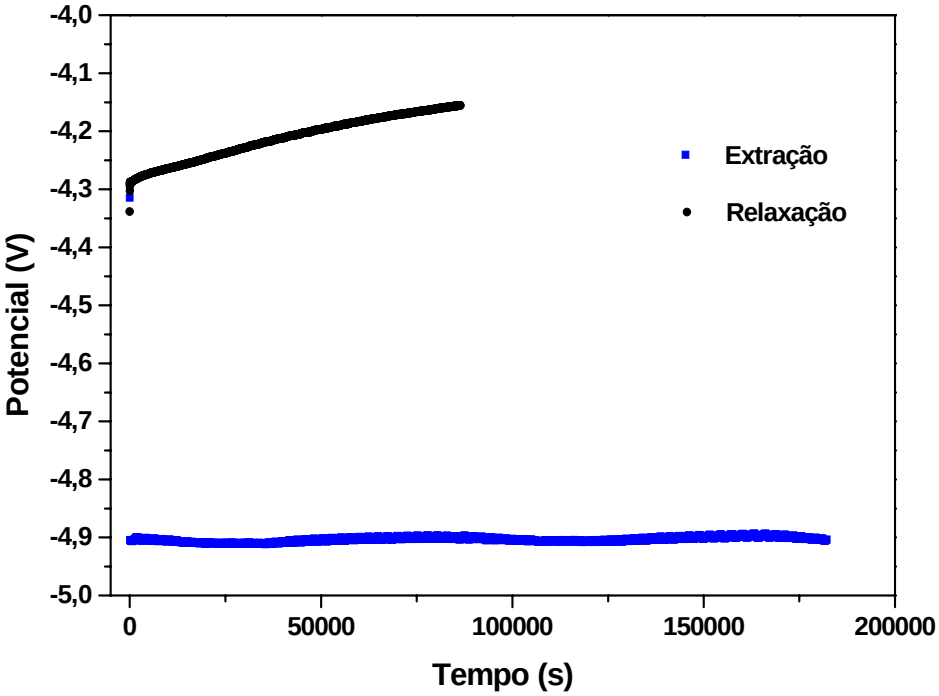
5.7. Medidas Eletroquímicas

5.7.1. Medição Galvanostática Intermitente (GITT)

Depois de realizado o processo de desinserção, no qual variou-se a concentração de Li de $3x = 0{,}50$ até $3x = 0{,}18$ ($\Delta 3x = 0{,}32$) foi realizado o processo de reinserção por passos (reinserção ao catodo de 0,053 mol de Li por fórmula cada vez). Para cada uma dessas composições foram aplicados os pequenos pulsos-relaxação necessários para o cálculo do coeficiente de difusão em corrente direta.

As Figuras 25 (a) e (b), a seguir, ilustram a variação do potencial em função do tempo para os processos extração-relaxação e pulso-relaxação, respectivamente.

(a)



(b)

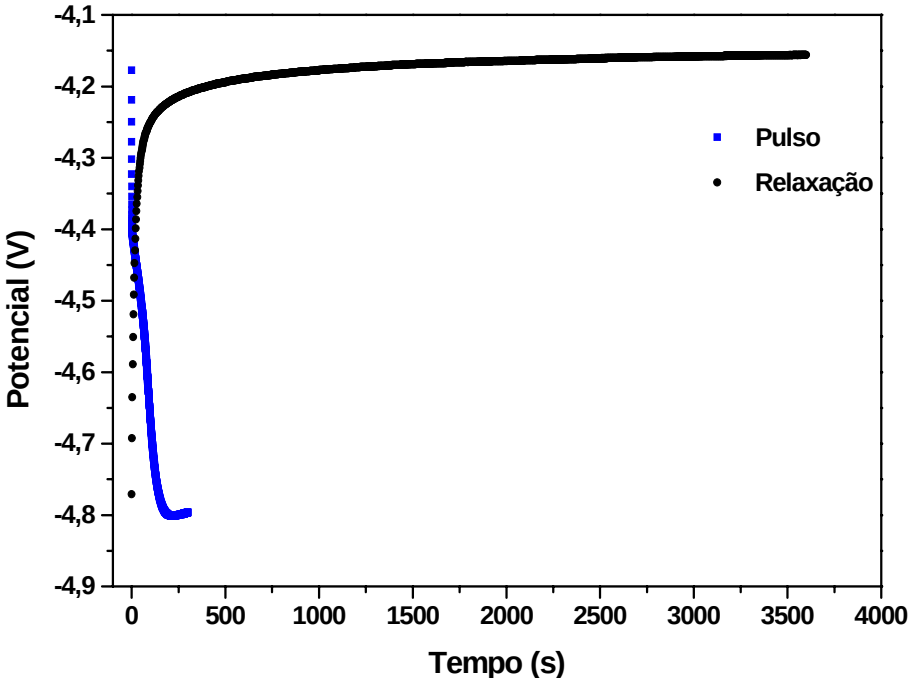
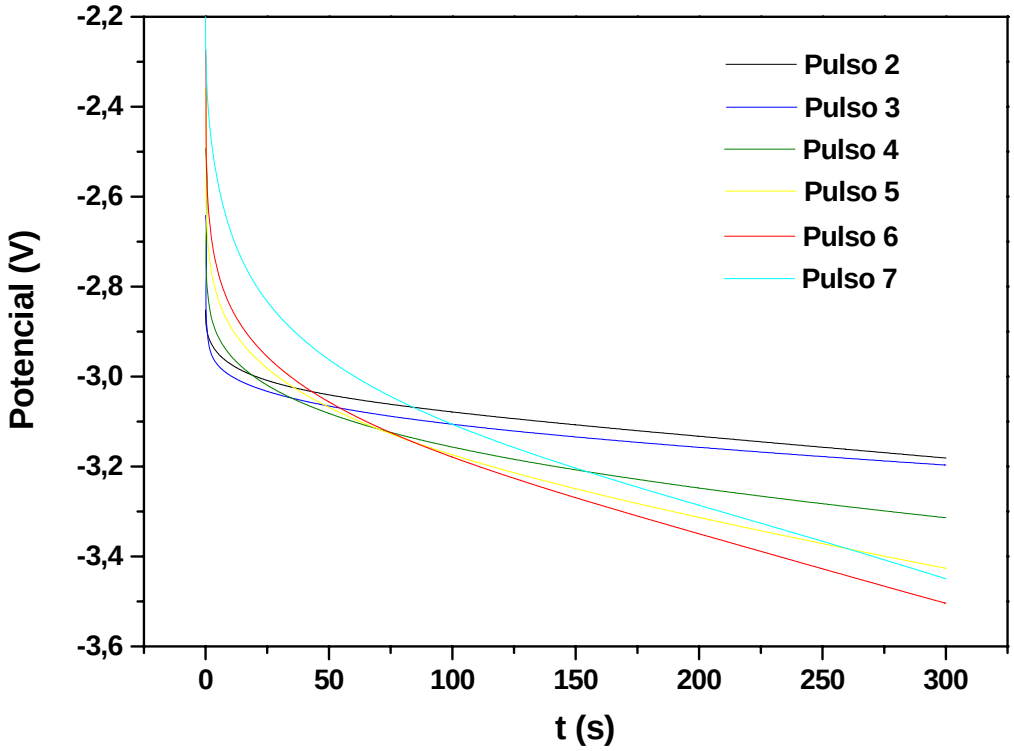


Figura 25: Potencial vs. tempo dos processos de extração-relaxação e pulso-relaxação para a célula de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ com correntes de : (a) -40 μA e (b) -10 μA.

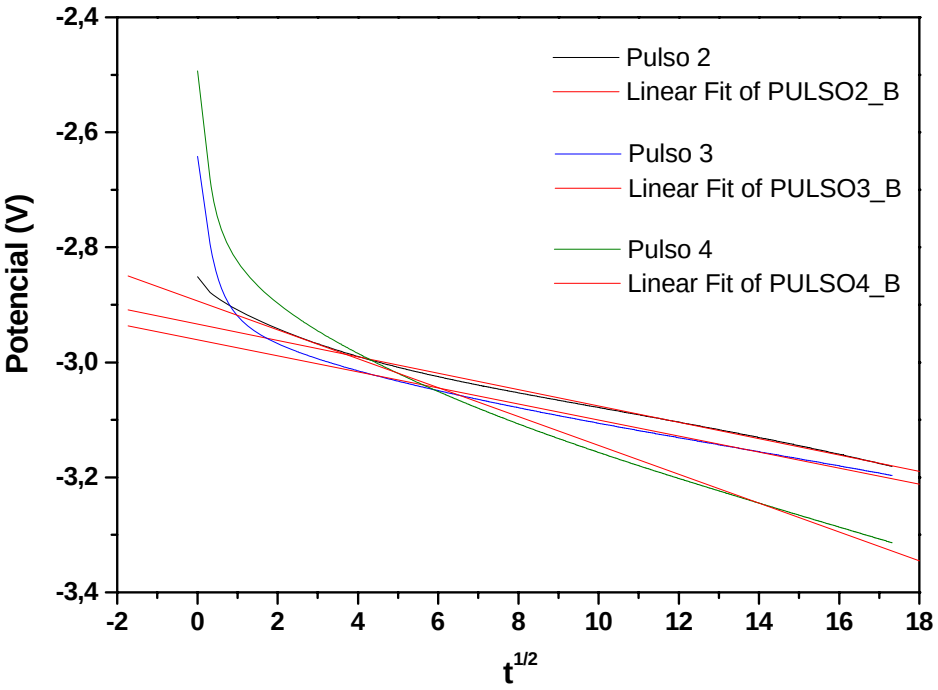
A derivada numérica (dE/d*x*) dos potenciais a circuito aberto (V_{oc}), que correspondem aos potenciais de relaxação da bateria depois da inserção de *x* = 0,053 mol Li^+ no processo de descarga intermitente ou inserção ponto a ponto, é um dos termos necessários para o cálculo do coeficiente de difusão.

Na Figura 26 (a) são apresentadas as curvas de pulso para os seis graus de inserção no óxido a partir das quais são obtidas as curvas de variação da voltagem em função da raiz quadrada do tempo, Figuras 26 (b) e (c), cuja inclinação é denominada B de acordo com a Equação 19.

(a)



(b)



(c)

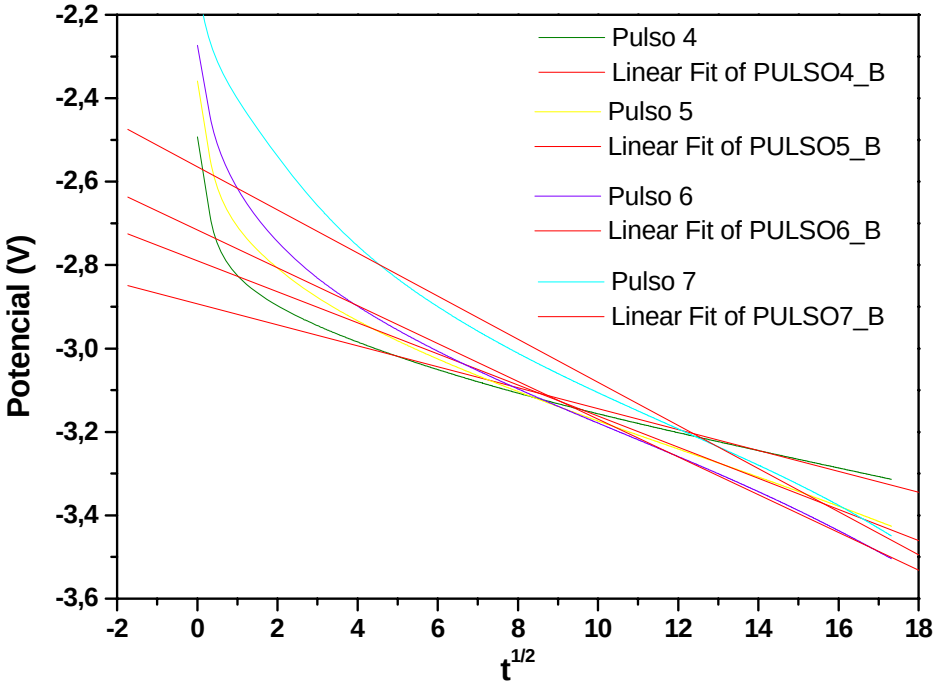
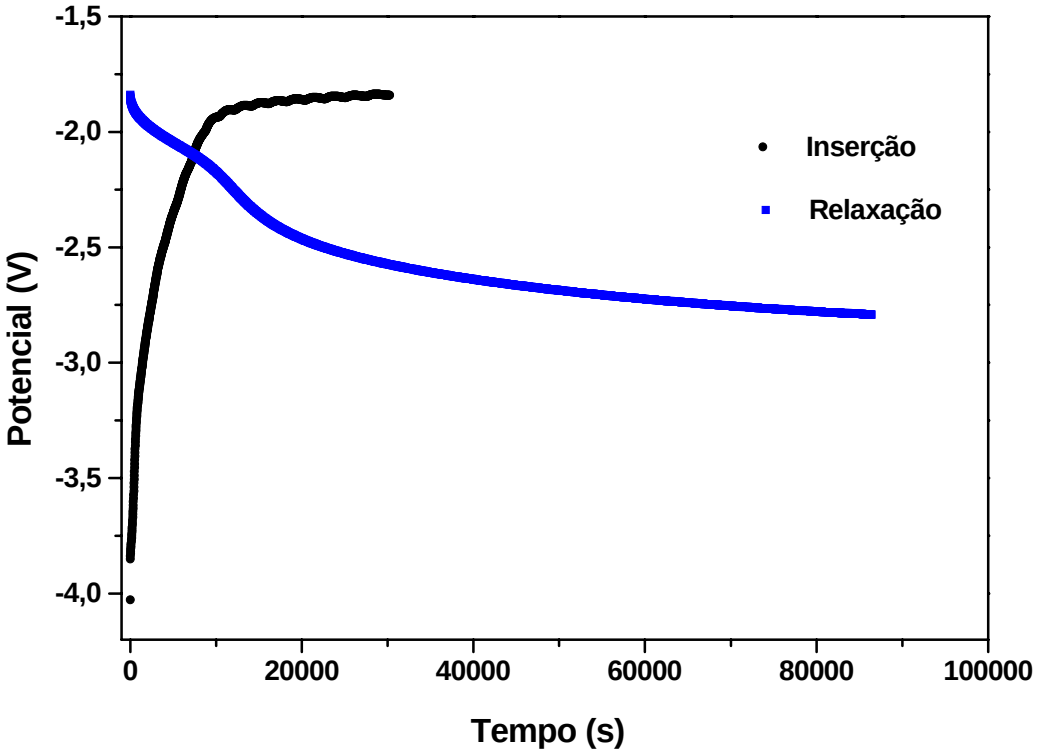


Figura 26: Potencial versus a raiz quadrada do tempo a partir dos pulsos de 300 s para a célula de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ com correntes aplicadas de -10 μA: (a) pulsos 2 a 7; (b) inclinação das curvas para pulsos 2, 3 e 4; (c) inclinação das curvas para pulsos 4, 5, 6 e 7.

A Figura 27 (a) ilustra a variação do potencial em função do tempo para os processos inserção-relaxação. A variação dos potenciais a circuito aberto, medidos após cada processo de inserção de 0,053 mol Li^+, bem como a derivada numérica (dE/d*x*) estão ilustrados na Figura 27 (b).

(a)



(b)

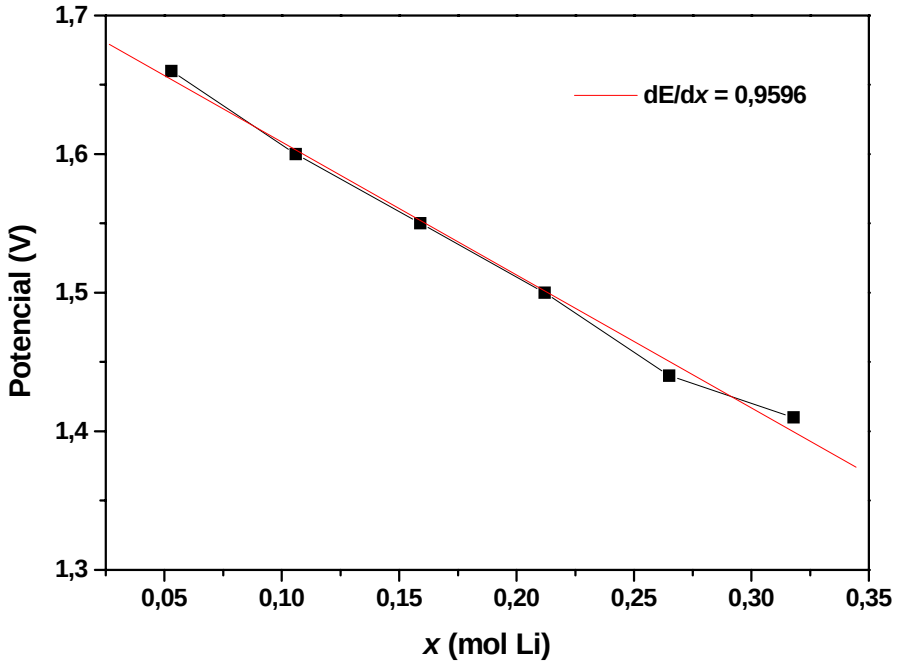


Figura 27: Potencial vs. tempo dos processos de inserção-relaxação e potencial vs. concentração de Li inserida para a célula de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ com correntes de 40 μA.

A análise cuidadosa das curvas de pulsos indica a presença de dois processos cinéticos diferentes. Dessa forma, optou-se por calcular o valor de coeficiente de difusão, D, para cada um dos processos.

A partir do valor da derivada dE/d*x* e do coeficiente angular B (E vs $t^{1/2}$), considerando a área geométrica dos eletrodos (1,13 cm^2) e o volume molar do óxido estudado (115,95 cm^3/mol), determinou-se o coeficiente de difusão pela Equação 19.

A Tabela 6, a seguir, resume os valores de B determinados e os valores de D calculados a partir da Equação 19. Os valores médios de B foram calculados pela média dos valores de B para os pulsos 2 e 3, bem como a média dos valores determinados para os pulsos 5, 6, e 7. Propõe-se como valor mais válido de coeficiente de difusão o correspondente ao processo de transição (pulso 4) entre os processos cinéticos rápidos e lentos.

Tabela 6: Valores de B e D determinados a partir das curvas de variação da voltagem em função da raiz quadrada do tempo e da Equação 19, respectivamente.

Pulso	**B**	**$B_{médio}$**	**D (cm^2/s)**
2	0,01422	0,01405	$1,39.10^{-4}$
3	0,01387		
4	0,02501	-	$4,38.10^{-5}$
5	0,03714		
6	0,04523	0,04465	$1,38.10^{-5}$
7	0,05159		

5.7.2. Cronopotenciometria

5.7.2.1. Carga e Descarga

A técnica de cronopotenciometria foi utilizada para os ensaios de carga-descarga da célula eletroquímica. Os ensaios foram realizados aplicando-se, alternadamente, correntes positivas e negativas de 100 µA, por um tempo de 7200 s para carga (deintercalação) e 7200 s para descarga (intercalação), e o potencial gerado foi monitorado.

A Figura 28, a seguir, ilustra a variação do potencial contra o tempo para o LLTO após 20 ciclos de carga-descarga. No processo de carga da célula, o potencial variou entre 2,0 V e 4,8 V vs Li^+/Li.

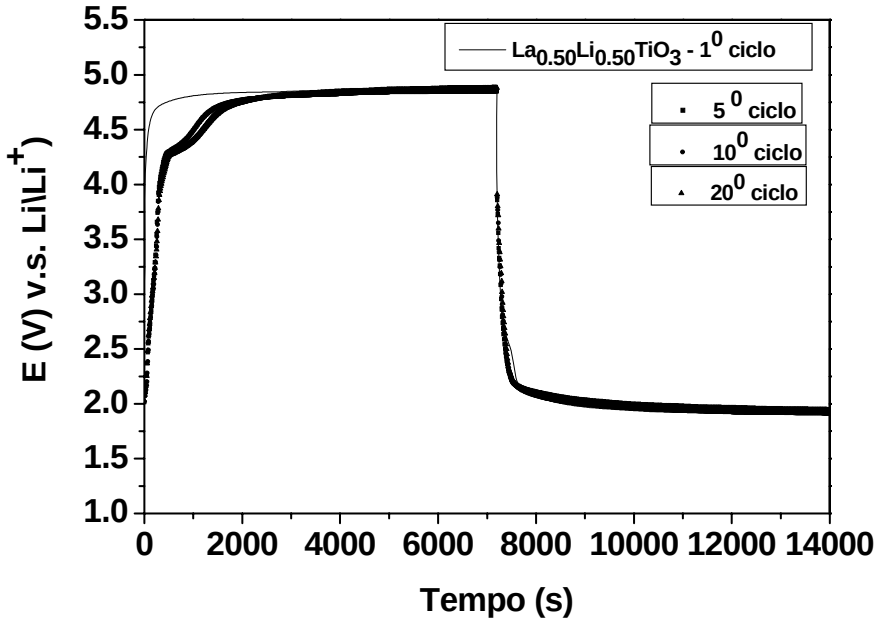


Figura 28: Cronopotenciometria com corrente de 100μA para a célula de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ após 20 ciclos de carga-descarga.

A Figura 29, a seguir, ilustra a variação do potencial em função de x (grau de extração/ inserção de Li^+) medido nos processo de carga e descarga experimental da bateria.

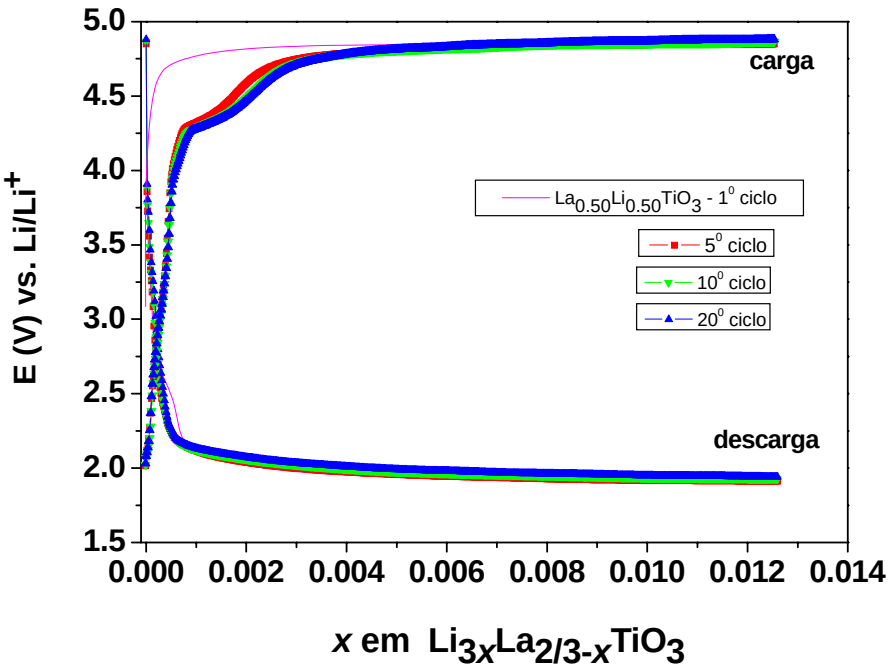


Figura 29: Ciclos de carga/descarga na célula eletroquímica Li/$LiClO_4$ (EC:DMC)/$La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ aplicando uma corrente de 100µA.

Sabe-se que a taxa de intercalação de Li por mol de LLTO é baixa. Além disso, cálculos teóricos, realizados a partir da Equação 20, prevêem que seriam necessárias 25 horas para que a bateria descarregasse completamente. Este período corresponde à intercalação de 0,16 mol de Li por LLTO (ou seja, 25,4 mAh/g). No entanto, apenas duas horas foram utilizadas para cada processo. Nesta condição, pode-se ter certeza de que intercalação total não foi atingida. Por outro lado, informações importantes foram obtidas nesse experimento de carga e descarga e que foram utilizados no experimento de voltametria cíclica, principalmente o relacionado com o intervalo de potencial, que foi entre 2 e 4,8 V versus Li. Durante os processos de carga e descarga, o LLTO exibe curvas extremamente estáveis por volta de 1,98 V, o que significa que houve uma reação em duas fases com base no par redox Ti^{+4}/Ti^{+3} (Scharner, Weppner et al., 1999;

Wagemaker, Simon et al., 2006). Depois de vinte ciclos de carga-descarga é possível observar duas etapas diferentes do processo de carga, provavelmente relacionada à presença de dois processos cinéticos diferentes.

5.7.2.2. Número de Transporte

O pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ calcinado a 700ºC por 3h foi compactado na forma de pastilha que foi utilizada na determinação do número de transporte do mesmo. A técnica de cronopotenciometria foi utilizada para os ensaios de carga-descarga da amostra preparada.

A Figura 30, a seguir, ilustra a variação do potencial contra o tempo para o LLTO após 1 ciclo de carga-descarga. Durante o processo de descarga o potencial permaneceu em –2,0V. Observou-se também que, durante o processo de relaxação, o potencial máximo de carga atingido foi próximo a 0 V.

O número de transporte iônico, t_i, foi determinado calculando-se inicialmente a área formada pela curva de carga e descarga. A razão entre os valores das áreas resultantes fornece o valor de t_i. Sabendo-se que $t_i + t_e = 1$, foi possível calcular também o número de transporte eletrônico, t_e.

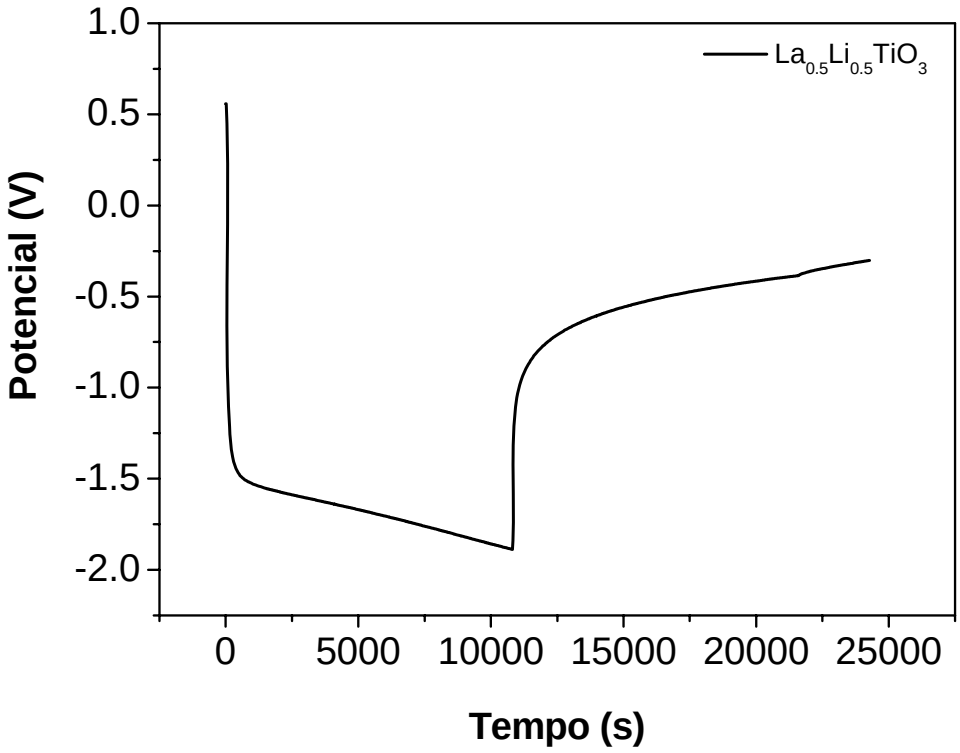


Figura 30: Cronopotenciometria com corrente de -2 nA para a pastilha de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ após 1 ciclo de carga-descarga.

A partir dos cálculos das áreas obtivemos para o transporte iônico o valor de 0,91 e para o transporte eletrônico de 0,09. Verifica-se, portanto que os óxidos de titanato de lantânio e lítio apresentam números de transporte eletrônico extremamente reduzidos, apresentando assim, caráter semelhante aos materiais considerados puramente iônicos, com transporte catiônico (Li^+). Este resultado indica que o material pode ser aplicado como eletrólito iônico sólido.

5.7.3. Voltametria Cíclica

O voltamograma cíclico obtido para o LLTO está representado na Figura 31, a seguir.

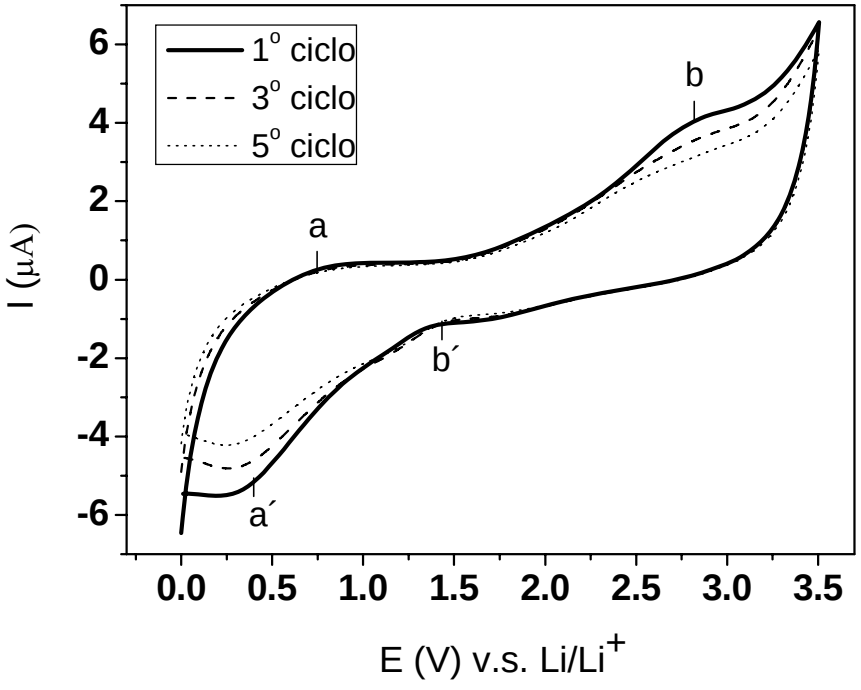


Figura 31: Voltamograma cíclico utilizando uma célula $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ vs. Li. Velocidade de varredura de 1 mV/s.

O potencial foi varrido entre 0 e 3,5V correspondendo a carga (deintercalação do lítio no LLTO) e descarga (intercalação do lítio no LLTO) da bateria de Li^+, respectivamente. Neste voltamograma, dois picos anódicos (representados por a e b) e o correspondente pico catódico (representado como a' e b') foram detectados, sugerindo que as reações eletroquímicas são reversíveis. As mudanças na inclinação das curvas de descarga e carga podem indicar uma mudança na estrutura do material durante a intercalação e deintercalação, respectivamente.

5.8. Cálculo dos Parâmetros Eletroquímicos

Os parâmetros tecnológicos calculados para a bateria de Lítio montada com o material catódico obtido neste trabalho são: potencial médio de descarga,

capacidade de energia gravimétrica, densidade de energia gravimétrica e densidade de potência, levando-se em conta as descrições e fórmulas do item 2.5.

5.8.1. Potencial Médio de Descarga

Esse valor foi calculado utilizando-se a curva de descarga da bateria, Figura 29, apresentada anteriormente e a Equação 23, que está descrita a seguir.

$$Em = \frac{(Ei + Ef)}{2} \qquad (23)$$

Onde, Ef é o potencial final da curva de descarga, para o qual a bateria já alcançou seu estado máximo de descarga prático. Para este caso, como utilizamos o gráfico obtido na Figura 29, que sabemos, não corresponde ao estado máximo de descarga, foi considerado o ponto onde Li = 0,012 e Ei é o potencial inicial da curva de descarga, na qual a bateria atingiu seu menor estado de descarga prático, neste caso utilizamos o ponto onde Li = 0,000012. Esta curva mostra um potencial médio de 2,91 V, que será utilizado para o cálculo da densidade de energia e densidade de potência.

5.8.2. Capacidade de Energia Gravimétrica Prática da Bateria

Para o cálculo da capacidade de energia gravimétrica prática da bateria a partir da Equação 5, é necessário conhecer a capacidade de energia gravimétrica prática do material catódico (neste caso o LLTO).

Como na Equação 6, a capacidade de energia gravimétrica prática do material catódico é calculada utilizando-se a quantidade de Li^+ inserido no catodo a partir do máximo estado de carga, para este caso, utilizamos x = 0,16 e massa molar do LLTO (168,79 g/mol). Ao substituir estes valores, na Equação 6, obtém-se a capacidade de energia gravimétrica prática para o óxido LLTO, que é de, 25,40 Ah/kg.

O valor da capacidade de energia gravimétrica prática (25,40 Ah/kg) e da capacidade de energia gravimétrica do ânodo de lítio metálico (3600 Ah/kg) são substituídos na Equação 5 para dar o valor da capacidade de energia prática da bateria que é 25,23 Ah/kg.

5.8.3. Densidade de Energia Gravimétrica

A densidade de energia gravimétrica da bateria se define como produto da capacidade de energia gravimétrica da bateria (25,23 Ah/kg) pelo potencial médio de descarga (2,91 V). Ao substituir estes valores, na Equação 8, obtém-se o valor de 73,42 Wh/kg.

Esse valor de densidade de energia obtida é, aproximadamente 2 vezes maior que a armazenada nas baterias chumbo/ácido que a maioria dos carros utiliza e 1 vez maior que as baterias de Ni/Cd que estão presentes na maioria dos equipamentos eletroportáteis.

5.8.4. Densidade de Potência Gravimétrica

Utilizando-se a Equação 9 temos, potencial médio de descarga (2,91 V), corrente utilizada na descarga contínua da bateria, neste caso, 100 µA e massa do

material eletroativo, 0,057 g. Ao substituir esses valores, obtém-se a densidade de potência de 5,092 W/kg.

Apesar de utilizar o valor de 100 µA para o cálculo final dos parâmetros tecnológicos da bateria de lítio, realizamos o mesmo cálculo utilizando valores de corrente mais altos, como 100 mA, 50 mA e 1 mA, entretanto, verificou-se que os valores de densidade de potência são maiores quanto maior a corrente aplicada, isso deve-se ao fato de termos um aumento na capacidade de extração e inserção de íons Li^+ em correntes mais elevadas, que certamente tem um influência sobre a transferência de íons Li^+ na interface eletrodo/eletrólito.

Embora o valor encontrado (5,092 W/kg) está abaixo do desejado para o uso em automóveis (100 W/kg), podemos aumentar esse valor se o composto LLTO for modificado para que permita uma extração/inserção de Li^+ com correntes maiores, como por exemplo 1 µA.

6. CONCLUSÕES

- O método dos precursores poliméricos, Método Pechini, foi utilizado como método alternativo para a síntese do $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$.
- A análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) permitiu estabelecer o intervalo de temperatura em que ocorre a maior perda de massa, entre 30°C e 420°C.
- A caracterização por difração de raios X em combinação com o refinamento de Rietveld indicou que uma fase perovskita cristalina foi obtida para o material tratado termicamente a 700 º C. Este é um fato importante, considerando que a preparação de pós de LLTO geralmente é realizada por tratamento térmico em altas temperaturas, acima de 1100ºC. No entanto, o processo de cristalização do LLTO foi acompanhado pela cristalização de uma fase secundária, identificada como $LiTi_2O_4$. Assim, novos ajustes na metodologia empregada para a preparação do pó serão necessários a fim de promover a cristalização da fase $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ livre de fases secundárias, como a realização de síntese com diferentes matérias-primas e a realização do tratamento térmico em temperaturas intermediárias e por períodos mais longos.
- As propriedades do pó de LLTO obtido neste trabalho são comparáveis aos materiais preparados pelos métodos de reação sol-gel e outras reações de estado sólido.
- As análises de infravermelho indicam a presença de grupos carbonatos, que podem ser atribuídos a carbonato adsorvido pelo contato do pó com o ambiente. E mostra também que o tratamento térmico faz com que haja um aumento na

intensidade das bandas de absorção atribuídas a presença de ligações metal-oxigênio e isso se justifica pelo fortalecimento dessa ligação durante a cristalização das fases cristalinas.

- Os espectros Raman apresentam modos ativos mais fortes à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, devido ao acoplamento entre os átomos de oxigênio e lítio.
- A caracterização morfológica do pó de $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) indica que os mesmos apresentam aglomerados de partículas muito pequenas, da ordem de aproximadamente 20 a 30 nm, e forma esférica relativamente homogênea. Esses resultados demonstram a viabilidade do método de precursores poliméricos na preparação de pós homogêneos e com potencialidade para a aplicação em baterias de lítio.
- A determinação do coeficiente de difusão através da técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT) para a célula eletroquímica preparada com o catodo $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ evidenciou que dois processos cinéticos diferentes estão envolvidos no processo de difusão.
- A determinação dos números de transporte para o pó de $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ possibilitou verificar que os mesmos apresentam números de transporte eletrônico extremamente reduzidos, o que indica que esses óxidos apresentam caráter semelhante aos materiais considerados puramente iônicos.
- As curvas de carga-descarga obtida para o LLTO revelaram que os processos de intercalação e deintercalação de íons de lítio são reversíveis na estrutura $La_{0.50}Li_{0.50}TiO_3$ e que durante o processo de carga, duas etapas distintas foram observadas, provavelmente devido a dois processos cinéticos.

- O voltamograma cíclico apresenta dois picos ocorrendo tanto na varredura anódica, quanto na catódica, indicando que a reação de oxidação/redução é reversível para esse processo.

REFERÊNCIAS

ALEIXO, L. M. “Voltametria: Conceito e Técnicas”. 2003. Disponível em: www.chemkeys.com. Acesso em 24 jan. 2010.

ALMEIDA, C.M.V.B. et al. Uma Importante Invenção (feita com: Metais, Papelão, Salmoura e Sagacidade). *Revista de Graduação da Engenharia Química*, São Paulo, 1994. Disponível em: http://www.hottopos.com.br/regeq4/. Acesso em: 16 fev. 2009.

ALONSO, J. A. et al. On the location of Li^+ cations in the fast Li-cation conductor $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ perovskite. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 39, n. 3, p. 619-621, 2000.

ANTONIO, S. G. Aplicação do método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $NiCoFeO_4$ preparado por Reação de Combustão. Dissertação (Programa de Pós Graduação Institucional em Ciências e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Ciências de Bauru, 2006.

ARMAND, M. Materials for Advanced Batteries. in D.W. Murphy, J. Broadheat, B.C. H. Steele (eds), New York, 1980.

ARMAND, M.; TARASCON, J. M. Building better batteries. *Nature*, v. 451, n. 7179, p. 652-657, 2008.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications. In: _____ Introduction and Overview of Electrode Processes. New York: John Wiley & Sons, cap.1, 2000.

BELHAROUAK, I.; AMINE, K. $Li_2MTi_6O_{14}$ (M = Sr, Ba): new anodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, v. 5, n. 6, p. 435-438, 2003.

BELOUS, A. et al. Peculiarities of $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ formation during the synthesis by solid-state reaction or precipitation from solutions. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 3, p. 407-417, 2004.

BHAT, M. H. et al. Microwave synthesis of lithium lanthanum titanate. *Solid State Communications*, v. 125, n. 10, p. 557-562, 2003.

BOHNKE, O. et al. In search of the cubic phase of the Li^+ ion-conducting perovskite $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO3$: structure and properties of quenched and in situ heated samples. *Solid State Ionics*, v. 149, n. 3-4, p. 217-226, 2002.

BONHKE, C. I. et al. Comparison of pH sensitivity of lithium lanthanum titanate obtained by sol-gel synthesis and solid state chemistry. *Solid State Ion*ics, v. 176, n. 1-2, p. 73-80, 2005.

BOHNKE, O. The fast lithium-ion conducting oxides $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ from fundamentals to application. *Solid State Ionics*, v. 179, n. 1-6, p. 9-15, 2008.

BOULANT, A. et al. Efficient ion exchange of H^+ for Li^+ in $(Li_{0.30}La_{0.57}\ \square_{0.13})TiO_3$ perovskite in water: protons as a probe for Li location. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 11, p. 2209-2217, 2009.

BOUQUET, V. et al. LiNbO3 thin films prepared from a polymeric precursor method. *Key Engineering Materials,* v. 132-136, p. 1143-1146, 1997.

BRANDT, K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, v. 69, n. 3-4, p. 173-183, 1994.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol gel science: the physics and chemistry of sol gel processing. Boston: Academic Press, p. 908, 1990.

BROUS, J. et al. Rare earth titanates with a perovskite structure. *Acta Crystallographica*, v. 6, n. 1, p. 67-70, 1953.

BUENO, P. R.; LEITE, E. R. Nanostructured Li ion insertion electrodes. 1. Discussion on fast transport and short path for ion diffusion. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 34, p. 8868-8877, 2003.

CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: an introduction. New York: John Wiley & Sons, 3 ed., p. 811, 1994.

CAVALCANTE, L. S. et al. Dependence of annealing time on structural and morphological properties of $Ca(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 453, n. 1-2, p. 386-391, 2008.

CHANG, S. H. et al. Li diffusion in a $Li_xW_3O_9F$ ($x \geq 1$) based electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, n. 5, p. 1209-1211, 1991.

CHEARY, R. W. et al. X-ray diffraction line broadening from thermally deposited gold films. *Journal of Applied Crystallography*, v. 33, p. 1271-1283, 2000.

CHO, S. G. et al. Thermal-decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the pechini process. *Journal of Materials Science*, v. 25, n. 11, p. 4738-4744, 1990.

CHUNG, H. T. et al. Dependence of the lithium ionic conductivity on the B-site ion substitution in $(Li_{0.5}La_{0.5})Ti_{1-x}M_xO_3$ (M = Sn, Zr, Mn, Ge). *Solid State Ionics*, v. 107, n. 1-2, p. 153-160, 1998.

CORTEZ, L. A. B. et al. Biomassa para energia. In: LORA, E. E. S.; COBAS, V. R. M.; PAULA, R. B. Outras tecnologias para a geração de eletricidade em pequena escala a partir da biomassa: motor *stirling*, células a combustível, microturbinas. São Paulo: Editora da Unicamp, cap. 18, p. 609-632, 2008.

CRISTIAN, J.; GHOLAM, N. Solid State Batteries: Materials Design and Optimization, Kluwer, Boston, 1994.

CRISTIAN, J.; STOYANOV, Z. Materials for lithium batteries, edited by J. Cristian, Kluwer, Boston, 2000.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Lítio. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/litio.pdf. Acesso em: 25/10/10.

DOMINKO, R. et al. Influence of carbon black distribution on performance of oxide cathodes for Li ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 24, p. 3709-3716, 2003.

DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. Alternative energy technologies. *Nature*, v. 414, n. 6861, p. 332-337, 2001.

EFTEKHARI, A. Electrochemical performance and cyclability of $LiFe_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as a 5 V cathode material for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 124, n. 1, p. 182-190, 2003.

EHRLICH, G. M.; MARSH, C. Low-cost, lightweight rechargeable lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 73, n. 2, p. 224-228, 1998.

ERIKSSON, T. A.; DOEFF, M. M. A study of layered lithium manganese oxide cathode materials. *Journal of Power Sources*, v. 119, p. 145-149, 2003.

FANTONI, E. LÍTIO: o futuro num deserto de sal. Galileu, 219 ed., 2009.

FERNANDES, S. L. Preparação e caracterização do material catódico $La_{0,50}Li_{0,50}TiO_3$ /negro de acetileno para aplicações em baterias de lítio. 2008. 51 f. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2008.

FEY, G. T. K. et al. Preparation and characterization of lithium nickel cobalt oxide powders via a wet chemistry processing. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 100, n. 3, p. 234-243, 2003.

FONSECA, C. P.; NEVES, S. The usefulness of a $LiMn_2O_4$ composite as an active cathode material in lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 135, n. 1-2, p. 249-254, 2004.

FOURQUET, J. L. et al. Structural and microstructural studies of the series $La_{2/3-x}Li_{3x}\square_{1/3-2x}TiO_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 127, n. 2, p. 283-294, 1996.

GARCIA-MARTIN, S. et al. Lithium-ion conductivity in the novel $La_{1/3-x}Li_{3x}NbO_3$ solid solution with perovskite-related structure. *Solid State Ionics*, v. 116, n. 1-2, p. 11-18, 1999.

GENG, H. X. et al. Investigation of structure and electrical properties of $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ ceramics via microwcave sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 481, n. 1-2, p. 555-558, 2009.

_____. Effect of sintering atmosphere on ionic conduction and structure of $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ solid electrolytes. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, v. 164, n. 2, p. 91-95, 2009.

GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid organic-inorganic materials - In search of synergic activity. *Advanced Materials*, v. 13, n. 3, p. 163-174, 2001.

GOSSER, A.; DAVID, K. Cyclic Voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. VHC Publishers, Inc., 1994.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase-analysis from neutron powder diffraction data using rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, p. 467-474, 1987.

IBARRA, J. et al. Influence of composition on the structure and conductivity of the fast ionic conductors $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.167$). *Solid State Ionics*, v. 134, n. 3-4, p. 219-228, 2000.

INAGUMA, Y. et al. High ionic-conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Communications*, v. 86, n. 10, p. 689-693, 1993.

_____. Candidate compounds with perovskite structure for high lithium ionic-conductivity. *Solid State Ionics*, v. 70, p. 196-202, 1994.

INAGUMA, Y.; ITOH, M. Influences of carrier concentration and site percolation on lithium ion conductivity in perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, v. 86-8, p. 257-260, 1996.

INAGUMA, Y. et al. Crystal structure of a lithium ion-conducting perovskite $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ (x=0.05). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 166, n. 1, p. 67-72, 2002.

_____. Mg^{2+} ion-exchange with the Li^{+} ion in a fast Li ion-conducting perovskite $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$. *Chemistry Letters*, n. 11, p. 1106-1107, 2002.

ITOH, M. et al. High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds $Ln_{1/2}Li_{1/2}TiO_3$ (Ln = La,Pr,Nd,Sm). *Solid State Ionics*, v. 70, p. 203-207, 1994.

JI, K. S. et al. Role of functional nano-sized inorganic fillers in poly(ethylene) oxide-based polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, v. 117, n. 1-2, p. 124-130, 2003.

JULIEN, C e STOYNOV, Z. Materials for Lithium-Ion Batteries, in 3. High Technology., Nato Sciencie Series, London, 2000.

JUN, J. B. et al. Electrorheological properties of suspensions of monodispersed micron-sized polyaniline composite particles. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, v. 40, n. 11, p. 1163-1170, 2002.

KAKIHANA, M. "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

KANATZIDIS, M. G. et al. Conductive polymer bronzes-intercalated polyaniline in V_2O_5 xerogels. *Journal of the American Chemical Society*, v. 111, n. 11, p. 4139-4141, 1989.

KATSUMATA, T. et al. New perovskite-type lithium ion conductors, $La_xM_yLi_{1-3x-y}NbO_3$. *Solid State Ionics*, v. 113, p. 465-469, 1998.

KAWAI, H.; KUWANO, J. Lithium ion conductivity of A-site deficient perovskite solid-solution $La_{0.67-X}Li_{3X}TiO_3$. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 141, n. 7, p. 78-79, 1994.

KAWAKAMI, Y. et al. Ionic conduction of lithium for perovskite type compounds, $(Li_{0.05}La_{0.317})_{(1-x)}Sr_{0.5x}NbO_3$, $(Li_{0.1}La_{0.3})_{(1-x)}Sr_{0.5x}NbO_3$ and $(Li_{0.25}La_{0.25})_{(1-x)}M_{0.5x}NbO_3$ (M=Ca and Sr). *Solid State Ionics*, v. 110, n. 3-4, p. 187-192, 1998.

KAWAOKA, H. et al. Sonochemical synthesis of amorphous manganese oxide coated on carbon and application to high power battery. *Journal of Power Sources*, v. 125, n. 1, p. 85-89, 2004.

KITAOKA, K. et al. Preparation of La0.5Li0.5TiO3 perovskite thin films by the sol-gel method. *Journal fo Materials Science,* v. 32, n. 8, p. 2063-2070, 1997.

KUMAR, R. V. et al. Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu_2O embedded in a polyaniline matrix. *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, n. 4, p. 1209-1213, 2001.

LAGUNA, M. A. et al. Lithium dynamics and disorder effects in the Raman spectrum of $La_{(2-x)/3}Li_xTiO_3$. *Physical Review B*, v. 66, n. 5, p. 7, 2002.

LARSON, A.C. e VON DREELE, R.B. GSAS: General Structure Analysis System. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, p. 86-748, 2000.

LAZARRAGA, M. G. et al. $LiMn_2O_4$-based composites processed by a chemical-route microstructural, electrical, electrochemical, and mechanical characterization. *Journal of Power Sources*, v. 115, n. 2, p. 315-322, 2003.

LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 68, p. 1002-1007, 1989.

LEROUX, F. et al. Electrochemical lithium intercalation into a polyaniline/V_2O_5 nanocomposite. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 9, p. 181-183, 1996.

LEVI, M. D.; AURBACH, D. Frumkin intercalation isotherm-a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 1-2, p. 167-185, 1999.

LINDEN, D.; REDDY, T. B. Handbook of batteries. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

LI, H. et al. A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 2, n. 11, p. 547-549, 1999.

LIU, H. et al. Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 8, n. 7, p. 450-466, 2004.

MAGNELI, A. Crystal structure studies on tetragonal sodium tungsten bronze. *Arkiv for Kemi*, v. 1, n. 3, p. 269-272, 1949.

MANTHIRAM, A.; KIM, J. Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries. *Chemistry of Materials*, v. 10, n. 10, p. 2895-2909, 1998.

MARTINS, M. A. G e SEQUEIRA, C. A. C. Aspectos relevantes de cronopotenciometria. *Química nova*, v. 11, n. 4, p. 464-478, 1988.

MATTSSON, M. S. Li insertion into WO_3: introduction of a new electrochemical analysis method and comparison with impedance spectroscopy and the galvanostatic intermittent titration technique. *Solid State Ionics*, v. 131, n. 3-4, p. 261-273, 2000.

MEI, A. et al. Role of amorphous boundary layer in enhancing ionic conductivity of lithium-lanthanum-titanate electrolyte. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 8, p. 2958-2963, 2010.

MITTEMEIJER, E. J.; SCARDI, P. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials; Springer: Berlin, 2004.

MIZUMOTO, K.; HAYASHI, S. Lithium ion mobility and activation energy for lithium ion conduction in A-site deficient perovskites $La_{1/3-x}Li_{3x}TaO_3$. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 106, n. 4, p. 369-371, 1998.

_____. Lithium ion conduction in A-site deficient perovskites $R_{1/4}Li_{1/4}TaO_3$ (R = La, Nd, Sm and Y). *Solid State Ionics*, v. 116, n. 3-4, p. 263-269, 1999.

MÜLLER-WARMUTH, W.; SCHÖLLHORN, R. “Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures”, in Progress in Intercalation Research, W.S. Müller-Warmuth, R. (Eds.), Academic Press, London, 2002.

NAGURA, T; TOZAWA, K. Lithium ion rechargeable battery. *Progress Batteries and Solar Cells,* v. 9, p. 209-216, 1990.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, p. 484, 1986.

NAKAYAMA, M. et al. Changes in electronic structure upon lithium insertion into the A-site deficient perovskite type oxides (Li,La)TiO_3. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 9, p. 4135-4143, 2005.

OHZUKU, T.; UEDA, A. Why transition-metal (DI) oxides are the most attractive materials for batteries. *Solid State Ionics*, v. 69, n. 3-4, p. 201-211, 1994.

ORSINI, F. et al. In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells. *Journal of Power Sources*, v. 81, p. 918-921, 1999.

PARIS, M. A. et al. Li mobility in the orthorhombic $Li_{0.18}La_{0.61}TiO_3$ perovskite studied by NMR and impedance spectroscopies. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 6, p. 1694-1701, 2000.

PARK, M. S.; YOON, W. Y. Characteristics of a Li/MnO_2 battery using a lithium powder anode at high-rate discharge. *Journal of Power Sources*, v. 114, n. 2, p. 237-243, 2003.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coatings method using the same to form a capacitor. *Sprague Electric Company,* US Patent 3, 330, 697, 7 p., 11 July 1967.

PEIXOTO, E. M. A. Lítio. *Química Nova na Escola,* n. 2, p. 25, 1995.

PESQUERO, N. C. et al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. *Cerâmica*, n. 54, p. 233-244, 2008.

PHAM, Q. N. et al. Synthesis and characterization of nanostructured fast ionic conductor $Li_{0.30}La_{0.56}TiO_3$. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 18, p. 4385-4392, 2006.

PISTOIA, G. Lithium Batteries: Science and Thechnology, Gholam-Abbas, New York, 2003.

RHO, Y. H.; KANAMURA, K. Fabrication of thin film electrodes for all solid state rechargeable lithium batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 559, p. 69-75, 2003.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n.2, p. 65-71, 1969.

ROBERTSON, A. D. et al. Phase-diagrams and crystal-chemistry in the Li^+ ion conducting perovskites, $Li_{0.5-3x}RE_{0.5+}xTiO_3$: RE = La, Nd. *Journal of Materials Chemistry*, v. 5, n. 9, p. 1405-1412, 1995.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P. Polymer-Clay Nanocomposites, John Willey & Sons, West Sussex, 2000.

SANJUAN, M. L.; LAGUNA, M. A. Raman study of antiferroelectric instability in $La_{(2-x)/3}Li_xTiO_3$ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) double perovskites. *Physical Review B*, v. 64, n. 17, 2001.

SANJUAN, M. L. et al. Effect of quenching on structure and antiferroelectric instability of $La_{(2-x)/3}Li_xTiO_3$ compounds: a Raman study. Elsevier Sci Ltd, p.1135-1139, 2004.

_____. On the local structure and lithium dynamics of $La_{0.5}(Li,Na)_{0.5}TiO_3$ ionic conductors: A Raman study. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 23, p. 5862-5866, 2005.

SANZ, J. et al. Structural changes produced during heating of the fast ion conductor $Li_{0.18}La_{0.61}TiO_3$. A neutron diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 4-5, p. 1157-1164, 2004.

SCHALKWIJK, G. Advances in Lithium-Ion Batteries, Springer Press., New York, 2002.

SCHARNER, S. et al. Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ spinel. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 146, n. 3, p. 857-861, 1999.

SCROSATI, B. Battery technology-challenge of portable power. *Nature*, v. 373, n. 6515, p. 557-558, 1995.

SEBASTIAN, L.; GOPALAKRISHNAN, J. Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 3, p. 433-441, 2003.

SHAJU, K. M. et al. Electrochemical kinetic studies of Li-ion in O2-structured $Li_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ and $Li_{(2/3)+x}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ by EIS and GITT. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, n. 1, p. A1-A13, 2003.

SHAN, Y. J. et al. Preparation and characterizations of new perovskite oxides $(La_xNa_{1-3x-y}Li_y\square_{2x})NbO_3$ (0.0 ≤ x and y ≤ 0.2). *Solid State Ionics*, v. 108, n. 1-4, p. 403-406, 1998.

SKUNDIN, A. M. et al. The state-of-the-art and prospects for the development of rechargeable lithium batteries. Russian Chemical Reviews, v. 4, n. 71, p. 329-346, 2002.

SNYDER, R. L. et al. Defect and Microstructure Analysis by Diffraction; Oxford University Press: IUCr/Oxford, 1999.

Sony Lithium Ion Battery Performance Summary, JEC Batt, Newsletter, n. 2, p. 31, 1994.

STEIL, M. C. et al. Montagem, calibração e testes de um sistema de medidas elétricas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. *Cerâmica*, v. 48, n. 307, p. 146-152, 2002.

STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. The diffraction of x rays by distorted crystal aggregates - I. *Proceedings of the Physical Society*, v. 56, p. 174-181, 1944.

TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified resin intermediate processing of perovskite powders. 1. Optimization of polymeric precursors. *Journal of Materials Research*, v. 7, n. 2, p. 502-510, 1992.

TARASCON, J. M. A new solid-state electrode for secondary lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society,* v. 132, n. 09, p. 2089-2093, 1985.

TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, v. 414, n. 6861, p. 359-367, 2001.

THACKERAY, M. M. Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 142, n. 8, p. 2558-2563, 1995.

THOMAS, J. Lithium batteries - A spectacularly reactive cathode. *Nature Materials*, v. 2, n. 11, p. 705-706, 2003.

VAREZ, A. et al. Microstructural study of $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 118, n. 1, p. 78-83, 1995.

VIJAYAKUMAR, M. et al. Synthesis of fine powders of $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ perovskite by a polymerizable precursor method. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 14, p. 2719-2724, 2004.

VINCENT, C. A. Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959-2009. *Solid State Ionics*, v. 134, n. 1-2, p. 159-167, 2000.

WAGEMAKER, M. et al. A kinetic two-phase and equilibrium solid solution in spinel $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$. *Advanced Materials*, v. 18, n. 23, p. 3169-3173, 2006.

WARREN, B. E., X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.

WATANABE, H.; KUWANO, J. Formation of perovskite solid solutions and lithium-ion conductivity in the compositions, $Li_{2x}Sr_{1-2x}M^{III}_{0.5-x}Ta_{0.5+x}O_3$ (M = Cr, Fe, Co, Al, Ga, In, Y). *Journal of Power Sources*, v. 68, n. 2, p. 421-426, 1997.

WENDLANT, W. W. Thermal methods of analysis. 2nd ed. New York: Jonh Wiley-Interscience, p. 505, 1974.

WEST, A.R., Solid State Chemistry and its Applications, Jonh Wiley & Sons, New York, 1998.

WHITTINGHAM, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 10, p. 4271-4301, 2004.

YASHIMA, M. et al. Crystal structure and diffusion path in the fast lithium-ion conductor $La_{0.62}Li_{0.16}TiO_3$. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 10, p. 3491-3495, 2005.

YOUNG, R.A. The Rietveld Method. Oxford, UK: Oxford University Press, p.298, 2002.

ZBORIL, R. et al. Chemistry of Materials, Jonh Wiley & Sons, New York, 2002.

ZHANG, X. W. et al. Composite doped emeraldine-polyethylene oxide-bonded lithium-ion nano-tin anodes with electronic-ionic mixed conduction. *Solid State Ionics*, v. 150, n. 3-4, p. 383-389, 2002.

ZHANG, S. C. et al. Nanoparticled $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ as cathode material for high-rate lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 153, n. 2, p. 350-353, 2006.

Preparação da solução de titânio.

Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor	Fórmula	Massa/Volume
Isopropóxido de titânio	99,995	Alfa Aesar	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	292,72 mL
Etilenoglicol	99,5	Synth	$C_2H_6O_2$	897,56 mL
Ácido cítrico	99,5	Synth	$C_6H_8O_7$	768,64 g

Preparação da resina de $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$.

Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor	Fórmula	Massa/Volume
Solução de titânio	-----	-----	-----	96,2872 g
Nitrato de lítio	95	Vetec	$LiNO_3$	2,0931 g
Nitrato de lantânio	99	Vetec	$La(NO_3)_3.6H_2O$	12,5954 g
Etilenoglicol	99,5	Synth	$C_2H_6O_2$	20 mL
Ácido cítrico	99,5	Synth	$C_6H_8O_7$	33,1993 g

Qualidade dos reagentes utilizados na obtenção do eletrólito.

Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor	Fórmula	Massa/Volume
Perclorato de lítio		Alfa Aesar	$LiClO_4$	8,512 g
Etilenocarbonato de lítio	99%	Alfa Aesar	$C_3H_4O_3$	40 mL
Dimetilcarbonato de lítio	99%	Alfa Aesar	$C_3H_6O_6$	40 mL

Qualidade da lâmina de lítio utilizada como ânodo e contra-eletrodo

Material	Pureza (%)	Espessura (mm)	Fornecedor
Lâmina de Lítio	99,9%	0,75	Alfa Aesar

Precisão dos instrumentos utilizados.

Instrumento	Precisão
Mufla	± 5 ^{o}C
Estufa	± 1,5 ºC
Termômetro	± 0,5 ºC
Balança Analítica	± 1. 10^{-5} g