



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FERNANDO HENRIQUE PAVONI

**DISCRIMINAÇÃO DE CATODOS DE LiCoO_2 DE BATERIAS
COM DIFERENTES SOH POR MÉTODOS DE ESTATÍSTICA
MULTIVARIADA**

Londrina
2019

FERNANDO HENRIQUE PAVONI

**DISCRIMINAÇÃO DE CATODOS DE LiCoO_2 DE BATERIAS
COM DIFERENTES SOH POR MÉTODOS DE ESTATÍSTICA
MULTIVARIADA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao
Departamento de Física da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Pavoni, Fernando Henrique.

Discriminação de catodos de LiCoO₂ de baterias com diferentes SOH por métodos de estatística multivariada / Fernando Henrique Pavoni. - Londrina, 2019.
76 f. : il.

Orientador: Jair Scarminio.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Baterias de íons de lítio (LiCoO₂). - Tese. 2. Estado de Saúde (SOH) - Tese. 3. Análise de Componentes Principais (ACP) - Tese. 4. Análise Hierárquica de Agrupamentos (AHA) - Tese. I. Scarminio, Jair . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

FERNANDO HENRIQUE PAVONI

**DISCRIMINAÇÃO DE CATODOS DE LiCoO_2 DE BATERIAS
COM DIFERENTES SOH POR MÉTODOS DE ESTATÍSTICA
MULTIVARIADA**

Dissertação de Mestrado do curso de pós-graduação em Física apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Ieda Spacino Scarminio
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, ____ de _____ de ____.

Dedico este trabalho a Deus e a meus pais que estiveram sempre presentes em minha vida, me dando apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que fez e tem feito em minha vida.

Aos meus pais José Carlos e Cássia e ao meu irmão e amigo Higor, por todo o apoio, ensinamentos e oportunidades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jair Scarminio, não só pela constante orientação, atenção e disponibilidade neste trabalho, mas sobretudo pela amizade que adquirimos em nossa convivência.

Aos professores Fábio Melquiades, Ieda Spacino Scarminio e Alexandre Urbano por toda ajuda e contribuição fornecida, desde meu início e ao longo de todo o período as quais foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos e colegas que sempre estiveram presentes tanto em minha vida pessoal como minha vida acadêmica, por toda convivência, aprendizado e momentos de distração, em especial a Aline por tudo que passamos juntos, por todo incentivo, apoio, amizade e paciência ao longo desses anos. Obrigado por sempre acreditar em mim.

Ao Laboratório de Filmes Finos e Materias (FILMAT), Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM) e Laboratório de Análises por Técnicas de Raios-X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, Complexo de Laboratórios Multiusuário (CLABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa e a Sercomtel S.A. pela oportunidade e recursos para a realização deste trabalho.

“O choro pode durar uma noite, mas a alegria vem pela manhã”.

Salmos 30:5

PAVONI, Fernando Henrique. **Discriminação de catodos de LiCoO₂ de baterias com diferentes SOH por métodos de estatística multivariada**. 2019. 76. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

Com o objetivo de discriminar catodos de baterias de telefone celular com diferentes estados de saúde (SOH), tendo o composto LiCoO₂ como o material eletroativo, foram realizadas análises estatísticas multivariadas, pelos métodos de Análise de Componentes Principais (ACP) e de Análise Hierárquica de Agrupamentos (AHA), em dados de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho, nos materiais dos catodos dessas baterias. Também foram realizadas análises univariadas nos dados dos parâmetros cristalográficos, de morfologia e tamanho das partículas dos catodos para auxiliar nas interpretações estatísticas. Tanto a ACP, como o método de AHA discriminam os catodos das baterias em três grupos com apenas dois fatores, respondendo por mais de 99% da variância explicada, usando os dados de DRX ou os de FTIR. A ACP nos dados de DRX levou a concluir que os agrupamentos dos catodos foram organizados devido às deformações nos parâmetros de rede do LiCoO₂, em boa concordância com os valores de SOH das correspondentes baterias. A aplicação da ACP aos dados de FTIR resultaram em agrupamentos discriminados pelos fatores da variação das intensidades dos espectros e deslocamentos das bandas de absorção.

Palavras-chave: Baterias de íons de lítio. Catodo LiCoO₂. Análise de Componentes Principais (ACP). Análise Hierárquica de Agrupamentos (AHA). Estado de saúde (SOH).

PAVONI, Fernando Henrique. **LiCoO₂ cathode discrimination of battery with different SOH by multivariate statistics methods.** 2019. 76. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

Under the purpose to discriminate cathodes of cell phone batteries with different states of health (SOH), Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Clusters Analysis (HCA) multivariate statistical methods were applied on data obtained by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy measurements on the cathode material's. LiCoO₂ was the electroactive compound in these cathode materials. Univariate analysis on cathode crystalline parameters, morphology and size distribution of the cathode particles were also performed to support the multivariate statistical interpretations. Both the ACP and the clustering method discriminated the cathodes in three groups, each with only two factors, that accounted for more than 99% of the variance, either using XRD or FTIR data. The PCA applied to the XRD data led to the conclusion that the cathodes were discriminated due to changes in the LiCoO₂ lattice parameters, in good agreement with the SOH values of the corresponding batteries. The statistic groups of the cathodes were generated under the application of the PCA to the FTIR data by two parameters, the variation in the spectral intensities and absorption bands in the cathode spectra with very distinct wavenumbers each other.

Key words: Lithium-ion Batteries. LiCoO₂ Cathode. Principal Component Analysis (PCA). Hierarchical Clusters Analysis (HCA). State of Health (SOH).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Componentes de uma bateria de íons de lítio e os correspondentes custos relativos.....17
- Figura 2** – Preço em US\$/t previsto para o LiCoO_2 e o Li_2Co_3 empregados nas baterias de íons de lítio comerciais18
- Figura 3** – Representação da célula unitária hexadonal, em (a), e sua estrutura lamelar hexagonal do LiCoO_2 em (b)19
- Figura 4** – Esquema do mecanismo de carregamento e descarregamento de uma bateria de íons de lítio22
- Figura 5** – Representação de uma partícula em esferas com parâmetros equivalentes24
- Figura 6** – Estrutura cristalina hexagonal em camadas do LiCoO_225
- Figura 7** – Ciclos de carga e descarga utilizados para a caracterização elétrica das baterias.....27
- Figura 8** – Processo de abertura da bateria até a extração do pó de LiCoO_2 de seu catodo, (a) bateria, (b) capa plástica, (c) abertura do invólucro metálico, (d) sistema extração de eletrólito, (e) anodo, separador e catodo, (f) catodo com o pó aderido a folha de alumínio, (g) fita de alumínio após a extração, (h) solução após processo de dissolução, (i) sistema de filtragem, (j) NMP após filtragem, (k) pó seco no filtro de fibra de vidro, (l) pó peineirado29
- Figura 9** – Esquema da geometria da difração de raios X.....30
- Figura 10** – Esquema das interações dos elétrons do feixe eletrônico com a amostra em um MEV32

Figura 11 – Princípio de geração da fluorescência de raios X com a transição de elétrons entre as camadas eletrônicas do átomo	34
Figura 12 – Representação dos modos de vibração ativos na região do infravermelho, (a) vibrações de estiramento e (b) vibrações de deformações	35
Figura 13 – Esquema da transformação da matriz X	37
Figura 14 – Exemplo de um dendrograma	39
Figura 15 – Curva de carga/descarga para uma bateria de baixo e alto SOH	41
Figura 16 – Espectro característico de fluorescência de raios X do material do catodo (pó)	42
Figura 17 – Difratoograma de raios X típico do material dos catodos das baterias estudadas. O difratoograma mostrado é da bateria BR da Tabela 2	44
Figura 18 – Constantes de célula unitária (a) a, (b) c, (c) volume da célula e (d) temperatura como função da concentração de lítio x em Li_xCoO_2	46
Figura 19 – Microscopias MEV com aumento de 10kx (superior) e 65kx (inferior) das partículas de LiCoO_2 conforme a classificação do SOH indicada em cada micrografia	49
Figura 20 – Distribuição dos tamanhos das partículas de LiCoO_2 obtidas por análise das imagens de MEV, em função do SOH das baterias	50
Figura 21 – Tamanhos dos grãos de LiCoO_2 em função do SOH dos dados da Tabela 4, em (a) menor e maior tamanhos e em (b) tamanho no pico da distribuição	51

Figura 22 – Espectros de infravermelho de quatorze catodos da Tabela 1, identificados pelos valores do SOH em (a) e região de 400 a 700 cm^{-1} com seus picos principais identificados em (b).....	53
Figura 23 – Deslocamento dos picos dos espectros da Figura 22 (a) em 534 e 584 cm^{-1} e (b) em 875 e 1001 cm^{-1}	54
Figura 24 – Componentes principais dos espectros de DRX	56
Figura 25 – <i>Loadings</i> em função dos ângulos de difração em (a) espectro todo e em (b) região dos picos (003), (101) e (104).....	57
Figura 26 – Deslocamentos relativos entre três picos de difração (003): um à direita e outra à esquerda de um pico central	58
Figura 27 – Componentes principais dos espectros de FTIR.....	59
Figura 28 – <i>Loadings</i> em função dos comprimentos de onda de infravermelho.....	60
Figura 29 – Comparação entre os picos de infravermelho na região 400 a 1800 cm^{-1}	62
Figura 30 – Dendrograma para os espectros DRX.....	63
Figura 31 – Dendrograma para os espectros FTIR.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – SOH das baterias utilizadas.....	40
Tabela 2 – Elementos químicos identificados no material do catodo de algumas baterias.....	43
Tabela 3 – Dados da concentração da fase Li_xCoO_2 , concentração x , parâmetros de rede, razões c/a e $I_{(003)}/I_{(104)}$ obtidos dos refinamentos avaliados pelo fator χ^2 . ..	45
Tabela 4 – Correlações para os dados de refinamento nos difratogramas de raios X	48
Tabela 5 – Dados dos tamanhos de grãos do pó de LiCoO_2 obtidos das distribuições 1da Figura 22	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIL's	Baterias de Íons de Lítio
SOH	State of Health (Estado de Saúde)
SEI	<i>Solid electrolyte Interphase</i> (Interfase de Eletrólito Sólido)
Anatel	Agência Nacional de Telecomunicações
Li	Lítio
Co	Cobalto
O	Oxigênio
Al	Alumínio
Cu	Cobre
Si	Silício
Sn	Estanho
Cd	Cádmio
Bi	Bismuto
C-Grafite	Carbono Grafite
PVDF	Poli(Fluoreto de Vinilideno)
Li ⁺	Íon de lítio
Co ³⁺	Íon cobalto (III)
O ₂	Gás Oxigênio
NMP	N-metil-2-pirrolidona
LiCoO ₂	Dióxido de Cobalto Litiado
LiMn ₂ O ₄	Óxido de Manganês Litiado
LiMnCoNiO ₂	Óxido Ternário de Manganês-Cobalto-Níquel Litiado
LiNiCoAlO ₂	Óxido Ternário de Níquel-Cobalto-Alumínio Litiado
Ni-MH	Níquel-hidreto Metálico
LiNiO ₂	Óxido de Níquel Litiado
LiFePO ₄	Fosfato de Ferro Litiado
LiPF ₆	Hexafluorofosfato de Lítio
LiBF ₄	Tetrafluoroborato de Lítio
LiClO ₄	Perclorato de Lítio
LiAsF ₆	Hexafluoroarsenato de Lítio
LiSO ₃ CF ₃	Triflato de Lítio
PC	Carbonato de Propileno

EC	Carbonato de Etileno
DMC	Dimetil Carbonato
EMC	Etil-metil Carbonato
CC	<i>Constant Current</i> (Corrente Constante)
CV	<i>Constant Voltage</i> (Voltagem Constante)
C_N	Capacidade de carga nominal da bateria
C_5	Capacidade de carga medida da bateria
i_5	Corrente de descarga completo de uma bateria em 5h
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared</i> (Infravermelho com Transformada de Fourier)
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ACP	Análise de Componentes Principais
AHA	Análise Hierárquica de Agrupamentos
χ^2	<i>Goodness of fit</i> (Qualidade de ajuste)
I_{003}	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (003)
I_{104}	Intensidade do pico correspondente ao plano de difração (104)
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
θ	Ângulo entre a radiação incidente e os planos <i>hkl</i>
d	Distância interplanar para o conjunto de planos <i>hkl</i>
n	Número inteiro
FILMAT	Laboratório de Filmes Finos e Materiais
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X
Lab. DRX	Laboratório de Difração de Raios X
CLABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuários
LMEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO USADAS: O DESAFIO DE CLASSIFICÁ-LAS	12
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	MATERIAL ELETROATIVO DO CATODO (LiCoO ₂)	19
3.2	MATERIAL ELETROATIVO DO ANODO (C-GRAFITE)	20
3.3	ELETRÓLITO (SOLVENTE E SAIS DE LÍTIO)	21
3.4	FUNCIONAMENTO E PARÂMETROS ELÉTRICOS DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO	21
3.5	CARACTERÍSTICAS DO PÓ DO CATODO.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS BATERIAS.....	27
4.2	ABERTURA DAS BATERIAS E EXTRAÇÃO DO MATERIAL DO CATODO	28
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE LiCoO ₂	29
4.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	30
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
4.3.2.1	Análise de tamanho de grãos via software ImageJ	33
4.3.3	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	33
4.3.4	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	34
4.4	ANÁLISE MULTIVARIADA	36
4.4.1	Análise de Componentes Principais (ACP)	36
4.4.2	Análise Hierárquica de Agrupamentos (AHA)	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS	40
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE LiCoO ₂	42
5.2.1	Fluorescência de Raios X (FRX)	42

5.2.2	Difração de Raios X (DRX).....	43
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
5.2.4	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	52
5.3	ANÁLISE MULTIVARIADA	55
5.3.1	Análise de Componentes Principais (ACP)	55
5.3.2	Análise Hierárquica de Agrupamentos (AHA)	63
6	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XIX, quando o físico italiano Alessandro Volta criou a primeira pilha, uma contínua atividade científica tem sido aplicada para o desenvolvimento de novos dispositivos eletroquímicos para armazenar energia de forma cada vez mais eficiente e com maiores capacidades de carga, intervalo de potencial e correntes elétricas.

1.1 - BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO USADAS: O DESAFIO DE CLASSIFICÁ-LAS

As baterias de íons de lítio (BIL), desde seu lançamento pela *Sony Corporation* em 1991, substituíram suas precursoras, as baterias aquosas de Ni-MH e Ni-Cd e hoje dominam por completo o uso em dispositivos eletrônicos portáteis e móveis como telefones celulares, tablets, notebooks, câmeras fotográficas, ferramentas e outras. Mais recentemente, em 2010, passou a equipar veículos elétricos híbridos ou puramente elétricos [1]. Atualmente as BIL's dominam o nicho do mercado de baterias para dispositivos elétricos portáteis, além de ser a tecnologia atual empregada na confecção de baterias de grande porte para carros elétricos e, progressivamente, vem substituindo as baterias estáticas armazenadoras de energia proveniente de fontes primárias, como a eólica e a solar, tradicionalmente do tipo chumbo-ácido [1–3].

Essa substituição tecnológica vem ganhando cada vez mais espaço devido às melhores e mais adequadas características tecnológicas e energéticas apresentadas pelas BILs, em comparação com as baterias recarregáveis já existentes no mercado, que empregam outras tecnologias ou materiais. As baterias de íons de lítio destacam-se por sua alta densidade de energia (energia/massa e energia/volume), alta voltagem de operação, baixa razão massa-volume permitindo a confecção de baterias de dimensões reduzidas, boa estabilidade elétrica, baixa auto-descarga, maior vida útil em ciclos de carga e descarga e ausência de efeito-memória [1,4].

Uma BIL possui vida útil de aproximadamente 1000 a 2000 ciclos de carga e descarga, devido à degradação que ocorre progressivamente nos materiais dos componentes que compõe as BIL's, especialmente nos seus eletrodos. Ao longo dos ciclos de carga e descarga, as BILs vão perdendo gradualmente sua capacidade de carga, ou mais exatamente, a energia e potência que ela pode fornecer. Essa

perda de capacidade pode ser estimada pelo parâmetro SOH (do inglês *State Of Health*) da bateria.

Usado para avaliar a máxima carga atual que uma bateria pode disponibilizar, o estado de saúde (SOH) corresponde à porcentagem de carga útil que a bateria ainda pode fornecer após ser completamente carregada, relativa à capacidade de carga dessa bateria quando nova (denominada capacidade de carga nominal). Assim, o SOH é calculado pela razão entre a máxima capacidade de carga da bateria em análise e sua capacidade de carga nominal quando nova, valor fornecido pelo fabricante [5]. Obviamente o SOH de uma bateria nova é igual a 100%, após ela ser completamente carregada.

A contínua perda da capacidade de carga de uma bateria de íons de lítio pode ser atribuída a diferentes fatores, mas entre eles a degradação do material eletroativo dos eletrodos, especialmente do catodo é a principal razão. Outro fator que leva à perda da capacidade de carga das BILs é o efeito de troca catiônica, em que átomos metálicos do material do catodo (como o Co no catodo LiCoO_2) ocupam sítios destinados aos íons de Li, diminuindo os sítios de intercalação e difusão dos íons Li^+ e, conseqüentemente, a capacidade de carga da bateria. Além de que, esse efeito leva ao desordenamento da estrutura cristalina do material do catodo [6,7].

Durante o funcionamento das BIL's, tem-se também a ocorrência da formação de uma película de material orgânico sobre as partículas do material eletroativo dos eletrodos, em especial sobre a superfície do anodo. Essa película atua como um eletrólito sólido para a intercalação dos íons de Li^+ nas partículas do catodo, denominada SEI (Solid Electrolyte Interphase), gerando um aumento na resistência interna do anodo, contribuindo para o aumento da impedância da bateria, principalmente nos primeiros ciclos.

Muitos estudos mostraram que a impedância da bateria aumenta drasticamente com sua sucessiva ciclagem, dificultando, particularmente, a plena transferência de carga iônica (Li^+) para o eletrodo positivo, pois gera um potencial extra que não corresponde à carga da bateria [6,8–10].

Outros efeitos podem ocorrer nas partículas do pó do catodo, como trincas, que podem levar a sua fragmentação. Soma-se a isso a possibilidade de dissolução da superfície das partículas do catodo em contato com o eletrólito [11]. Esses efeitos em conjunto podem acarretar mudanças morfológicas nas partículas

dos eletrodos, como por exemplo, no seu tamanho, o que se observa experimentalmente [11].

O efeito global de degradações nos eletrodos ocasiona um aumento na impedância da bateria, do potencial de polarização dos eletrodos e, por consequência, aumenta a voltagem da bateria quando em operação. Isso resulta na diminuição da capacidade de carga da bateria, pois o potencial de carregamento de 4,2 V e o de descarregamento de 3,6 V são mais rapidamente atingidos, diminuindo a carga armazenada no carregamento, e então, a carga disponível para o descarregamento. O aumento na impedância da bateria pode decorrer também por falhas nos contatos elétricos entre seus componentes.

A progressiva diminuição na capacidade de carregamento e descarregamento das baterias de íons de lítio exige contínuos carregamentos da bateria em tempos cada vez mais curto, até a situação que leva ao seu descarte, quando a energia e potência fornecida pela bateria é insuficiente para operar o dispositivo elétrico a ela acoplado ou opera-o apenas em tempos muito curtos [7].

Em uma bateria (de íons de lítio ou não), os únicos parâmetros elétricos acessíveis externamente são sua corrente e potencial, sendo que quando uma dessas duas grandezas é aplicada de forma controlada e conhecida, obtém-se a outra como resposta, da qual o valor vai depender do estado químico e físico dos componentes da bateria. São por medidas desses parâmetros elétricos que o SOH da bateria é calculado. Outras grandezas de caracterização da bateria que podem ser obtidos por meio desses dois parâmetros são o estado de carga, SOC, (do inglês *State of Charge*) e a impedância da bateria.

Como acima comentado, a degradação da bateria ocorre pelo efeito da degradação progressiva dos seus componentes, em especial dos eletrodos da bateria. Assim, uma outra maneira de caracterizar o estado das baterias de íons de lítio é caracterizar física e quimicamente os seus componentes. Essa abordagem, evidentemente muito mais trabalhosa, pois requer a abertura da bateria e medições nos seus componentes, tem por outro lado, a vantagem de identificar as causas específicas que levam à degradação da bateria, resultando em sua perda de capacidade de carga, energia e potência, parâmetros macroscópicos que, como vimos, podem ser avaliados conhecendo-se apenas a corrente e voltagem disponibilizada pela bateria.

Atualmente é muito bem determinado experimentalmente que a

performance das baterias de íons de lítio tem uma forte dependência com as propriedades químicas e físicas do catodo dessas baterias. Assim, pode-se caracterizar o estado desse tipo de bateria, via caracterização das propriedades físicas e químicas do seu catodo, analisando propriedades características do material que compoem o catodos, como por exemplo, sua composição química, estrutura cristalina e seus parâmetros de rede, morfologia das partículas que compoem o material do catodo e outras propriedades.

Considerando o descrito acima, propomos neste trabalho realizar a discriminação de um conjunto de baterias novas e usadas por meio medidas macroscópicas do SOH das baterias e também pela análise das propriedades estruturais e químicas dos catodos dessas baterias, grandezas tipicamente microscópicas. No entanto, ao invés de se usar apenas análises univariadas, por exemplo, obtendo experimentalmente parâmetros cristalinos do material do catodo e parâmetros advindos do espectro de infravermelho desse material, ou ainda por meio de medidas de outras grandezas microscópicas, usaremos também o método de estatística multivariada para analisar os espectros de difração de raios X e de infravermelho desses catodos.

O objetivo final é usar tanto as análises univariadas, quanto as multivariadas para discriminar em agrupamentos os catodos extraídos de um conjunto das baterias, identificar os parâmetros físicos e químicos discriminantes dos grupos obtidos e verificar se pode ser estabelecida uma possível correlação entre agrupamentos de catodos obtidos pelas medidas macroscópicas do SOH com os agrupamentos obtidos pelas medidas de grandezas microscópicas dos catodos das correspondentes baterias.

2 OBJETIVOS DO ESTUDO

2.1 - OBJETIVO GERAL

Aplicar métodos de estatística multivariada exploratória em um conjunto de baterias de íons de lítio de telefone celular em dados de difração de raios X e de infravermelho do material do catodo dessas baterias visando correlaciona-los com medidas dos estados de saúde (SOH) das correspondentes baterias.

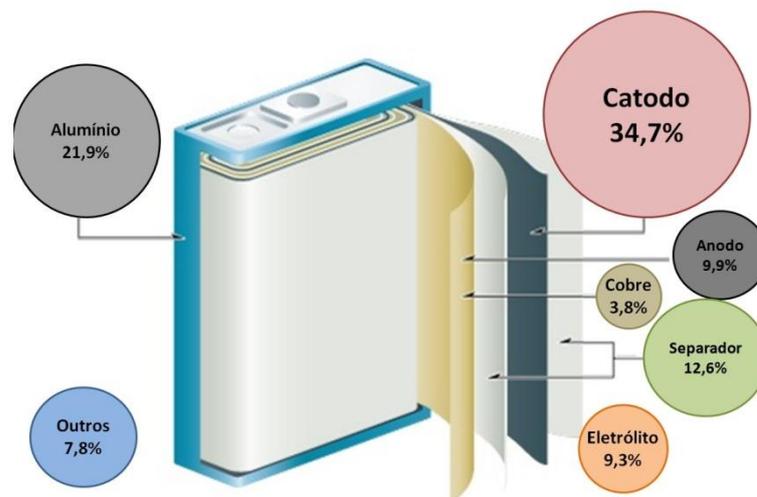
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o pó dos catodos extraídos de baterias de íons de lítio por meio das técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura;
- Empregar as técnicas exploratórias de análise de fatores (análise de componentes principais) e de agrupamento para discriminar as baterias do conjunto amostral;
- Procurar correlações entre os agrupamentos estatísticos e características físicas, químicas e morfológicas dos pós dos catodos e com o SOH das correspondentes baterias, confrontando os resultados obtidos na análise multivariada com dados das fases cristalinas, composição química elementar e morfologia dos grãos do pó do material do catodo, obtidas de análises univariadas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Embora apresentem grandes vantagens, as BIL's também possuem aspectos negativos, como o custo de produção relativamente alto, atribuído à composição química dos eletrodos, em particular do catodo que tem o maior valor agregado entre os componentes da bateria, do eletrólito com solventes orgânicos apróticos e sais de lítio e à tecnologia de fabricação. Podemos visualizar melhor esses dados de custo na Figura 1, que apresenta um esquema da divisão de custo de uma BIL por componentes [12]. Deve-se destacar que os compostos orgânicos presentes no eletrólito e os materiais inorgânicos usados no catodo, como o Co, apresentam alta toxicidade.

Figura 1 – Componentes de uma bateria de íons de lítio e os correspondentes custos relativos.

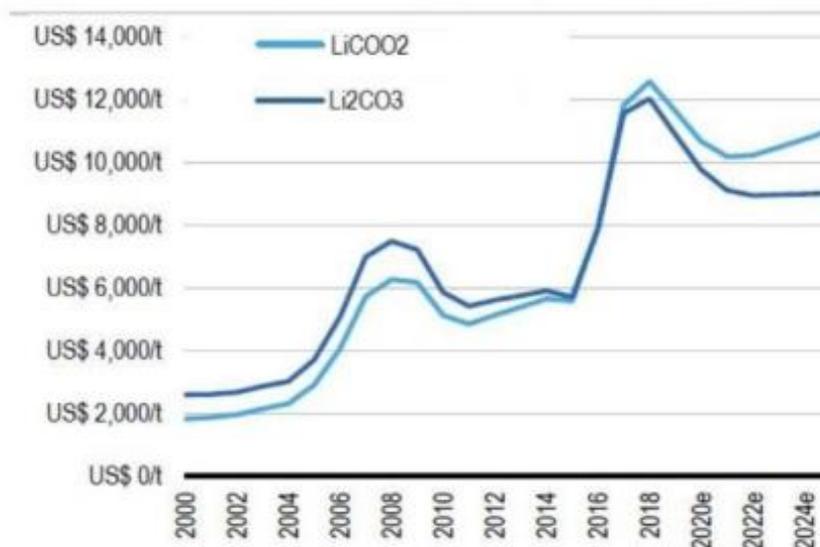


Fonte: Nikkei Eletronics Asia modificada.

Apesar dessas desvantagens, a alta densidade de energia [Wh/g] das BIL's tornou-as a principal fonte de energia elétrica para dispositivos portáteis, criando a revolução na comunicação que vivemos atualmente, através de dispositivos móveis como telefones celulares, laptops e outros. Em virtude disso, a produção mundial dessas baterias vem crescendo continuamente nas últimas décadas. Segundo a Anatel, até o final de 2018, o Brasil possuía 229,2 milhões de celulares habilitados, logicamente, carregando uma bateria consigo [13].

Embora os custos dos compostos destas baterias venham sofrendo uma queda, a contínua produção de BIL's para atender a recente demanda em veículos elétricos e híbridos e o seu uso recorrente e estabelecido em dispositivos elétricos portáteis fez com que o consumo de compostos químicos de Li e de Co (principais metais utilizados atualmente na fabricação dos catodos dessas baterias) tenha crescido constantemente nas últimas décadas, já comprometendo a disponibilidade desses metais provenientes de minerais naturais para as futuras décadas, como pode ser vista na Figura 2, ocasionando elevação no custo de produção de BIL se mantida a atual taxa de produção [14–16].

Figura 2 – Preço em US\$/t, previsto para o LiCoO_2 e o Li_2CO_3 empregados na fabricação de baterias de íons de lítio comerciais.



Fonte: Benchmark Mineral Intelligence, UBS estimates.

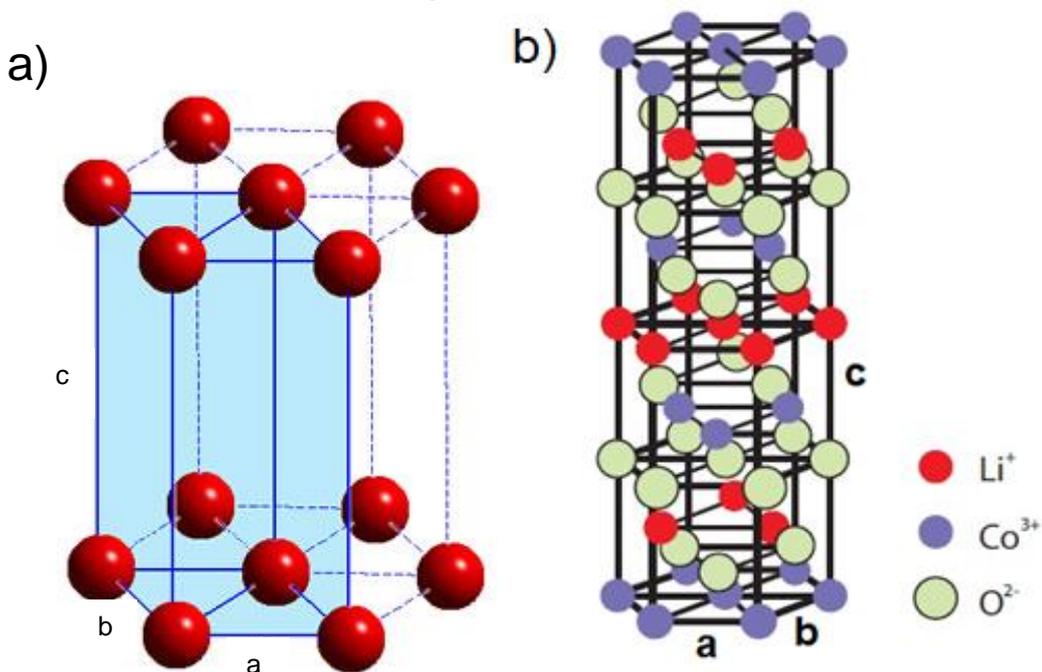
Os componentes eletroquímicos básicos de uma bateria de íons de lítio são: o catodo (eletrodo positivo) que tem como os principais compostos eletroativos os óxidos litiados (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$, LiFePO_4 , LiNiCoAlO_2 e também os ternários LiMnCoNiO_2 em diversas composições relativas), em que o catodo é montado na forma de uma camada de um desses óxidos aderido a uma fita de alumínio (o coletor eletrônico); o ânodo (eletrodo negativo) no qual o material amplamente utilizado é o carbono grafite, também na forma de uma camada aderente a uma fita de cobre (coletor eletrônico), e por último o separador, confeccionado de um material polimérico embebido com o eletrólito formado pela

dissolução de sais de lítio em solventes orgânicos ou em suas misturas [1]. Descrevemos a seguir os parâmetros físicos e químicos de cada um desses componentes.

3.1 - MATERIAL ELETROATIVO DO CATODO (LiCoO₂)

Um dos compostos mais empregados atualmente na fabricação dos catodos das baterias de íons de lítio é o óxido de cobalto litiado (LiCoO₂), desenvolvido por Goodenough e Mizushima na década de 80 [1]. O LiCoO₂ possui uma estrutura cristalina do tipo hexagonal com simetria R-3m, formada por planos paralelos de átomos de Li, Co e O, como mostra-se na Figura 3b. Em temperatura ambiente, este composto é termicamente estável nas composições estequiométricas Li_xCoO₂ com $0,5 \leq x \leq 1,0$, com parâmetros de rede $a = b \neq c$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, Figura 3a [6,17,18].

Figura 3 – Representação da célula unitária hexagonal em (a) e a estrutura lamelar hexagonal do LiCoO₂ em (b).



Fonte: COSTA, 2010 e AZONANO modificado, 2012.

No intervalo de potencial de 3,6 a 4,2 V o eletrodo de LiCoO₂, apresenta uma capacidade de carga específica entre 130 e 140 mAh/g, estando

entre as maiores capacidades de carga obtidas em eletrodos de baterias de íons de lítio.

De síntese relativamente simples, grande número de ciclos de carga-descarga, baixa auto-descarga e sua capacidade de carga fazem com que o LiCoO_2 se mantenha como um dos mais empregados catodos, apesar de apresentar um custo relativamente alto (Figura 2), como discutido anteriormente, estando presente em mais de 37% das baterias de íons de lítio utilizadas atualmente [3,19]. Além disso, o LiCoO_2 é térmica e quimicamente estável, requisitos essenciais à segurança do uso da bateria [3,6].

É importante destacar que na fabricação do catodo, pó de LiCoO_2 é misturado em um solução contendo um ligante, sendo um dos mais usados o fluoreto de polivinilideno (PVDF), dissolvido em um solvente orgânico como o N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), e também pó de um condutor eletrônico, tipicamente negro de carbono (popularmente, negro de fumo), que formarão uma mistura pastosa a ser espalhada na forma de uma camada sobre o coletor (uma tira de alumínio).

3.2 - MATERIAL ELETROATIVO DO ANODO (GRAFITE)

A utilização do grafite como o material eletroativo do anodo mais empregado até o momento deve-se à sua alta capacidade de intercalação reversível dos íons lítio (em torno de 300 mAh/g) e seu baixo potencial *versus* lítio (0,4 à 1,2 V), responsável pelo alto potencial desse tipo de bateria [1]. Na forma cristalina, o grafite tem estrutura hexagonal sendo formado por monocamadas de átomos carbono (grafeno), separadas entre si por ligações do tipo Van der Waals de cerca de 3,354 Å, podendo então alojar facilmente íons Li^+ , garantindo uma alta estabilidade mecânica nos processos de intercalação e deintercalação iônica. Contudo, pesquisas recentes relacionadas à busca por melhores materiais eletroativos para anodos de baterias de íons de lítio dão destaque para o grafeno e para os nanotubos de carbono, devido a suas maiores proporções superfície/massa, o que assegura maior taxa de intercalação-deintercalação iônica, além uma melhor condutividade eletrônica desses materiais [20,21].

Outros materiais que vêm sendo estudados para serem empregados como materiais eletroativos do anodo são compostos à base de Al, Si e Bi que na

fase litiada (bateria carregada) dão origem aos compostos Li_9Al_4 (2235 mAh/g), $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ (4200 mAh/g) e Li_3Bi (3768 mAh/g), respectivamente [22–24]. No entanto, a alta capacidade de intercalação iônica e a estrutura cristalina desses anodos possui a inconveniência da grande expansão volumétrica com a inserção de íons de Li, gerando trincas e fragmentação do material. Esses danos estruturais acabam por limitar o uso desses materiais como novos anodos em BIL [25,26]. Estudos para a resolução desse problema vêm sendo realizados.

3.3 – ELETRÓLITO (SOLVENTE E SAIS DE LÍTIO)

As baterias de íons de lítio utilizam quatro tipos diferentes de eletrólitos: líquidos, géis, poliméricos e cerâmicos. As principais características que um eletrólito deve possuir são alta condutividade iônica, muito baixa condutividade eletrônica e estabilidade em uma janela de potencial, no mínimo igual à janela de potencial da cela eletroquímica [1].

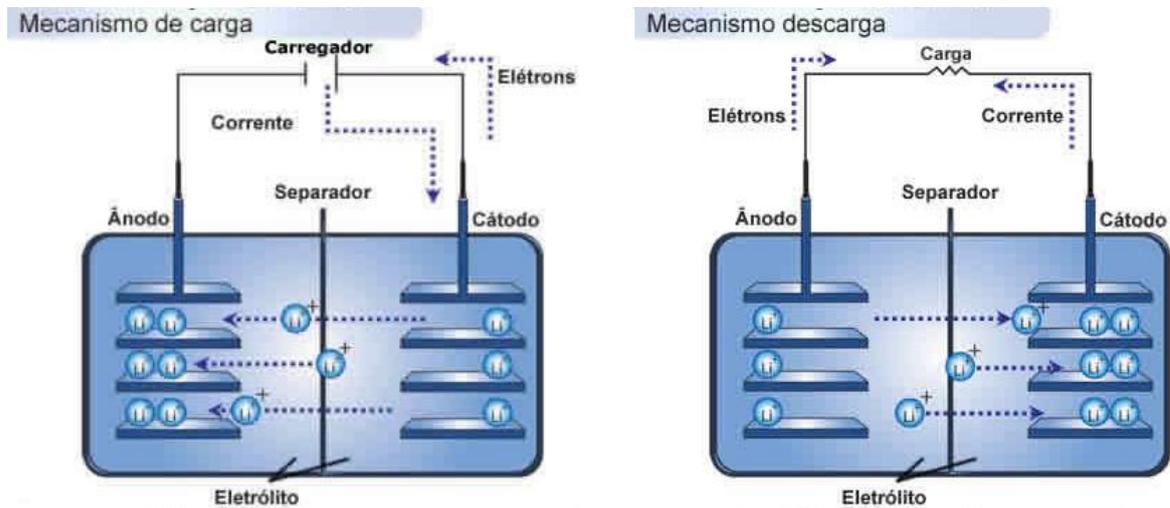
O eletrólito líquido é o tipo mais utilizado nas BIL's sendo composto por sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos. Os sais normalmente empregados são o perclorato de lítio (LiClO_4), hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6), tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4), hexafluoroarsenato de lítio (LiAsF_6) e triflato de lítio (LiSO_3CF_3).

Esses sais são dissolvidos em solventes orgânicos, entre os quais os mais utilizados são o carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), dimetil carbonato (DMC) e etil-metil carbonato (EMC) [1]. Em geral, são utilizadas misturas desses solventes com o objetivo de aumentar a condutividade iônica, a estabilidade térmica e principalmente a janela de potencial de estabilidade eletroquímica do eletrólito, resultando em uma expansão do potencial de operação da bateria [1].

3.4 - FUNCIONAMENTO E PARÂMETROS ELÉTRICOS DE UMA BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO

As BIL's operam sob o princípio de intercalação e deintercalação (inserção e extração) de íons Li^+ em seus dois eletrodos, tanto no carregamento da bateria (processo induzido externamente), como no seu descarregamento (processo espontâneo), conforme o esquema da Figura 4.

Figura 4 – Esquema do mecanismo de carregamento e descarregamento de uma bateria de íons de lítio.



Fonte: HowStuffWorks, 2006.

As baterias recarregáveis (ou secundárias), como as de íons de lítio, são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica e vice-versa. Seu funcionamento baseia-se em reações redox sob a intercalação conjunta de íons de lítio (Li^+), provenientes do eletrólito, para o interior de um dos eletrodos e de-intercalação de íons Li^+ do eletrodo oposto para o eletrólito. Quando um dos eletrodos recebe os íons Li^+ , os elementos químicos presentes no material do eletrodo são reduzidos por elétrons gerados na oxidação do eletrodo oposto que, simultaneamente, libera Li^+ para o eletrólito.

Durante o processo de carregamento da bateria, as reações redox nos eletrodos não são espontâneas, ou seja, uma diferença de potencial externo deve ser aplicada entre os eletrodos da bateria forçando os íons Li^+ a migrarem do cátodo (Li_xCoO_2) para o eletrólito e do eletrólito para o interior do ânodo (Li_yC_6). Concomitantemente, ocorre a migração de elétrons via circuito externo do cátodo para o ânodo, fazendo com que os átomos de carbono-grafite sejam reduzidos e os íons de Co sejam oxidados (processo redox nos eletrodos).

No processo de descarregamento da bateria (espontâneo), ocorre o inverso ao do carregamento. Neste caso, os íons Li^+ migram do ânodo para o eletrólito e do eletrólito para o cátodo, ocorrendo a oxidação do carbono-grafite e a redução dos íons de Co, por meio de um circuito externo que conecta eletricamente os dois eletrodos da bateria, neste caso, o circuito externo pode ser o telefone

celular, ferramentas, entre outros, que será operado pela corrente elétrica da reação redox espontânea.

Na faixa de 4,2 a 3,6 V (faixa típica de operação de uma bateria de íon de lítio) o catodo de LiCoO_2 é térmica e estruturalmente estável na sua forma hexagonal, apresentando alterações estruturais apenas de segunda ordem (alterações no parâmetro de rede c ao longo do carregamento e descarregamento do catodo). Nessa faixa de operação, a capacidade de carga específica está entre 130 e 140 mAh/g, maior que a obtida para catodos de LiMn_2O_4 com 120 mAh/g, por exemplo, mas menor que a fornecida por um catodo de LiNiO_2 (cerca de 200 mAh/g), que apresenta uma estabilidade térmica limitada, o que compromete a segurança da correspondente bateria [5].

As baterias de íons de Li podem ser carregadas e descarregadas por diversas formas de aplicação de potencial e corrente como: a aplicação de uma corrente constante seguida por um potencial constante (protocolo CC + CV), pulsos de corrente, correntes contínuas ou corrente constante (CC) entre outros métodos que visam maximizar a carga armazenada e minimizar o tempo de carregamento [7].

3.5 - CARACTERÍSTICAS DO PÓ DO CATODO

O comportamento mecânico, elétrico, magnético e óptico dos materiais é frequentemente determinado pelas propriedades físicas e químicas de seus constituintes. Além disso, observa-se que existe uma relação significativa entre a morfologia de um material (especialmente os cristalinos) com várias de suas propriedades intrínsecas, como por exemplo, sua compressibilidade, abrasividade e a taxa de dissolução sob um agente reativo externo [27–29]. Algumas das principais características morfológicas dos materiais são: o tamanho das suas partículas contituíntes, sua forma geométrica, sua área superficial e seu volume específico [27].

Uma importante característica dos materiais particulados, como os pós, é o tamanho das suas partículas, tendo influência direta sobre as propriedades do material, tais como, sua reatividade, dissolução, estabilidade em suspensões, textura, fluidez, densidade, porosidade, entre outras [27,28].

A medida do tamanho das partículas em um material particulado não é nada trivial, pois as partículas são objetos tridimensionais e, a menos que elas sejam esferas perfeitas, não podem ser descritas totalmente por uma única

dimensão, tais como um raio ou diâmetro [27,28].

A fim de normatizar o processo de medição das dimensões de uma partícula, costuma-se usar o conceito de esferas e partículas com parâmetros equivalentes como peso, comprimentos mínimos e máximos, volume, área superficial, diâmetro de peneiramento e sedimentação. Neste caso, o tamanho de uma partícula é definida pelo diâmetro de uma esfera equivalente que teria o mesmo valor de um dos parâmetros de equivalência que a partícula real tem, como mostra-se na Figura 5. Diferentes técnicas de medição do tamanho de partículas utilizam diferentes modelos de esfera equivalente e portanto, não se obtém necessariamente o mesmo resultado em todas as técnicas usadas nas medições [27,28,30].

Figura 5 – Representação de uma partícula em esferas com parâmetros equivalentes.



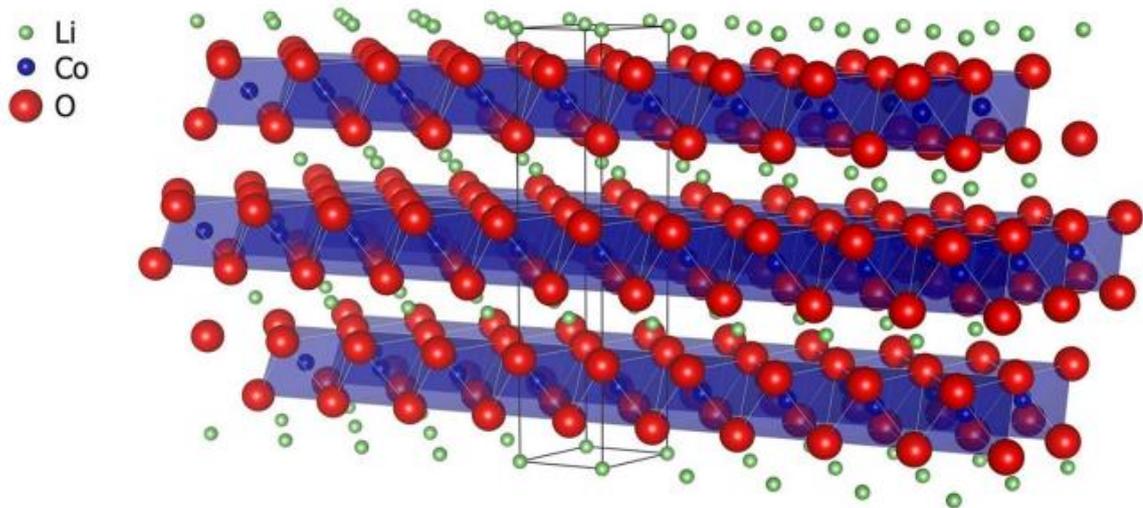
Fonte: A basic guide to particle characterization, 2015 modificado.

É sabido que a morfologia dos eletrodos tem uma relação direta com suas respostas eletroquímicas [31,32]. Por exemplo, para eletrodos de LiCoO_2 o tipo da estrutura e ordem cristalina, o tamanho e forma das suas partículas estão diretamente relacionados às respostas eletroquímicas desses eletrodos [33]. Como o grau de ordenamento cristalino, a distribuição dos tamanhos das partículas e o seu tamanho médio dependem dos materiais de partida e do método de preparação do pó, métodos que visem um maior controle dessas propriedades são frequentemente empregados [33].

A estrutura cristalina do composto LiCoO_2 sintetizado a baixas temperaturas (abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$), apresenta uma estrutura espinélica cúbica, com

baixa resposta eletroquímica, enquanto a síntese a altas temperaturas (acima de 500 °C), gera uma estrutura hexagonal com camadas estratificadas, como mostrado na Figura 6 e na célula unitária mostrada na Figura 2. Esse arranjo leva a um estado de energia equivalente para todos os íons, permitindo um fácil deslocamento das cargas. De fato, medidas em eletrodos de LiCoO_2 sintetizados sob essas duas condições térmicas mostraram diferentes respostas eletroquímicas [31–33].

Figura 6 – Estrutura cristalina hexagonal em camadas do LiCoO_2 .



Fonte: FREITAS, 2017 modificado.

Além da dependência da resposta eletroquímica em relação à estrutura cristalina do material dos eletrodos tem sido observado que a morfologia das partículas cristalinas dos eletrodos também influencia no seu desempenho eletroquímico [29]. Por exemplo, eletrodos formados por cristais poliédricos possuem uma polarização muito mais alta na cela eletroquímica, comparada à polarização observada com eletrodos formados por cristais esféricos [29], que resulta em um pior desempenho eletroquímico dos primeiros tipos de eletrodos. O formato esférico também proporciona uma melhor estabilidade mecânica na ciclagem da célula, comparado à forma poliédrica, e uma maior capacidade de descarga [29].

Diversos outros estudos também indicam que as formas e tamanhos dos grãos evoluem durante os ciclos e influenciam no seu desempenho eletroquímico [11,29,34,35]. Catodos confeccionados a partir de nanopartículas apresentam grande área superficial e curto caminho de difusão, resultando em rápida cinética de intercalação-desintercalação de íons Li^+ , o que favorece altas

taxas de descargas (altas correntes). Por outro lado, existem também algumas desvantagens como a formação de uma camada passivante nas partículas do catodo devido à grande área superficial da partícula em contato com o eletrólito, resultando em menor capacidade de retenção e ciclo de vida útil. Já os cátodos de LiCoO_2 com partículas na faixa de micrômetro apresentaram maior ciclabilidade e capacidade de carga [34].

Em resumo, pode-se afirmar que o catodo das baterias de íons de lítio de cela LiCoO_2 /eletrólito(Li^+)/C-grafite, além de definir o potencial da bateria em conjunto com o anodo de carbono, é o principal componente responsável pela progressiva perda de capacidade de carga e potência desse tipo de bateria. No entanto, determinar qual fator é determinante ou que fatores contribuem para a degradação do catodo: se troca catiônica, desordem atômica, dissolução e trincas das partículas, formação da SEI, descolamento do coletor de alumínio e outros efeitos nocivos, quando realizado em análises univariadas, além de ser trabalhosa e lenta, pode não ser conclusiva.

Deve considerar-se ainda que degradações podem ocorrer também nos outros componentes da bateria, como no eletrólito, no anodo de grafite e, eventualmente, no mau funcionamento dos sistema eletrônicos de controle da voltagem, corrente e temperatura da bateria. Todos esses fenômenos em conjunto contribuem para a degradação da bateria e para a perda da sua capacidade de carga.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

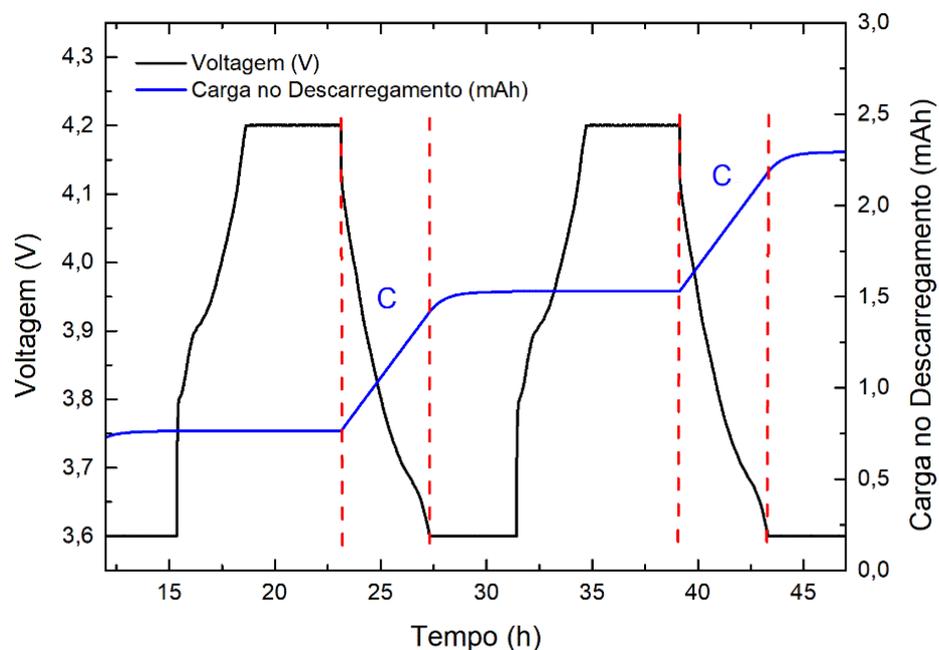
Nesta seção serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas neste trabalho.

4.1 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS BATERIAS

Para a realização deste trabalho foram utilizadas inicialmente 40 baterias de íons de lítio de telefones celulares da marca Nokia modelo BLD-3, descartadas e novas, com capacidade de carga nominal C_N de 780 mAh, nas quais foram aplicados ciclos de carga e descarga para a determinação dos correspondentes SOH.

Os carregamentos foram realizados sob o protocolo CC+CV, em que uma corrente constante de 200 mA foi aplicada até a bateria atingir o potencial de corte de 4,2 V (ramo CC), sendo mantida nesse potencial (ramo CV) até a corrente da bateria cair para 1 mA, finalizando o carregamento. Em seguida, as baterias foram descarregadas em CC com corrente de 156 mA (taxa C_5) até o potencial de corte de 3,6 V, sendo mantido neste potencial até a sua corrente decair para 1 mA, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Ciclos de carga e descarga utilizados para a caracterização elétrica das baterias.



Fonte: O próprio autor.

Os ensaios de carga e descarga foram realizados em um potenciostato/galvanostato de marca Arbin Instruments, modelo MSTAT 8000/BT2000. Os resultados foram analisados utilizando o software Data Watcher, calculando a quantidade de carga fornecida pela bateria durante os descarregamentos C e em seguida, determinando o SOH pela equação (1).

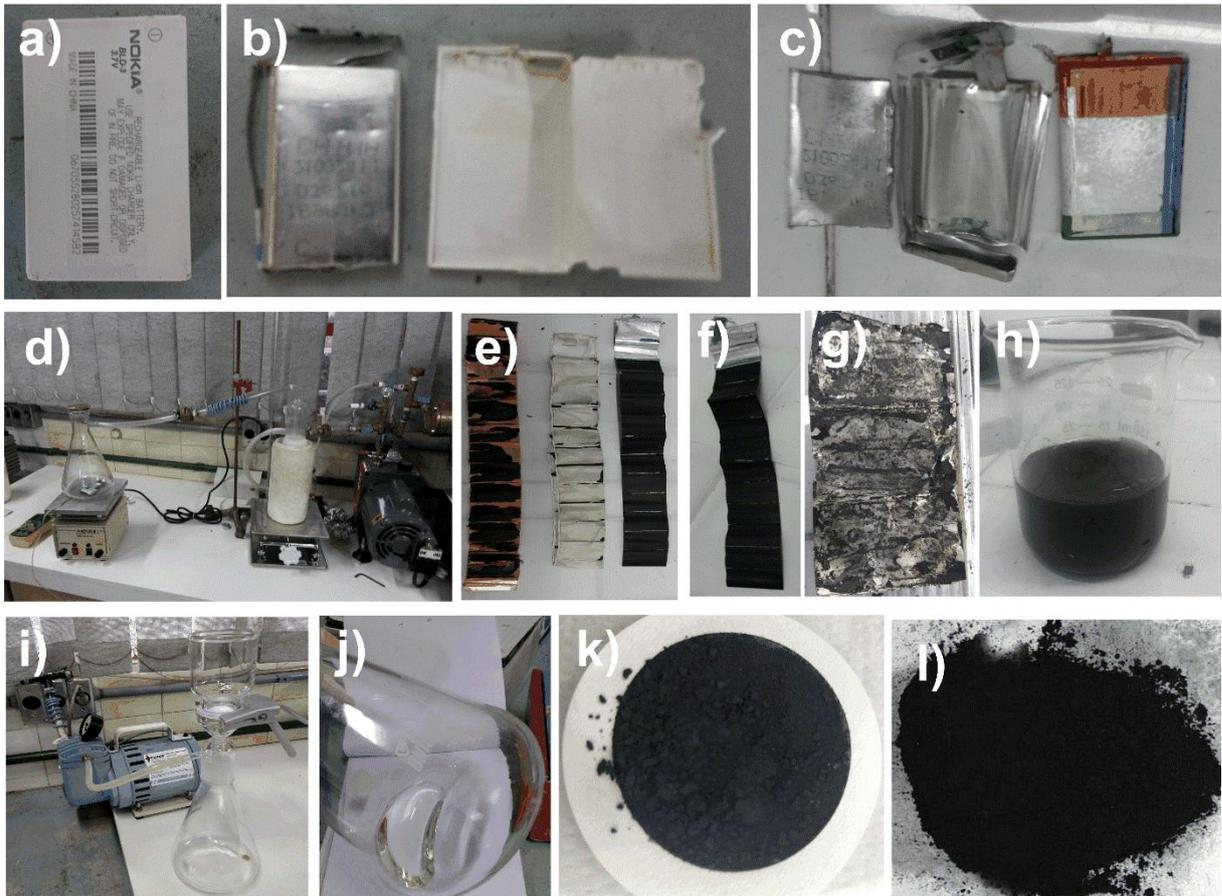
$$SOH = \left(\frac{C}{C_N}\right) \cdot 100\% = \left(\frac{C}{780}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

4.2 ABERTURA DAS BATERIAS E EXTRAÇÃO DO MATERIAL DO CATODO

Para se ter acesso ao catodo das baterias previamente descarregadas, seus invólucros metálicos (caixa) foram abertos com uma serra circular portátil após as baterias serem imersas em nitrogênio líquido para o congelamento do eletrólito, por razões de segurança. Com o invólucro metálico aberto, os eletrodos eram retirados e colocados enrolados em um sistema de extração de eletrólito por evaporação térmica a 120 °C em vácuo, durante 1 hora e 30 minutos. Após este processo, os eletrodos eram deixados em uma capela sob exaustão por 24 horas.

O material eletroativo LiCoO_2 dos catodos das baterias foram retirados por raspagem manual e por dissolução química em NMP (N-metil-2-pirrolidona) a 80 °C durante 1 hora, sob agitação. Ao final do procedimento, o pó em suspensão na solução foi filtrado à vácuo com um filtro de fibra de vidro. O pó, então, foi seco e desagregado por moagem manual em almofariz, sendo, posteriormente, peineirado em um agitador (Bertelcom) sob peneiras de malha 90 μm , em 3 sessões de 25 minutos cada. As várias etapas desses processos são mostradas na Figura 8.

Figura 8 – Processo de abertura das baterias até a extração do pó de LiCoO_2 de seu catodo, (a) bateria, (b) capa plástica externa e caixa metálica, (c) invólucro metálico aberto, (d) sistema de extração do eletrólito, (e) anodo, separador e catodo, (f) catodo com o pó aderido à folha de alumínio, (g) fita de alumínio após a extração do pó, (h) solução após processo de dissolução com NMP, (i) sistema de filtragem, (j) NMP após filtragem, (k) pó seco no filtro de fibra de vidro, (l) pó peineirado.



Fonte: O próprio autor.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE LiCoO_2

Do conjunto inicial de 40 baterias, foram selecionadas 18 contendo representantes de todos os níveis de SOH, as quais foram feitas todas as caracterizações do pó de seus catodos.

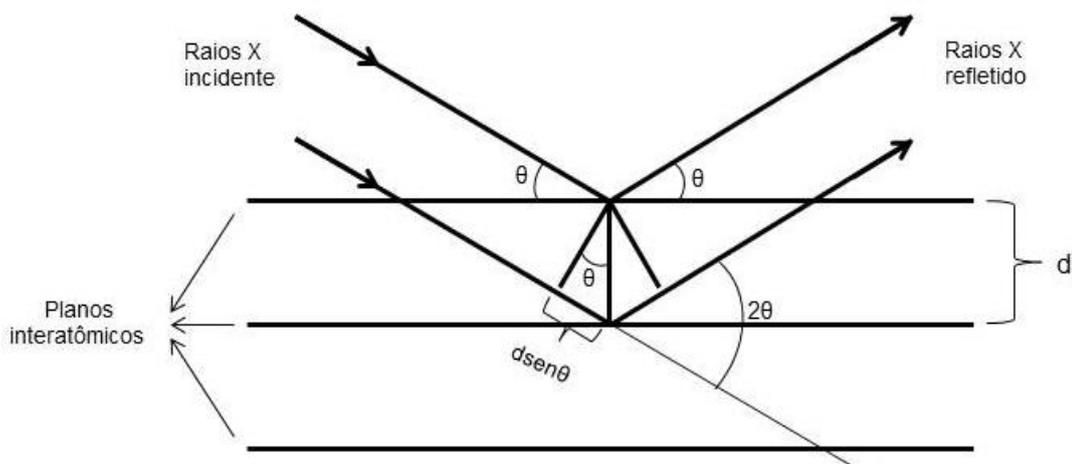
Esses pós foram caracterizados fisicamente pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

4.3.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de análise não destrutiva, que consiste na combinação dos fenômenos de espalhamento do feixe de raios X incidente pelos átomos do cristal e na interferência do feixe espalhado.

No fenômeno de difração de raios X, um feixe monocromático colimado da radiação ao atingir os átomos nos diversos planos atômicos do cristal sob um ângulo θ será espalhado no mesmo ângulo, pelos vários planos cristalinos paralelos entre si (Figura 9). Esses espalhamentos da radiação resultarão em interferências construtivas se a lei de Bragg, equação (2), for obedecida (condição necessária).

Figura 9 – Esquema da geometria da difração de raios X.



Fonte: SANTOS, 2018.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

onde n é um número inteiro, d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda dos raios X e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X nos planos com espaçamentos d . A condição de suficiência para o espalhamento pelos planos (hkl) é dada pela não nulidade do fator de estrutura, F_{hkl} . Ao variar-se o ângulo θ , obtém-se o difratograma de raios X do material analisado.

Esta técnica foi utilizada para identificar a estrutura cristalina e determinar os parâmetros de rede dos pós do catodo (LiCoO_2), bem como para as análises estatísticas de discriminação. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raio X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina,

em um difratômetro da marca *Panalytical*, modelo X'Pert Pro MPD, operando sob tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, usando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). As varreduras em 2θ foram realizadas no intervalo de 15° a 90° , com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 3 segundos por ponto.

As identificações de fases e medidas dos parâmetros de rede foram realizadas por refinamentos dos difratogramas pelo método de Rietveld, usando o programa computacional X'Pert HighScore Plus.

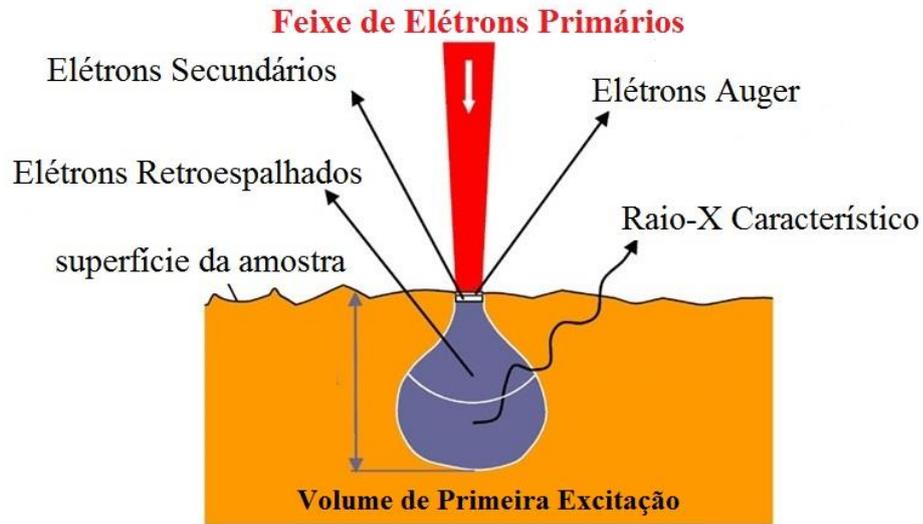
O refinamento Rietveld é baseado no ajuste entre o espectro de difração de raios X obtido (medido), com um espectro simulado, levando em conta vários parâmetros cristalográficos previamente conhecidos ou atribuídos, que são progressivamente alterados (refinados) para obter-se o melhor ajuste possível. A qualidade do refinamento é estimada por vários parâmetros e, entre eles, o χ^2 (*goodnes of fit*), que para valores menores que 5 indica um bom ajuste entre o difratograma obtido experimentalmente e o calculado pelo refinamento [6,7].

4.3.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica analítica que possibilita a visualização da morfologia da superfície de materiais.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na utilização de um feixe de elétrons para explorar a superfície de uma amostra sólida, ponto a ponto. A maioria destes equipamentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido. Estes elétrons são posteriormente acelerados entre 1 a 50 kV. Os elétrons do feixe (elétrons primários) passam por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por lentes objetivas que os focalizam sobre a amostra em análise. Quando o feixe incide na amostra, parte dos elétrons difunde para o interior, formando o volume de interação com a amostra, cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. A Figura 10 mostra o volume de interação do feixe primário e os efeitos das interações resultantes [36].

Figura 10 – Esquema das interações dos elétrons do feixe eletrônico com a amostra em um MEV.



Fonte: DEDAVID, 2007 modificada.

Um detector capta os elétrons e raios X que retornam à superfície da amostra, resultantes das interações. A profundidade máxima de detecção e a resolução da imagem a ser obtida dependem da energia com que estas partículas ou radiações atingem o detector.

Dentre os diferentes efeitos produzidos pela interação, a formação da imagem faz uso dos elétrons secundários e dos retroespalhados. Os elétrons secundários são de baixa energia, quase sempre menor que 50 eV e formam micrografias com alta resolução, de 3 a 5 nm. Estes elétrons possuem um livre caminho médio dentro da amostra que varia de 2 a 20 nm, por conta disso, somente os gerados junto à superfície podem ser reemitidos. Os elétrons retroespalhados possuem energia que vai de 50 eV até o valor de energia dos elétrons primários. Os elétrons retroespalhados de menor energia são responsáveis pelas informações de profundidade da amostra. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações como topografia e composição da amostra [37].

Para a obtenção das imagens por MEV, o pó de LiCoO_2 foi agregado sobre uma fita adesiva de carbono aderente ao porta amostra e recoberto com uma película de ouro, para evitar o carregamento elétrico da superfície, que resultaria no desvio eletrostático dos elétrons incidentes. As micrografias obtidas foram usadas na determinação da distribuição dos tamanhos das partícula de LiCoO_2 , via software ImageJ, além, é claro, da caracterização morfológica das

partículas das amostras.

As imagens MEV foram obtidas no microscópio eletrônico FEG, modelo Mira 3/Tescan, do Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (CLABMU), com aumentos de 10, 45 e 65 mil vezes e operando com um feixe de energia de 15 kV.

4.3.2.1 - Análise de Tamanho de Partículas via Software ImageJ

O software ImageJ é um programa livre de edição de imagens que foi usado na determinação do tamanho das partículas presentes nas micrografias MEV do pó de LiCoO_2 .

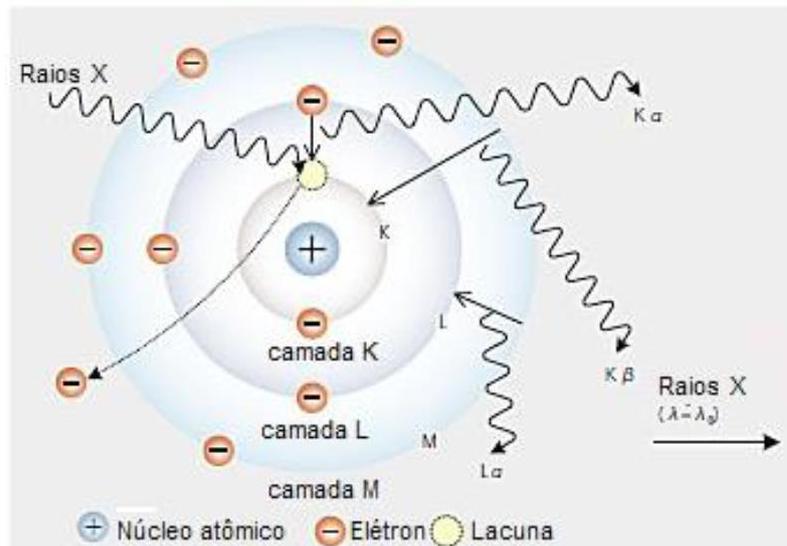
Para essas análises foi utilizada a ferramenta Straight, nativa no programa, que por meio de uma calibração prévia de escala nos fornece o comprimento em linha reta de uma dada seleção. As medidas do comprimento dos grãos foram feitas por meio do Método de Interceptação Linear nas partículas presentes nas micrografias [38].

3.3.3 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica multielementar não destrutiva usada para se obter informações qualitativas e quantitativas da composição dos elementos químicos presentes em amostras sólidas ou líquidas, sendo baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos por esses elementos químicos.

Para que ocorram as transições eletrônicas que originarão os raios X característicos dos átomos (Figura 11), os elétrons das camadas mais internas K, L, M, são extraídos, através do efeito fotoelétrico, pela incidência de radiação de raios X externa. Dessa forma, um sistema de fluorescência de raios X é constituído de uma fonte de raios X para a ionização de elétrons do caroço dos átomos das amostras, um detector e uma unidade eletrônica para registro do espectro da radiação de fluorescência emitida pela amostra [39].

Figura 11 – Princípio de geração da fluorescência de raios X, com a transição de elétrons entre as camadas eletrônicas do átomo.



Fonte: SHIMAZU, 2015.

As análises de FRX dos pós de LiCoO_2 foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raio X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, em um espectrometro da marca Shimadzu modelo EDX-720, que possui uma fonte de rádio com energia de 20,2 eV operando com tensão de 15 kV e corrente de 100 μA , com colimador de 10 mm em atmosfera ambiente.

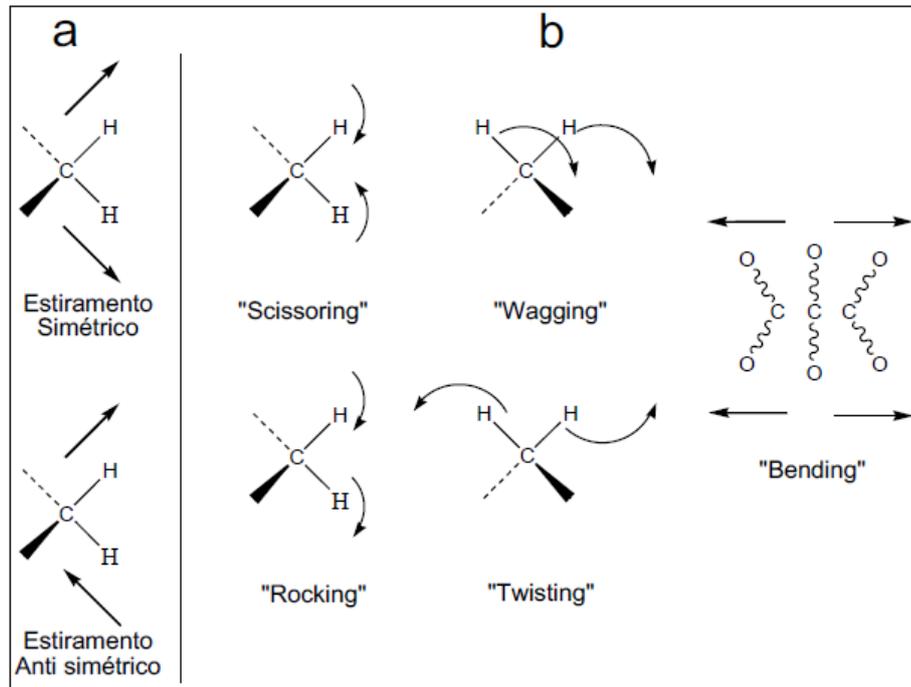
4.3.4 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica não destrutiva baseada na medida das radiações emitidas ou absorvidas nas transições entre os níveis de energia vibracionais das ligações químicas entre átomos e moléculas de um material em estado sólido ou líquido, possibilitando a identificação de seus átomos, moléculas ou grupos funcionais [40].

Na espectroscopia de infravermelho, ocorre a absorção da radiação incidente sobre a amostra que se comporta como um dipolo vibrante, excitando os estados quânticos vibracionais das ligações químicas entre os átomos ou moléculas do material. As excitações ocorrem em comprimentos de onda correspondente aos modos normais de vibração dos átomos e moléculas do material [40].

Moléculas isoladas ou em sólidos podem apresentar vários modos de vibração como os representados na Figura 12, classificados como vibrações dos tipos estiramento e de deformação.

Figura 12 – Representação dos modos de vibração ativos na região do infravermelho (a) vibrações de estiramento (b) vibrações de deformações.



Fonte: BAÚ, 2014.

Na técnica convencional de espectroscopia de infravermelho, a amostra é irradiada com feixes de luz monocromáticas da faixa do infravermelho e a absorção é medida para cada comprimento de onda. Na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), é usado um feixe de luz infravermelha, com diversos comprimentos de onda. Depois de feita a medição da absorvância, o feixe de luz é modificado, passando a conter uma diferente combinação de comprimentos de onda, que origina um segundo conjunto de dados coletados pelo detector. Isso é feito por meio de um interferômetro de Michelson contendo um espelho móvel. Este processo é repetido várias vezes e, no final, os dados são analisados em um computador, o qual irá inferir, a partir dos dados referentes a cada conjunto de comprimentos de onda, a absorção para cada comprimento de onda. O termo espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) provém do fato de ser necessário calcular as transformadas de Fourier dos dados dos espectros de absorção medidos [40].

As análises dos pós dos catodos pela técnica espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR em inglês) foram realizadas no Laboratório de Química Prebiótica (LQP) da Universidade Estadual de Londrina, em

um espectrofotômetro FT-IR da marca Bruker modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , sob resolução de 8 cm^{-1} e 16 varreduras para cada espectro.

4.4 - ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise multivariada é um conjunto de métodos estatísticos usados para análise simultânea de múltiplas variáveis ou parâmetros em um único relacionamento ou conjunto de relações, procurando auxiliar na compreensão de comportamentos complexos dos mais diversos fenômenos da natureza ou mesmo sociais [41].

Esses métodos permitem preservar correlações naturais entre as múltiplas influências dos comportamentos do fenômeno, sem isolar qualquer variável específica. Tem como propósito medir, explicar e prever o grau de relacionamento entre combinações de variáveis, buscando a representação de fenômenos de forma simples, mas ampla e sem perder informações [42].

A estatística multivariada, quando aplicada em análises de materiais, visa uma melhor compreensão dos fenômenos ou comportamentos/respostas do material correlacionando propriedades físicas e químicas do material, além de dados instrumentais [41,42].

4.4.1 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

A análise de componentes principais (ACP) é um procedimento matemático que preocupa-se em explicar a estrutura de variância-covariância de um conjunto de variáveis através de algumas combinações lineares (Componentes Principais) dessas variáveis, onde a importância ou peso de cada variável é denominada *loading* [42].

A componente principal é uma reta que minimiza a distância dos dados das variáveis das amostras a esta reta. A projeção dos dados das variáveis das amostras nas CPs são chamadas de *scores*. A primeira CP é a combinação linear das variáveis que explica a maior variância do conjunto de dados. A segunda CP é a combinação linear com máxima variância na direção ortogonal em relação à primeira. Esta propriedade das CPs se cumpre em todas as combinações lineares, sendo cada uma delas ortogonal a que as precedem [41].

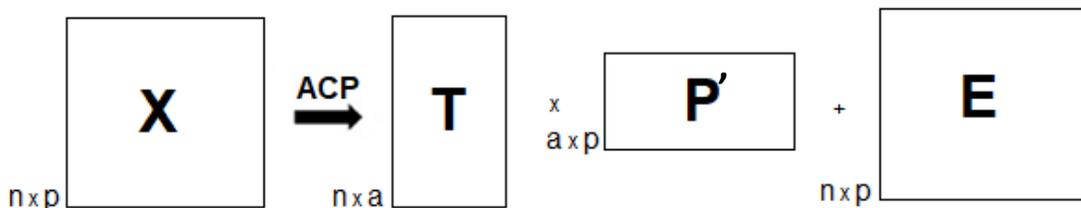
Matematicamente, para encontrarmos as componentes principais

numa determinada análise, a matriz X dos dados é transformada de acordo com a equação (3)

$$X = TP' + E \quad (3)$$

em que T é a matriz dos *scores*, P' é a matriz transposta dos *loadings* e E a matriz dos resíduos, ou seja, a parte não explicada do modelo. Pode-se ver a distribuição do número de linhas e colunas dessa transformação na Figura 13, onde a representa o número de componentes principais significativas para determinado sistema, n o número de amostras e p o número de variáveis.

Figura 13 – Esquema da transformação da matriz X .



Fonte: o próprio autor

A ACP geralmente revela relações que não eram suspeitas anteriormente e, portanto, permitem interpretações que normalmente não resultariam de mera interpretação de dados soltos. Para caracterizar os grupos formados no gráfico dos *scores*, os *loadings* positivos de uma determinada componente são associados aos *scores* positivos dessa PC e os *loadings* negativos correspondem aos *scores* negativos da mesma [42].

As análises de CP foram realizadas a partir da matriz X , contendo $n = 18$ amostras e $p = 3750$ variáveis (intensidade na posição 2 θ) para os dados de DRX e $n = 14$ amostras e $p = 183$ variáveis (intensidade no número de onda) para os dados de FTIR. Utilizando o software Statistica o valor atribuído para número de componentes principais a foi 5. Todos os dados foram submetidos a *Standardize Columns* para normalizar os valores de cada coluna em função de um valor médio e de seu desvio

4.4.2 – ANÁLISE DE HIERÁRQUICA DE AGRUPAMENTOS (AHA)

A análise hierárquica de agrupamentos (AHA) é um grupo de técnicas multivariadas cuja finalidade principal é agrupar objetos com base nas características que eles possuem, fazendo grupos com base na distância (proximidade) das amostras [41].

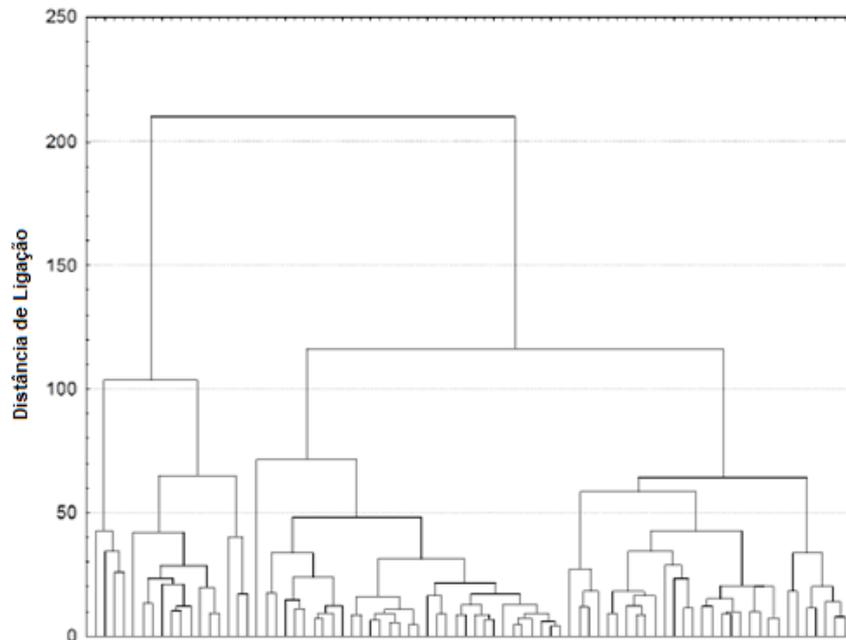
Um dos métodos de AHA consiste em encontrar amostras semelhantes, sendo feitos agrupamentos por meio de ligações. Os tipos de ligações mais comuns são as ligações simples (vizinho mais próximo), as ligações completas (vizinho mais distante), o método das distâncias médias, o método do centróide, o método de Ward, entre outras [41,42].

Por exemplo, a distância entre dois pontos no espaço de n -dimensões (espaço das amostras) com coordenadas (x_1, x_2, \dots, x_n) e (y_1, y_2, \dots, y_n) é dada pela equação (4) e é denominada distância de ligação.

$$d = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2} \quad (4)$$

Assim, no início da análise, considera-se que cada amostra representa um grupo separado pois a técnica não estima a variação empiricamente, mas em vez disso usa o variante conforme especificado pelo pesquisador escolhendo a distância de ligação no eixo vertical (Figura 14) para formar os grupos. Admitindo que amostras possuem características próximas, pode-se calcular a distância d entre elas no espaço n -dimensional com a equação (4), do novo grupo criado. O procedimento é repetido novamente até que o processo ocorra com as n amostras [41]. Os agrupamentos são visualizados num gráfico denominado dendrograma como o mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Exemplo de um dendrograma.



Fonte: TERRILE, 2016 modificado.

As análises de *Clusters* foram realizadas na mesma matriz X dos conjuntos de dados de DRX e FTIR utilizando o software Statistica implementado na opção *Ward's method* em *Amalgamation (linkage) rule* para minimizar a soma dos mínimos quadrados de quaisquer dois agrupamentos que podem ser formados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BATERIAS

A partir de um conjunto de 40 baterias analisadas pelos procedimentos descritos na seção 3.1 para determinação do SOH, 18 delas foram selecionadas cobrindo valores de SOH de 0 a 100%, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – SOH das baterias utilizadas.

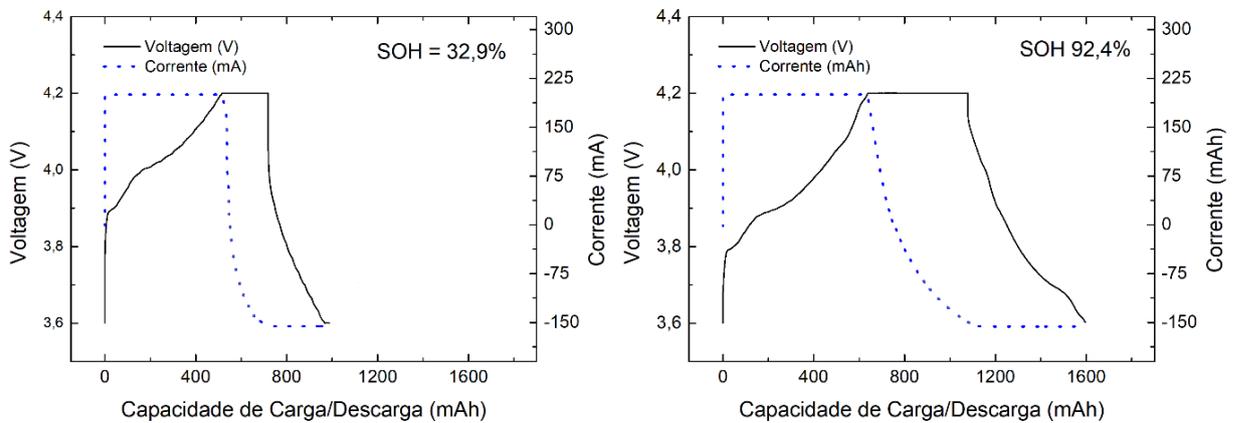
Bateria	SOH (%)
NW	0
NQ	23,5
NF	24,0
NK	32,4
DC	32,9
ND	39,0
NG	45,6
NR	52,4
DD	52,6
NE	55,2
NI	56,6
NA	65,7
NB	68,1
NC	72,5
NV	75,5
BR	86,0
DF	92,4
Nova	100,0

Fonte: O próprio autor.

Com exceção das baterias NW e Nova, todas as outras são baterias usadas. As baterias NW e Nova foram compradas no comércio local como novas e, portanto, deveriam ter um SOH de 100%, porém a bateria NW não mostrou resposta elétrica, ou seja, tecnicamente tem um SOH = 0%.

Podemos visualizar as diferenças nos desempenhos eletroquímicos de baterias com diferentes valores de SOH, analisando a variação do potencial e da corrente nas etapas de carregamento e descarregamento, para baterias de SOH=32,9% e SOH=92,4%, ambas carregadas sob o protocolo CC+CV e descarregadas no protocolo CC, como mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Curvas de carga e descarga para uma bateria de baixo e outra de alto SOH.



Fonte: O próprio autor.

Como pode-se notar, seus comportamentos nos carregamentos e descarregamentos são muito diferentes entre si. Enquanto a bateria de baixo SOH transferiu no carregamento e descarregamento 870 mAh em aproximadamente 25 horas (no ciclo completo), a bateria de SOH alto transferiu 1603 mAh em 12 horas, ambas sob os mesmos parâmetros de carregamento e descarregamento. Na etapa de carregamento em CC, a bateria de baixo SOH armazenou 250 mAh em 2,5 horas de 3,6 a 4,2 V; já a bateria de alto SOH armazenou nessa etapa 638 mAh em 3 horas. No processo CV (a 4,2 V) a bateria de baixo SOH armazenou uma carga de 304 mAh em 21 horas, enquanto a de alto SOH armazenou 262 mAh em 4,7 horas. Observou-se que no regime CC o tempo de descarregamento (4,2 a 3,6 V) da bateria de baixo SOH foi de 1,6 horas fornecendo 316 mAh de carga, e a de alto SOH alto foi descarregada em 4,5 horas fornecendo 703 mAh.

Constatou-se comportamentos opostos para essas duas baterias entre os regimes CC e CV. Para a bateria de SOH baixo, a maior parte da carga transferida veio do regime CV, enquanto, inversamente, veio do regime CC para a bateria de alto SOH. Este comportamento inverso é um fenômeno bem conhecido nas baterias de íons de lítio. E o fato de menos carga ser transferida no carregamento e descarregamento da bateria de baixo SOH indica a existência de uma alta impedância para a movimentação das carga nos eletrodos dessas baterias [6,8,43].

5.2 – CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE LiCoO_2

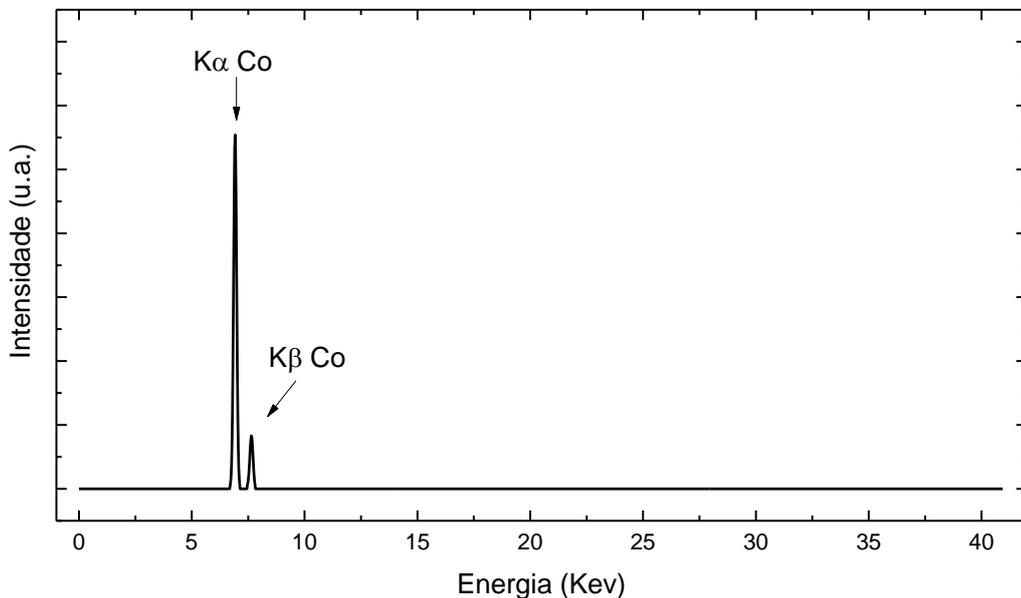
Os pó destas 20 baterias, extraídos pelos procedimentos descritos na seção 3.2 e posteriormente analisados pelas técnicas mencionadas na seção 3.3, serão apresentados e discutidos a seguir.

Devido a ausência de material após diversos testes e repetidas medições, nem sempre foi possível analisar os 20 catodos das baterias sob as quatro técnicas propostas para as caracterizações. A quantidade de catodos utilizados para cada caracterização será indicado no início de cada seção.

5.2.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Para identificar os elementos químicos presentes no pó do material eletroativo dos catodos, foram obtidos espectros de fluorescência de raios X em 9 amostras, tipicamente representado pelo espectro mostrado na Figura 16 onde são identificados os elementos correspondentes às transições $K\alpha$ e $K\beta$ do Co.

Figura 16 – Espectro característico de fluorescência de raios X do material do catodo (pó).



Fonte: O próprio autor.

Na Tabela 2 são mostrados os elementos químicos identificados nos pó dos catodos das baterias estudadas.

Tabela 2 – Elementos químicos identificados no material do catodo de algumas baterias.

Amostras	SOH (%)	Co (%)	Ca (%)	Fe (%)	Cr (%)
NQ	23,5	99,656	0,107	0,101	0,136
NH	27,5	99,749	-	0,251	-
NK	32,4	99,883	0,117	-	-
ND	39,0	100,000	-	-	-
NR	52,4	99,873	0,124	-	-
NC	72,5	99,716	0,118	0,166	-
NV	75,5	99,819	0,036	0,146	-
BR	86,0	100,000	-	-	-
Nova	100,0	99,714	0,090	0,139	0,058

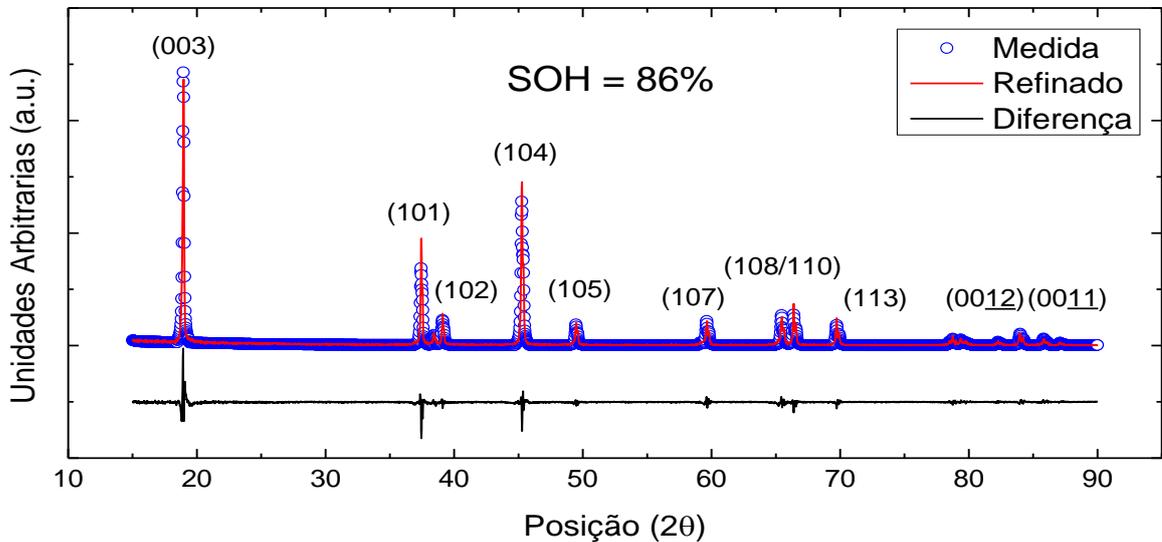
Fonte: O próprio autor.

Pode-se ver que o elemento predominante nas amostras analisadas foi o Co, em uma concentração média em massa de 99,82%, além dos elementos Ca, Fe e Cr em concentrações muito baixas e presentes apenas em algumas amostras, provavelmente vindo de impurezas presentes no mineral utilizado para a fabricação dos reagentes utilizados para a síntese do LiCoO_2 . Esses resultados confirmam que o material eletroativo destas baterias é o óxido de cobalto litiado (LiCoO_2). Como em todas as 9 amostras, o espectro de FRX do Co se repetiu e por se tratar de baterias de mesma marca e modelo, é muito razoável supor que esse será o composto de todos os catodos estudados (de fato se verificou pelos difratogramas de raios X obtidos para todas as amostras), não sendo realizadas mais análises nas outras amostras.

5.2.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Um resultado típico das medidas de difração de raios X (difratograma) dos pós dos catodos de LiCoO_2 , juntamente com o correspondente refinamento, é mostrado na Figura 17, para o catodo da bateria BR (SOH=86%). Os difratogramas obtidos para os catodos das outras 17 baterias são semelhantes ao dessa figura, com pequenas alterações nos ângulos e nas intensidades dos picos de difração e portanto não serão mostrados.

Figura 17 – Difratoograma de raios X típico do material dos catodos das baterias estudadas. O difratograma mostrado é da bateria BR da Tabela 2.



Fonte: O próprio autor.

No gráfico, os círculos azuis representam o espectro obtido pela medição da difração de raios X. Já a linha em vermelho mostra o espectro obtido por refinamento Rietveld (ambos descritos na seção 3.3.1) e a linha em preto representa a diferença entre o espectro medido e o refinado.

A Tabela 3 mostra os dados obtidos dos refinamentos Rietveld nos difratogramas do material do catodo das 18 baterias estudadas, incluindo o seus respectivos SOH. São mostrados: a concentração da fase Li_xCoO_2 no material do catodo, a concentração x do Li, os parâmetros de rede a , b e c da célula unitária hexagonal, as razões entre as intensidades dos picos de difração I_{003}/I_{104} e entre os parâmetros de rede c/a , bem como a qualidade do refinamento realizado, dado pelo parâmetro χ^2 .

Tabela 3 – Dados da concentração da fase Li_xCoO_2 , da concentração x , dos parâmetros de rede, das razões c/a e $I_{(003)}/I_{(104)}$, obtidos dos refinamentos dos difratogramas e avaliados pelo fator χ^2 .

Nome	Bateria				Catodo			
	SOH (%)	Fase Li_xCoO_2 (%)	x	$a = b$ (Å)	c (Å)	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	χ^2
NW	0	100,0	1,000	2,81471(7)	14,0483(7)	4,9910(7)	1,796	3,5983
°NQ	23,5	90,9	0,985	2,81515(6)	14,0452(5)	4,9891(5)	1,728	1,7538
°NF	24,0	91,1	0,985	2,81497(6)	14,0455(6)	4,9895(6)	1,804	1,7831
°NK	32,4	92,2	0,980	2,81459(7)	14,0430(6)	4,9893(6)	1,507	1,8777
*DC	32,9	90,7	0,975	2,81422(8)	14,0552(7)	4,9944(7)	1,973	1,8439
*°ND	39,0	88,2	0,995	2,81485(6)	14,0445(6)	4,9894(6)	1,700	1,7986
NG	45,6	100,0	0,980	2,81440(8)	14,0494(7)	4,9920(7)	1,612	3,3447
°NR	52,4	94,5	0,975	2,81351(7)	14,0532(6)	4,9947(6)	1,438	2,0518
*°DD	52,6	84,2	0,970	2,81429(7)	14,0548(6)	4,9940(6)	1,595	1,8305
*°NE	55,2	84,9	0,985	2,81509(6)	14,0458(5)	4,9894(5)	1,734	1,6950
°NI	56,6	91,8	0,995	2,81520(6)	14,0459(6)	4,9893(6)	1,794	1,6881
°NA	65,7	90,2	0,990	2,81431(6)	14,0502(5)	4,9923(5)	1,819	1,6881
°NB	68,1	93,9	0,975	2,81474(6)	14,0542(6)	4,9930(6)	2,018	1,7845
°NC	72,5	92,1	0,990	2,81522(6)	14,0455(5)	4,9890(5)	1,920	1,7593
°NV	75,5	94,0	0,975	2,81331(9)	14,0538(8)	4,9954(8)	1,508	2,0621
BR	86,0	100,0	0,980	2,81436(8)	14,0521(7)	4,9929(7)	1,621	3,7511
DF	92,4	100,0	0,990	2,81461(7)	14,0524(7)	4,9926(7)	1,793	3,0911
Nova	100	100,0	0,970	2,81467(8)	14,0567(7)	4,9940(7)	1,621	3,5844

* apresentaram a identificação de grafite (<10%)

° apresentaram a identificação de PVDF (<10%)

Fonte: O próprio autor.

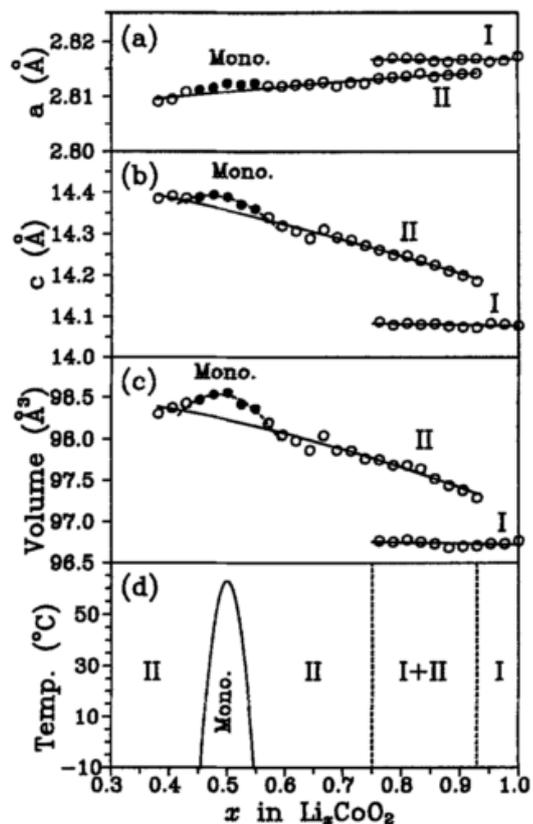
Os refinamentos mostram que no material de alguns catodos a fase Li_xCoO_2 não é única, sendo identificada ainda a presença de carbono ou PVDF ou ambos. O carbono costuma ser o *carbon black* (negro de fumo), usado para aumentar a condutividade elétrica entre as partículas de LiCoO_2 e o PVDF é ligante usado para dar aglomeração a essas partículas quando da fabricação do catodo.

A concentração x de Li na fórmula Li_xCoO_2 foi determinada a partir do valor do parâmetro c obtido do ajuste, usando-se como curva de calibração o gráfico de c vs x obtido para pós de composição Li_xCoO_2 para diferentes x , descrito na literatura e apresentada na Figura 18 [44,45]. Observa-se nos dados da Tabela 3 que os catodos são todos não-estequiométricos ($x < 1$), com exceção da amostra NW, cuja bateria não pode ser ciclada. Pelo diagrama de fase mostrado na Figura 18 (d), todas as amostras analisadas são constituídas unicamente pela fase cristalina

denominada Fase I, já que x está dentro do intervalo $0,93 \leq x < 1,0$ para todas as amostras.

Os dados da Tabela 3 não permitem estabelecer uma correlação direta entre os valores de x e o SOH das correspondentes baterias. Valores de x menor que 1 no catodo Li_xCoO_2 indicam que nem todos os sítios de Li foram ocupados quando a bateria foi descarregada em 3,6 V. Essa deficiência de Li no catodo pode ter ocorrido pela reação de redução incompleta em 3,6 V, ou pelo efeito do potencial de polarização do eletrodo sobreposto ao potencial de redução do eletrodo [3,10,45], ou ainda pela diminuição dos sítios atômicos dos íons de Li^+ pelo efeito de troca catiônica na estrutura do LiCoO_2 [46].

Figura 18 – Parâmetros de rede de célula unitária (a) a , (b) c , (c) volume da célula (c) diagrama de fase em baixas temperaturas (d), todos em função da concentração de lítio x em Li_xCoO_2 .



Fonte: REIMERS, 1992.

Observa-se pela Tabela 3 que os parâmetros $a = b$ variam muito pouco entre si. Comparando-se os parâmetros obtidos para os cinco primeiros catodos (baixo SOH) e os cinco últimos (alto SOH), há uma tendência de aumento

nesse parâmetro para catodos das baterias com os mais baixos SOH, comparado aos parâmetros obtidos nos catodos das baterias de SOH próximo a 100%. No entanto, essa correlação não é claramente definida, pois os dados são relativamente espalhados entre si, como já se observou em outros trabalhos do grupo [7].

Um comportamento oposto foi obtido para o parâmetro c : observa-se uma tendência na diminuição de c para os catodos das baterias de baixo SOH. Mas também aqui o espalhamento dos valores não permite uma clara correlação. Esse comportamento é contraditório ao que observamos recentemente em nossos trabalhos e mesmo aos da literatura, que mostra uma expansão da cela hexagonal na direção c , justificada como um efeito da repulsão eletrostática entre as camadas de O-Co-O, à medida que mais íons de lítio são removidos da sua correspondente camada, enquanto que o parâmetro a sofre uma contração devido à oxidação do cobalto [3,5,7,47,48].

O parâmetro c/a tem sido usado para indicar o ordenamento atômico nas posições dos átomos de Li e Co na estrutura cristalina do composto LiCoO_2 . Valores de c/a , próximos a 4,99 indicam um bom ordenamento cristalino e valores menores que 1,6 para $I_{(003)}/I_{(104)}$ indicam ocorrência de troca catiônica, pelo qual átomos de Co ocupam as posições atômicas dos átomos de Li, desordenando as posições relativas e diminuindo a capacidade de carga da bateria [3,5,7,27,43,44,47–49]. A Tabela 3 mostra valores de c/a acima de 4,989, indicando um bom ordenamento cristalino na estrutura cristalina desses catodos. No entanto, também aqui observa-se um espalhamento nos valores dessas razões, de forma que não se pode estabelecer uma correlação direta entre elas e o SOH da bateria. De uma maneira geral, espera-se que baterias com um maior número de ciclagem, tenham como consequência um menor valor do seu SOH e maior para o parâmetro c , mas nem sempre isso é observado nos dados da Tabela 3.

Para verificar essas tendências, foi calculada a matriz de correlação apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Correlações entre os dados cristalográficos da Tabela 3

Variáveis	SOH (%)	Fase Li_xCoO_2 (%)	x	a = b (Å)	c (Å)	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
SOH (%)	1,00	0,57	-0,34	-0,18	0,53	0,44	-0,08
Fase LiCoO_2 (%)	0,57	1,00	0,03	-0,01	0,27	0,20	0,00
X	-0,34	0,03	1,00	0,51	-0,59	-0,61	0,34
a=b (Å)	-0,18	-0,01	0,51	1,00	-0,61	-0,84	0,52
c (Å)	0,53	0,27	-0,59	-0,61	1,00	0,94	0,00
c/a	0,44	0,20	-0,61	-0,84	0,94	1,00	-0,20
$I_{(003)}/I_{(104)}$	-0,08	0,00	0,34	0,52	0,00	-0,20	1,00

Fonte: O próprio autor.

Foram usados valores maiores que 0,5 para variáveis consideradas correlacionadas e valores menores que -0,5 para variáveis anti-correlacionadas, como mostrado em vermelho na Tabela 4. Pela análise destes valores nota-se que a concentração da fase de LiCoO_2 e o parâmetro de rede c possui correlação com o SOH das baterias, o índice estequiométrico x tem correlação com o parâmetro $a = b$ e anti-correlação com c e c/a , enquanto que o parâmetro $a = b$ tem ainda uma correlação com as intensidades relativas dos picos (003) e (104) e anti-correlação com os parâmetros c e c/a .

A correlação entre x e os parâmetros de rede a e uma anti-correlação com c está presente nos dados mostrados na Figura 18, pois enquanto a diminui com diminuição de x , c aumenta. Chama a atenção a correlação entre a grandeza $I_{(003)}/I_{(104)}$ e o parâmetro a , uma vez que era esperada uma forte correlação com o parâmetro c , devido a troca catiônica. Por outro lado, uma correlação foi observada entre o parâmetro c e o SOH da bateria, como concluído acima apenas pela observação direta dos dados da Tabela 3.

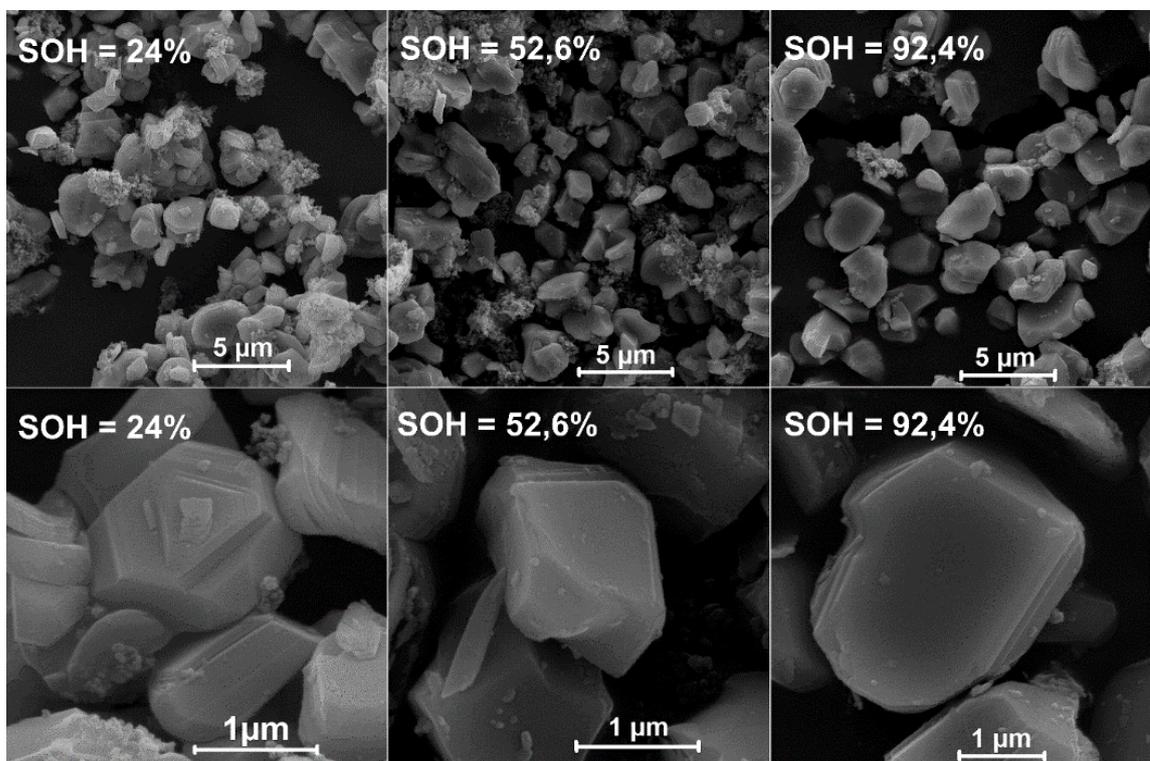
Assim, a análise da correlação estatística entre os dados das variáveis cristalográficas da Tabela 3 confirma a maioria dos resultados experimentais obtidos por análises univariadas, realizadas neste trabalho e encontradas na literatura.

5.2.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas por MEV para 15 amostras (não foi possível realizar as medições nas 18 amostras devido a indisponibilidade de material para 3 amostras) são mostradas na Figura 19 para os catodos de três baterias com valores distintos de SOH: baixo, médio e alto. Observa-se que o pó dos catodos é

constituído por partículas de formatos poliédricos, algumas delas alongadas. Também é possível distinguir uma massa granulada disforme entre as partículas, supostamente o polímero ligante PVDF, incorporado ao pó de LiCoO_2 no processo industrial de fabricação do catodo, que não foi totalmente dissolvida pelo solvente NMP no procedimento descrito na seção 3.2. Como mostrado no item 4.2.4, a presença do PVDF foi confirmada nos espectros de infravermelho.

Figura 19 – Microscopias MEV com aumento de 10kx (superior) e 65kx (inferior) das partículas do catodo para diferentes valores de SOH.



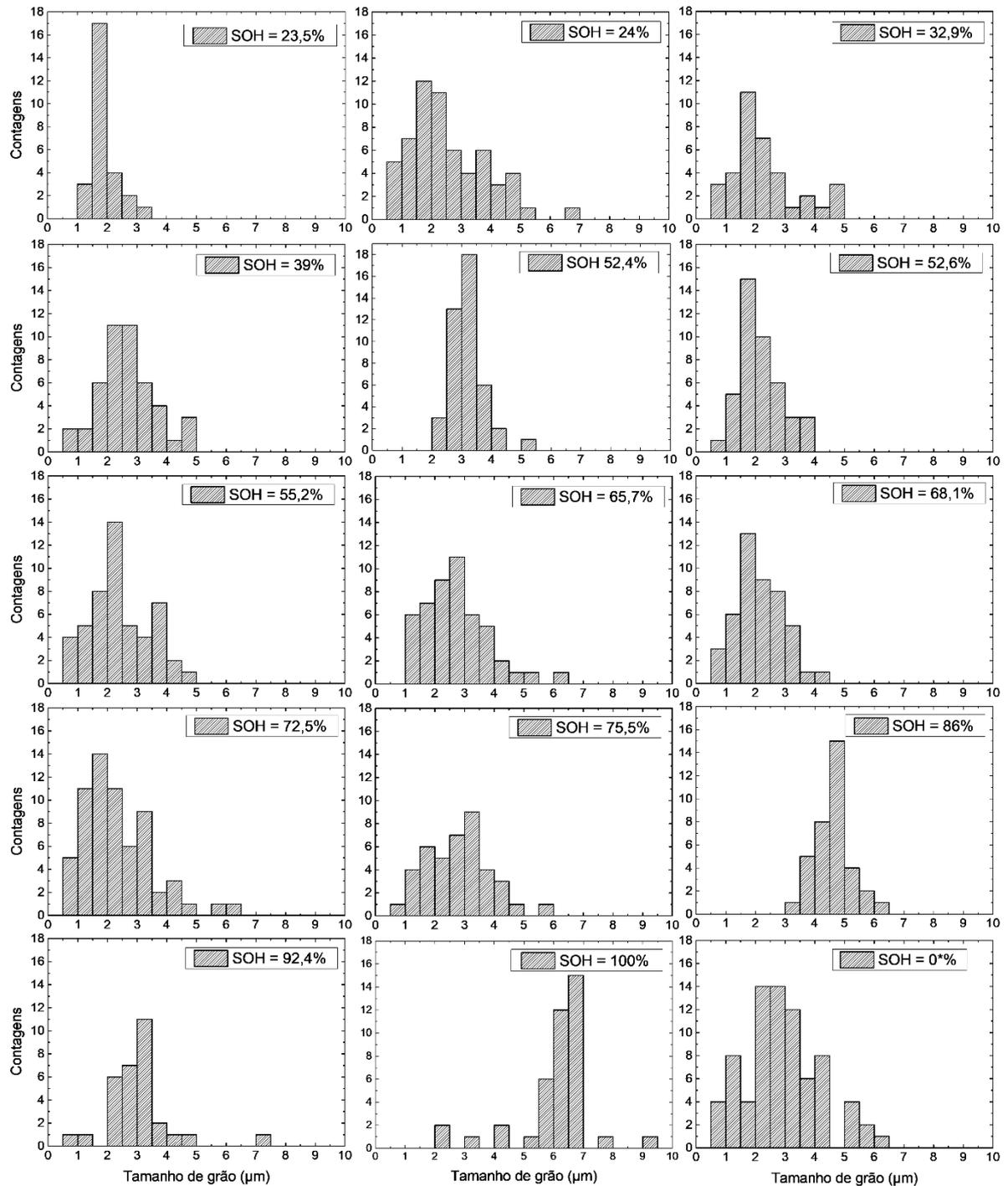
Fonte: O próprio autor.

Uma cuidadosa observação visual nas três micrografias da parte superior da Figura 19 indica que as partículas de LiCoO_2 extraído das baterias de valores de SOH mais baixos são majoritariamente menores em tamanho que os grãos extraídos das baterias de altos valores de SOH.

Além da variação no tamanho dos grãos em função do SOH, pode-se observar que as partículas do pó da bateria de baixo SOH formam aglomerados, enquanto que são mais dispersas no pó da bateria de altos SOH. Pode-se notar também, que partículas de tamanhos menores possuem mais trincas e ranhuras em suas faces, enquanto as maiores são mais íntegras e com faces lisas.

A Figura 20 mostra as distribuições dos tamanhos das partículas dos pós dos catodos em função do SOH das baterias, obtidas das correspondentes imagens MEV, conforme os procedimentos descritos na seção 3.3.2.1.

Figura 20 – Distribuição dos tamanhos das partículas de LiCoO_2 obtidas por análise das imagens de MEV, em função do SOH das baterias.



Fonte: O próprio autor.

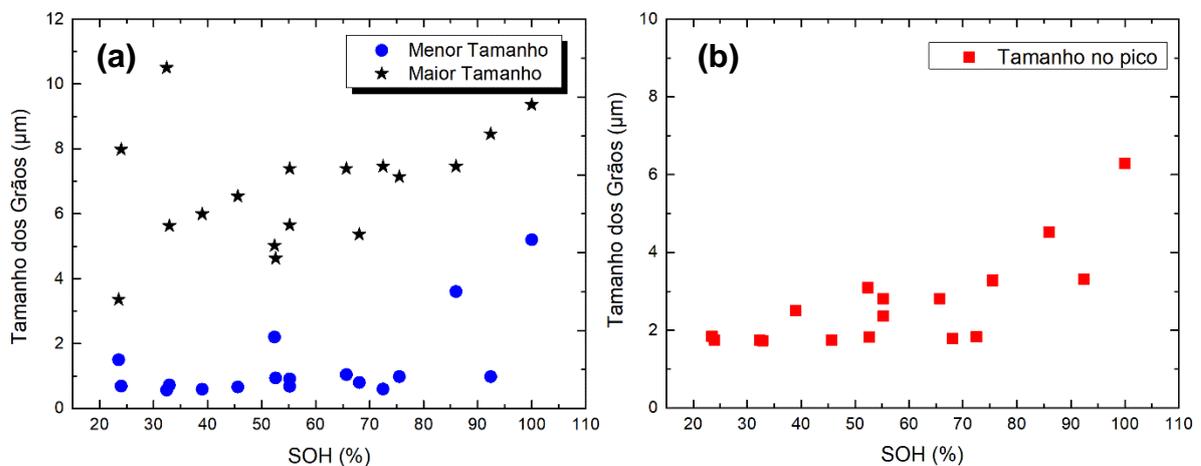
A Tabela 5 apresenta os valores do menor e maior tamanho de grão em cada distribuição da Figura 20, bem como o tamanho dos grãos no ponto máximo das distribuições. A Figura 21, mostra o gráfico dos dados da Tabela 5.

Tabela 5 – Dados dos tamanhos de grãos do pó de LiCoO_2 obtido das distribuições da Figura 21.

Amostras	SOH (%)	Menor tamanho (μm)	Maior tamanho (μm)	Tamanho no pico (μm)
NW	0	0,68	6,16	2,81
NQ	23,5	1,50	2,80	1,84
NF	24,0	0,69	6,65	1,75
DC	32,9	0,72	4,69	1,73
ND	39,0	0,59	4,99	2,51
NR	52,4	2,20	4,18	3,09
DD	52,6	0,94	3,85	1,82
NE	55,2	0,91	4,71	2,36
NA	65,7	1,04	6,16	2,80
NB	68,1	0,80	4,47	1,78
NC	72,5	0,60	6,22	1,83
NV	75,5	0,98	5,95	3,28
BR	86,0	3,60	6,22	4,52
DF	92,4	0,98	7,05	3,30
Nova	100,0	5,20	7,80	6,29

Fonte: O próprio autor.

Figura 21 – Tamanhos dos grãos de LiCoO_2 em função do SOH da baterias, conforme os dados da Tabela 5, em (a) menor e maior tamanhos e em (b) tamanho no pico da distribuição.



Fonte: O próprio autor.

Observando-se as distribuições na Figura 20 e os dados da Tabela 4, verifica-se que há uma diminuição progressiva nos tamanhos das partículas de LiCoO_2 com o SOH das baterias.

Esse comportamento é mais claramente destacado pela Figura 21, onde as esferas azuis e as estrelas pretas indicam, respectivamente, os tamanhos mínimos e máximos das partículas e os quadrados vermelhos indicam os tamanhos dos grãos no máximo das distribuições da Figura 21 (dados na Tabela 5).

Embora haja uma dispersão nos valores, observa-se claramente que o tamanho das partículas diminui com o SOH das baterias de uma forma assintótica, com as partículas do catodo tornando-se menores e mais homogêneas em tamanhos à medida que o SOH da bateria diminui, um efeito que também pode ser avaliado pelo estreitamento gradativo das larguras das distribuições.

Pode-se supor que a diminuição do tamanho das partículas catódicas ocorra por desagregação de aglomerados de partículas, fragmentação ou dissolução de partículas individuais ou mesmo combinações destes efeitos ao longo da vida útil da bateria (ciclo de vida) ou durante o tempo em que ela permanece armazenada [50]. A fragmentação pode ocorrer devido a tensões mecânicas geradas nas partículas durante os ciclos de carga e descarga que as expandem e contraem com a inserção e extração dos íons de Li^+ [11,50]. Medidas experimentais mostram que a dissolução das partículas de LiCoO_2 é muito baixa [49], indicando que esse processo não deve contribuir de forma significativa para a diminuição nos tamanhos das partículas do catodo com as ciclagens da bateria [50].

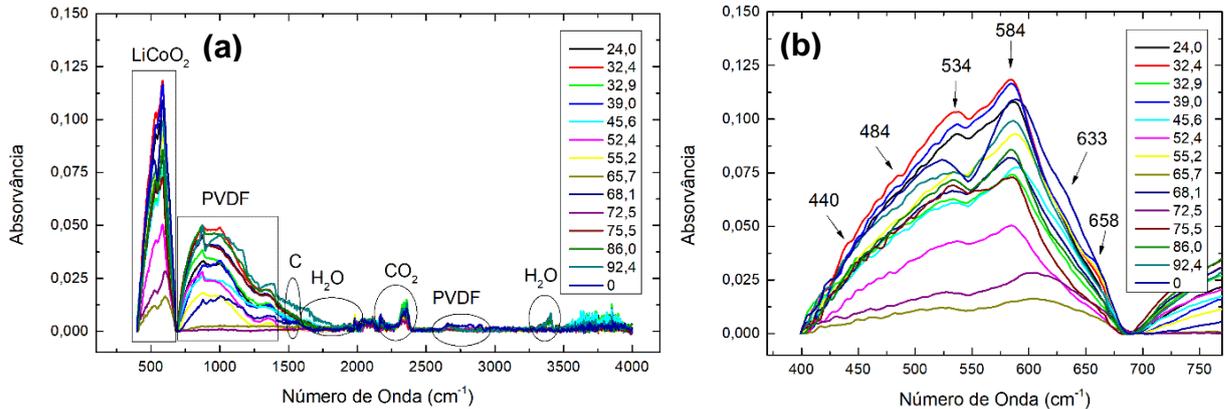
5.2.4 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros característicos de infravermelho na região de 400 a 4000 cm^{-1} são apresentados na Figura 22 para os materiais de 14 cátodos. Devido a perdas de massa nas diversas caracterizações realizadas anteriormente e a pouca massa extraída de alguns catodos, não se teve material suficiente para as medições de IV em todo conjunto amostral.

As bandas de absorção presentes nas amostras foram identificadas como modos vibracionais da molécula de H_2O ; do ligante PVDF $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$, especialmente na região entre 700 a 1400 cm^{-1} e das ligações Co-O pertencentes ao LiCoO_2 e compostos de Li na região entre 400 a 700 cm^{-1} . As pequenas bandas de absorção em torno de 1700 cm^{-1} indicam também a presença de C, muito

provavelmente vindo do *carbon black*.

Figura 22 – Espectros de infravermelho de quatorze cátodos da Tabela 1, identificados pelos valores do SOH em (a) e região de 400 a 700 cm^{-1} com seus picos principais identificados em (b).



Fonte: O próprio autor.

As bandas em torno de 3240 a 3560 cm^{-1} ocorrem devido aos modos de vibração da água absorvida pelo pó catódico. Os espectros nestas duas regiões são atribuídos aos modos vibracionais de estiramento das ligações O-H e na faixa entre 1635 e 1816 cm^{-1} , às vibrações do tipo dobramento (*bending*) da ligação H-O-H das moléculas de água, absorvidas no óxido de cobalto sob diferentes forças de ligação de H-O [5].

O aglutinante de PVDF foi identificado no catodo em várias bandas e picos de absorção, correspondentes aos modos de vibração das ligações na molécula $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, considerando que este composto pode ser encontrado em três formas cristalinas [51–53]. Os três pequenos picos de absorção em torno de 2900 cm^{-1} são atribuídos ao modo vibracional de estiramento nas ligações CH_2 . Toda a região de 700 a 1160 cm^{-1} dá-se devido a vibrações de ligações CH_2 , à ligação C-F para vibrações no modo de estiramento e dobramento tipo balanço (*rocking*) [5,54].

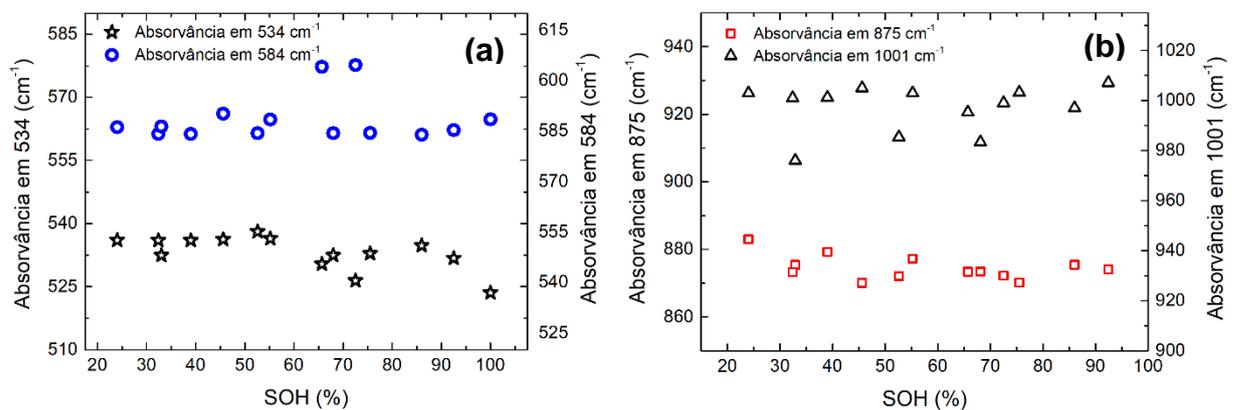
A absorção intensa na região de 400-700 cm^{-1} é atribuída a vibrações nas ligações do octaedro CoO_6 , sendo picos correspondentes a movimentos de estiramento de Co-O e vibrações do tipo dobramento nas ligações O-Co-O. Para o duplete 2360 e 2441 cm^{-1} é atribuída a absorção nas ligações dupla de C=O [5].

Além dos compostos identificados no espectro de IV, outros podem estar presentes no material do catodo analisado, resultantes de reações do material do catodo com o eletrólito, como por exemplo compostos de Li devido ao solvente e sais de Li ou mesmo subprodutos de reações de decomposição do eletrólito que responderiam por várias bandas e picos sobrepostos ou de baixa intensidade que são não identificados nos espectros de infravermelho [55]. Esses menores picos podem ou não influenciar no critério estatístico de discriminação dos catodos, contrário da sobreposição que pode influenciar bastante.

Analisando cuidadosamente os espectros de infravermelho na região de 400 a 700 cm^{-1} , percebe-se que acontecem pequenos deslocamentos nas posições dos picos referentes às ligações de Co e O, que poderia indicar que as ligações Co-O, ou seus correspondentes momentos de dipolo, são ligeiramente alterados em amostras provenientes de baterias com diferentes SOH.

A Figura 23 a) mostra os deslocamentos no número de onda para as bandas em 534 e 584 cm^{-1} e a Figura 23 b) para os deslocamentos das bandas em 875 e 1001 cm^{-1} , em função do SOH das baterias. Não se pode verificar uma correlação entre os deslocamentos e o SOH das correspondentes baterias para nenhuma das quatro bandas de absorção analisadas, apenas o fato das três absorvâncias em torno de 580 cm^{-1} que se afastam das demais posições dos outros picos.

Figura 23 – Deslocamento das absorvâncias nos espectros da Figura 22 (a) em 534 e 584 cm^{-1} e (b) em 875 e 1001 cm^{-1} .



Fonte: O próprio autor.

Desta forma, podemos concluir que os dados de FTIR dos pós dos catodos não permitem discriminar as suas correspondentes baterias e não é possível inferir uma correlação entre parâmetros dos espectros FTIR com os valores dos SOHs dessas baterias.

5.3 - ANÁLISE MULTIVARIADA

As técnicas de análise multivariadas descritas na seção 3.4 foram aplicadas aos dados de DRX e de FTIR e os resultados obtidos serão apresentados nos tópicos a seguir. Elas também foram aplicadas às imagens MEV do pó dos catodos, convertendo-as em uma matriz de dados, mas ainda não se obteve resultados confiáveis, mesmo tendo sido possível estabelecer por análise univariada, uma correlação entre os tamanhos das partículas e o SOH das baterias, como apresentado na Figura 21.

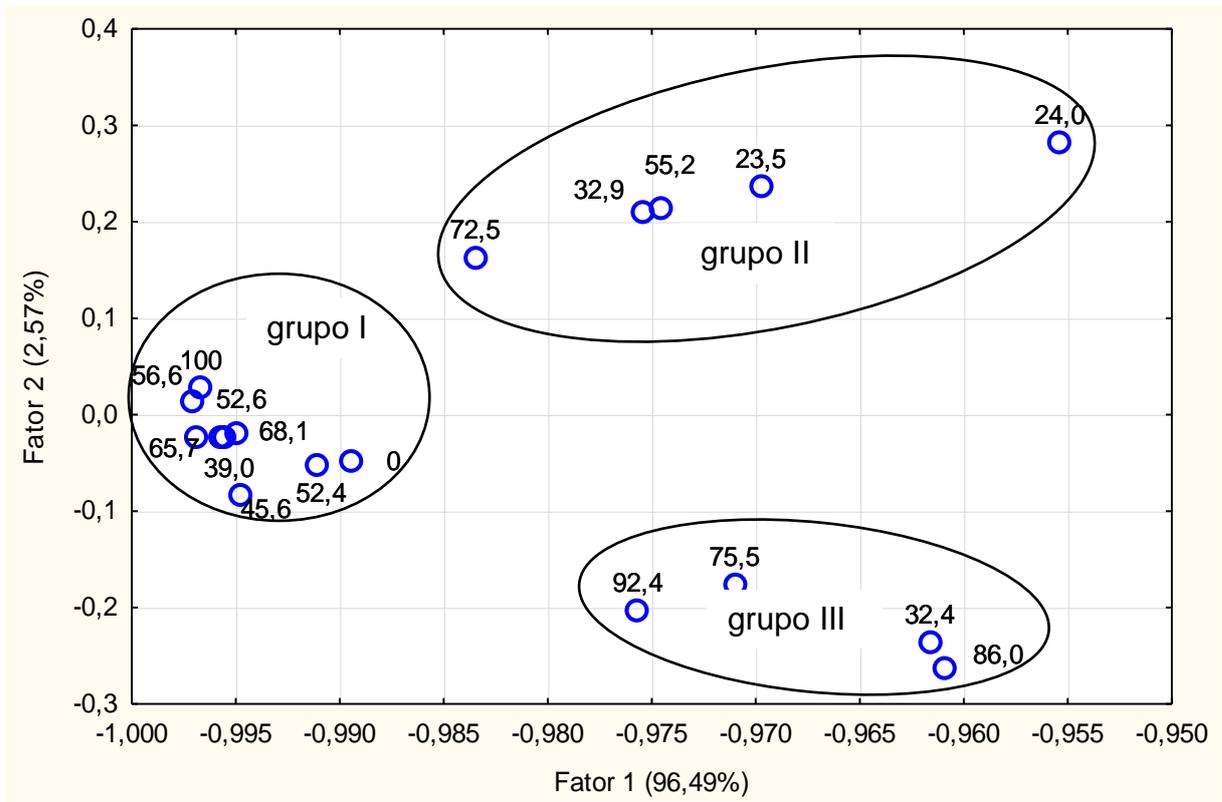
5.3.1 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

Para a ACP, os dados de DRX foram colocados na forma de uma matriz (3750x18), sendo as linhas os valores das intensidades da radiação espalhada medida nos difratogramas em cada ângulo de difração e as colunas as dezoito amostras analisadas. Todos os dados foram autoescalados para média 0 e variância 1. Os *loadings* foram normalizados pela variância de cada componente (autovalores) que chamaremos de Fator. As cinco primeiras componentes explicam 99,76% da variância total do conjunto de dados em estudo.

O gráfico dos *scores* do Fator 1 vs Fator 2 para os dados dos espectros de difração de raios X dos materiais de catodo é apresentado na Figura 24, tendo uma variância explicada de 99,06% e os *loadings* do Fator 1 e do Fator 2 que são mostrados na Figura 25. O número ao lado de cada ponto (círculos azuis) das Figuras 24 e 27 é o valor do SOH da respectiva bateria.

Para os outros 3 Fatores não se encontrou claros agrupamentos e relações com o SOH, devido a isso, essas análises foram deixadas de lado neste trabalho.

Figura 24 – Componentes principais obtidos dos espectros de DRX.

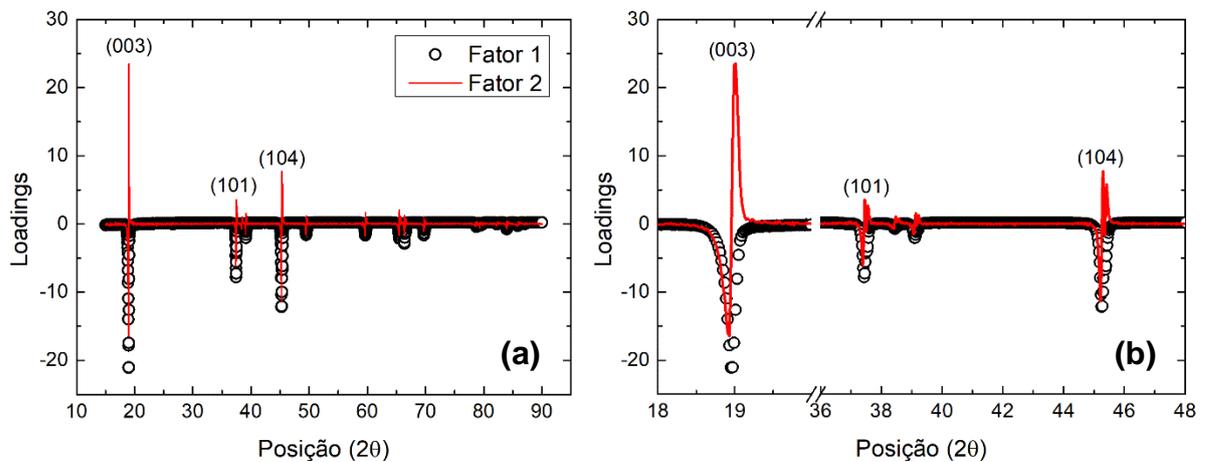


Fonte: O próprio autor.

Na Figura 24, distingue-se claramente uma separação dos dados em 3 grupos distintos: O grupo I de dados com valores centralizados e próximos ao zero do eixo vertical (fator 2), e duas distribuições lineares saindo do zero e indo para os cantos superior e inferior direito da figura, grupos II e III, respectivamente. Esse padrão de agrupamentos entre esses dois grupos de dados indica comportamentos inversos ou opostos, com um ponto central entre eles.

Para facilitar as interpretações dos resultados, o gráfico de *loadings*, Figura 25 dos fatores 1 e 2 mostram os pesos de cada fator que levaram a essas discriminações, em função dos ângulos do espectro de DRX. A Figura 25 a) mostra que os três planos cristalinos (003), (101) e (104) respondem pelas maiores intensidades dos *loadings* e, logo pelas discriminações. A Figura 25 b) mostra que o comportamento dos *loadings* é diferente entre si, já que para o fator 1 os *loadings* são sempre negativos, enquanto para o fator 2 eles podem ser positivos ou negativos, em torno de cada ângulo 2θ .

Figura 25 – *Loadings* em função dos ângulos de difração em (a) espectro todo e em (b) região dos picos (003), (101) e (104).

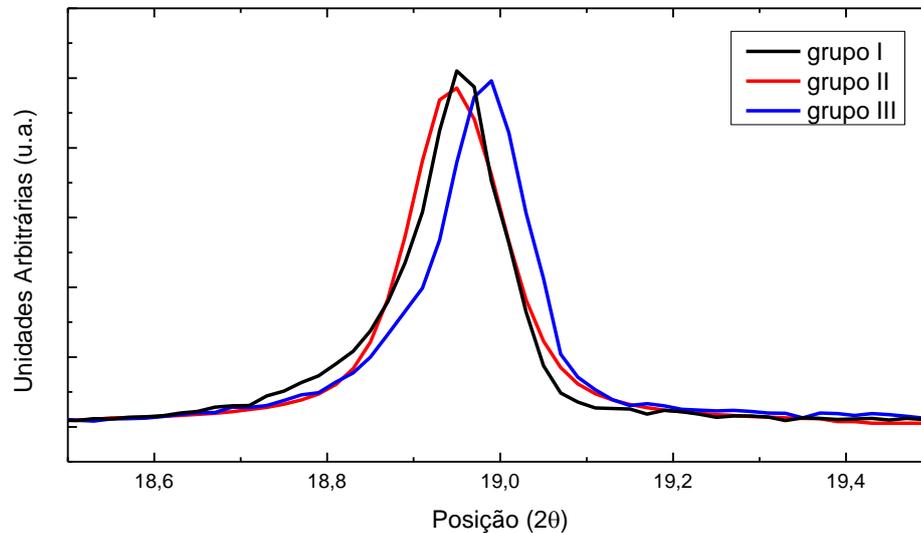


Fonte: O próprio autor.

Do ponto de vista físico e químico, os valores positivos e negativos dos *loadings* do fator 2 indicam que algum parâmetro cristalográfico relacionado às duas variáveis dos espectros de DRX, intensidade do pico ou ângulo de difração, tomam valores maiores e menores (opostos) em cada ângulo de difração. Por outro lado, o sinal negativo constante do fator 1 é uma indicação que o parâmetro cristalográfico das variáveis desse fator muda apenas de valor, mantendo o seu sinal. Resta então descobrir que parâmetros são esses para os fatores 1 e 2.

Analisando-se cuidadosamente cada pico de difração dos espectros de DRX de vários cátodos, percebe-se que a posição dos picos em cada ângulo 2θ varia dentro de um intervalo $\Delta(2\theta)$ e mais ainda, os deslocamentos dos picos ocorrem em um intervalo à direita e à esquerda de um conjunto central de picos muito próximos entre si. Esse resultado é mostrado na Figura 26 para o pico (003) para três amostras (um representante de cada grupo), de forma que possam ser distinguidos os referidos deslocamentos relativos. Assim, o grupo I é formado por aqueles catodos cujos picos de difração ficam em uma posição centralizada em cada ângulo de difração, o grupo II é formado pelos catodos cujos picos de difração que sofrem um deslocamento à esquerda desse grupo central e o grupo III pelos deslocamentos à direita.

Figura 26 – Deslocamentos relativos entre três picos de difração (003): um à direita e outro à esquerda de um pico central.



Fonte: O próprio autor.

Partindo da lei de Bragg, equação (2), podemos interpretar esse deslocamento dos picos como uma expansão dos planos cristalinos para as amostras dos grupos I e II em relação às amostras do grupo III, já que os deslocamentos de 2θ para os grupos I e II ocorrerão à esquerda de 2θ do grupo III [56]. Conforme comentado, uma das razões para a expansão da célula cristalina do LiCoO_2 é a repulsão eletrostática das camadas O-Co-O, quando esta apresenta deficiência de lítio [3,5,7,47,48]. Assim, as amostras classificadas no grupo III teriam um ordenamento cristalino bem melhor que as dos grupos I e II respectivamente, o que leva a pensar numa possível classificação dos grupos feita de acordo com os valores do SOH das baterias.

Verifica-se que existe uma relação entre os agrupamentos e o parâmetro SOH, onde o grupo I é composto majoritariamente com valores de SOH intermediários; o grupo II, em sua maioria, com baterias de baixos SOH e o grupo III por baterias com altos valores de SOH. Da literatura sabemos que o SOH tem relação com a expansão da rede cristalina [3,5,6,30,44,57,58], desta forma, faz total sentido ele se relacionar com os agrupamentos. Obviamente, por não se tratar da variável determinante para as classificações, tem-se amostras cujos valores do SOH estão em desacordo com as restantes do restante no correspondente grupo. Como ocorrido com as amostras DE com um SOH de 55,2% e a NC de 72,5% que estão em um grupo de baixo SOH (grupo II), com a amostra NK de SOH=32,4% que está

no agrupamento III, majoritariamente composto de baterias com alto SOH e com as amostras NW com SOH de 0% e Nova com 100%, ambas classificadas no grupo de SOH intermediário.

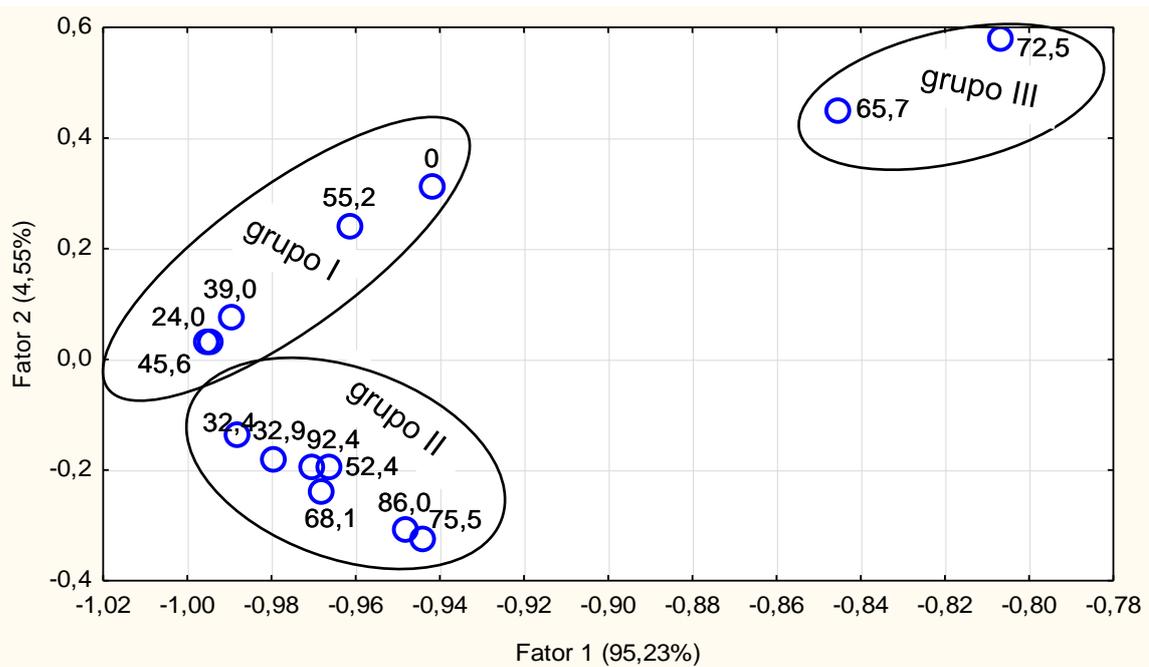
O fator 1 pode ser uma representação da média dos espectros, uma vez que seu *loading* (Figura 25) é igual ao espectro original (Figura 17) a menos de um sinal (atribuído ao quadrante dos *scores*).

Para se obter as componentes principais dos dados dos espectros de FTIR, eles foram colocados na forma de uma matriz (183,14) sendo as linhas os valores das absorvâncias das amostras, informados nos espectros em cada número de onda e as colunas, os quatorze catodos analisados.

Os dados foram autoescalados para média 0 e variância 1. Os *loadings* foram normalizados pela variância de cada componente (autovalores). As cinco primeiras componentes explicam 99,91% da variância total do conjunto de dados em estudo.

O gráfico dos *scores* para o Fator 1 vs Fator 2, tendo uma variância explicada de 99,78%, assim como os *loadings* em função do número de onda dos espectros de infravermelho são apresentadas nas Figura 27 e Figura 28, respectivamente.

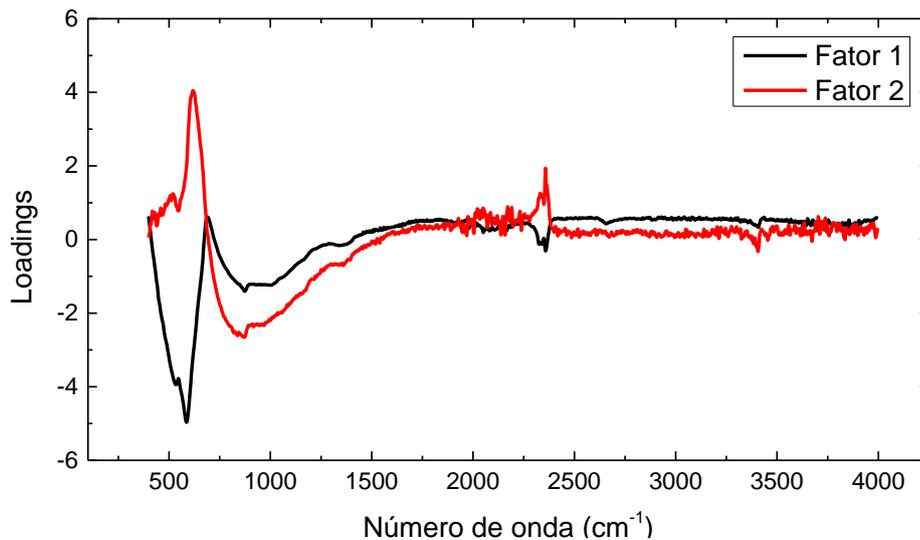
Figura 27 – Componentes principais dos dados dos espectros de FTIR.



Fonte: O próprio autor.

A partir da Figura 27, verifica-se novamente uma separação em três grupos distintos de amostras, porém com uma distribuição diferente da ACP com os dados dos espectro de DRX. Observando os valores dos SOH das baterias que compõe as amostras de cada cada grupo, não se pode obter uma clara classificação de grupos e valores de SOH, como feito anteriormente.

Figura 28 – *Loadings* em função do número de onda do espectro no infravermelho.



Fonte: O próprio autor.

Na Figura 28, observa-se que a maior contribuição para a discriminação ocorre no início do espectro, entre 400 a 1800 cm^{-1} , região onde se encontram as ligações entre Co-O do LiCoO_2 , e as ligações CH_2 e C-F do PVDF, com maior influência na discriminação para a absorção ocorrendo entre 400 a 700 cm^{-1} , como mostra as intensidades dos *loadings* nessa região. Mais ainda, observa-se que enquanto o fator 1 apresenta *loadings* apenas negativos entre 400 e 1800 cm^{-1} , o fator 2 tem *loadings* de sinais opostos entre a região de 400 a 700 cm^{-1} e 700 a 1800 cm^{-1} , indicando comportamento opostos da grandeza física ou química que os representa entre essas duas regiões.

A Figura 27 mostra que o fator 1 não separa os grupos I e II entre si, mas os separa do grupo III. Além disso, os valores do fator 1 mudam muito pouco entre esses três grupos e o gráfico dos *loadings*, Figura 28, mostra que o fator 1 tem valores negativos nas duas regiões espectrais, 400 a 700 cm^{-1} e 700 a 1800 cm^{-1} , com maior valor na região entre 400 e 700 cm^{-1} .

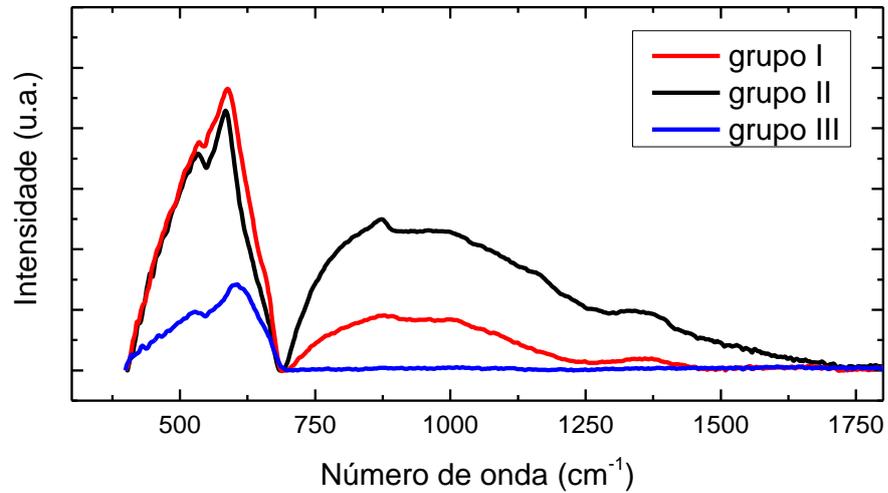
Analizando visualmente os espectros de absorção no infravermelho

da Figura 22, observa-se que os dois espectros menos intensos formam um banda em torno de $606,5 \text{ cm}^{-1}$ na região entre 400 e 700 cm^{-1} e uma banda muito larga, de intensidade quase nula, na região entre 700 e 1400 cm^{-1} . Este efeito de geração de duas bandas totalmente diferenciadas das bandas das outras doze amostras restantes identifica o fator 1 dos três agrupamentos, já que tanto as amostras do grupo I como as do grupo II (doze no total) não mostram entre si a formação de diferentes bandas, o que classifica as amostras do grupo I e do grupo II com valores do fator 1 muito semelhantes. A banda formada em $606,5 \text{ cm}^{-1}$ pode se tratar de um deslocamento da banda verificada em 585 cm^{-1} , devido a uma grande alteração no momento de dipolos das ligações Co-O do octedro CoO_6 ou ser pertencente a novos compostos de Li, mas nossos dados não permitem essa diferenciação.

Na Figura 22, percebe-se ainda a ocorrência de uma grande variação nas intensidades das absorvâncias na região entre 400 a 1800 cm^{-1} . Uma análise mais cuidadosa mostrará que ao se comparar a sequência das variações nas intensidades na região de 400 a 700 cm^{-1} com as da região entre 700 e 1800 cm^{-1} elas não são todas coerentes entre si (basta observar a sequência das cores das linhas nos espectros de cada região). No entanto, existe um grupo de amostras cujas intensidades variam coerentemente entre si nas duas faixas de números de onda e pode-se identificar ainda um outro grupo de amostras, que apresentam variações opostas nas intensidades das absorvâncias, ou seja, quando a intensidade diminui na faixa de 400 a 700 cm^{-1} , ela aumenta na faixa de 700 a 1800 cm^{-1} . A Figura 29 exemplifica essa última situação para três amostras (uma para cada grupo) do conjunto amostral dos quatorze catodos.

Esse tipo de comportamento é exatamente o que os *loadings* do fator 2 descrevem, como mostra a Figura 28. Logo, pode-se associar a grandeza intensidade da absorvância ao fator 2. Dessa forma, os *loadings* com valores positivos corresponderão aos grupos I e III da Figura 27, já que as variações das intensidades das amostras desse grupo são todas coerentes nos dois intervalos mencionados, ou seja, ao longo de todo intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} . Inversamente, as amostras do grupo II, são aquelas que mostram absorvâncias opostas entre as duas regiões, diminuindo entre si na região de 400 a 700 cm^{-1} enquanto aumentam entre si na região de 700 a 1800 cm^{-1} .

Figura 29 – Variação relativa das intensidades das bandas absorção entre as regiões de 400 a 700 cm^{-1} e de 700 a 1800 cm^{-1} .



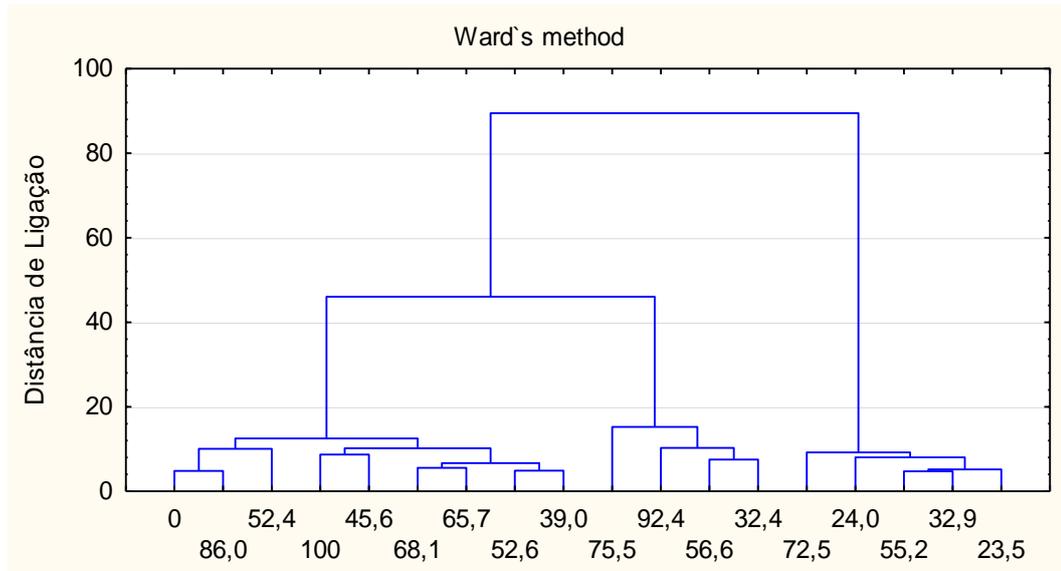
Fonte: O próprio autor.

Não é possível estabelecer uma correlação entre os grupos obtidos pela ACP dos dados de FTIR com os grupos obtidos pela ACP dos dados de DRX, porque as medidas por FTIR incluem o comportamento das ligações Co-O e dos átomos do PVDF, enquanto pelas medidas por DRX o PVDF foi identificado apenas em cinco das vinte amostras analisadas e, no entanto, esse ligante esteve presente na quase totalidade das vinte amostras, conforme mostram os espectros IV, Figura 22.

5.3.2 – ANÁLISE HIERÁRQUICA DE AGRUPAMENTOS (AHA)

Os resultados para a análise hierárquica de agrupamento (AHA) para os difratogramas de raios X dos materiais de cátodo são apresentados na Figura 30, onde os valores no eixo horizontal são os SOH das baterias analisadas.

Figura 30 – Dendrograma para os espectros DRX.

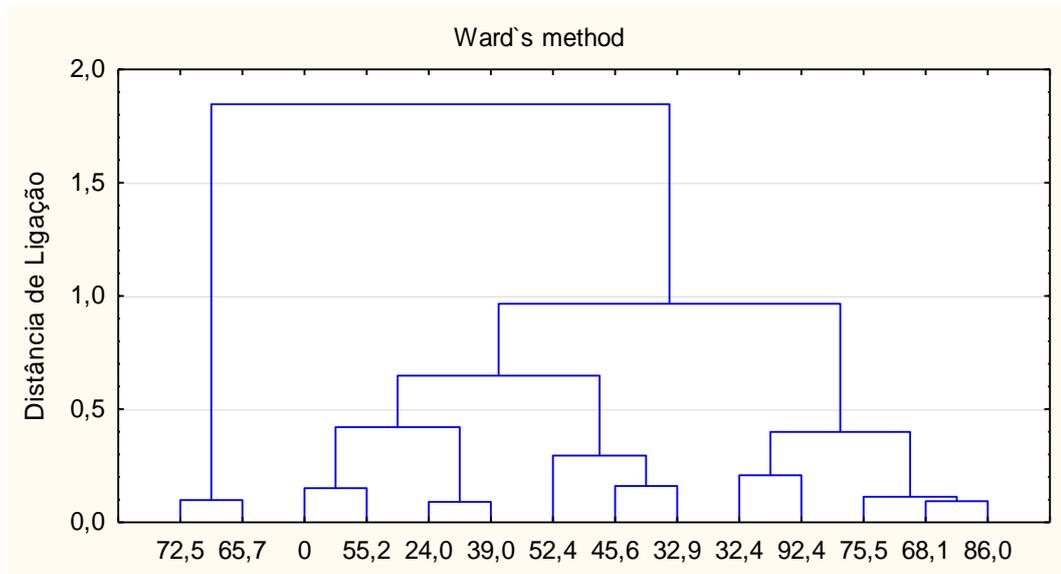


Fonte: O próprio autor.

Vê-se pelo dendrograma que ao estabelecer uma linha de corte numa distância de ligação em torno de 20, as amostras são separadas em três grupos principais, semelhantemente ao que ocorreu na análise de componentes principais por DRX, com exceção das amostras NI e BR que trocaram de grupo, todas as outras respeitaram o mesmo ordenamento obtido pela ACP realizado com os dados de DRX. Esta pequena diferença pode ser ocasionada por uma projeção no plano das CPs que alocaria amostras em diferentes grupos dependendo do plano que é considerado.

A AHA para os espectros de infravermelho pode ser visto na Figura 31.

Figura 31 – Dendrograma para os espectros FTIR.



Fonte: O próprio autor.

Para um corte vertical em torno de 0,9, verificou-se também uma classificação em três grupos principais, como já havia sido apontado na análise de componentes principais dos dados de FTIR. Observou-se novamente que duas amostras, DC e NR, trocaram de grupos em relação a análise de componentes principais, podendo ser devido às projeções nos planos das CPs como foi comentado anteriormente. Assim, conclui-se que ambas as análises (componentes principais e agrupamentos) se complementam, fornecendo resultados bem semelhantes.

6 CONCLUSÕES

O uso da estatística multivariada pelos métodos de ACP e de AHA, aplicados a dados de difração de raios X e de espectroscopia de infravermelho, mostrou ser uma poderosa ferramenta para discriminar em agrupamentos os materiais dos catodos formados pela mistura de LiCoO_2 , PVDF e Carbono, extraídos de baterias com diferentes valores de SOH.

Como consequência, esses agrupamentos auxiliaram na interpretação das alterações físicas e químicas que ocorrem no material dos catodos das baterias em função das ciclagens de carga e descarga realizadas ao longo da sua vida útil da bateria.

Tanto os dados de DRX, quanto os de FTIR resultaram em três agrupamentos, ambos com variâncias acima de 99 % explicadas com apenas dois fatores.

Os agrupamentos com os dados de DRX foram discriminados pelos deslocamentos dos ângulos de difração, que encontra justificativa física na variação da concentração de Li em Li_xCoO_2 e na desordem cristalina introduzida por contínuas ciclagens.

Observou-se ainda que os agrupamentos com os dados de DRX ocorreram em três faixas bem distintas dos valores do SOH das baterias, um resultado justificável, já que o SOH é uma medida de efeitos globais de degradação da capacidade de carga da bateria, com reflexo direto na degradação dos materiais do catodo.

Um dos dois fatores de discriminação em três grupos com dados espectrais no infravermelho foi atribuído às intensidades relativas das absorvâncias entre duas regiões do espectro, uma correspondendo às vibrações das ligações Co-O e outra às vibrações da molécula do PVDF. Ao outro fator classificatório atribuiu-se a ocorrência de dois espectros bastante diferenciados dos demais do conjunto amostral, denotando mudanças significativas na composição ou no momento de dipolo do material dessas amostras.

A discriminação pelo método de AHA, quando analisada em uma distância de ligação que forma três grupos, mostrou os mesmos agrupamentos de amostras obtidos por dados de DRX e por dados de FTIR, com exceção de duas amostras que trocaram de agrupamentos nos dois conjuntos de dados.

REFERÊNCIAS

- [1] LINDEN, D. REDDY, T. B. **Handbook of Batteries**. 3 Ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [2] N. G. BUSNARDO, Recuperação de Cobalto e de Lítio de Baterias Íons-Lítio Usadas, **Quim. Nova**, vol. 30, nº 4, p. 995–1000, 2007.
- [3] C. S. dos Santos, Processos em circuito fechado para recuperar e reciclar compostos de Co e Li de baterias descartadas de LiCoO_2 , *Diss. Mestr. em Química, Dep. Química, Univ. Estadual Londrina, Londrina*, p. 84, 2018.
- [4] H. Awano, Development of LiCoO_2 Used for Rechargeable Lithium-Ion Battery, **Lithium-Ion Batter. Sci. Technol.**, p. 1–452, 2009.
- [5] S. P. da Silva, L. E. Sita, C. S. dos Santos, F. H. Pavoni, H. Santana, A. Casanova, P. R. C. da Silva e J. Scarminio, Physical and chemical characterization of LiCoO_2 cathode material extracted from commercial cell phone batteries with low and high states of health, **Mater. Chem. Phys.**, vol. 213, p. 198–207, 2018.
- [6] R. Floriano, Caracterização de baterias de níquel hidreto metálico (Ni-HM) e de íon-lítio de telefone celular, *Diss. Mestr. em Física, Dep. Física, Univ. Estadual Londrina, Londrina*, 2009.
- [7] S. P. Da Silva, P. R. C. Da Silva, A. Urbano, e J. Scarminio, Analysis of a commercial portable lithium-ion battery under low current chargedischarge cycles, **Quim. Nova**, vol. 39, nº 8, p. 901–905, 2016.
- [8] G. Sikha, P. Ramadass, B. S. Haran, R. E. White, e B. N. Popov, Comparison of the capacity fade of Sony US 18650 cells charged with different protocols, **J. Power Sources**, vol. 122, nº 1, p. 67–76, 2003.
- [9] J. Li, E. Murphy, J. Winnick, e P. A. Kohl, The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries, **J. Power Sources**, vol. 102, nº 1–2, p. 302–309, 2001.
- [10] S. S. Zhang, K. Xu, e T. R. Jow, Study of the charging process of a LiCoO_2 based Li-ion battery, **J. Power Sources**, vol. 160, nº 2 SPEC. ISS., p. 1349–1354, 2006.
- [11] J. Liu, Z. Wang, G. Zhang, Y. Liu, e A. Yu, Size-controlled synthesis of LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium ion batteries, **Int. J. Electrochem. Sci.**, vol. 8, nº 2, p. 2378–2387, 2013.

- [12] C. J. Rydh e B. Svärd, Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries, **Sci. Total Environ.**, vol. 302, p. 167–184, 2003.
- [13] ANATEL, Estatística de celulares no Brasil, *Disponível em* <<http://www.teleco.com.br/ncel.asp>>, acesso em: fevereiro de 2019.
- [14] Z. Wang, X. Huang, e L. Chen, Performance Improvement of Surface-Modified LiCoO₂ Cathode Materials: An Infrared Absorption and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation, **J. Electrochem. Soc.**, vol. 150, nº 2, p. A199–A208, 2003.
- [15] L. Gaines e R. Cuenca, Costs of lithium-ion batteries for vehicles, **Energy**, vol. 48, p. 73, 2000.
- [16] J. Ordoñez, E. J. Gago, e A. Girard, Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 60, p. 195–205, 2016.
- [17] R. C. da Costa, Reciclagem de Baterias de Íons de Lítio por Processamento Mecânico, *Diss. Mestr. em Eng. de Materiais, Dep. de Materiais, Univ. Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre*, 2010.
- [18] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, 2nd Edition, Springer, 2009.
- [19] H. Zou, A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries, **Green Chem.**, vol. 15, p. 1183–1191, 2013.
- [20] J. Zhu, R. Duan, S. Zhang, N. Jiang, Y. Zhang, e J. Zhu, The application of graphene in lithium ion battery electrode materials, **J. Korean Phys. Soc.**, vol. 3, nº 1, p. 1–8, 2014.
- [21] G. Kucinskis, G. Bajars, e J. Kleperis, Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review, **J. Power Sources**, vol. 240, p. 66–79, 2013.
- [22] Y. Kwon e J. Cho, High capacity carbon-coated Si₇₀Sn₃₀ nanoalloys for lithium battery anode material, **Chem. Commun.**, nº 9, p. 1109–1111, 2008.
- [23] A. N. Jansen, J. A. Clevenger, A. M. Baebler, e J. T. Vaughey, Variable temperature performance of intermetallic lithium-ion battery anode materials, **J. Alloys Compd.**, vol. 509, nº 13, p. 4457–4461, 2011.
- [24] L. Shao, S. Wang, K. Wu, M. Shui, R. Ma, D. Wang, N. Long, Y. Ren, e J. Shu, Comparison of (BiO)₂CO₃ to CdCO₃ as anode materials for lithium-ion batteries, **Ceram. Int.**, vol. 40, nº 3, p. 4623–4630, 2014.

- [25] K. Evanoff, A. Magasinski, J. Yang, e G. Yushin, Nanosilicon-coated graphene granules as anodes for li-ion batteries, **Adv. Energy Mater.**, vol. 1, nº 4, p. 495–498, 2011.
- [26] S. Liang, X. Zhu, P. Lian, W. Yang, e H. Wang, Superior cycle performance of Sn@C/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries, **J. Solid State Chem.**, vol. 184, nº 6, p. 1400–1404, 2011.
- [27] G. Nagasubramanian, Two- and three-electrode impedance studies on 18650 Li-ion cells, **J. Power Sources**, vol. 87, nº 1, p. 226–229, 2000.
- [28] J. Zhou e P. H. L. Notten, Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes, **J. Power Sources**, vol. 177, nº 2, p. 553–560, 2008.
- [29] P. Ramadass, B. Haran, R. White, e B. N. Popov, Performance study of commercial LiCoO₂ and spinel-based Li-ion cells, **J. Power Sources**, vol. 111, nº 2, p. 210–220, 2002.
- [30] S. P. da Silva, Processamento e Caracterização do Material Eletroativo do Catodo de Baterias Descartadas de íons-Lítio para fim de Reciclagem, *Diss. Mestr. em Física, Dep. Física, Univ. Estadual Londrina, Londrina, 2015.*
- [31] A. Rawle, M. I. Limited, E. B. Park, e G. Road, Basic Principles of Particle, **Surf. Coatings Int. Part A Coatings J.**, vol. 44, p. 1–8, 2003.
- [32] M. I. Mendelson, Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 52, p. 443-446, 1969.
- [33] D. Wang, X. Ma, Y. Wang, L. Wang, Z. Wang, W. Zheng, X. He, J. Li, Q. Peng, e Y. Li, Shape control of CoO and LiCoO₂ nanocrystals, **Nano Res.**, vol. 3, nº 1, p. 1–7, 2010.
- [34] M. Jo, Y.-S. Hong, J. Choo, e J. Cho, Effect of LiCoO₂ Cathode Nanoparticle Size on High Rate Performance for Li-Ion Batteries, **J. Electrochem. Soc.**, vol. 156, nº 6, p. A430, 2009.
- [35] B. G. A. Freitas, J. M. Siqueira, L. M. da Costa, G. B. Ferreira, e J. A. L. C. Resende, Synthesis and characterization of LiCoO₂ from different precursors by Sol-Gel method, **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 28, nº 11, p. 2254–2266, 2017.
- [36] K. Abraham, What does Electrode Particle Size have to do with High Power Lithium-Ion Batteries?, **Energy**, nº 692, 2009.

- [37] B. A. DEDAVID, *Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)*. In: **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostra; materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS. 2007.
- [38] M. Brieseck, W. Lengauer, B. Gneiß, K. Wagner, e S. Wagner, A straightforward method for analysing the grain-size distribution in tungsten carbide - cobalt hard metals, **Microchim. Acta**, vol. 168, nº 3, p. 309–316, 2010.
- [39] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**, Berlin, Springer, 2007.
- [40] G. S. Nikolic, **Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies**, Croatia, InTech, 2011.
- [41] J. F. Hair, W. C. Black, B. J. Babin, R. E. Anderson, **Multivariate Data Analysis**, 7^{Ed.}, England, Pearson, 2013.
- [42] R. A. Johnson, D. W. Wichern, **Applied Multivariate Statistical Analysis**, 6^{Ed.}, New Jersey, Pearson, 2007.
- [43] S. S. Zhang, The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery, **J. Power Sources**, vol. 161, nº 2, p. 1385–1391, 2006.
- [44] J. N. Reimers, Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 , **J. Electrochem. Soc.**, vol. 139, nº 8, p. 2091, 1992.
- [45] L. A. Montoro, M. Abbate, e J. M. Rosolen, Changes in the Electronic Structure of Chemically Deintercalated, **Electrochemical and Solid-State Letters**, vol. 3, nº 9, p. 410–412, 2000.
- [46] S. M. Lala, L. A. Montoro, e J. M. Rosolen, LiCoO_2 sub-microns particles obtained from micro-precipitation in molten stearic acid, **J. Power Sources**, vol. 124, nº 1, p. 118–123, 2003.
- [47] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocar, E. Levi, e H. J. Kim, An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling, **Electrochim. Acta**, vol. 47, p. 1899–1911, 2002.
- [48] C. Y. Hu, J. Guo, Y. Du, H. H. Xu, e Y. H. He, Effects of synthesis conditions on layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 21, nº 1, p. 114–120, 2011.

- [49] E. Jeong, M. Won, e Y. Shim, Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO_2 prepared by a complex formation reaction, **J. Power Sources**, vol. 70, p. 70–77, 1998.
- [50] F. H. Pavoni, L. E. Sita, C. S. dos Santos, S. P. da Silva, P. R. C. da Silva, e J. Scarminio, LiCoO_2 particle size distribution as a function of the state of health of discarded cell phone batteries, **Powder Technol.**, vol. 326, p. 78–83, 2018.
- [51] M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro, Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride), **Macromolecules**, p. 158–171, 1974.
- [52] M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga, e H. Noguchi, Synthesis of LiCoO_2 from cobalt-organic acid complexes and its electrode behaviour in a lithium secondary battery, **J. Power Sources**, vol. 40, n° 3, p. 347–353, 1992.
- [53] R. Gregorio, Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions, **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 100, p. 3272–3279, 2006.
- [54] E. Antolini, LiCoO_2 : Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties, **Solid State Ionics**, vol. 170, n° 3–4, p. 159–171, 2004.
- [55] P. B. Balbuena, Y. Wang. **Lithium-Ion Batteries - Solid-Electrolyte Interphase**, Singapore, Imperial College Press, 2004.
- [56] B.D. CULLITY, **Elements of X-Ray Diffraction**. 2 Ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- [57] L.E. Sita, S.P. da Silva, P.R.C. da Silva, J. Scarminio, Re-synthesis of LiCoO_2 extracted from spent Li-ion batteries with low and high state of health, **Mater. Chem. Phys.**, vol. 194, p. 97–104, 2017.
- [58] C.S. dos Santos, J.C. Alves, S.P. da Silva, L. Evangelista Sita, P.R.C. da Silva, L.C. de Almeida, J. Scarminio, A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO_2 from spent mobile phone batteries, **J. Hazard. Mater.**, vol. 362, p. 458–466, 2019.