



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MARIANA OLIVEIRA DOS SANTOS**

**ESTABILIDADE TÉRMICA DO ELETRODO POSITIVO  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  PARA  
BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO**

**FORTALEZA**

**2023**

MARIANA OLIVEIRA DOS SANTOS

**ESTABILIDADE TÉRMICA DO ELETRODO POSITIVO  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  PARA  
BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como pré-requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rodolpho Mouta Monte Prado

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S236e Santos, Mariana Oliveira dos.  
Estabilidade térmica do eletrodo positivo  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  para baterias de íon de lítio / Mariana Oliveira dos Santos. – 2023.  
72 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. Rodolpho Mouta Monte Prado.
1.  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . 2. Estabilidade térmica. 3. Eletrodo positivo. 4. Baterias de íon de lítio. I. Título.  
CDD 530
-

MARIANA OLIVEIRA DOS SANTOS

**ESTABILIDADE TÉRMICA DO ELETRODO POSITIVO  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  PARA  
BATERIAS DE ÍON DE LÍTIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como pré-requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Aprovada em: 09/02/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Rodolpho Mouta Monte Prado (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka  
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Aos meus pais, seu Francisco e dona Maria. E  
aos meus irmãos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por Seu infinito amor e cuidado. Cuidado esse que se manifesta de diversas formas e que, em muitos casos, tem nome e sobrenome. E nesse sentido, agradeço a Ele por ter colocado pessoas maravilhosas em meu caminho que me auxiliaram sobre maneira durante o mestrado.

Dentre tais, agradeço à minha família por todo amor e apoio. Aos colegas da pós Giselle, Edine, Neutonário, Jonas e Mateus. Ao professor Dr. Carlos William pelos direcionamentos quanto às disciplinas, pelos ensinamentos em mecânica estatística e pelo bom humor durante as aulas, aulas estas que mesmo remotamente eram marcadas por bastante interação.

Agradeço aos amigos Antônio Junior, Josias e Adriano que se fizeram presentes nessa jornada. Aos professores Dr. Diego Barbosa e Dr. Manoel Júnio sempre dispostos a esclarecerem as dúvidas e pelas boas conversas. Aos professores Dr. Clenilton Costa professor, Dr. Alan Silva de Menezes e Dr. Auro Atsushi Tanaka pelo suporte nas práticas experimentais que foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

À prezada Rejane Coelho, secretária da pós, sempre muito prestativa e atenciosa. À Universidade Federal do Ceará (UFC) e ao seu corpo docente, em especial aos professores Dr. Alejandro Pedro Ayala, Dr. Ricardo Renan Landim de Carvalho e Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelas disciplinas ministradas que muito contribuíram para minha formação.

Ao professor Dr. Rodolpho Mouta, pela orientação neste trabalho, pelo entusiasmo empregado em fazer ciência que é admirável, pela destreza no ensinar e pela disposição em motivar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), pelo apoio ao projeto de pesquisa “Investigação de Materiais Avançados com Potencial de Aprimorar Segurança, Custo e Densidade de Energia de Baterias e Supercapacitores para Veículos Elétricos” aprovado no Edital N° 002/2019, que deu suporte à realização desse trabalho. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro por meio da bolsa de mestrado.

E, por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação não só acadêmica, mas de modo geral, como os seres complexos e integrais que somos.

“Porque eu bem sei os pensamentos que tenho a vosso respeito, diz o Senhor; pensamentos de paz, e não de mal, para vos dar o fim que esperais.” (BÍBLIA, Jeremias, 29:11, 1993)

## RESUMO

A popularização dos veículos elétricos (EVs) depende de melhorias pendentes em segurança, custo, e densidade de energia das baterias de íon de lítio (LIBs). Um componente crucial para isso é o eletrodo positivo, visto que o seu material ativo se decompõe se for aquecido ‘carregado’, com liberação de oxigênio – o que pode desencadear a combustão do eletrólito e causar incêndios – e ele também contém cobalto, um metal de alto custo. Diante desse cenário, este trabalho teve por objetivo investigar a estabilidade térmica a altas temperaturas do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , um material ativo livre de cobalto e com alta capacidade específica. O material foi sintetizado por reação de estado sólido precedida por moagem úmida, e caracterizado por difração de raios X (XRD), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura, onde se comparou o efeito do aquecimento do material (que é sintetizado já no estado ‘carregado’) em dois ambientes distintos: um em ar, com o material sozinho; e outro em atmosfera de argônio, com o material como componente da borra (material ativo + PVdF + carbono condutor) que é usada no eletrodo, simulando o ambiente ao qual o material ativo é exposto no interior da bateria. O material obtido possui grupo espacial  $\text{PI}$ , em conformidade com a literatura, e tamanho de partícula no intervalo de 0,4-7  $\mu\text{m}$ . Os resultados de XRD e Raman mostraram que ele permanece estável em ar em todo o intervalo de temperatura investigado (301 K – 973 K), *i.e.*, não sofre transição de fase estrutural nem decomposição. Nesse intervalo, ele apresentou expansão térmica negativa (NTE) ao longo do eixo  $b$ , devido à rotação de tetraedros  $\text{MoO}_4$ ; o coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo  $a$  manteve-se aproximadamente constante em  $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , enquanto os coeficientes dos eixos  $b$  e  $c$  ficaram nas faixas -2 a  $-15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e 30 a  $55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Já como componente da borra, ao ser aquecido em atmosfera de argônio ele sofre ataque químico de produtos da pirólise do PVdF e se decompõe a partir de  $\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ , mais de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  acima da temperatura de decomposição dos eletrodos positivos comerciais NCA, LCO e NMC. Portanto, o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  possui segurança superior a 3 dos 4 principais eletrodos positivos comerciais (tendo como exceção apenas o LFP), sendo, portanto, um candidato promissor para aplicação como eletrodo positivo em LIBs.

**Palavras-chave:**  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ ; estabilidade térmica; eletrodo positivo; baterias de íon de lítio.



## ABSTRACT

The popularization of electric vehicles (EVs) depends on pending improvements in the safety, cost, and energy density of lithium-ion batteries (LIBs). A crucial component to this is the positive electrode since its active material decomposes if heated 'charged', releasing oxygen – which can trigger electrolyte combustion and cause fires – and it also contains cobalt, costly metal. Given this scenario, this work investigated the high-temperature thermal stability of  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , an active cobalt-free material with a high specific capacity. The material was synthesized by solid-state reaction preceded by wet milling and characterized by x-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy, where the effect of heating the material (which is synthesized already in the 'charged' state) in two different environments was compared: one in air, with the material alone; and another in argon atmosphere, with the material as a component of the slurry (active material + PVdF + conductive carbon) that is used in the electrode, simulating the environment to which the active material is exposed inside the battery. The obtained material has space group  $\text{PI}$ , in agreement with the literature, and particle size in the  $0.4 - 7 \mu\text{m}$  range. XRD and Raman results showed that it remains stable in the air throughout the investigated temperature range (300 K - 973 K), i.e., it neither undergoes structural phase transition nor decomposition. In this range, it showed negative thermal expansion (NTE) along the b-axis due to  $\text{MoO}_4$  tetrahedra rotation; the coefficient of thermal expansion along the a-axis remained approximately constant at  $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , while the b- and c-axis coefficients were in the ranges  $-2$  to  $-15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  and  $30$  to  $55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectively. As a slurry component, when heated in an argon atmosphere, it undergoes chemical attack from pyrolysis products of PVdF and starts to decompose at  $\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ , more than  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  above the decomposition temperature of commercial positive electrodes NCA, LCO and NMC. Thus,  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  has higher safety than 3 of the 4 major commercial positive electrodes (with only LFP as an exception) and is, therefore, a promising candidate for application as a positive electrode in LIBs.

**Keywords:**  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ ; thermal stability; positive electrode; lithium-ion batteries.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema dos componentes (ânodo, cátodo, separador e eletrólito) e do processo de carga/descarga de uma LIB. ....	18
Figura 2 – Ciclo da avalanche térmica. ....	20
Figura 3 – (a-c) Estrutura cristalina do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ à temperatura ambiente, vista ao longo dos eixos a, c e b, respectivamente. (d-f) Ambiente em torno dos átomos Mo2, Mo1 e Cr, respectivamente. Os átomos Li, Cr, Mo1 e Mo2 estão mostrados em azul, rosa, branco e amarelo, respectivamente. Os oxigênios ocupam apenas os vértices de poliedros centrados nos átomos Mo e Cr, e foram omitidos em todas as imagens para facilitar a visualização. O contorno da célula unitária é marcado por linhas azuis tracejadas. ....	23
Figura 4 – Diagrama dos processos de espalhamento Raman Stokes, Rayleigh e Raman anti-Stokes. ....	26
Figura 5 – Diagrama simplificado do princípio de funcionamento da espectroscopia Raman. ....	30
Figura 6 – Diagrama da geração de raios X a nível atômico. ....	32
Figura 7 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A lei de Bragg descreve a condição de difração. ....	32
Figura 8 – A interação do feixe de elétrons com a amostra e o sinal emitido pela amostra. ....	35
Figura 9 – (a,b) Processo de homogeneização da borra, seguida dela seca; (c,d) montagem do aparato usado na calcinação sob atmosfera de argônio. ....	38
Figura 10 – Difratorômetro de raios X (Bruker, modelo D8 Advance) usado para medidas à temperatura ambiente e para as medidas ex situ da borra. ....	40
Figura 11 – Imagens de SEM de diferentes regiões de um pouco de pó de $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ depositado sobre fita de carbono, com magnificações de (a) 100 mil vezes, (b,c) 20 mil vezes e (d) 5 mil vezes. ....	42
Figura 12 – Refinamento Rietveld do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . Em pontilhado preto temos o padrão de raios X observado, em vermelho temos o padrão calculado e em verde, na parte inferior, temos o resíduo. ....	43
Figura 13 – Gráfico de contorno resultante de medidas consecutivas de DRX do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , realizadas em função da temperatura, partindo de 300 K e chegando até 973 K, com passo de 50 K (exceto entre 300 K e 323 K, cujo passo foi 23 K). Regiões claras correspondem a picos. Quanto mais clara e próxima do amarelo for a cor, maior a intensidade. ....	45

Figura 14 – Dependência dos parâmetros de rede $a$ , $b$ , $c$ , $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e $V$ do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ com a temperatura. ....	46
Figura 15 – Coeficientes de dilatação térmica volumétrica ( $\beta$ ) e linear dos parâmetros de rede ( $\alpha_a$ , $\alpha_b$ , $\alpha_c$ ) do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ em função da temperatura $T$ . Todos os valores foram multiplicados por $10^7$ para a escala ficar com valores inteiros, como usual na literatura [34].	48
Figura 16 – Distâncias entre o átomo central e os oxigênios (a) no tetraedro de Mo2, e (b) no octaedro de Cr. As distâncias médias $\langle d_{M-O} \rangle$ entre o metal central M e os oxigênios O são também mostradas. As linhas são guia para os olhos. ....	49
Figura 17 – Dependência de alguns ângulos com a temperatura: (a) ângulo que serve como parâmetro para acompanhar a rotação do tetraedro de Mo2 em relação aos octaedros de Cr ao qual eles se conectam; (b) ângulos que permitem acompanhar a distorção nos octaedros de Cr devido ao compartilhamento da aresta. Os ângulos mostrados na parte (b) são complementares. As linhas são guia para os olhos. ....	50
Figura 18 – Distâncias no grupo $\text{Cr}_2\text{Mo}_{10}$ : (a) distância entre os dois átomos de Cr, e (b) comprimento da aresta compartilhada entre os dois octaedros que compõem o grupo. As linhas são guia para os olhos. ....	52
Figura 19 – (a) Ângulos formados em torno de um oxigênio central (O1 ou O5) e os átomos Mo2 e Cr. (b) Distâncias entre o átomo central e os oxigênios no tetraedro de Mo1. As distâncias médias $\langle d_{\text{Mo}_2\text{-O}} \rangle$ entre o Mo2 e os oxigênios O são também mostradas. As linhas são guia para os olhos. ....	53
Figura 20 – Ajustes polinomiais dos parâmetros de rede (a) $b$ e (b) $c$ de diferentes regiões do intervalo de temperatura. ....	54
Figura 21 – Espectro Raman à temperatura ambiente do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ em pó, no intervalo de $88 \text{ cm}^{-1}$ a $600 \text{ cm}^{-1}$ , e sua deconvolução. O espectro mostrado já teve sua linha de base subtraída. ....	54
Figura 22 – Espectro Raman à temperatura ambiente do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ em pó, no intervalo de $600 \text{ cm}^{-1}$ a $1100 \text{ cm}^{-1}$ , e sua deconvolução. O espectro mostrado já teve sua linha de base subtraída. ....	55
Figura 23 – Espectro Raman do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ em função da temperatura ( $28 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) no intervalo $50 \text{ cm}^{-1}$ a $600 \text{ cm}^{-1}$ . ....	56
Figura 24 – Espectro Raman do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ em função da temperatura ( $28 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) no intervalo $88 \text{ cm}^{-1}$ a $600 \text{ cm}^{-1}$ . ....	56

Figura 25 – Modos de vibração do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ em função da temperatura, de 301 K até 973 K. As linhas correspondem aos ajustes com a Eq. (41) para obtenção do parâmetro de Grüneisen de cada modo. Regiões fugindo à tendência predominante do modo foram excluídas do ajuste. ....	57
Figura 26 – Difratoograma e refinamento Rietveld da borra do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . O PVdF e o SuperP não foram incluídos no refinamento por serem fases amorfas. ....	60
Figura 27 – XRD ex situ da borra do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ submetida a diferentes faixas de temperatura. ....	61
Figura 28 – XRD ex situ da borra do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ após ser calcinada a 873 K. ....	61
Figura 29 – Medidas de XRD ex situ da borra do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . Em vermelho, borra contendo PVdF após ser seca a 363 K (como referência) e, em preto, borra sem PVdF após ser calcinada a 873 K. ....	62

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Parâmetros estruturais do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  com grupo espacial P1 (n° 2) determinados a partir do refinamento Rietveld. O desvio padrão dos parâmetros é indicado entre parênteses. ....43
- Tabela 2. Parâmetros estruturais do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com grupo espacial R3c:h (n° 167) determinados a partir do refinamento Rietveld. O desvio padrão dos parâmetros é indicado entre parênteses. ....44
- Tabela 3. Coeficientes obtidos a partir dos ajustes dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $V$  do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em função da temperatura. ....47
- Tabela 4. Parâmetros de Grüneisen ( $\gamma_i$ ) para cada modo  $i$  ajustado. Alguns modos (identificados com um sobrescrito ao lado do valor de  $\gamma_i$ ) foram ajustados em um intervalo mais restrito de temperaturas, de forma que os  $\gamma_i$  correspondentes também são válidos apenas nesse intervalo. <sup>a</sup> Válido no intervalo 523 K – 973 K; <sup>b</sup> Válido no intervalo 300 K – 773 K..59

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Nomenclaturas e convenções referentes aos eletrodos .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2</b>	<b>Custo e segurança de cátodos para LIBs.....</b>	<b>19</b>
<b>1.3</b>	<b>Cátodos polianiônicos à base de molibdênio .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>Estrutura cristalina do <math>\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2</math> .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2</b>	<b>Teoria de grupos para o <math>\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2</math> .....</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Espectroscopia Raman.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1.1</b>	<i>Variação da frequência de vibração com a temperatura.....</i>	<i>28</i>
<b>3.1.2</b>	<i>Instrumentação Raman.....</i>	<i>29</i>
<b>3.2</b>	<b>Difração de raios X (XRD) .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2.1</b>	<i>Refinamento Rietveld .....</i>	<i>32</i>
<b>3.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese do material ativo e produção da borra.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1.1</b>	<i>Produção da borra.....</i>	<i>38</i>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização por difração de raios X .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2.1</b>	<i>Refinamento Rietveld .....</i>	<i>39</i>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização por espectroscopia Raman.....</b>	<b>40</b>
<b>4.3.1</b>	<i>Ajuste dos espectros.....</i>	<i>41</i>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização por microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>5.1</b>	<b>Aspecto e morfologia do <math>\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2</math> .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2</b>	<b>Estrutura cristalina do <math>\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2</math> à temperatura ambiente por XRD .....</b>	<b>42</b>
<b>5.3</b>	<b>Estrutura cristalina do <math>\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2</math> a altas temperaturas por XRD <i>in situ</i> .....</b>	<b>44</b>

<b>5.4</b>	<b>Espectro Raman do <math>\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2</math> à temperatura ambiente .....</b>	<b>52</b>
<b>5.5</b>	<b>Espectro Raman <i>in situ</i> do <math>\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2</math> a altas temperatura.....</b>	<b>52</b>
<b>5.6</b>	<b>Caracterização da borra calcinada a altas temperaturas por XRD <i>ex situ</i> .....</b>	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>65</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, as baterias de íons de lítio (LIBs) têm ocupado posição de destaque devido a sua alta densidade de energia (maior que 180 Wh/kg), tensão operacional de 3,7 V e satisfatória vida útil (MANTHIRAM, 2017). Com tais características, as LIBs viabilizaram a popularização de dispositivos portáteis como celulares e notebooks, ajudando assim a revolucionar a forma como trabalhamos, buscamos conhecimento, nos comunicamos e nos entretemos. Por causa dos grandes benefícios que as LIBs trouxeram à humanidade, os seus idealizadores receberam o Nobel de química em 2019 (MANTHIRAM, 2020).

Nos últimos anos, o mercado de LIBs tem tido um crescimento adicional impulsionado pelo aumento da demanda por sistemas estacionários de armazenamento de energia e, sobretudo, veículos elétricos (*electric vehicles*, EVs), como aqueles a bateria (*battery electric vehicles*, BEVs) ou os híbridos (*hybrid electric vehicles*, HEVs) [3, 4]. Apesar dos esforços que têm sido feitos para aumentar a densidade de energia e potência das LIBs, ainda há muito o que ser melhorado nos quesitos custo e segurança dessas baterias para que se consiga popularizar os EVs [3, 5].

O custo e a segurança das LIBs estão intimamente relacionados com sua composição e funcionamento. Elas são compostas por um eletrodo positivo, um eletrodo negativo, um eletrólito líquido e uma membrana polimérica separadora (DEIMEDE; ELMASIDES, 2015). O eletrólito consiste em um sal de lítio (como o  $\text{LiPF}_6$ ) dissolvido em um solvente orgânico (como EC:DMC em proporção 1:1) e serve como meio de transporte de íons  $\text{Li}^+$  entre os dois eletrodos durante os processos de carga/descarga da bateria, como mostrado na Figura 1. Durante a descarga, os elétrons saem do eletrodo negativo em direção ao positivo (devido ao gradiente de potencial químico dos elétrons – que à 0 K, é o nível de Fermi do material – entre os eletrodos), através do circuito externo alimentado pela bateria. Concomitantemente, os íons de lítio seguem o mesmo sentido (devido ao gradiente de potencial químico de lítio entre os eletrodos), mas através do eletrólito, mantendo assim o equilíbrio de cargas. No carregamento, tanto os elétrons quanto os íons são sujeitos à uma fonte de energia elétrica externa que os levam à percorrer o caminho contrário (Emerging 2D Materials and Devices for the Internet of Things, 2020a).

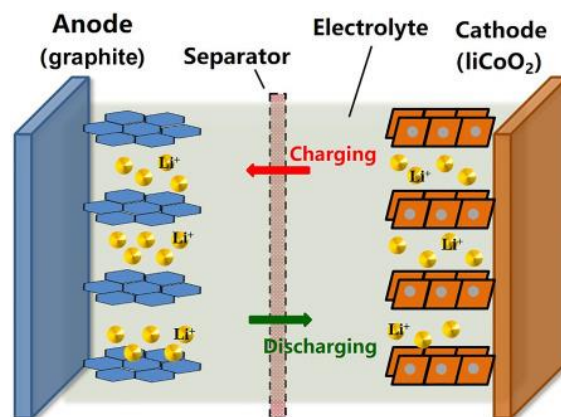
### 1.1 Nomenclaturas e convenções referentes aos eletrodos

Antes de nos aprofundarmos nos eletrodos positivos e seu papel para o custo e segurança das LIBs, convém esclarecer algumas nomenclaturas e convenções. Durante o



processo de descarga, no qual a LIB comporta-se como uma célula galvânica, o eletrodo positivo (cujo material ativo é, por exemplo,  $\text{LiCoO}_2$ ) é chamado de cátodo, e o negativo (cujo material ativo tipicamente é grafite,  $\text{C}_6$ ) é chamado de ânodo. A rigor, essa nomenclatura se inverte durante o carregamento, já que nesse processo a LIB se comporta como uma célula eletrolítica: o eletrodo positivo passa a ser chamado de ânodo e o negativo passa a ser o cátodo. Logo, quando se refere a um dos dois eletrodos em contextos que independem do processo (i.e., carga ou descarga) ou em contextos onde o processo específico seja irrelevante, o ideal é identifica-lo pelo sinal (positivo ou negativo), visto que essa última nomenclatura é a que independe do processo. Contudo, é praxe na comunidade acadêmica de LIBs adotar simplesmente as nomenclaturas da etapa galvânica de forma generalizada, valendo tanto para a carga quanto para a descarga. Portanto, *sempre que mencionarmos o 'ânodo' ou o 'cátodo' ao longo deste texto, estaremos nos referindo ao eletrodo negativo e ao eletrodo positivo, respectivamente, em conformidade com essa praxe.*

Figura 1 – Esquema dos componentes (ânodo, cátodo, separador e eletrólito) e do processo de carga/descarga de uma LIB.



Fonte: Adaptado de (Emerging 2D Materials and Devices for the Internet of Things, 2020b).

Cada eletrodo é tipicamente confeccionado pela deposição de uma borra sobre um coletor de corrente (alumínio para o cátodo e cobre para o ânodo). Essa borra é composta do material ativo (ex:  $\text{LiCoO}_2$  para o cátodo e  $\text{C}_6$  para o ânodo) e um polímero que age como ligante (geralmente PVdF). Geralmente também é adicionado carbono condutor (carbon black ou SuperP) à borra, para melhorar a condução eletrônica no eletrodo – exceto em casos onde o material ativo já possui alta condutividade eletrônica ou quando ele já é à base de carbono (ex:  $\text{C}_6$ ). O material ativo é aquele que estará envolvido nas reações eletroquímicas durante os

processos de carga/descarga. Contudo, é também praxe no contexto de LIBs usar de sinédoque, *referindo-se ao 'material ativo para cátodo' como simplesmente 'cátodo'*, visto que geralmente fica claro pelo contexto a quem se refere. Por simplicidade, tal convenção também será usada aqui frequentemente. Em alguns casos também *nos referiremos ao material ativo do cátodo como material catódico*, como também é praxe na literatura.

Um parâmetro importante para caracterizar o desempenho eletroquímico de um cátodo para LIBs é a sua *capacidade* (cuja unidade típica é mAh), que quantifica por quanto tempo o cátodo consegue fornecer determinada corrente antes de a bateria descarregar. Por exemplo, um cátodo com capacidade teórica de 5000 mAh (como em LIBs de alguns *smartphones*) em tese conseguiria fornecer uma corrente de 500 mA por 10 h. Porém, na prática, quanto maior for a corrente envolvida, menor será a capacidade experimental, por razões cinéticas, de forma que é boa prática mencionar a corrente quando se reporta o valor de uma capacidade medida.

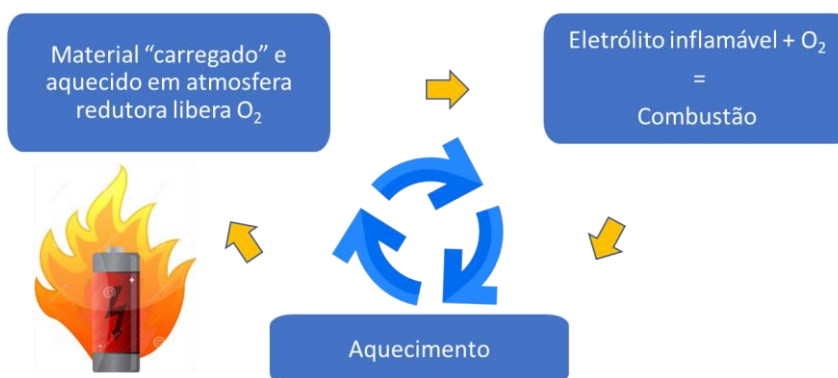
A energia armazenada na bateria é dada pelo produto entre a capacidade do cátodo (que é aproximadamente igual à do ânodo) e a *voltagem da bateria* (diferença entre os potenciais eletroquímicos do cátodo e do ânodo). Como a energia armazenada é uma grandeza extensiva e depende não apenas dos materiais usados, mas também da quantidade deles, em um contexto de pesquisa – onde é de interesse poder comparar baterias com diferentes tipos de componentes, por exemplo – a grandeza de interesse é a *densidade de energia* armazenada, que pode ser *volumétrica* (com unidade Wh/L) ou *gravimétrica* (com unidade Wh/g). Pelas mesmas razões, utiliza-se a *capacidade específica*, ou seja, a capacidade por unidade de massa (com unidade mAh/g) para comparar o desempenho de diferentes materiais ou de diferentes formas de preparação/modificação de um mesmo material.

## 1.2 Custo e segurança de cátodos para LIBs

O cátodo é o componente que agrega maior custo às LIBs para EVs, principalmente devido ao alto custo do cobalto (Co), que é obtido como subproduto da mineração de níquel ou cobre (VAN DEN BRINK et al., 2020). Com relação à segurança, o cátodo em estado *carregado* (também chamado de *alto estado de carga* ou *estado delitiado*) torna-se termodinamicamente instável a altas temperaturas (poucas centenas de graus Celsius), se decompondo com liberação de oxigênio. Como o eletrólito líquido é altamente inflamável e o ambiente encontra-se aquecido, a liberação de oxigênio pelo cátodo torna viável a combustão do eletrólito. Essa combustão, por sua vez, libera calor e aquece mais o cátodo, que libera mais oxigênio. Esse processo retroalimentativo (Figura 2) é denominado *avalanche térmica* (*thermal*

*runaway*), e pode culminar no incêndio da LIB, por vezes de maneira explosiva (JIANG; DAHN, 2004). Dessa forma, a estabilidade térmica é um requisito importante para cátodos de novas gerações de LIBs para EVs [4, 10]. Em resposta à essas questões, busca-se cátodos livres de cobalto, mas com alta capacidade específica (para não impactar negativamente a densidade de energia da LIB) e boa segurança.

Figura 2 – Ciclo da avalanche térmica.



Fonte: Própria autoria.

### 1.3 Cátodos polianiónicos à base de molibdênio

Materiais polianiónicos contendo molibdênio (que é cerca de 50% mais barato que o cobalto) têm sido propostos nos últimos anos como eletrólitos sólidos (ZHANG et al., 2022a), ânodos [11, 12] e cátodos [13, 14] para LIBs. Por exemplo, Zhang *et al.* mostraram que os NASICONs  $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ ) sintetizados por sol-gel são candidatos promissores a ânodos, com capacidades específicas na faixa entre 750–860 mAh/g sob densidade de corrente de 0,1 A/g (em comparação, a do grafite está na faixa 300-400 mAh/g). Dentre eles, o  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  apresentou melhores propriedades eletroquímicas de modo geral (capacidade específica, estabilidade do ciclo e taxa de retenção de capacidade) (ZHANG et al., 2022a). É importante destacar que NASICONs à base de lítio tipicamente possuem boa estabilidade térmica e condutividade iônica potencialmente alta (ZHANG et al., 2022b), apesar de tais propriedades não terem sido diretamente investigadas por Zhang *et al.* para esses materiais específicos.

Dentre os cátodos, destacamos dois molibdatos de cromo, visto que o cromo possui cerca de 1/10 do preço do cobalto. Um deles é o NASICON  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_2$ , sintetizado por reação de estado sólido (550 °C por 24 h) por Feng *et al.*. As caracterizações (UV-vis-IR, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância) desse material revestido com carbono, o  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_2@\text{C}$ , revelaram capacidade específica de 200 mAh/g (envolvendo reações redox tanto  $\text{Mo}^{6+/5+}$  quanto  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ ), *band gap* relativamente estreito (2,76 eV) e condutividade

eletrônica razoável (0,2 S/cm) (FENG et al., 2018). Feng *et al.* ressaltaram que o uso do moinho de bolas teve papel crucial para reduzir o tamanho de partícula, aumentando a área de reação eletroquímica e melhorando assim o desempenho da taxa de descarga.

O outro cátodo é o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , obtido por reação de estado sólido em duas etapas de moagem seguida por calcinação (300 °C/10h e 550 °C/24 h). Foi verificado um *band gap* relativamente estreito (2,8 eV) e condutividade iônica moderada, da ordem de  $8,7 \times 10^{-5}$  S/cm. A amostra revestida com carbono,  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2@\text{C}$ , apresentou capacidade específica de 250 mAh/g (em comparação, a capacidade específica de cátodos comerciais está na faixa 140-170 mAh/g). Mesmo a uma alta taxa de descarga de 10 C a capacidade específica se manteve em 100 mAh/g (FENG et al., 2019). Apesar de haver alguns estudos sobre as propriedades do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  [14–18], inclusive eletroquímicas (FENG et al., 2019), não se conhece ainda sua estabilidade térmica no ambiente em que ele estará submetido dentro da bateria, ou seja, uma atmosfera redutora (com baixa pressão parcial de oxigênio e na presença de carbono).

Mediante o exposto, objetivo do presente trabalho foi determinar a estabilidade do candidato a cátodo para LIBs  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , verificando se há decomposição para temperaturas acima da temperatura ambiente até 600 °C e, em caso positivo, determinar o mecanismo de decomposição, para inferir se ela é acompanhada de liberação de oxigênio. Como a liberação de oxigênio pode favorecer a combustão do eletrólito, as informações obtidas no decorrer deste trabalho permitirão avaliar a segurança do cátodo  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . É importante destacar que a instabilidade térmica dos cátodos geralmente é crítica apenas no estado carregado, no qual os metais de transição estão no estado oxidado e são suscetíveis a sofrer redução, acompanhada por liberação de oxigênio. Enquanto a maioria dos cátodos para baterias recarregáveis é sintetizado no estado descarregado, sendo carregado apenas após o carregamento da bateria, o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  é sintetizado já no estado carregado (delitiado), e 3 íons de lítio adicionais por fórmula unitária são intercalados na estrutura durante o processo de descarga, resultando na estequiometria  $\text{Li}_4\text{Cr}(\text{MoO}_4)_2$ . Assim, não é necessário nenhum procedimento de carregamento eletroquímico ou químico antes de avaliar a estabilidade térmica desse material sob altos estados de carga, simplificando significativamente a abordagem.

## 2 ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS

Neste capítulo, descreveremos a estrutura cristalina do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  e apresentamos o cálculo do número de modos desse material que são ativos no Raman, usando Teoria de Grupos.

### 2.1 Estrutura cristalina do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$

O  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  cristaliza-se com grupo espacial  $P\bar{1}$  ( $n^\circ 2$ ) e possui célula unitária triclinica, contendo duas fórmulas unitárias ( $Z = 2$ ). A estrutura é mostrada na Figura 3(a-c). Todos os 12 átomos da fórmula unitária são simetricamente distintos, cada um deles ocupando o sítio de Wyckoff 2i, o que corresponde a um par de coordenadas genéricas (x,y,z) e (-x,-y,-z). Existem 2 átomos simetricamente distintos de Mo (Mo1 e Mo2) e 8 de O (O1 a O8), mas apenas 1 de Li e 1 de Cr.

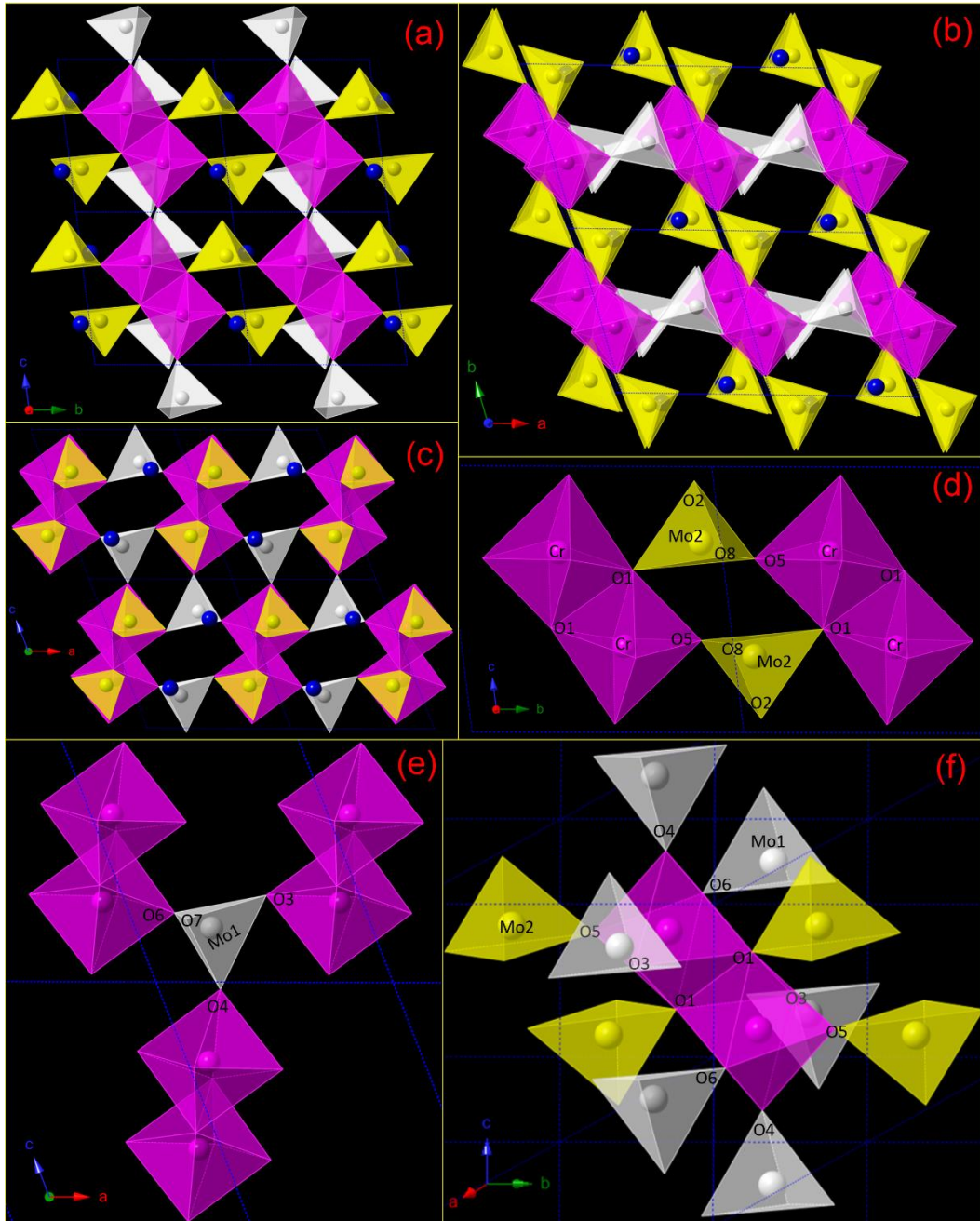
Os átomos de Mo encontram-se dentro de tetraedros  $\text{MoO}_4$ , enquanto os de Cr ocupam octaedros  $\text{CrO}_6$ . Os octaedros do Cr estão agrupados em pares, através do compartilhamento de uma aresta delimitada por dois oxigênios do tipo O1, formando grupos  $\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  (Figura 3d). Os tetraedros do Mo2 fazem a conexão entre grupos  $\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  paralelos que estão dispostos periodicamente ao longo da direção  $\vec{b}$  (Figura 3d): eles ligam a aresta compartilhada de um grupo  $\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  (compartilhando um O1 com esse grupo) a um vértice de um grupo  $\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  vizinho (compartilhando um O5 com esse segundo grupo). Já os tetraedros do Mo1 fazem a conexão entre grupos  $\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  vizinhos (Figura 3e) tanto ao longo da direção  $\vec{a}$  – ao compartilhar o O6 com um grupo  $\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  e o O3 com o grupo paralelo – quanto ao longo da direção  $\vec{c}$  – ao compartilhar o O6 com um grupo  $\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  e o O4 com um segundo grupo  $\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  deslocado do primeiro na direção  $\vec{c}$ .

### 2.2 Teoria de grupos para o $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$

Por meio da Teoria de Grupos, verificamos os modos ativos no Raman e no infravermelho para o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . Os dados necessários para o cálculo são: o grupo espacial,  $P1$  ( $n^\circ 2$ ;  $C_i^1$  na notação de Schönflies); o número de fórmulas por célula unitária ( $Z = 2$ ); número de pontos de rede ( $LP = 1$ ), o número de átomos na fórmula ( $N = 12$ ) e o sítio Wyckoff de cada átomo (2i). Esses dados foram obtidos a partir do CIF #247056 do banco de dados do ICSD.

O primeiro passo foi realizar a previsão do número de modos vibracionais óticos e acústicos do cristal de  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  no centro da Zona de Brillouin ( $q = 0$ ). Para isso devemos

Figura 3 – (a-c) Estrutura cristalina do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  à temperatura ambiente, vista ao longo dos eixos a, c e b, respectivamente. (d-f) Ambiente em torno dos átomos Mo2, Mo1 e Cr, respectivamente. Os átomos Li, Cr, Mo1 e Mo2 estão mostrados em azul, rosa, branco e amarelo, respectivamente. Os oxigênios ocupam apenas os vértices de poliedros centrados nos átomos Mo e Cr, e foram omitidos em todas as imagens para facilitar a visualização. O contorno da célula unitária é marcado por linhas azuis tracejadas.



Fonte: Própria Autoria.

calcular quantos modos vibracionais temos ao total para a célula primitiva. Como temos apenas um ponto de rede, a célula unitária convencional já é a célula primitiva, e o total de modos vibracionais para a célula primitiva é:

$$3NZ = 3 \cdot 12 \cdot 2 = 72. \quad (1)$$

Descontando os três modos acústicos, ficamos com:

$$3NZ - 3 = 72 - 3 = 69. \quad (2)$$

Assim, temos 69 modos vibracionais óticos e 3 modos vibracionais acústicos.

Na sequência, aplicamos a Teoria de Grupos para o cristal de  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  utilizando a Tabela do Porto ("Normal Mode Determination in Crystals") (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981) e determinamos a representação irreduzível dos modos vibracionais óticos e acústicos. Utilizando a Tabela 8A do Porto, temos a seguinte representação do grupo espacial e os respectivos sítios de simetria:

$$C_i^1 \rightarrow \infty [iC_1(2)] + (h + g + f + e + d + c + b + a)C_i(1). \quad (3)$$

Como todos os 12 átomos pertencem ao sítio  $2i$ , com multiplicidade 2, todos possuem a mesma representação irreduzível, listada na tabela 8B do Porto:

$$C_1 \rightarrow 3A_g + 3A_u, \quad (4)$$

Somando a contribuição de todos os átomos, a representação irreduzível total para o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  torna-se:

$$\Gamma_T^{\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2} = 36A_g + 36A_u. \quad (5)$$

Temos, portanto, o total de 72 modos de vibração, mesmo resultado obtido na Eq. (1).

Em seguida, usando a tabela 2E do Porto, determinamos a representação irreduzível dos modos vibracionais óticos (VO) e acústicos (AC). A dos modos vibracionais acústicos é

$$\Gamma_{AC}^{\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2} = 3A_u, \quad (6)$$

enquanto os modos vibracionais óticos são determinados subtraindo os acústicos do total:

$$\Gamma_{VO}^{\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2} = \Gamma_T^{\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2} - \Gamma_{AC}^{\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2} \quad (7)$$

$$\Gamma_{VO}^{\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2} = 36A_g + 33A_u. \quad (8)$$

Temos, portanto, 3 modos acústicos e 69 modos vibracionais óticos – o mesmo resultado da Eq. (2).

Usando novamente a tabela 2E do Porto e partindo da equação (8) verificamos que, desses 69 modos vibracionais óticos, 36 são ativos no Raman e 33 no infravermelho (IR), com representações irreduzíveis

$$\Gamma_{Raman}^{\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2} = 36A_g; \quad (9)$$

$$\Gamma_{IR}^{\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2} = 33A_u. \quad (10)$$

### 3 FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

Para caracterização do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  e da sua borra, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios X. Abordaremos seus fundamentos a seguir.

#### 3.1 Espectroscopia Raman

Quando uma luz monocromática incide sobre uma molécula pode ocorrer espalhamento elástico ou inelástico (SMITH; DENT, 2019). Quando a luz espalhada tem basicamente o mesmo comprimento de onda e frequência do fóton incidente, o processo é elástico (já que a perda de energia é mínima) e o chamamos de *espalhamento Rayleigh*. Contudo, ao incidir a luz, uma pequena fração dos fótons espalhados possuem frequência diferente da original devido à quantidade de energia que é perdida ou absorvida pela molécula (espalhamento inelástico) — a esse chamamos de *espalhamento Raman*. Isto é, no espalhamento Raman, a luz incidente e a espalhada possuem frequências distintas. O espalhamento inelástico da luz foi postulado por A. Smekal em 1923 e observado experimentalmente pela primeira vez em 1928 por C.V. Raman. O Raman recebeu o Nobel em física logo em seguida (1930) devido à importância da descoberta, e foi de quem a técnica que se fundamenta nesse fenômeno recebeu o nome – espectroscopia Raman (BROWNE, 2020).

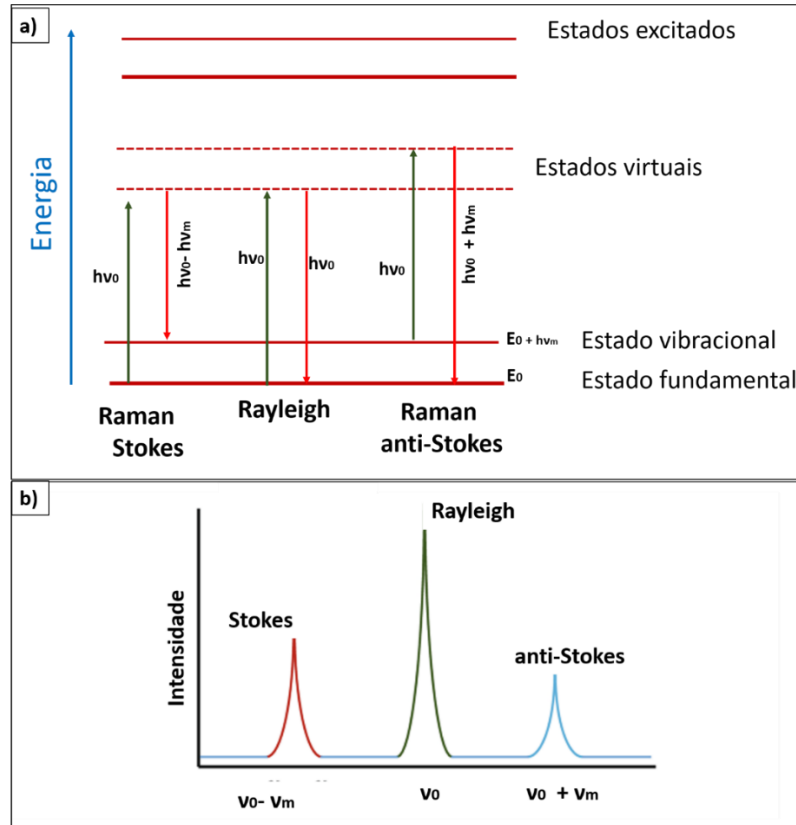
O espalhamento Raman pode ainda ser dividido em dois tipos dependendo se a molécula ganha ou perde energia vibracional para os fótons incidentes. No caso em que ela ganha energia vibracional, chamamos de *espalhamento Raman Stokes* e, conseqüentemente, a energia dos fótons que são espalhados é menor que dos incidentes. Quando a molécula perde energia vibracional após a incidência dos fótons, chamamos de *espalhamento Raman anti-Stokes* e a energia dos fótons espalhados é maior que os incidentes (KRISHNA; UNSWORTH; EDGE, 2016). Logo, a frequência da luz incidente ( $\nu_0$ ) é diferente da frequência da luz espalhada ( $\nu_0 \pm \nu_m$ ), onde  $\nu_m$  é a frequência vibracional da molécula.

Na Figura 4a, temos o diagrama dos processos de espalhamento Raman Stokes, Rayleigh e Raman anti-Stokes e na Figura 4b é apresentado o espectro correspondente a cada processo de espalhamento. À esquerda (Raman Stokes) da Figura 4a, a luz incide sobre uma molécula, que após a excitação decai para um nível vibracional mais energético. Ao centro (Rayleigh), após a excitação devido à incidência da luz, a molécula volta para o nível vibracional com a mesma energia, ou seja, os fótons incidentes possuem a mesma energia dos fótons espalhados. À direita (Raman anti-Stokes), o sistema já está em um nível vibracional



excitado e a luz espalhada é decorrente do seu decaimento para o estado de energia menor que seu estado inicial, assim ela perde  $h\nu_m$  de energia para o fóton espalhado [22, 23].

Figura 4 – Diagrama dos processos de espalhamento Raman Stokes, Rayleigh e Raman anti-Stokes.



Fonte: Adaptado de (SMITH; DENT, 2019) e (CHO; AHN, 2020).

Estatisticamente, o estado fundamental ( $E_0$ ) é energeticamente favorecido, de forma que há maior quantidade de moléculas nesse estado. Portanto, a ocorrência do espalhamento Raman Stokes é favorecida, e a luz espalhada associada a esse tipo é mais intensa, de forma que tipicamente é o tipo de espalhamento adotado na espectroscopia Raman (e foi o adotado neste trabalho). A temperatura  $T$  afeta a proporção entre as moléculas que estão no estado fundamental e as que estão em estados excitados, logo também afeta a proporção entre as intensidades dos espalhamentos anti-Stokes e Stokes, dada por:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = e^{\frac{-h\nu_m}{k_B T}}, \quad (11)$$

onde  $h$  é a constante de Planck, e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Logo, com o aumento da temperatura, é esperada uma diminuição da intensidade do espalhamento Stokes.

Como a frequência da radiação espalhada carrega informação vibracional do material, a espectroscopia Raman é usada para inferir informações sobre a estrutura e propriedades das moléculas a partir de suas frequências.

Podemos explicar o espalhamento Raman a partir da teoria clássica analisando a interação entre uma molécula polarizada e um campo elétrico oscilante pertencente a uma onda eletromagnética (laser). Esse campo é expresso como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (12)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (13)$$

em que  $\vec{E}_0$  é a amplitude da componente elétrica da onda eletromagnética,  $t$  é o tempo,  $\nu_0$  é a frequência dessa radiação incidente, e  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ .

A interação entre a molécula e as ondas eletromagnéticas perturba a nuvem eletrônica dela. Isso leva a uma separação de cargas, gerando assim, um dipolo induzido. Portanto, o momento de dipolo da molécula pode ser produzido ou modificado pelo campo eletromagnético, e quanto maior o campo for, maior será o momento de dipolo, como nos diz a equação a seguir:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}, \quad (14)$$

onde  $\alpha$  é a constante de proporcionalidade conhecida como polarizabilidade, que indica a facilidade da molécula ser polarizada pelo campo. O dipolo da molécula, induzido pela radiação eletromagnética, é dado por:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (15)$$

É importante lembrar, porém, que a polarizabilidade de moléculas não é constante. Assim, para pequenos deslocamentos, podemos expandir  $\alpha$  em série de Taylor e considerando apenas os termos de primeira ordem, temos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots, \quad (16)$$

em que  $\alpha_0$  é a polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio e  $(d\alpha/dq)_0$  é a variação de  $\alpha$  em relação à coordenada normal do sistema ( $q$ ), também em torno da posição de equilíbrio. Considerando uma vibração harmônica, podemos escrever  $q$  como sendo:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (17)$$

onde  $\nu_v$  é a frequência vibracional dos núcleos.

Substituindo a equação (17) em (16), temos

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t) + \dots \quad (18)$$

Agora, inserindo a expressão (18) na (15), ficamos com:

$$\vec{p} = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (19)$$

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t). \quad (20)$$

Fazendo uso da relação trigonométrica  $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ , temos:

$$\begin{aligned} \vec{p} = & \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t + 2\pi\nu_v t) \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t - 2\pi\nu_v t) \end{aligned} \quad (21)$$

Colocando alguns termos em evidência, chegamos finalmente a

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}. \quad (22)$$

Observando cada termo da equação acima, especificamente suas frequências, conseguimos facilmente associá-las aos espalhamentos Rayleigh (primeiro termo), Raman anti-Stokes (segundo termo) e Raman Stokes (terceiro termo), onde no primeiro não há alteração na energia final em comparação com a inicial, no segundo a energia final é maior e no terceiro a energia é menor. Nota-se ainda, que para termos espalhamento Raman é necessário que  $(d\alpha/dq)_0$  seja diferente de zero.

### 3.1.1 Variação da frequência de vibração com a temperatura

Apresentaremos aqui uma descrição simplificada da origem da variação da frequência de vibração com a temperatura em virtude da existência de anarmonicidade. Para isso, consideraremos uma partícula de massa  $m$  realizando uma oscilação unidimensional (não necessariamente harmônica) de pequena amplitude, com distância instantânea  $x$  em relação a certa posição de referência arbitrária. Consideraremos ainda que a energia potencial do sistema  $U(x)$  é uma função dessa distância e que pode ser expandida como um polinômio de ordem maior ou igual a 2, com coeficientes  $c_n$ :

$$U(x) = c_2 x^2 + \sum_{n>2} c_n x^n. \quad (23)$$

A frequência  $\nu$  dessa vibração será dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{ef}}{m}}, \quad (24)$$

onde

$$k_{ef} = \left. \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} \right|_{x=\langle x \rangle} = 2c_2 + \sum_{n>2} n(n-1)c_n \langle x \rangle^{n-2}. \quad (25)$$

Ou seja, para esse caso simples unidimensional,

$$\nu \propto \sqrt{2c_2 + \sum_{n>2} n(n-1)c_n \langle x \rangle^{n-2}}. \quad (26)$$

Se a vibração for puramente harmônica, todos os coeficientes com  $n \neq 2$  são nulos e a frequência vibracional não possuirá dependência com a distância média em relação à posição de referência. Por outro lado, se os demais coeficientes não forem nulos (i.e., se houver anarmonicidade), o valor da frequência vibracional dependerá da distância média em relação à posição de referência.

Nos materiais (cristalinos ou não), a distância instantânea  $x_{ij}$  de cada átomo  $i$  em relação a seus vizinhos  $j$  varia no tempo devido às vibrações atômicas existentes no material, mas possui um valor médio  $\langle x_{ij} \rangle$  para cada temperatura. Com base na discussão feita mais acima, para uma vibração puramente harmônica o valor de  $\nu$  não seria afetado por essa dependência de  $\langle x_{ij} \rangle$  com a temperatura, mas em casos reais – onde há anarmonicidade –  $\nu$  variará com a temperatura. Como  $c_2$  é positivo, mas os demais coeficientes são tipicamente negativos (KITTEL, 2004), se a distância  $\langle x_{ij} \rangle$  aumenta com a temperatura (que é o comportamento típico), é esperado uma diminuição na frequência  $\nu$  (chamado de ‘amolecimento’) com o aumento da temperatura. Por outro lado, se a distância  $\langle x_{ij} \rangle$  diminui com a temperatura, há um aumento na frequência (‘endurecimento’) com o aumento da temperatura.

Vale frisar que, na prática, as vibrações em materiais são coletivas, envolvendo vários átomos, de forma que a demonstração acima é uma simplificação significativa do fenômeno. Porém, ela é útil para fornecer o *insight* de que o endurecimento de um modo vibracional com o aumento da temperatura pode ter como origem a aproximação entre um ou mais pares de átomos envolvidos nessa vibração específica.

### 3.1.2 Instrumentação Raman

A espectroscopia Raman investiga a estrutura química dos materiais e revela informações sobre a pureza, polimorfismo, estrutura química, interações moleculares etc. É uma técnica que pode ser usada para diferenciar materiais rapidamente, visto que o espectro Raman geralmente fornece uma assinatura química diferente para cada material/molécula.

Um diagrama simplificado do princípio de funcionamento da espectroscopia Raman é apresentado na Figura 5. Para análise Raman, usa-se um espectrômetro com um feixe de radiação monocromática, que é focalizado na amostra de estudo. O feixe que é espalhado é coletado e enviado ao monocromador que separa os comprimentos de onda da luz que foi coletada. Esses comprimentos de ondas são então focalizados em um detector de carga acoplada (CCD, do inglês *charge-coupled device*), que identifica a intensidade da radiação para cada comprimento de onda. Esses valores da intensidade da radiação em função do comprimento de onda são enviados para um computador que processa os dados e fornece um espectro de intensidades da luz espalhada.

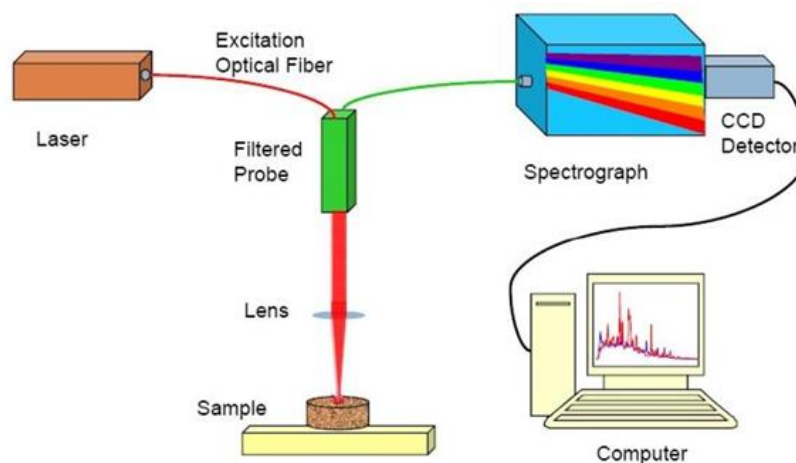
Os filtros têm papel importante na análise Raman pois são usados para separar linhas Raman relativamente fracas de intensas radiações dispersas de Rayleigh (no laboratório onde realizamos as medidas, tínhamos à disposição os filtros EDGE e NOTCH).

### **3.2 Difração de raios X (XRD)**

No fim do século XIX já havia uma boa ideia de como era o empacotamento dos átomos, portanto, já existia uma área que podia ser entendida como cristalografia. Mas faltava uma técnica que permitisse obter a informação do ordenamento atômico. O físico alemão Max von Laue conseguiu posicionar um cristal na frente de um feixe de raios X e registrar o que era observado, recebendo em 1914 o prêmio Nobel pela descoberta da difração de raios X em cristais.

A geração de raios X dá-se mediante ao choque de uma partícula altamente energética em um alvo metálico. Na prática, geralmente, elétrons com alta energia cinética são gerados no cátodo de um tubo catódico e são desacelerados bruscamente ao colidirem com a superfície metálica do anodo (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura 5 – Diagrama simplificado do princípio de funcionamento da espectroscopia Raman.



Fonte: Adaptado de: (SKOOG, DOUGLAS A.F. JAMES HOLLER, 2018).

O esquema da produção de raios X em escala atômica é mostrado na Figura 6. Um elétron altamente energizado ao atingir o alvo (1) libera um elétron dele (da camada K do elemento do qual o alvo é composto). Em decorrência disso, cria-se um buraco eletrônico nessa camada (2). Para restaurar a estabilidade do átomo, um elétron da camada L transita para a camada K, ocupando então o buraco eletrônico (3). Nesse processo de transição da camada mais externa L para a camada menos externa K o elétron libera energia na forma de fóton de raios X (4).

A difração de raios X decorre do espalhamento de raios X pelas nuvens eletrônicas do material. Quando a onda espalhada possui mesma energia, fase e energia definida, chamamos de *espalhamento coerente*; quando nenhuma dessas propriedades são preservadas após a onda ser espalhada chamamos de *espalhamento incoerente*, conhecido como o efeito Compton (BLEICHER; SASAKI, 2000).

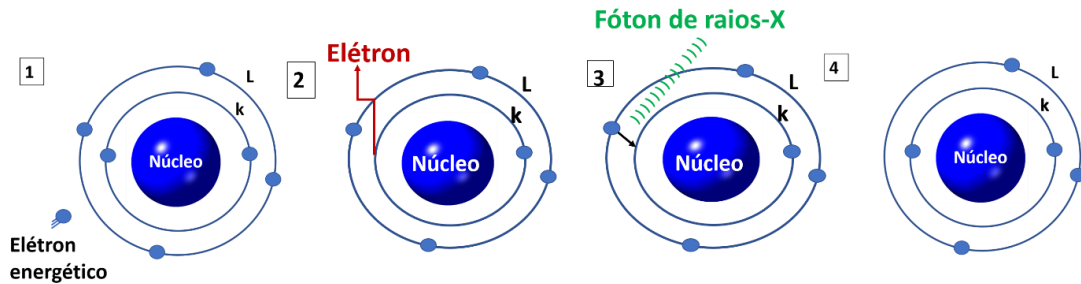
A interferência construtiva decorrente da irradiação de um cristal por raios X (Figura 7a) gera a difração de raios X. A configuração (Bragg-Brentano) usada nas medidas deste trabalho difere da mostrada na Figura 7a e é melhor representada pelo esquema na Figura 7b. O padrão de difração observado é descrito pela Lei de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ , onde  $d$  é a distância entre planos atômicos,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $n$  é qualquer número inteiro e  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado (JONES, 2014a). Quando a lei de Bragg é obedecida, temos um pico de intensidade devido à interferência construtiva.

Pela lei de Bragg, vemos que a posição angular de um pico no difratograma é inversamente proporcional à distância entre os planos atômicos correspondentes a esse pico. Assim, se o material expande em determinada direção, picos correspondentes a planos

perpendiculares a essa direção deslocam-se para valores de ângulos menores. Já uma contração nessa direção é acompanhada pelo deslocamento para a direita desses picos.

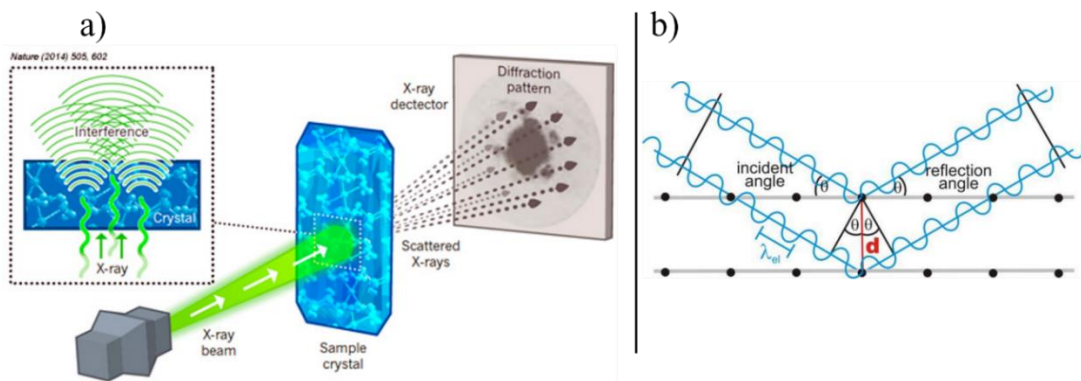
A difração de raios X é uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre a estrutura de um cristal, como parâmetros de rede, grupo espacial, entre outros por meio padrão de difração dele (METHODS FOR ASSESSING SURFACE CLEANLINESS, 2019).

Figura 6 – Diagrama da geração de raios X a nível atômico.



Adaptado de: (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura 7 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A lei de Bragg descreve a condição de difração.



Fonte: Adaptado de: (JONES, 2014b) e (YALE, [s.d.]).

### 3.2.1 Refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld é uma técnica poderosa para caracterização de materiais cristalinos proposta por Hugo Rietveld na década de 1960 (RIETVELD, 1969). A partir da difração de raios X de materiais em pó, que resulta em um padrão de reflexões, o método Rietveld ajusta um perfil calculado (com parâmetros estruturais e instrumentais) aos dados observados (experimentais) por meio de um ajuste de mínimos quadrados (WILL, 2010).

O método do Rietveld busca a minimização de uma função  $\Phi$  que verifica a diferença entre um perfil calculado ( $Y_i^{cal}$ ) e os dados observados ( $Y_i^{obs}$ ):

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{cal})^2, \quad (27)$$

onde  $w_i = 1/\sigma_i^2$  é o peso atribuído ao  $i$ -ésimo ponto de dados,  $\sigma$  é o desvio padrão, e a soma se dá ao longo de todos os pontos de dados  $n$ . Expandindo essa equação para o caso de uma fase medida com um comprimento de onda, considerando as funções de forma de pico (gaussianas, lorentzianas ou pseudo-Voigt) e a sobreposição dos picos de Bragg (dados da difração de raios X são unidimensionais), temos:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \left\{ Y_i^{obs} - \left[ b_i + K \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_i) \right] \right\}^2, \quad (28)$$

em que,  $b_i$  é o background para o  $i$ -ésimo ponto,  $K$  é o fator de escala de fase,  $m$  é o número de reflexões de Bragg que contribuem para intensidade da  $i$ -ésima reflexão,  $I_j$  é a intensidade integrada do  $j$ -ésimo pico e  $y_j(x_i)$  é o valor da função de perfil de pico na posição do dado  $i$ .

Para o caso onde o material possua um número  $p$  de fases, a contribuição de cada uma é levada em conta:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \left( Y_i^{obs} - \left( b_i + \sum_{l=1}^p K_l \sum_{j=1}^m I_{l,j} y_{l,j}(x_{l,i}) \right) \right)^2, \quad (29)$$

Podemos observar na equação acima que minimizar o background é fundamental para um bom ajuste de perfil, pois as funções dependem apenas das contribuições das intensidades integradas e dos parâmetros de perfil do pico. Outro ponto é que o aumento de fases no material aumenta a complexidade do ajuste visto que mais picos de Bragg são adicionados a ele (VITALIJ K. PECHARSKY E PETER Y. ZAVALIJ, [s.d.]). Apesar disso, devido à independência entre os fatores de escala de cada fase, é possível determinar quantitativamente a proporção da mistura de cada fase no material, como fizemos neste trabalho.

Os parâmetros de qualidade estabelecem desvios entre as intensidades experimentais e as calculadas. O refinamento Rietveld considera a correção da linha de base, e temos os fatores de perfil  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ , geralmente usados, e o  $\chi^2$ . O resíduo  $R_p$  é definido como:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100 \%. \quad (30)$$

Já o resíduo ponderado do perfil,  $R_{wp}$ , é:



$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100 \% . \quad (31)$$

O resíduo de perfil esperado (valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$  para o caso em que o modelo seja o mais apropriado para descrever o sistema),  $R_{exp}$ , é dado por:

$$R_{exp} = \left[ \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100 \% , \quad (32)$$

Por fim, o G.O.F (*goodness of fit*), que também é identificado como  $\chi^2$  ou S, indica quão bom o ajuste está em relação ao que seria esperado no caso em que se estivesse usando o modelo mais apropriado, e é definido por:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 . \quad (33)$$

Um bom refinamento está diretamente relacionado à qualidade dos dados, à qualidade do modelo (incluindo aproximações iniciais) e à experiência de quem está realizando o procedimento.

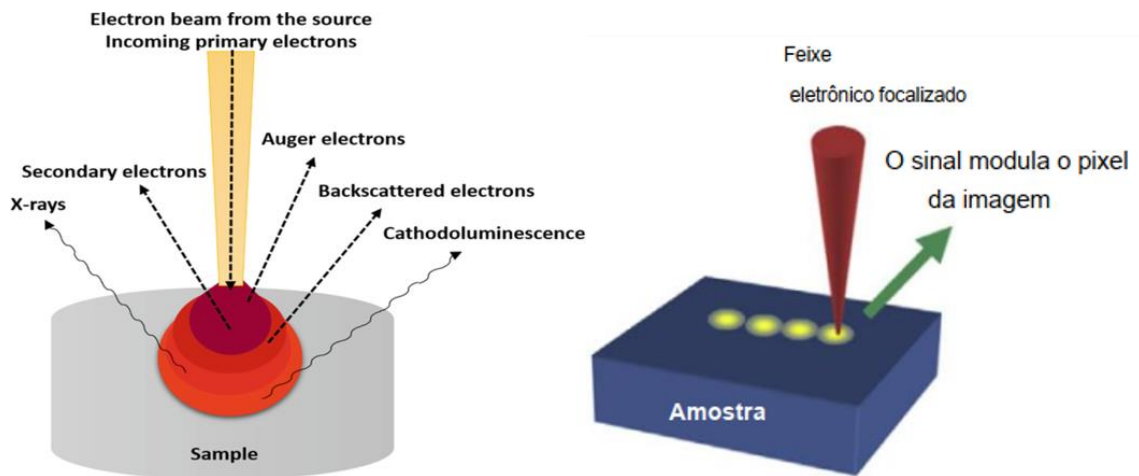
### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) é uma técnica não destrutiva muito usada na caracterização de materiais para obter informações sobre a microestrutura, forma, tamanho do grão, entre outras propriedades por meio do escaneamento da superfície deles com um feixe de elétrons (INKSON, 2016a).

O princípio do microscópio eletrônico de varredura é dado da seguinte maneira: uma amostra contida dentro de uma coluna de vácuo do microscópio, tem sua superfície varrida por um feixe de elétrons que está focalizado nela (Figura 8) e a interação entre o feixe e a amostra resulta em sinais que são detectados eletronicamente e amplificados por equipamentos adequados. Esses sinais incluem elétrons secundários (SE, do inglês *secondary electrons*), elétrons refletidos ou retroespalhados (BSE, do inglês *backscattered electrons*), raios X e luz (catadoluminescência), corrente absorvida e elétrons transmitidos (Figura 8). (AKHTAR et al., 2018a)

Todos os microscópios eletrônicos de varredura possuem detectores de elétrons secundários. Esses elétrons possuem baixa energia, na ordem de 50 eV, o que limita o caminho médio que o elétron percorre na matéria antes de perder sua energia. Dessa forma, os SEs adentram poucos nanômetros da superfície da amostra.

Figura 8 – A interação do feixe de elétrons com a amostra e o sinal emitido pela amostra.



Fonte: Adaptado de (INKSON, 2016b) e (AKHTAR et al., 2018b).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as etapas de síntese e caracterização foram realizadas na Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Os detalhes de cada etapa são descritos a seguir.

### 4.1 Síntese do material ativo e produção da borra

A síntese foi realizada por reação de estado sólido, no Laboratório de Síntese de Cerâmicas Avançadas (LSCA, coordenado pelo prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos) da UFMA. Apesar de o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  já ter sido sintetizado por reação de estado sólido na literatura, a rota específica de reação de estado sólido que usamos aqui é nova. Na literatura, o material foi sintetizado usando sais dos metais de transição e duas etapas, cada uma envolvendo moagem + calcinação em uma temperatura diferente. Aqui, usamos óxidos de metais de transição como precursores e adotamos apenas uma etapa de moagem + calcinação. Utilizamos como precursores carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Isofar, 98%), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Isofar, 99%) e trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ , Sigma Aldrich,  $\geq 95,5\%$ ), em proporções estequiométricas de forma a obtermos 5 g do produto, segundo a reação:



Com base na reação acima, determinamos a massa necessária de cada reagente para a síntese de 5g do produto e os pesamos em uma balança de precisão (3,7997 g de  $\text{MoO}_3$ ; 1,0031 g de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 0,4876 g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

O procedimento seguinte foi a moagem dos pós usando o moinho de bolas. Para isso, colocamos 11 esferas de zircônia (com cerca de 10 mm de diâmetro cada) no fundo de um jarro de inox com paredes e tampa revestidos de zircônia, colocamos os reagentes já pesados, preenchemos o jarro com uma quantidade de álcool isopropílico suficiente para cobrir as esferas e os reagentes, fechamos o jarro e o colocamos no moinho. O material foi moído por 12 h a 400 rpm. Todo o procedimento foi feito em ar, sem uso de atmosfera inerte.

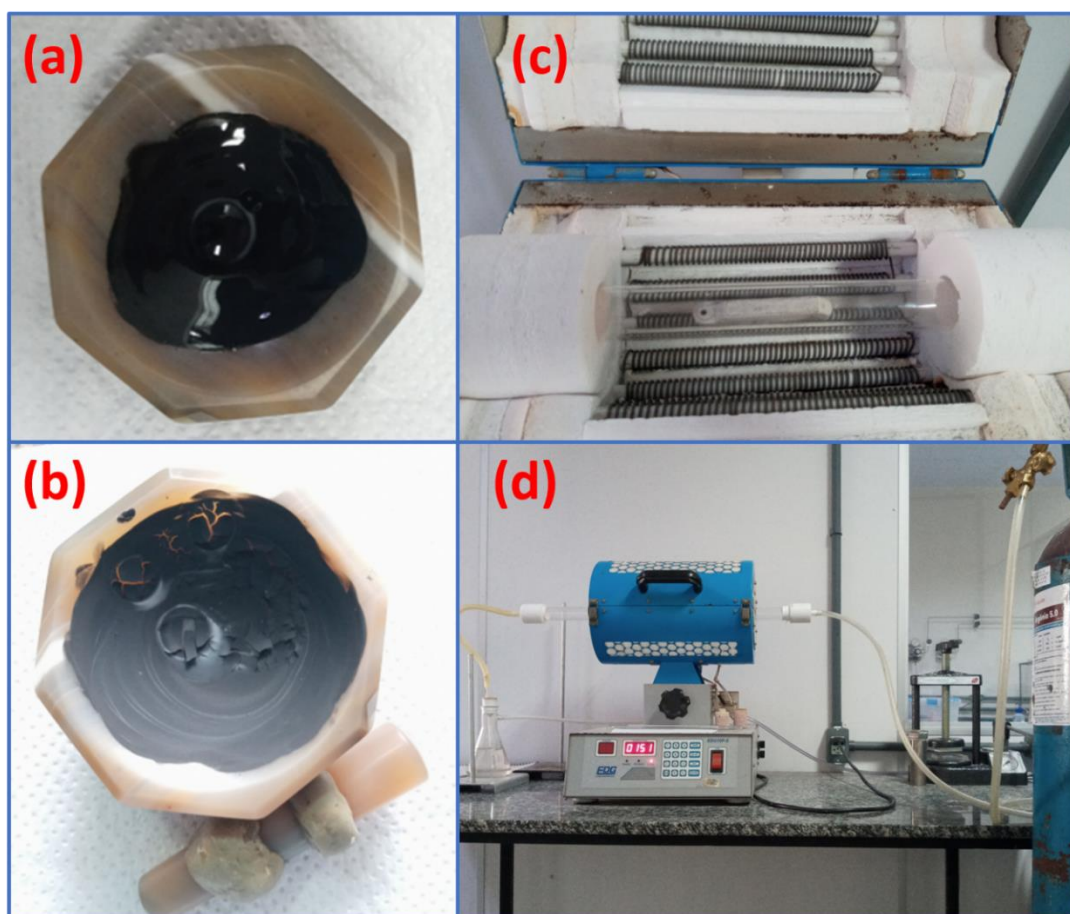
Após a moagem, posicionamos uma peneira na boca de um béquer e despejamos nela a mistura de reagentes moídos + álcool isopropílico + esferas de zircônia. A peneira foi usada para reter as esferas. Para minimizar perdas do material, porções da mistura que ficaram ligeiramente aderidas ao fundo do jarro e às esferas foram recuperadas usando jatos de álcool isopropílico. O béquer foi levado à mufla a 120 °C por 12 h em ar para evaporação do álcool. Concluída a secagem, retiramos o pó seco do béquer e o desaglomeramos e homogeneizamos em um almofariz de ágata usando um pistilo também de ágata. Por fim, calcinamos o pó em um

cadinho de alumina em ar a 823 K por 12 h. A taxa de aquecimento foi de 5 K/min, e a taxa de resfriamento nominal foi de 20 K/min.

#### 4.1.1 Produção da borra

Para a produção da borra, além do material ativo, usamos o super P (carbono condutor), o ligante PVdF a 1,5% (fluoreto de polivinilideno, Aldrich chemistry, MW ~534 por GPC) e o solvente NMP (N-metil-2-pirrolidona, Sigma Aldrich, 99,99%). A proporção (material ativo):SuperP:PVdF usada foi de 8:1:1, em massa. Em um caso típico de produção da borra, pesamos 0,0118 g do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , 0,0015 g de SuperP, e 0,0983 g da solução de PVdF. Todos foram misturados em um almofariz de ágata até obtermos uma borra homogênea (Figura 9a,b). A borra foi levada à mufla para secagem por 30 minutos a 90°C. Esse procedimento de produção da borra foi repetido algumas vezes conforme necessidade de mais borra para análise.

Figura 9 – (a,b) Processo de homogeneização da borra, seguida dela seca; (c,d) montagem do aparato usado na calcinação sob atmosfera de argônio.



Fonte: Própria autoria.

Tanto as medidas de difração de raios X quanto as medidas de espectroscopia Raman da borra foram *ex situ*, portanto, calcinamos porções da borra, cada uma a uma temperatura distinta, e em seguida fizemos a medida de cada uma. As calcinações foram nas seguintes temperaturas: 90 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C, sempre por 30 min. A taxa de aquecimento usada foi de 20 K/min e após o fim do patamar o forno era desligado até a amostra atingir a temperatura ambiente naturalmente. Vale ressaltar que mantivemos o histórico das calcinações simples, de modo que uma vez calcinada, aquela porção de borra não foi calcinada novamente. As calcinações foram realizadas em uma barquinha de alumina sob atmosfera de argônio usando um forno tubular (Figura 9c,d), no laboratório de Eletroquímica da UFMA (LELQ, coordenado pelo prof. Dr Auro Atsushi Tanaka).

## 4.2 Caracterização por difração de raios X

Para a análise à temperatura ambiente de difração de raios X do material ativo  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , usamos o difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance (Figura 10),  $\lambda (\text{CuK}\alpha) = 1.54056 \text{ \AA}$  (sem monocromador); o intervalo de  $2\theta$  foi  $10^\circ - 110^\circ$ , e o passo de  $2\theta$  foi de  $0.02^\circ$ . Para a borra, o intervalo de  $2\theta$  foi  $5^\circ - 70^\circ$ , o passo de  $2\theta$  foi de  $0.025^\circ$  em todas, exceto para a borra aquecida a  $600^\circ\text{C}$  que foi realizada com passo de  $0.020^\circ$ . Em todas as medidas a tensão utilizada no tubo do difratômetro foi de 40 kV e a corrente de 40 mA.

Para as medidas *in situ* a altas temperaturas do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , usamos um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Discover, equipado com um detector linear LYNXEYE XE-T e com uma câmara de forno de alta temperatura modelo HTK 1200N da marca Anton Paar. Os parâmetros das medidas foram: intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ - 100^\circ$ , com passo de  $0.02^\circ$ , corrente e tensão de 40 mA 40 kV, respectivamente, e  $\lambda (\text{CuK}\alpha) = 1.54056 \text{ \AA}$ , sem monocromador nem filtro de níquel.

As caracterizações de XRD foram realizadas na Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas - CeMatBio (coordenada pelo prof. Dr Alan Silva de Menezes) da UFMA.

### 4.2.1 Refinamento Rietveld

Para o refinamento Rietveld do material ativo e da borra, usamos o software GSAS-II (TOBY; VON DREELE, 2013). O background foi ajustado com polinômios de Chebyshev; foram usados 10 termos. Em todas as amostras investigadas neste trabalho havia mais de uma

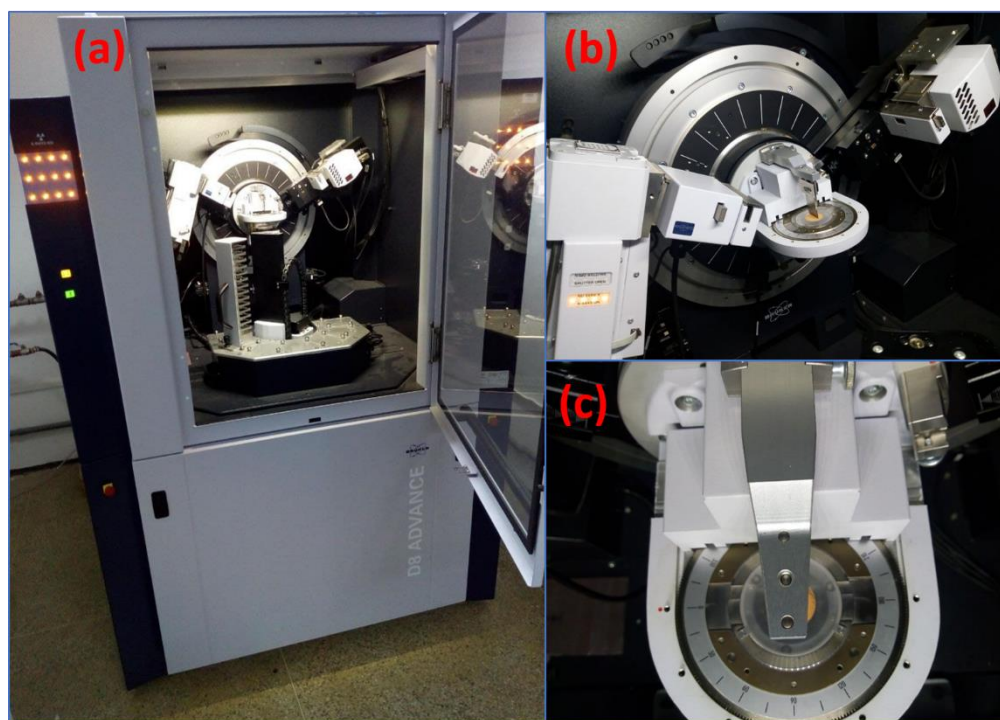
fase presente. A fração em massa ( $W$ ) de cada fase foi obtida diretamente do arquivo .lst gerado pelo GSAS-II. Já a fração molar ( $x$ ) de cada uma das duas fases foi obtida a partir das respectivas frações de massa e massas molares por meio das seguintes expressões:

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}} ;$$

$$x_2 = \frac{1}{1 + \frac{W_1 M_2}{W_2 M_1}} ,$$
(35)

visto que as frações de fase reportadas pelo GSAS-II não são frações molares diretamente, porque são ponderadas pelo número de fórmulas unitárias por célula. Usamos aqui  $M_{LiCr(MoO_4)_2} = 378,81$  g/mol e  $M_{Cr_2O_3} = 151,99$  g/mol.

Figura 10 – Difratorômetro de raios X (Bruker, modelo D8 Advance) usado para medidas à temperatura ambiente e para as medidas *ex situ* da borra.



Fonte: Própria autoria.

### 4.3 Caracterização por espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI, coordenado pelo prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos) da UFMA. O espectrômetro usado foi o T64000, com detector Symphony II. A amostra

foi excitada com laser de comprimento de onda  $\lambda = 532$  nm, com filtro de 10% e grade 1800 gr/mm. O tempo de aquisição foi de 60 s e foram usadas 6 acumulações. As medidas foram no intervalo 70-1100  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas Raman *in situ* em função da temperatura foram realizadas em um pequeno forno dedicado, com janela de quartzo. Além da primeira medida a 301 K (aproximadamente à temperatura ambiente), foram feitas medidas entre 323 K e 973 K em patamares, com passo de 50 K.

#### 4.3.1 Ajuste dos espectros

O ajuste dos espectros foi realizado no Fityk após a remoção da linha de base usando o LabSpec (Horiba). Usou-se a lorentziana como função de perfil para descrever a maioria dos picos, mas alguns deles (aqueles com posições 105, 141, 166, 174, 194, 501 e 557  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente) foram ajustados usando a função pseudo-Voigt com iguais proporções entre a parte lorentziana e a gaussiana (parâmetro *shape* = 0.5 no Fityk).

#### 4.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

Para a aquisição de imagens do material ativo por microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*), um pouco do pó dele foi depositado sobre uma fita de carbono em um *stub* e a metalizado com 20 nm de Ag. O equipamento utilizado para a aquisição das imagens foi o Quanta FEG da Central Analítica da UFC, com tensão da fonte de 20 kV, no modo Secondary Electron (SE).

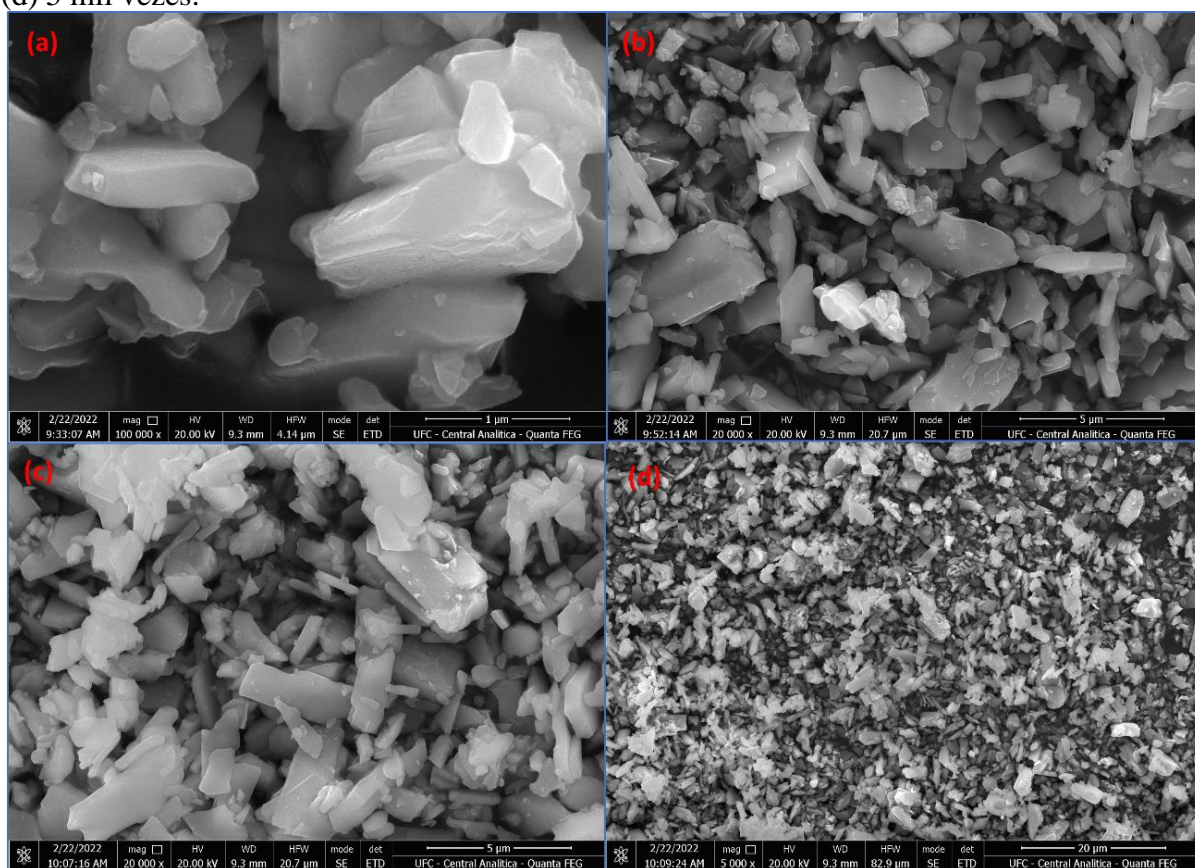


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Aspecto e morfologia do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$

O material ativo foi obtido na forma de um pó cinza. Conforme verificado por análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM), o tamanho das partículas estava na faixa 400 nm – 7  $\mu\text{m}$ , com algumas exibindo morfologia na forma de placas de espessura na faixa 300 nm – 700 nm (Figura 11).

Figura 11 – Imagens de SEM de diferentes regiões de um pouco de pó de  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  depositado sobre fita de carbono, com magnificações de (a) 100 mil vezes, (b,c) 20 mil vezes e (d) 5 mil vezes.



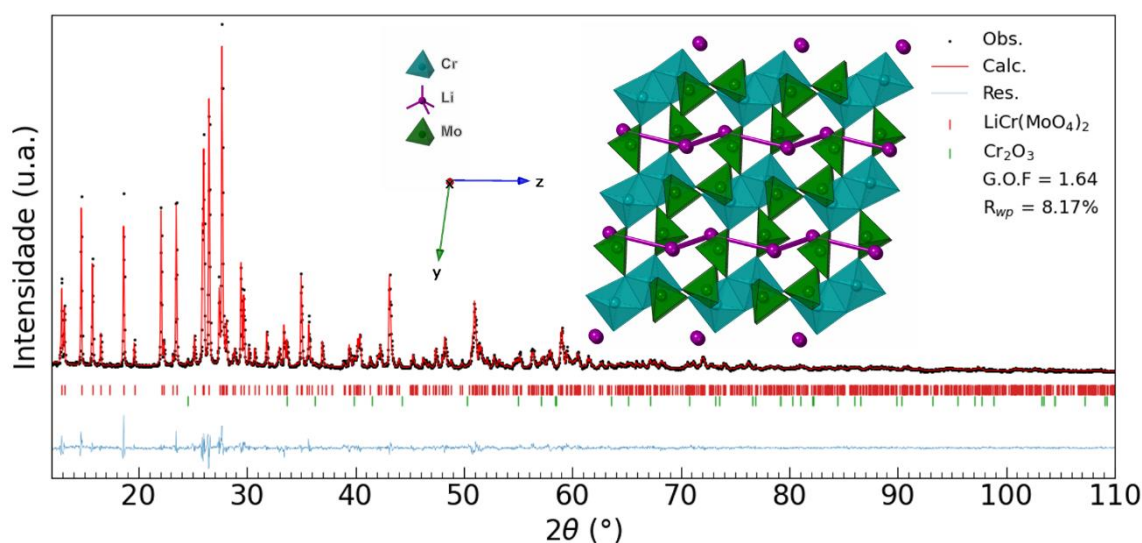
Fonte: Própria autoria.

### 5.2 Estrutura cristalina do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ à temperatura ambiente por XRD

A pureza e estrutura do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  preparado por reação de estado sólido foram sondadas por meio de XRD à temperatura ambiente em ar. O padrão de difração obtido (Figura 12) é bem explicado pela fase principal  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  e pela subfase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , correspondentes às fichas cristalográficas do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) #247056 e #201102,

nesta ordem. As frações em massa e molar da subfase foram, respectivamente, 1,8(3)% e 4,4(3)%. O  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  apresenta estrutura triclínica, com grupo espacial  $\text{P}\bar{1}$  (n° 2) [13, 19]. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  possui estrutura trigonal, com grupo espacial  $\text{R}\bar{3}\text{c}$  (n° 167). Aqui adotamos a representação hexagonal para os eixos (*setting*  $\text{R}\bar{3}\text{c}:\text{h}$ ).

Figura 12 – Refinamento Rietveld do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . Em pontilhado preto temos o padrão de raios X observado, em vermelho temos o padrão calculado e em verde, na parte inferior, temos o resíduo.



Fonte: Própria autoria.

O método de refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969) foi usado para determinar parâmetros estruturais e microestruturais (ex: parâmetros de rede, tamanho de cristalito, coordenadas fracionárias) a partir de um modelo da estrutura cristalina do material. Usamos o software GSAS-II (TOBY; VON DREELE, 2013).

O refinamento Rietveld usando as duas fases resultou em fatores de qualidade satisfatórios ( $S = 1,64$ ,  $\chi^2 = 10094$ ,  $R_{wp} = 8,18\%$ ) e em boa concordância entre os perfis observado e calculado (Figura 12) [13, 19]. Os parâmetros de rede obtidos para o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  à temperatura ambiente foram  $a = 6,7081\text{Å}$ ,  $b = 7,1621\text{Å}$  e  $c = 7,2292\text{Å}$ . Uma lista mais completa dos parâmetros cristalinos é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros estruturais do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  com grupo espacial  $\text{P}\bar{1}$  (n° 2) determinados a partir do refinamento Rietveld. O desvio padrão dos parâmetros é indicado entre parênteses.

$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
6,7081(9)	7,1621(6)	7,2292(8)	91,0752(20)	110,3974(19)	105,4987(17)

Elemento	Sítio de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
Mo <sup>6+</sup>	2i	0,3238(5)	0,4679(5)	0,2188(5)	0,0296(14)
Mo <sup>6+</sup>	2i	-0,1665(5)	0,0759(5)	0,2875(5)	0,0275(14)
Cr <sup>3+</sup>	2i	-0,0899(11)	0,6013(10)	0,3255(10)	0,0339(22)
Li <sup>+</sup>	2i	-0,722(10)	-0,065(9)	0,149(10)	0,025(20)
O <sup>2-</sup>	2i	-0,0840(24)	0,3456(23)	0,3834(23)	0,015(6)
O <sup>2-</sup>	2i	-0,2282(28)	0,0581(26)	0,058(3)	0,061(8)
O <sup>2-</sup>	2i	0,632(4)	0,5833(30)	0,3471(31)	0,125(11)
O <sup>2-</sup>	2	0,2518(22)	0,4670(21)	-0,0307(25)	0,025(7)
O <sup>2-</sup>	2	-0,0133(27)	-0,1277(25)	0,3433(22)	0,036(7)
O <sup>2-</sup>	2	0,1966(25)	0,6451(21)	0,2757(21)	0,010(6)
O <sup>2-</sup>	2	0,2374(22)	0,2105(22)	0,2665(22)	0,011(6)
O <sup>2-</sup>	2	-0,374(3)	0,0012(25)	0,3416(31)	0,070(9)
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		D (nm)		V (Å <sup>3</sup> )	
4,0415		262,52		311,287(16)	

Fonte: Própria autoria.

Tabela 2. Parâmetros estruturais do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com grupo espacial R $\bar{3}$ c:h (n° 167) determinados a partir do refinamento Rietveld. O desvio padrão dos parâmetros é indicado entre parênteses.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
4,957(4)	4,957(4)	13,556(8)	90	90	120
Elemento	Sítio de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
Cr <sup>3+</sup>	12 c	0,00000	0,00000	0,3445(30)	0,0296(14)
O <sup>2-</sup>	18 e	0,300(18)	0,3456(23)	0,25000	0,015(6)
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		D (nm)		V (Å <sup>3</sup> )	
5,2493		2,83		288,48(24)	

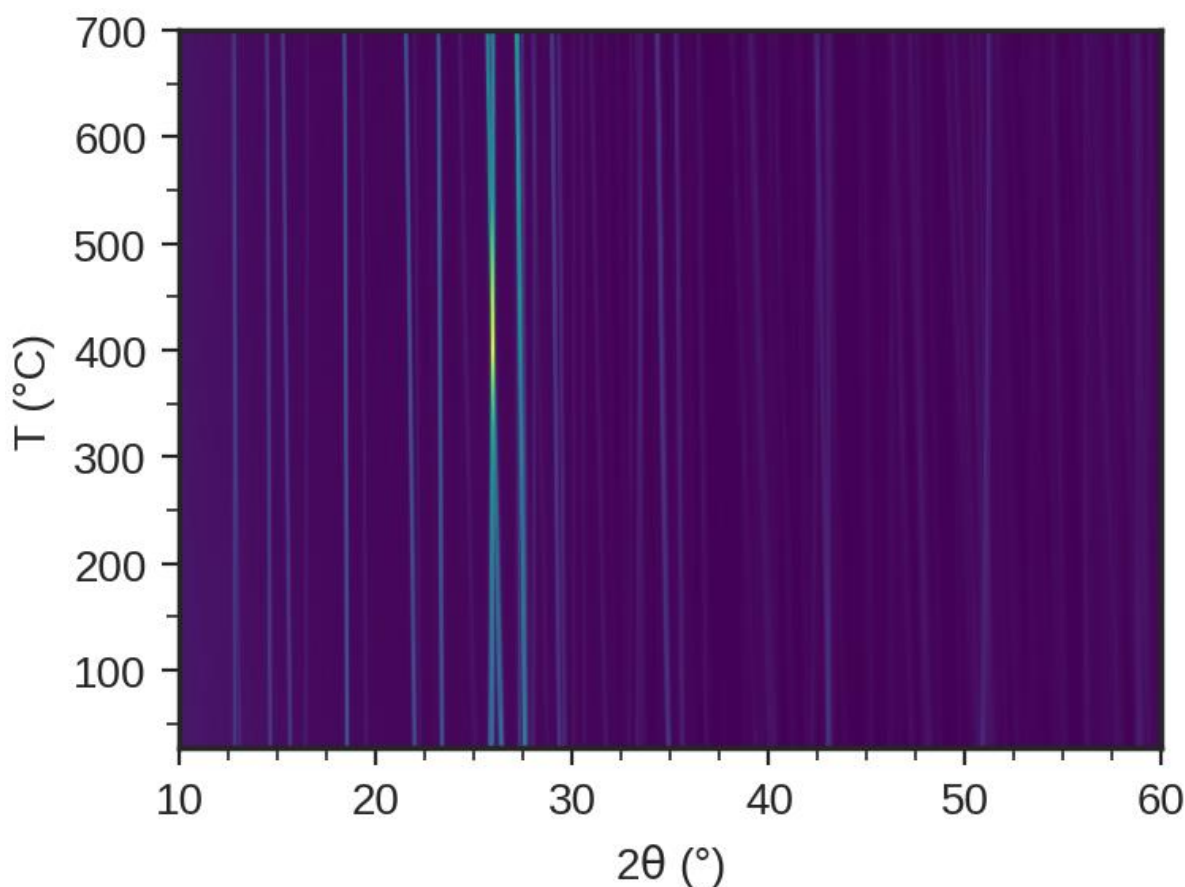
Fonte: Própria autoria.

### 5.3 Estrutura cristalina do LiCr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a altas temperaturas por XRD *in situ*

A evolução do padrão de difração com a temperatura é mostrada na Figura 13. Não foi observado transição de fase estrutural nem decomposição. Contudo, é possível observar que,

além do comportamento típico do deslocamento de picos para ângulos menores, alguns picos deslocaram-se para ângulos maiores, indicando dilatação térmica negativa em pelo menos um dos eixos do material. Além disso, a anisotropia resultante da simetria triclinica permite que a dilatação térmica seja bem diferente em diferentes direções, fazendo com que picos diferentes se desloquem de forma bem diferente uns dos outros. Isso causou efeitos como a separação de grupos de picos que estavam parcialmente superpostos a 300 K (como, por exemplo, em  $\sim 51^\circ$  e  $\sim 43^\circ$ ) e até a inversão da sequência de picos, como o 020 e o 002 (que estavam, respectivamente, em  $26,10^\circ$  e  $26,59^\circ$  a 300 K, cruzaram-se e ficaram superpostos em temperaturas intermediárias, 673 K – 723 K, e terminaram em  $26,09^\circ$  e  $25,88^\circ$  a 973 K).

Figura 13 – Gráfico de contorno resultante de medidas consecutivas de DRX do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , realizadas em função da temperatura, partindo de 300 K e chegando até 973 K, com passo de 50 K (exceto entre 300 K e 323 K, cujo passo foi 23 K). Regiões claras correspondem a picos. Quanto mais clara e próxima do amarelo for a cor, maior a intensidade.



Fonte: Própria autoria.

O comportamento da expansão térmica em diferentes direções do material foi quantificado em seguida por meio de resultados de refinamento Rietveld realizados para todas as temperaturas. A Figura 14 mostra o comportamento dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $V$  do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em função da temperatura (de 300 K a 973 K). Os comportamentos dos

parâmetros  $a$  e  $\gamma$  em função da temperatura puderam ser bem ajustados com polinômios de primeiro grau, enquanto os demais requereram polinômios de segundo grau. O volume também foi ajustado com um polinômio de segundo grau. Os valores dos coeficientes obtidos dos polinômios estão listados na Tabela 3. Analisando os valores desses parâmetros em  $T = 300$  K e em  $T = 973$  K, determinamos a variação deles com a temperatura, onde que os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $V$  apresentaram variação de 0,67%, -0,61%, 2,7%, 0,51%, 0,49%, 1,07% e 3,02%, respectivamente.

Os coeficientes de dilatação térmica (Figura 15) referentes a cada parâmetro de rede ( $x = a$ ,  $b$  ou  $c$ ) foram então determinados através da equação

$$\alpha_x(T) = \frac{1}{x(T)} \frac{dx(T)}{dT}. \quad (36)$$

Expressando o parâmetro de rede genérico  $x$  (que pode ser  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ) como

$$x(T) = x_0 + x_1T + x_2T^2, \quad (37)$$

o coeficiente de dilatação térmica pode ser escrito explicitamente em termos dos parâmetros do ajuste,  $x_0$ ,  $x_1$  e  $x_2$ , como:

$$\alpha_x(T) = \frac{x_1 + 2x_2T}{x_0 + x_1T + x_2T^2}. \quad (38)$$

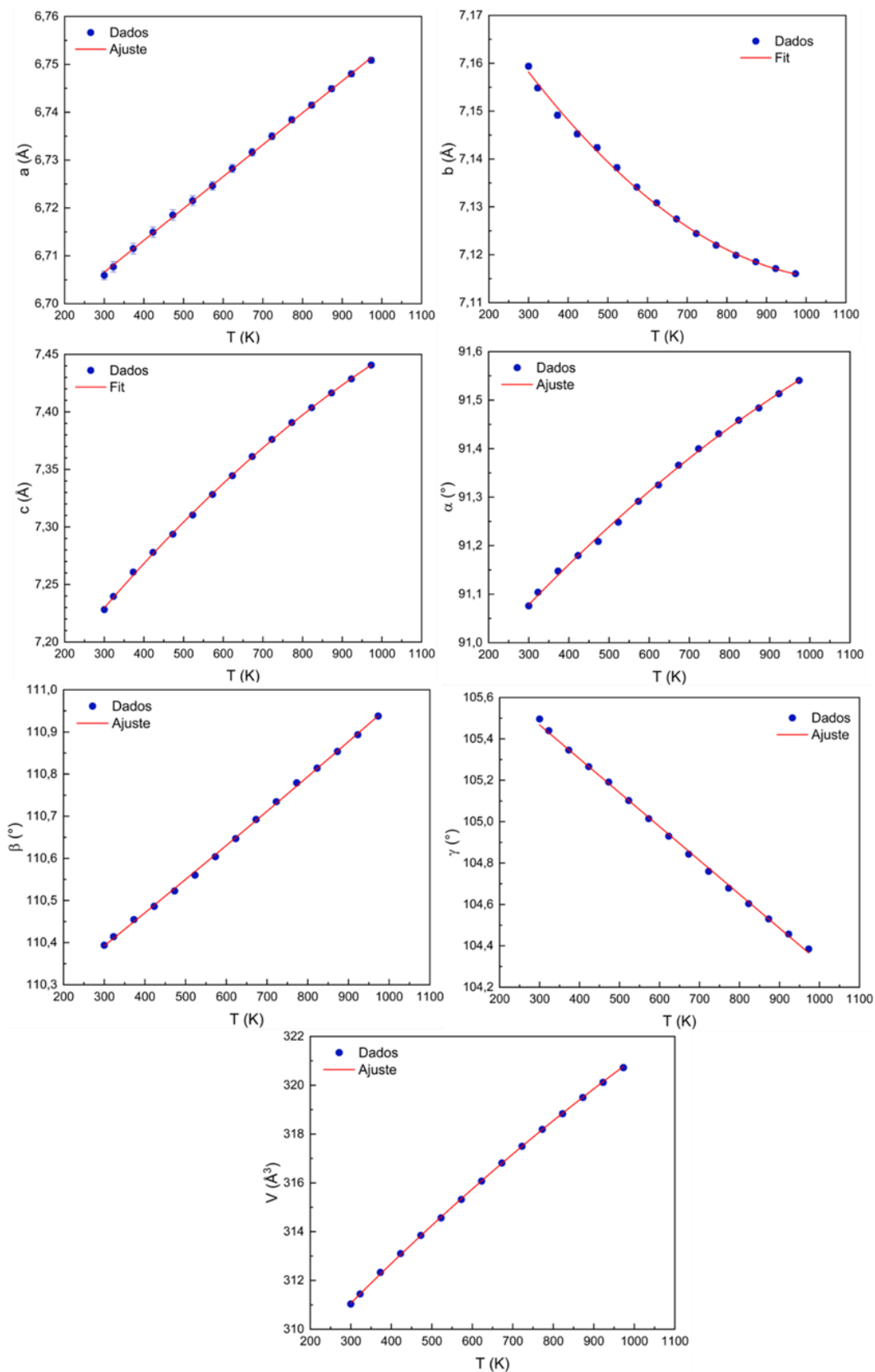
No caso em que os ajustes foram feitos usando polinômio do primeiro grau,  $x_2 = 0$ . O coeficiente de dilatação térmico volumétrico,  $\beta$ , foi calculado por uma expressão análoga:

$$\beta(T) = \frac{1}{V(T)} \frac{dV(T)}{dT}, \quad (39)$$

de forma que, usando uma expressão do tipo (37) também para o volume, obtemos:

$$\beta(T) = \frac{x_1 + 2x_2T}{x_0 + x_1T + x_2T^2}. \quad (40)$$

A dependência dos  $\alpha_x$  e de  $\beta$  com a temperatura é mostrada na Figura 15. Nota-se que os  $\alpha_x$  diferem significativamente entre si, o que é consistente com o comportamento observado na Figura 13. Além disso, chama a atenção o fato de o material exibir coeficiente de expansão térmica negativa (NTE) na direção do eixo  $b$  durante todo o intervalo de temperatura. Figura 14 – Dependência dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $V$  do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  com a temperatura.



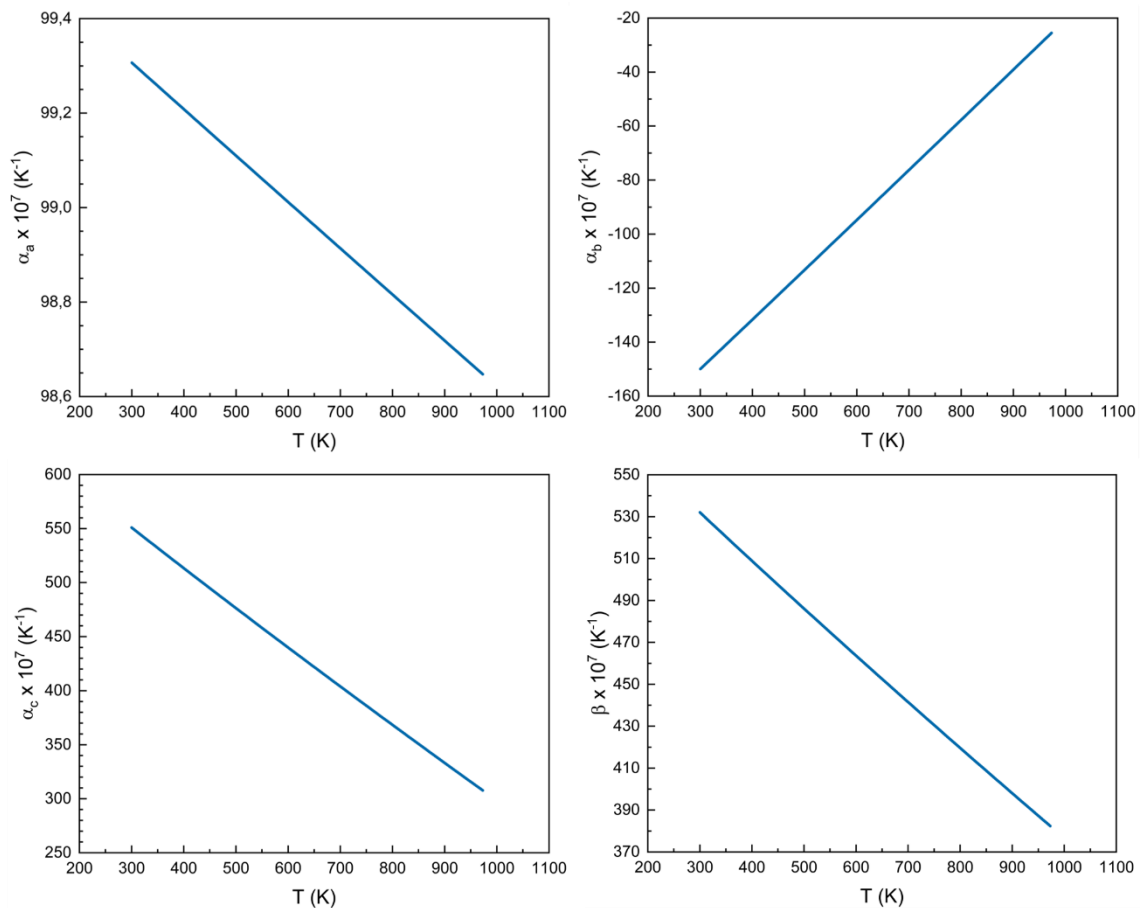
Fonte: Própria Autoria.

Tabela 3. Coeficientes obtidos a partir dos ajustes dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $V$  do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em função da temperatura.

	$x_0$	$x_1$	$x_2$
$a$	6,6866	$6,66008 \times 10^{-5}$	—
$b$	7,19635	$-1,47087 \times 10^{-4}$	$6,62585 \times 10^{-8}$
$c$	$6,62585 \times 10^{-8}$	$4,73793 \times 10^{-4}$	$1,25799 \times 10^{-7}$
$\alpha$	90,8001	0,001	$-2,46076 \times 10^{-7}$
$\beta$	110,1622	$7,53367 \times 10^{-8}$	$4,56674 \times 10^{-8}$
$\gamma$	100,9583	-0,00164	—
$V$	305,81588	0,01846	$-3,18301 \times 10^{-6}$

Fonte: Própria autoria.

Figura 15 – Coeficientes de dilatação térmica volumétrica ( $\beta$ ) e linear dos parâmetros de rede ( $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ ,  $\alpha_c$ ) do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em função da temperatura T. Todos os valores foram multiplicados por  $10^7$  para a escala ficar com valores inteiros, como usual na literatura [34].



Fonte: Própria Autoria.

investigado (aproximando-se de zero a altas temperaturas). É possível compreender a origem desse fenômeno ao analisarmos de forma mais aprofundada a evolução da estrutura cristalina com a temperatura, o que é feito a seguir.

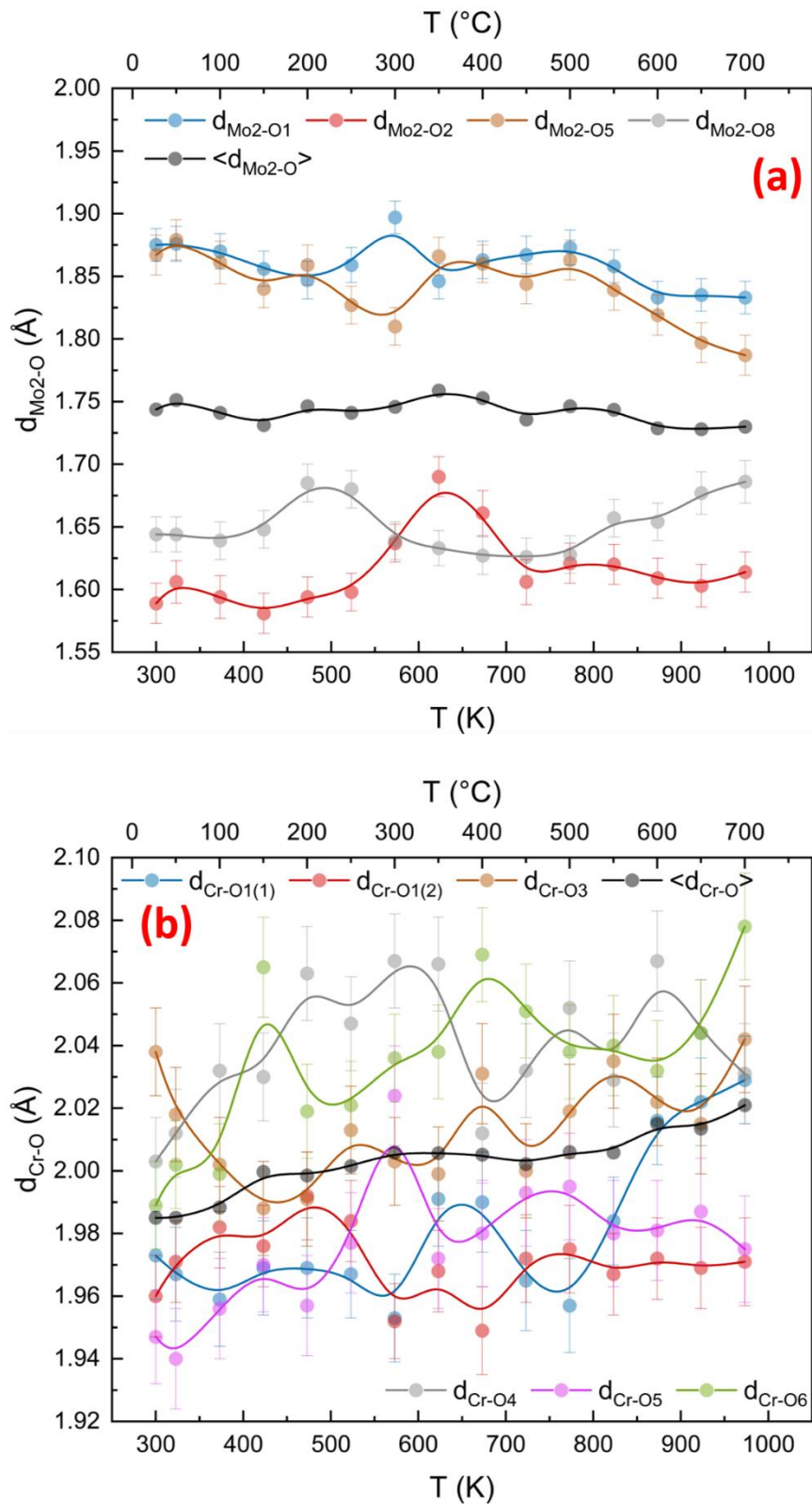


Observamos que os tetraedros de Mo<sub>2</sub>, que conectam os grupos Cr<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> vizinhos ao longo da direção do eixo *b*, mantêm a distância média entre o Mo<sub>2</sub> central e os oxigênios dos vértices aproximadamente constante (Figura 16a), mas progressivamente rotacionam (Figura 17a) para acomodar a expansão dos grupos Cr<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> ao longo da direção do eixo *c* – caracterizada principalmente pela distância entre o Cr central e os oxigênios apicais, O<sub>4</sub>, bem como pela distância entre o Cr central e os oxigênios que ficam na aresta compartilhada, O<sub>1</sub> (Figura 16b). Essa rotação dos tetraedros encurta a distância entre grupos vizinhos de Cr<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> ao longo da direção do eixo *b*, reduzindo o parâmetro de rede nessa direção.

Esse comportamento principal descrito acima, contudo, não ocorre de forma monótona, sendo modulado por outros comportamentos que ocorrem em faixas específicas de temperaturas. Entre 300 K e 473 K, os dois átomos de Cr do grupo Cr<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> aproximam-se (Figura 18a), resultando no aumento do comprimento da aresta compartilhada (Figura 18b). Essa tendência limita a expansão na direção do eixo *c*, limitando também a rotação dos tetraedros de Mo<sub>2</sub> (Figura 17a) e, conseqüentemente, a contração na direção do eixo *b*. Já entre 523 K e 773 K, os dois átomos de Cr do grupo Cr<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> afastam-se (Figura 18a), permitindo acelerar a expansão na direção do eixo *c*. Além disso, o comprimento da aresta compartilhada no grupo Cr<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> diminui (Figura 18b), tensionando a ligação entre o O<sub>1</sub> (da aresta compartilhada) e o Mo<sub>2</sub>, que por sua vez é relaxada por meio da rotação do tetraedro de Mo<sub>2</sub>. Isso permite uma maior taxa de rotação dos tetraedros de Mo<sub>2</sub> com a temperatura (Figura 17a) e, conseqüentemente, maior taxa de contração na direção do eixo *b*. Por fim, entre 823 K e 973 K, os dois átomos de Cr do grupo Cr<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub> continuam a afastar-se (Figura 18a), de forma que a tendência ao longo do eixo *c* não sofre alterações significativas. Por outro lado, o comprimento da aresta compartilhada volta a diminuir (Figura 18b), limitando a rotação dos tetraedros de Mo<sub>2</sub> (Figura 17a) e, conseqüentemente, limitando novamente a taxa de contração na direção do eixo *b*, que agora aproxima-se de zero. Com isso, a expansão ao longo de *c* é agora parcialmente acomodada mediante uma distorção no octaedro de Cr por meio do deslocamento do O<sub>5</sub> (que é o outro oxigênio que é compartilhado entre o octaedro de Cr e o tetraedro de Mo<sub>2</sub>, além do O<sub>1</sub>), como observado na Figura 19a.

Figura 16 – Distâncias entre o átomo central e os oxigênios (a) no tetraedro de Mo<sub>2</sub>, e (b) no octaedro de Cr. As distâncias médias  $\langle d_{M-O} \rangle$  entre o metal central M e os oxigênios O são também mostradas. As linhas são guia para os olhos.

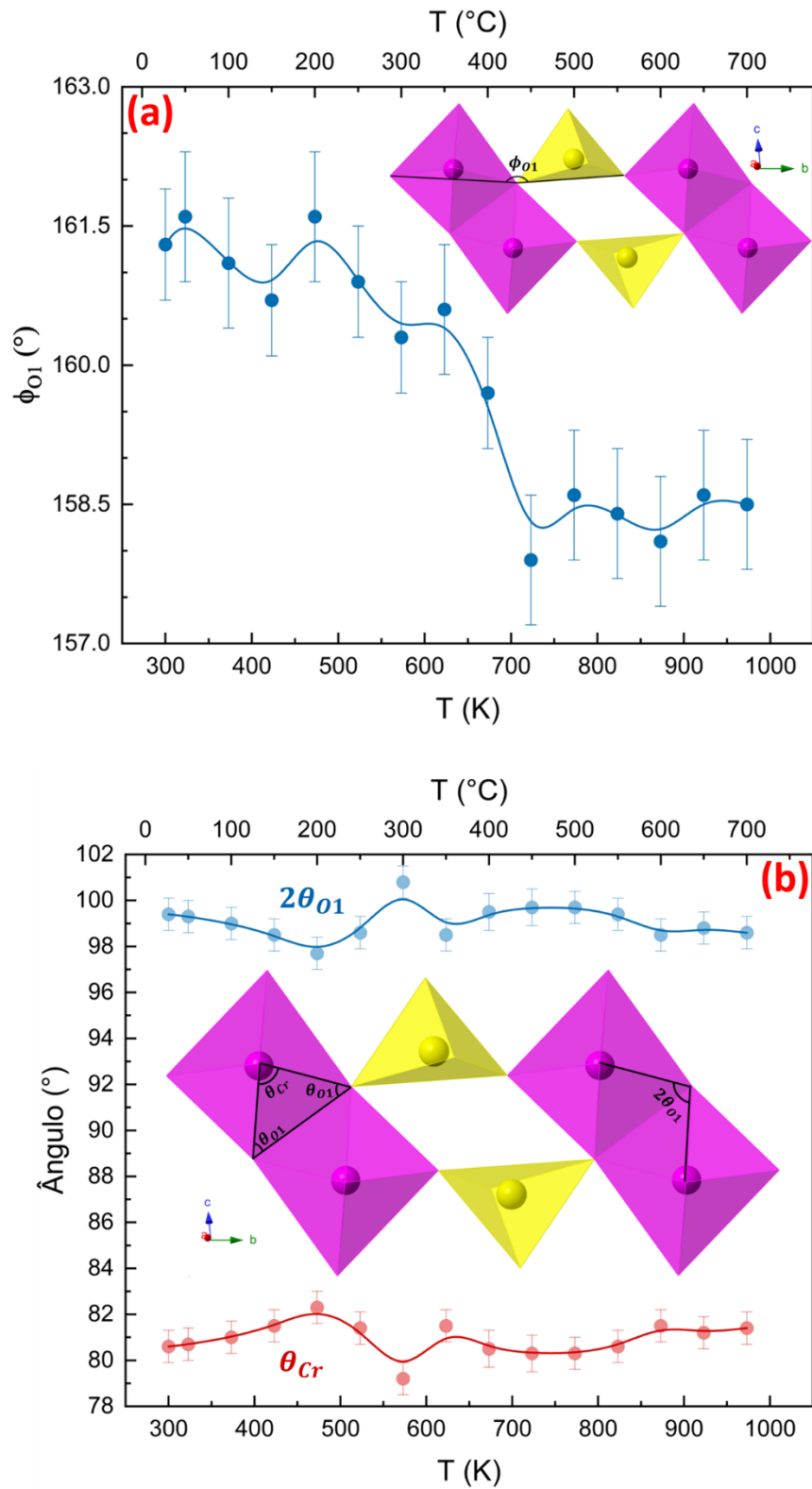




Fonte: Própria autoria.

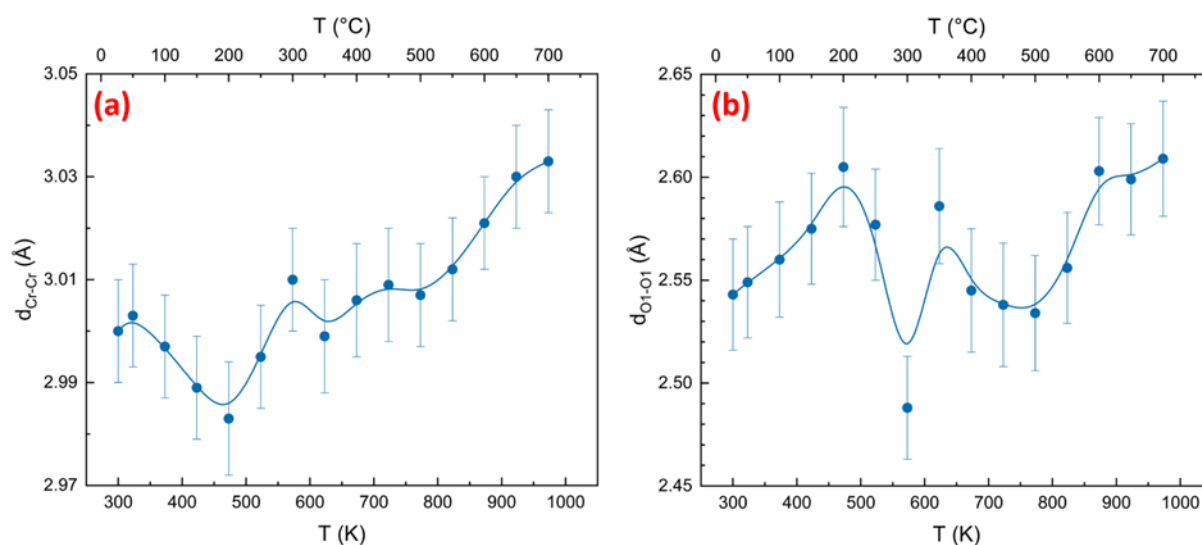
Figura 17 – Dependência de alguns ângulos com a temperatura: (a) ângulo que serve como parâmetro para acompanhar a rotação do tetraedro de Mo2 em relação aos octaedros de Cr ao qual eles se conectam; (b) ângulos que permitem acompanhar a distorção nos octaedros de Cr

devido ao compartilhamento da aresta. Os ângulos mostrados na parte (b) são complementares. As linhas são guia para os olhos.



Fonte: Própria autoria.

Figura 18 – Distâncias no grupo  $\text{Cr}_2\text{Mo}_{10}$ : (a) distância entre os dois átomos de Cr, e (b) comprimento da aresta compartilhada entre os dois octaedros que compõem o grupo. As linhas são guia para os olhos.



Fonte: Própria autoria.

Os efeitos mencionados acima sobre parâmetros de rede nas diferentes regiões (300 K – 473 K, 523 K – 773 K, 823 K – 973 K) são bem mais sutis que nas distâncias de ligações e nos ângulos, de forma que foram ignorados nos ajustes feitos acima para calcular os coeficientes de expansão térmica, mas podem ser melhor observados na Figura 20, onde ajustamos as diferentes regiões com polinômios de segundo grau distintos. Por completudeza, mostramos na também as distâncias no tetraedro de Mo1 na Figura 19b.

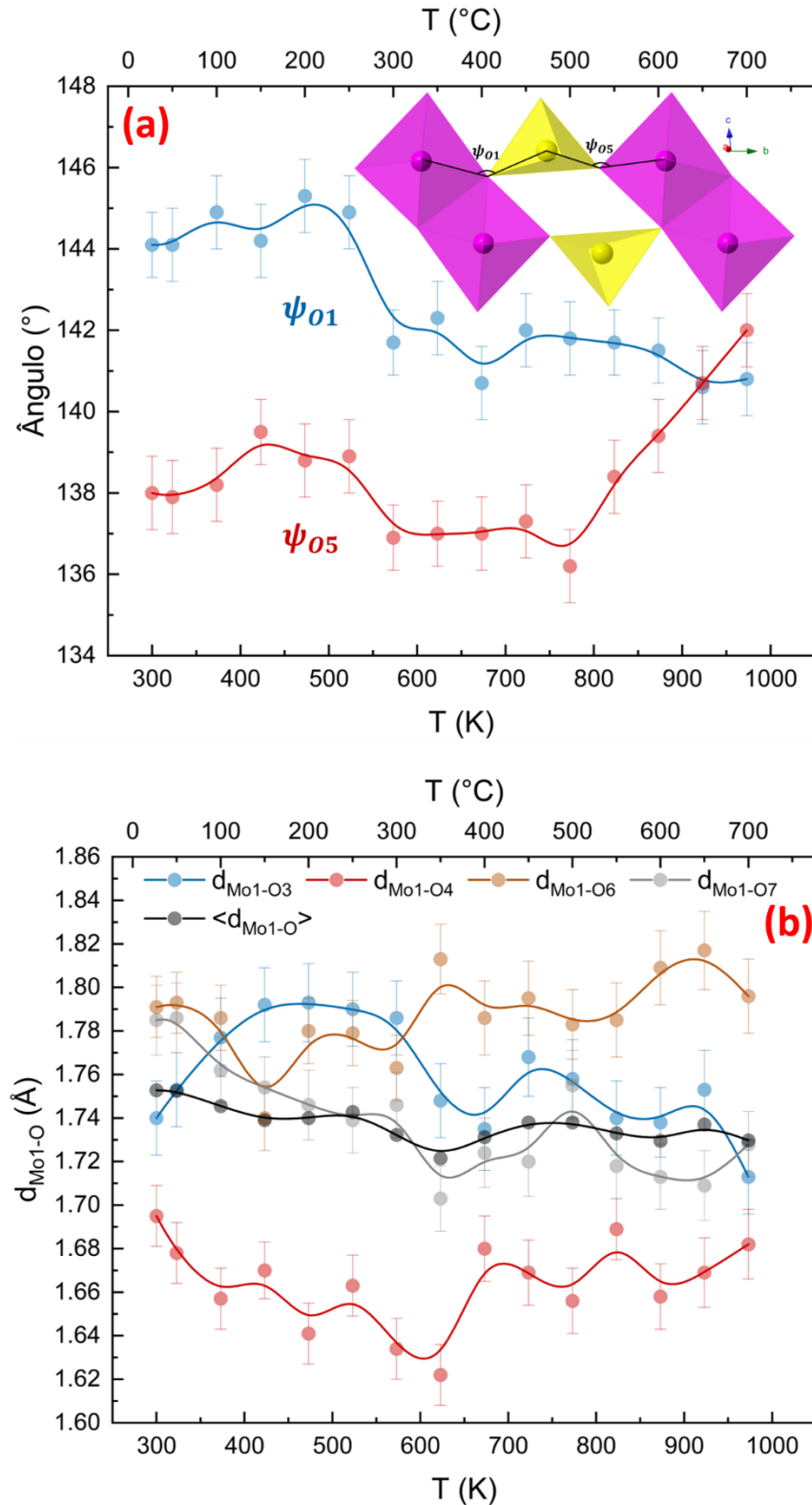
#### 5.4 Espectro Raman do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ à temperatura ambiente

No espectro à temperatura ambiente, ficam nítidos 30 modos vibracionais: 22 modos entre  $88 \text{ cm}^{-1}$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 21) e 8 modos entre  $600 \text{ cm}^{-1}$  a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 22), quantidade dentro do esperado, visto que a teoria prediz 36 modos ativos no Raman para esse material, todos com simetria  $A_g$ .

#### 5.5 Espectro Raman *in situ* do $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ a altas temperatura

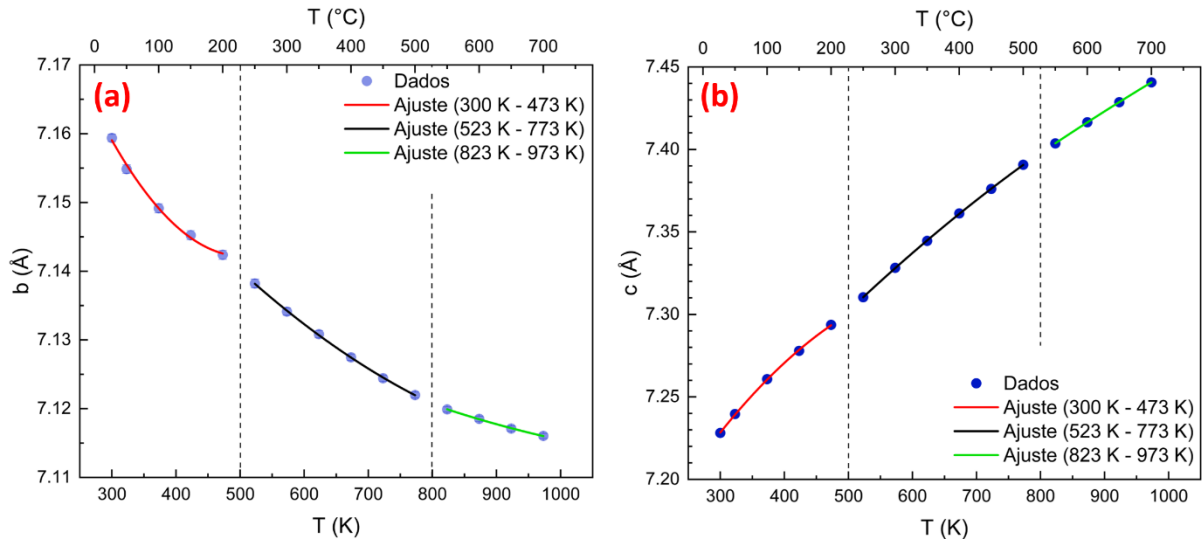
Medidas de espectroscopia Raman *in situ* foram realizadas no  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em patamares de temperatura começando em 301 K e indo até 973 K em ar (Figura 23 e Figura 24), com passo de 50 K, exceto entre as duas primeiras medidas. Foi possível ajustar bem todos os espectros usando os mesmos 30 modos observados à temperatura ambiente, indicando a ausência de transições de fase ou de novas fases devido à decomposição do material, corroborando a boa estabilidade térmica desse material ativo em ar pelo menos até 973 K.

Figura 19 – (a) Ângulos formados em torno de um oxigênio central (O1 ou O5) e os átomos Mo2 e Cr. (b) Distâncias entre o átomo central e os oxigênios no tetraedro de Mo1. As distâncias médias  $\langle d_{\text{Mo2-O}} \rangle$  entre o Mo2 e os oxigênios O são também mostradas. As linhas são guia para os olhos.



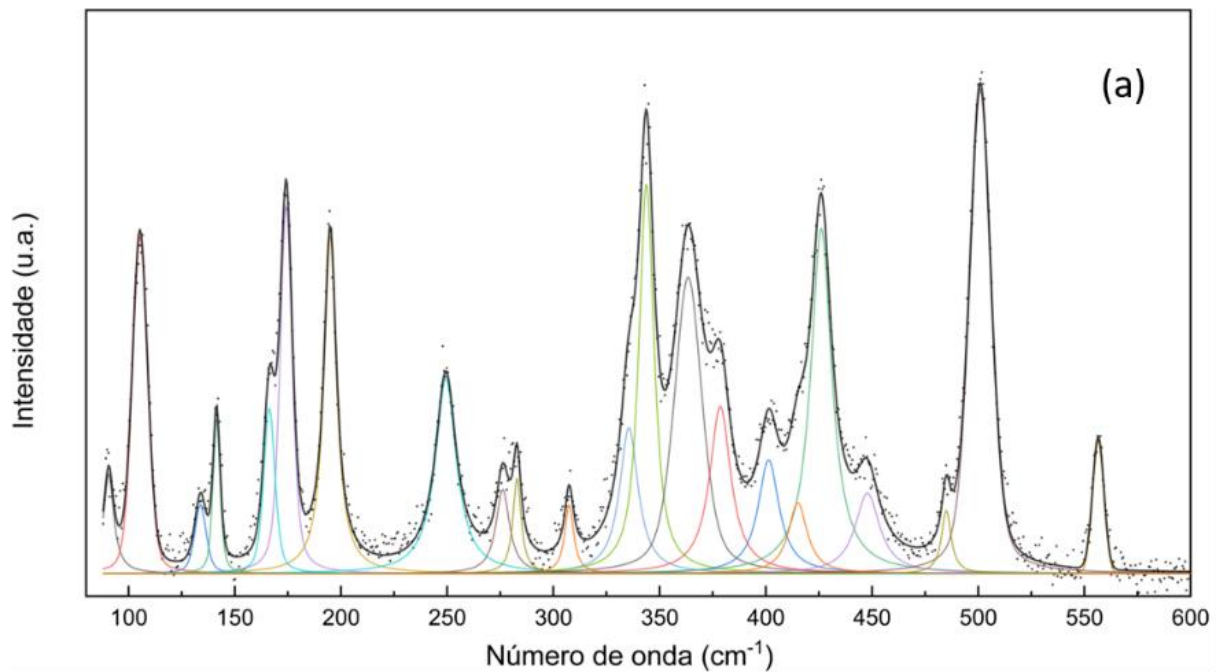
Fonte: Própria autoria.

Figura 20 – Ajustes polinomiais dos parâmetros de rede (a)  $b$  e (b)  $c$  de diferentes regiões do intervalo de temperatura.



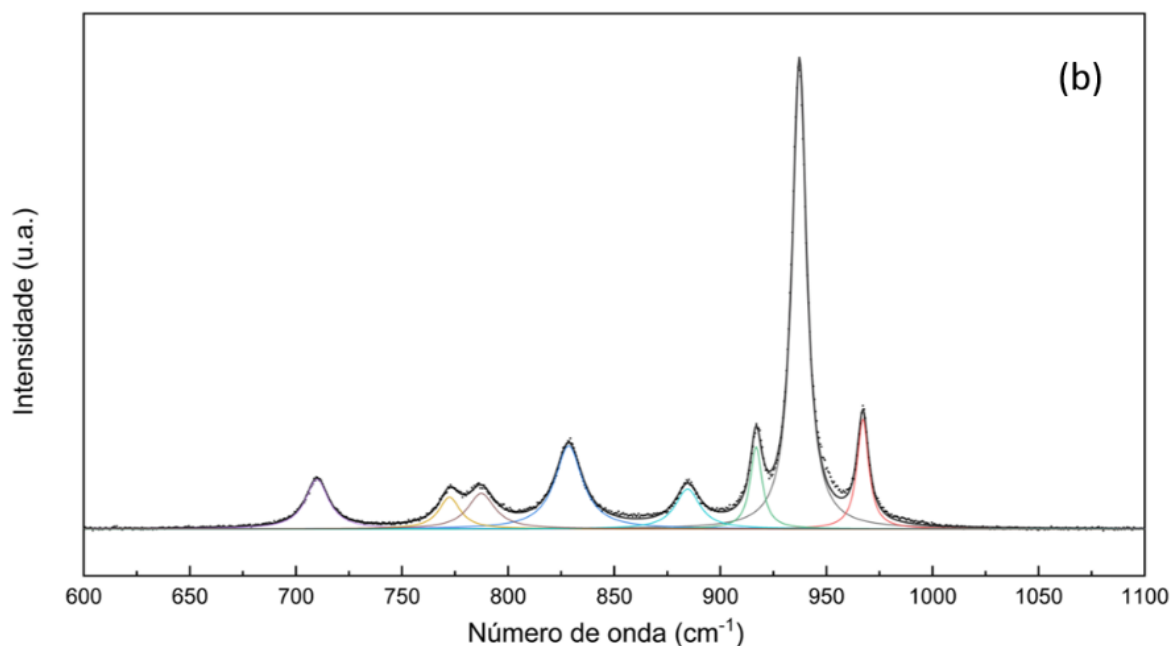
Fonte: Própria autoria.

Figura 21 – Espectro Raman à temperatura ambiente do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em pó, no intervalo de  $88 \text{ cm}^{-1}$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ , e sua deconvolução. O espectro mostrado já teve sua linha de base subtraída.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 22 – Espectro Raman à temperatura ambiente do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em pó, no intervalo de  $600 \text{ cm}^{-1}$  a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , e sua deconvolução. O espectro mostrado já teve sua linha de base subtraída.



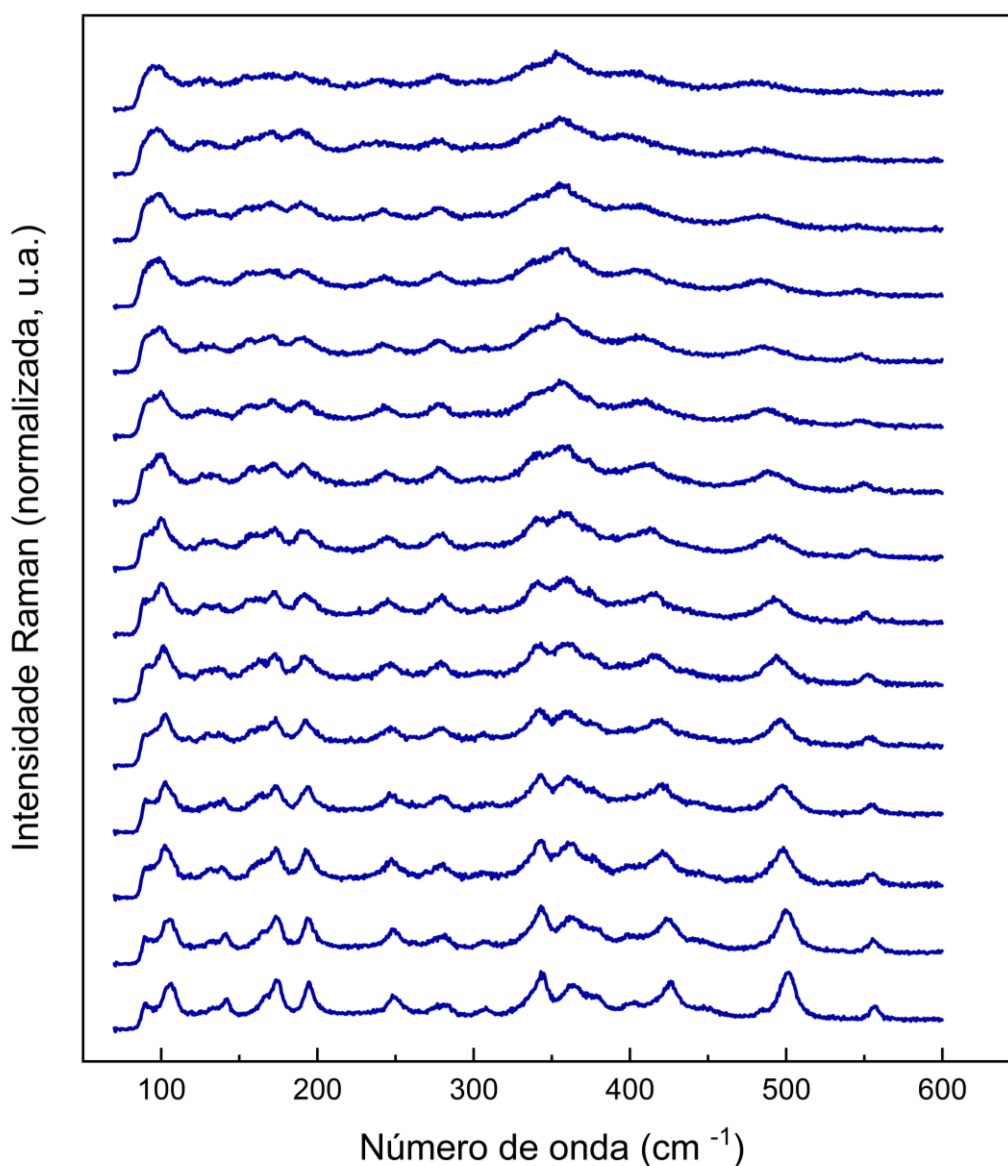
Fonte: Autoria Própria.

Uma análise da dependência dos modos do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  com a temperatura (Figura 25) é apresentada a seguir. Observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, praticamente todos os modos vibracionais tendem para números de ondas menores (sofrem ‘amolecimento’). Esse evento de fato ocorre na maioria das situações, visto que a expansão térmica costuma ser positiva, causando um afastamento entre os átomos. Contudo, observamos algumas exceções aqui. Uma foi o 1º modo observado (em  $90 \text{ cm}^{-1}$  à temperatura ambiente) – onde percebe-se uma descontinuidade na passagem da primeira faixa de temperatura (300 K – 473 K) para a segunda (523 K – 773 K), mas em ambas as regiões o modo ‘endurece’ com o aumento da temperatura. Outra exceção foi o 20º modo (em  $485 \text{ cm}^{-1}$  à temperatura ambiente), onde há ‘endurecimento’ apenas nas passagens da primeira faixa de temperatura para a segunda e da segunda para a terceira. Acreditamos que esses comportamentos tenham origem no encurtamento (em oposição ao usual aumento), com o aumento da temperatura, de distâncias entre átomos que participem dessas vibrações – seja em ao longo de curtos intervalos de temperatura (como no caso do 20º modo) ou ao longo de todo o intervalo investigado (como no caso do 1º modo).

Outro tipo de evento observado foi um forte ‘amolecimento’ de certos modos em intervalos específicos de temperaturas (sempre coincidindo com uma das faixas já

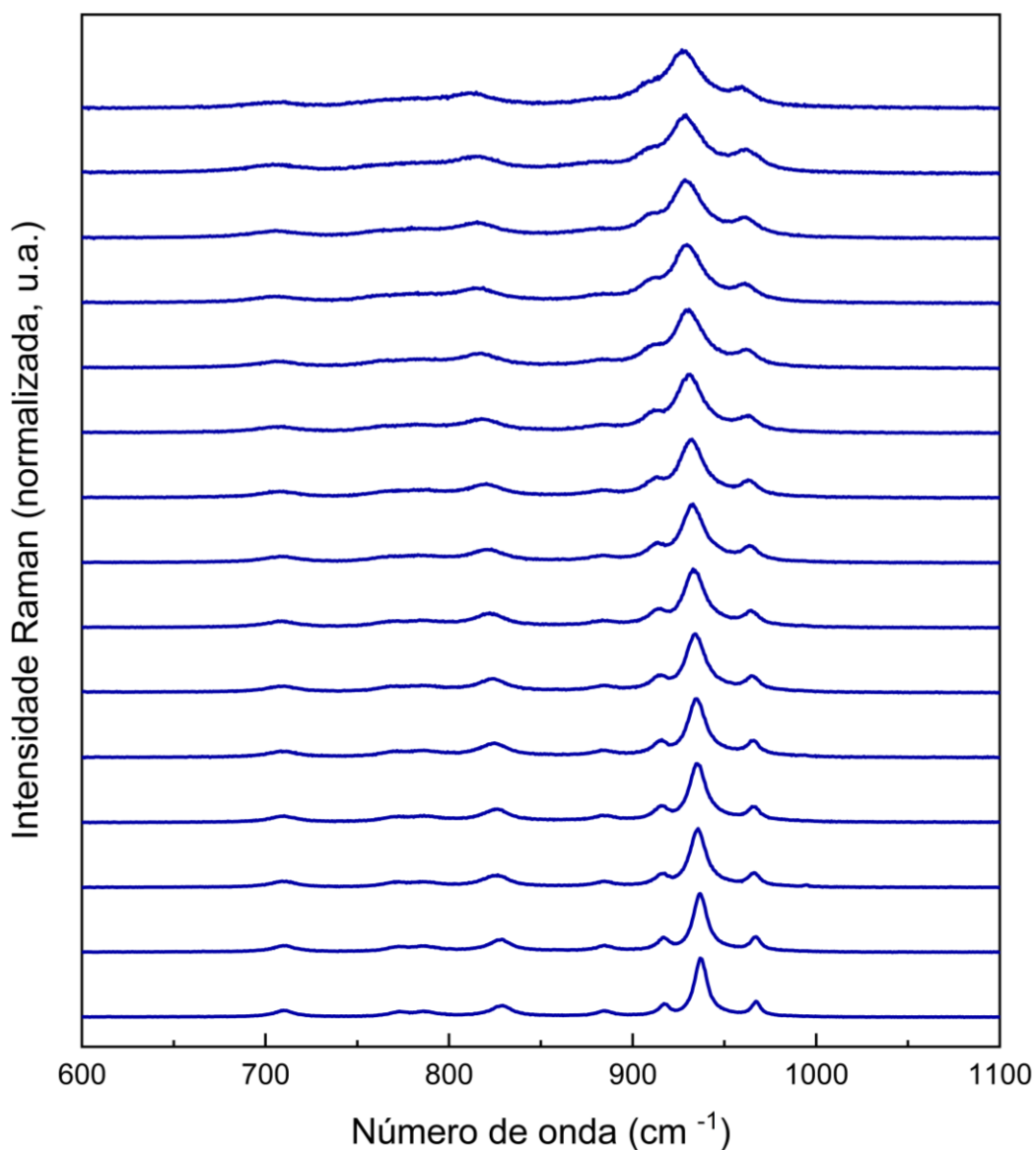
mencionadas). Exemplos são os modos n° 8, 9, 20 e 27, em 249, 275, 485, 884  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente, respectivamente. Uma possível origem desse evento é a alta taxa com que o comprimento de certas ligações aumenta em algumas faixas de temperatura, de forma bem superior à taxa de expansão do resto do material.

Figura 23 – Espectro Raman do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em função da temperatura (28 °C a 700 °C) no intervalo 50  $\text{cm}^{-1}$  a 600  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: Autoria Própria.

Figura 24 – Espectro Raman do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em função da temperatura (28 °C a 700 °C) no intervalo 88  $\text{cm}^{-1}$  a 600  $\text{cm}^{-1}$

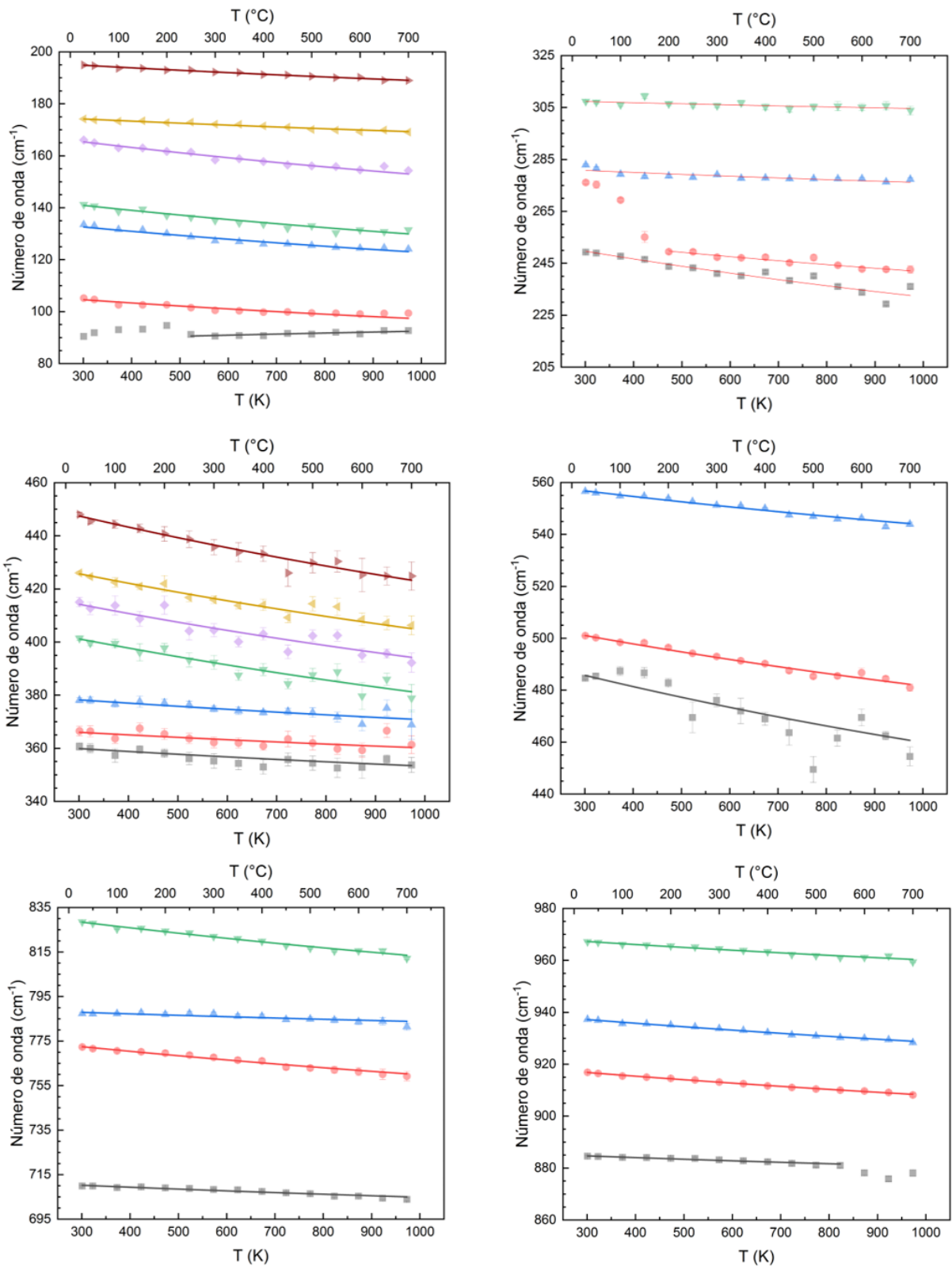


Fonte: Autoria Própria.

Essas possíveis origens do ‘endurecimento’ de alguns modos e ‘amolecimento’ excessivo de outros – o encurtamento de certas distâncias e rápida expansão de outras, respectivamente – foram observadas na Figura 16, Figura 18, e na Figura 19 em faixas que coincidem com as observadas aqui.

Figura 25 – Modos de vibração do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  em função da temperatura, de 301 K até 973 K. As linhas correspondem aos ajustes com a Eq. (41) para obtenção do parâmetro de Grüneisen de cada modo. Regiões fugindo à tendência predominante do modo foram excluídas do ajuste.





Fonte: Autoria Própria.

Para quantificar os ‘amolecimentos’ e ‘endurecimentos’ dos modos com a temperatura, ajustamos cada modo com a expressão

$$v_i = v_{0,i} \left( \frac{V_0 + V_1 T + V_2 T^2}{V(T_0)} \right)^{-\gamma_i}, \quad (41)$$

para obter o parâmetro de Grüneisen  $\gamma_i$  de cada modo  $i$ . Na expressão acima,  $v_{0,i}$  corresponde à posição do modo em  $T = T_0$ ;  $V_0$ ,  $V_1$  e  $V_2$  são os coeficientes  $x_0$ ,  $x_1$  e  $x_2$  que descrevem a dependência do volume com a temperatura (Tabela 3) e  $T$  é a temperatura em Kelvin. Os parâmetros obtidos foram listados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de Grüneisen ( $\gamma_i$ ) para cada modo  $i$  ajustado. Alguns modos (identificados com um sobrescrito ao lado do valor de  $\gamma_i$ ) foram ajustados em um intervalo mais restrito de temperaturas, de forma que os  $\gamma_i$  correspondentes também são válidos apenas nesse intervalo. <sup>a</sup> Válido no intervalo 523 K – 973 K; <sup>b</sup> Válido no intervalo 300 K – 773 K.

Número de onda a 301 K (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_i$	Número de onda a 301 K (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_i$
90	-1.01744 ± 0.26449 <sup>a</sup>	401	1.65837 ± 0.13226
105	2.31116 ± 0.19878	415	1.61092 ± 0.17012
133	2.88623 ± 0.20493	426	1.62054 ± 0.07782
141	3.15355 ± 0.17224	448	1.81087 ± 0.07655
166	3.01277 ± 0.13705	485	2.05484 ± 0.22069
174	1.09744 ± 0.06576	500	1.48561 ± 0.04183
195	1.17354 ± 0.04239	556	0.89108 ± 0.03792
249	2.30626 ± 0.16474 <sup>b</sup>	709	0.23954 ± 0.01849
275	1.41231 ± 0.1365 <sup>b</sup>	772	0.51871 ± 0.02235
283	0.53452 ± 0.10075	787	0.1667 ± 0.0277
307	0.28299 ± 0.0725	828	0.58943 ± 0.02417
342	0.50(3)	884	0.17226 ± 0.01351 <sup>b</sup>
361	0.58716 ± 0.10422	917	0.35791 ± 0.00684
365	0.51343 ± 0.15479	937	0.34824 ± 0.01114
378	0.6334 ± 0.07026	967	0.27775 ± 0.01238

Fonte: Autoria Própria.

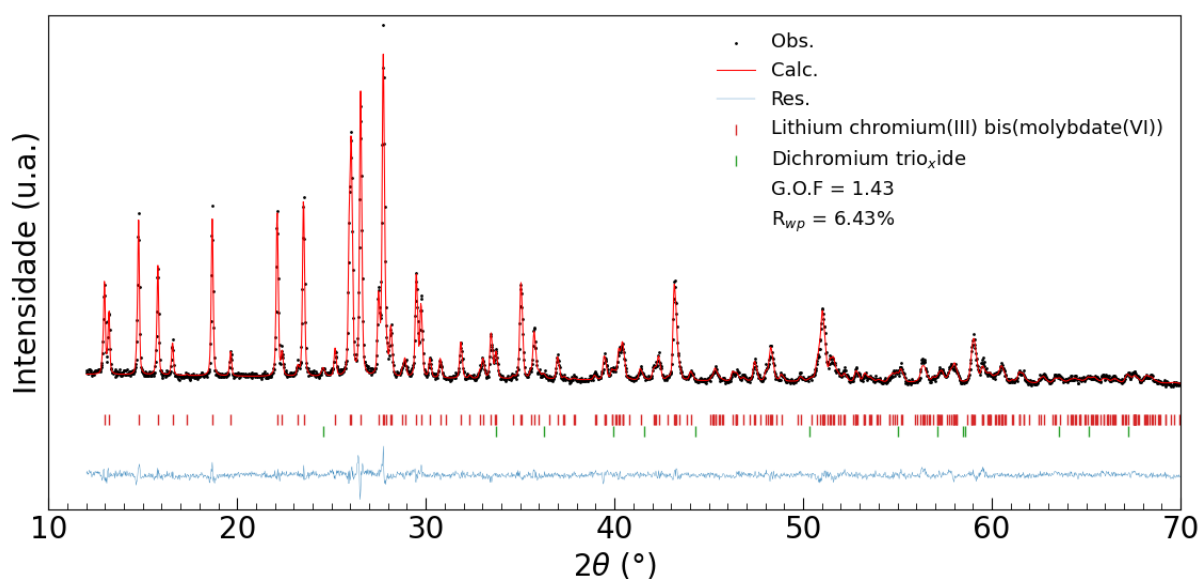
## 5.6 Caracterização da borra calcinada a altas temperaturas por XRD *ex situ*

Apesar da boa estabilidade do material ativo em ar, é importante analisar o comportamento da borra do material ativo LiCr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a altas temperaturas sob atmosfera com baixa pressão parcial de oxigênio, visto que esse é um ambiente mais próximo daquele que o

material será submetido em uma bateria. Para isso, preparamos uma pequena quantidade da borra e realizamos medidas de XRD *ex situ* para borras submetidas a temperaturas entre a ambiente e 873 K.

O padrão de difração da borra à temperatura ambiente, e refinada usando o método Rietveld, é mostrado na Figura 26. O refinamento considerando apenas o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  como fase principal e uma pequena fração de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como fase secundária resultou em fatores de qualidade satisfatórios ( $S = 1,43$ ,  $\chi^2 = 4492,2$ ,  $R_{wp} = 6,43\%$ ) e em boa concordância entre os perfis observado e calculado. Os parâmetros de rede obtidos para o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  à temperatura ambiente foram  $a = 6,7085\text{\AA}$ ,  $b = 7,1631\text{\AA}$  e  $c = 7,232$ , em bom acordo com os valores obtidos quando o material estava em separado. O carbono condutor e o PVdF são fases amorfas, não observadas nas medidas de XRD realizadas.

Figura 26 – Difratoograma e refinamento Rietveld da borra do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . O PVdF e o SuperP não foram incluídos no refinamento por serem fases amorfas.

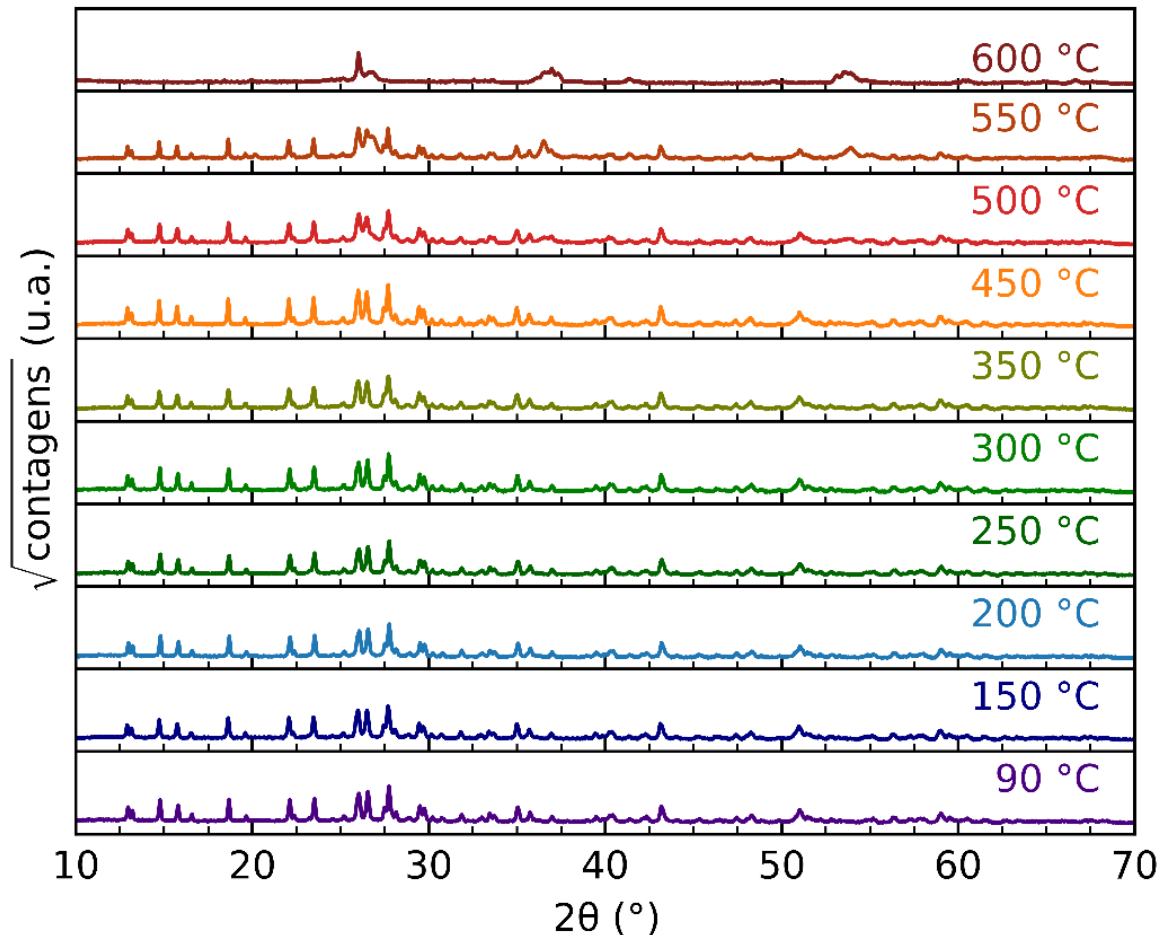


Fonte: Autoria Própria.

Os padrões de difração *ex situ* da borra após ser aquecida a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 27. Neles é possível observar que a borra do material ativo se mantém estável até cerca de 773 K, a partir de quando o padrão de difração começa a mudar. A 873 K temos uma amostra multifásica (Figura 28) onde, em uma análise inicial, identificamos as fases  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_3$  (que é um cátodo correlato, mas com estrutura NASICON) e  $\text{MoO}_2$ , este último correspondente à ficha cristalográfica do ICSD #023722. Como o molibdênio sofreu redução ao longo desse processo de  $\text{Mo}^{6+}$  para  $\text{Mo}^{4+}$ , infere-se que essa decomposição do material ativo é acompanhada pela liberação de oxigênio, como é típico de cátodos para baterias

de íon de lítio. Destacamos, contudo, que essa temperatura de 723 K é cerca de 100 K inferior à temperatura de decomposição dos cátodos comerciais NCA, LCO e NMC.

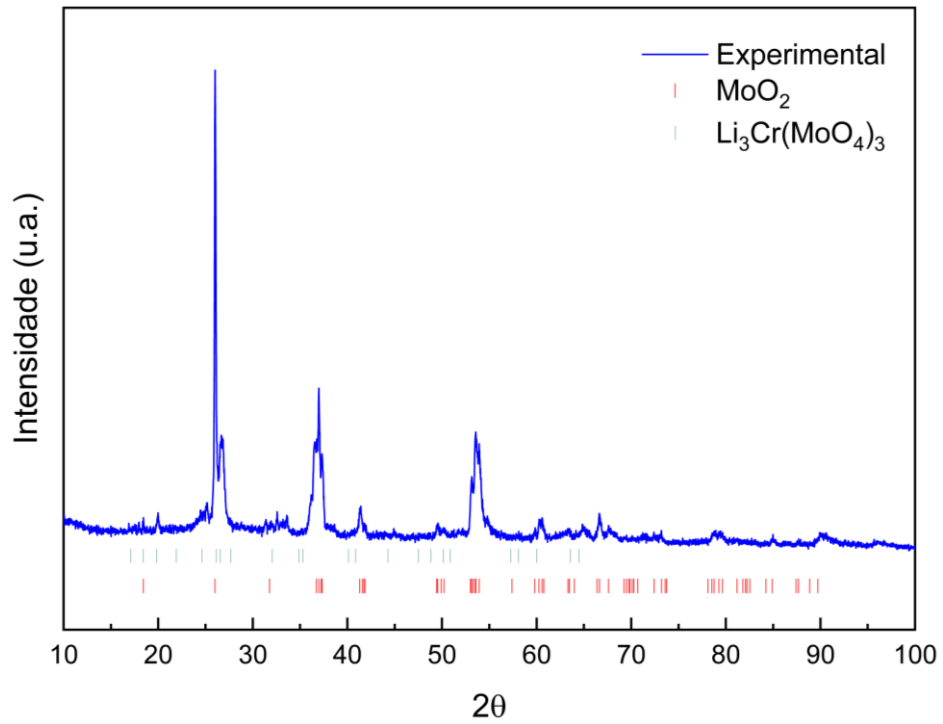
Figura 27 – XRD *ex situ* da borra do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  submetida a diferentes faixas de temperatura.



Fonte: Autoria Própria.

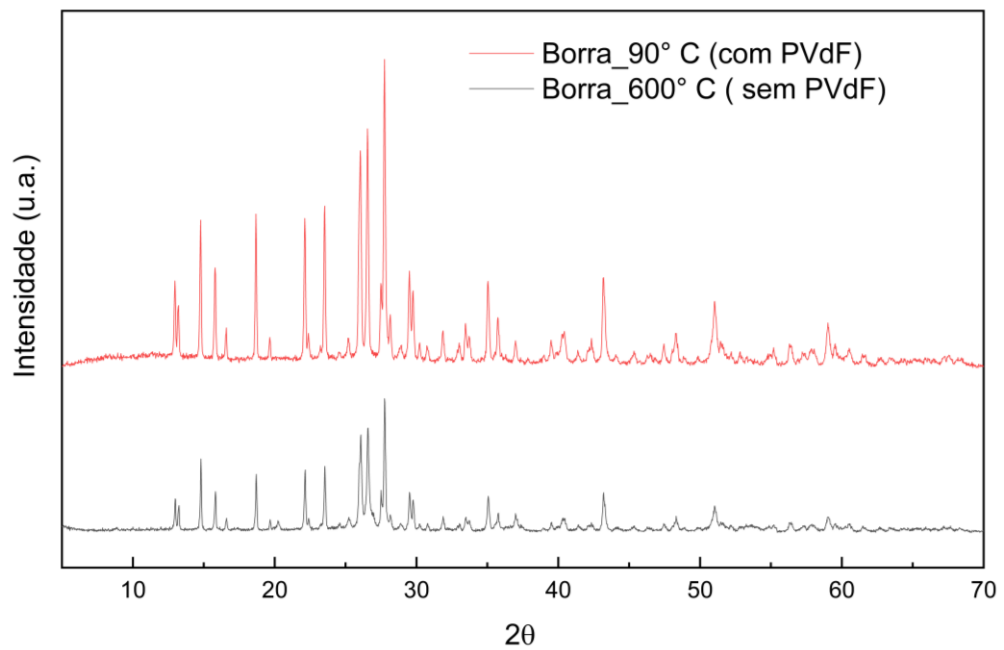
Identificamos, porém, que o ambiente redutor não foi o fator determinante para a decomposição do nosso material ativo por si só, já que ao confeccionarmos a borra sem o PVdF o material ativo permanece estável mesmo após ser calcinado a 873 K em atmosfera de argônio (e ainda na presença de carbono, que permaneceu usado na borra), como mostrado na Figura ?. Dessa forma, atribuímos o gatilho para a decomposição do nosso material ativo a um ataque químico de produtos da pirólise do PVdF (possivelmente ácido fluorídrico, HF).

Figura 28 – XRD *ex situ* da borra do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  após ser calcinada a 873 K.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 29 – Medidas de XRD *ex situ* da borra do  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ . Em vermelho, borra contendo PVdF após ser seca a 363 K (como referência) e, em preto, borra sem PVdF após ser calcinada a 873 K.



Fonte: Autoria Própria.

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

$\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , um candidato a material ativo para cátodos de baterias de íon de lítio, foi sintetizado neste trabalho por reação de estado sólido usando uma rota nova, sendo obtido com pureza satisfatória, na forma de um pó cinza com tamanho de partícula na faixa 400 nm – 7  $\mu\text{m}$ .

O material apresentou expansão térmica negativa (NTE) ao longo do eixo  $b$ , devido à rotação de tetraedros  $\text{MoO}_4$ . O coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo  $a$  manteve-se aproximadamente constante em  $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , enquanto os coeficientes dos eixos  $b$  e  $c$  ficaram nas faixas -2 a  $-15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e 30 a  $55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Ao longo do aquecimento, ocorrem várias alterações conformacionais na estrutura cristalina do material, com o encurtamento de certas distâncias entre pares de átomos vizinhos, o aumento de outras, além de rotações e deformações de poliedros. Detectamos três regiões de temperatura com tendências distintas para essas alterações, (1) 300 K – 473 K, (2) 523 K – 773 K e (3) 823 K – 973 K. Apesar dessas alterações conformacionais, esse material ativo permanece estável quando aquecido separadamente em ar até pelo menos 973 K, sem sofrer decomposição ou transição de fase estrutural.

Dos 36 modos previstos pela teoria de grupos como ativos no Raman, conseguimos identificar 30 nos espectros medidos. Para cada um deles, obtivemos o parâmetro de Grüneisen correspondente por meio de um ajuste da posição do modo em função da temperatura. O modo de mais baixo número de onda observado (em  $90 \text{ cm}^{-1}$  à temperatura ambiente) exibiu ‘endurecimento’ com o aumento da temperatura, resultando em um parâmetro de Grüneisen negativo para esse modo. Adicionalmente, notamos que as três regiões de temperatura identificadas nos dados cristalográficos também se mostraram presentes nas tendências seguidas pelas posições dos modos Raman, em menor ou maior grau.

Apesar da boa estabilidade do material em separado aquecido em ar, quando ele é um dos componentes da borra catódica aquecida em argônio (em simulação ao ambiente no qual o material ativo estaria em uma bateria), ele começa a se decompor em cerca de 723 K, com produtos de decomposição incluindo  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_3$  – que é um cátodo do tipo NASICON – e  $\text{MoO}_2$ . Como o molibdênio sofre redução ao longo desse processo de  $\text{Mo}^{6+}$  para  $\text{Mo}^{4+}$ , infere-se que essa decomposição é acompanhada pela liberação de oxigênio, como é típico de cátodos para baterias de íon de lítio. Destacamos, contudo, que essa temperatura de 723 K é cerca de 100 K inferior à temperatura de decomposição dos cátodos comerciais NCA, LCO e NMC. Essa maior segurança torna o  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  promissor, visto que ele também tem as

vantagens de ser um cátodo livre de cobalto e de ter alta capacidade específica, podendo impactar favoravelmente no custo, responsabilidade social, toxicidade e densidade de energia das baterias de íon de lítio.

Medidas e análises complementares de XRD, Raman, microscopia eletrônica e outras estão previstas para melhor compreender o mecanismo de degradação do material.

## REFERÊNCIAS

AKHTAR, Kalsoom; KHAN, Shahid Ali; KHAN, Sher Bahadar; ASIRI, Abdullah M. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. *In: Handbook of Materials Characterization*. Cham: Springer International Publishing, 2018 a. p. 113–145. DOI: 10.1007/978-3-319-92955-2\_4. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-92955-2\\_4](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-92955-2_4).

AKHTAR, Kalsoom; KHAN, Shahid Ali; KHAN, Sher Bahadar; ASIRI, Abdullah M. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. *In: Handbook of Materials Characterization*. Cham: Springer International Publishing, 2018 b. p. 113–145. DOI: 10.1007/978-3-319-92955-2\_4.

BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. **Introdução à Difração de Raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000.

BROWNE, Wesley R. Resonance Raman spectroscopy and its application in bioinorganic chemistry. *In: Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*. [s.l.] : Elsevier, 2020. p. 275–324. DOI: 10.1016/B978-0-444-64225-7.00008-0. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444642257000080>.

CHEN, Nan; YAO, Ye; WANG, Dongxue; WEI, Yingjin; BIE, Xiaofei; WANG, Chunzhong; CHEN, Gang; DU, Fei. LiFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as a Novel Anode Material for Lithium-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 6, n. 13, p. 10661–10666, 2014. ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/am502352c. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am502352c>.

CHO, Young Chai; AHN, Sung Il. Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 11692, 2020. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-020-68650-7. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s41598-020-68650-7>.

DEIMEDE, Valadoula; ELMASIDES, Costas. Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments. **Energy Technology**, [S. l.], v. 3, n. 5, p. 453–468, 2015. ISSN: 21944288. DOI: 10.1002/ente.201402215. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ente.201402215>.

EL KHARBACHI, A.; ZAVOROTYNSKA, O.; LATROCHE, M.; CUEVAS, F.; YARTYS, V.; FICHTNER, M. Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 817, p. 153261, 2020. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153261. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838819345074>.

**Emerging 2D Materials and Devices for the Internet of Things**. [s.l.] : Elsevier, 2020 a. ISBN: 9780128183861. DOI: 10.1016/C2018-0-02299-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20180022999>.

**Emerging 2D Materials and Devices for the Internet of Things**. [s.l.] : Elsevier, 2020 b. ISBN: 9780128183861. DOI: 10.1016/C2018-0-02299-9.



FENG, Kai; WANG, Fuxiang; YANG, Xin; ZHANG, Hongzhang; LI, Xianfeng; ZHANG, Huamin.  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ : a new high specific capacity cathode material for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 567–573, 2019. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C8TA10274K. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA10274K>.

FENG, Kai; WANG, Fuxiang; ZHANG, Hongzhang; LI, Xianfeng; ZHANG, Huamin.  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_3$ : a NASICON-type high specific capacity cathode material for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 6, n. 39, p. 19107–19112, 2018. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C8TA07782G. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA07782G>.

HANUZA, J.; MACZKA, M. Vibrational properties of the double molybdates  $\text{MX}(\text{MoO}_4)_2$  family (M = Li, Na, K, Cs; X = Bi, Cr). **Vibrational Spectroscopy**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 85–96, 1994. ISSN: 09242031. DOI: 10.1016/0924-2031(94)85044-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0924203194850445>.

HANUZA, J.; MAĆZKA, M.; HERMANOWICZ, K.; DEREŃ, P. J.; STRĘK, W.; FOLCIK, L.; DRULIS, H. Spectroscopic Properties and Magnetic Phase Transitions in Scheelite  $\text{MICr}(\text{MoO}_4)_2$  and Wolframite  $\text{MICr}(\text{WO}_4)_2$  Crystals, where MI=Li, Na, K, and Cs. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 148, n. 2, p. 468–478, 1999. ISSN: 00224596. DOI: 10.1006/jssc.1999.8482. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459699984827>.

INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. [s.l.] : Elsevier, 2016 a. p. 17–43. DOI: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978008100040300002X>.

INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. [s.l.] : Elsevier, 2016 b. p. 17–43. DOI: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.

JIANG, J.; DAHN, J. R. ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials:  $\text{LiCoO}_2$ ;  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ ; and  $\text{LiFePO}_4$ , in  $\text{LiPF}_6$  and LiBoB EC/DEC electrolytes. **Electrochemistry Communications**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 39–43, 2004. ISSN: 13882481. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.10.011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138824810300287X>.

JONES, Nicola. Crystallography: Atomic secrets. **Nature**, [S. l.], v. 505, n. 7485, p. 602–603, 2014 a. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/505602a. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/505602a>.

JONES, Nicola. Crystallography: Atomic secrets. **Nature**, [S. l.], v. 505, n. 7485, p. 602–603, 2014 b. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/505602a. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/505602a>.

KITTEL, Charles. **Introduction to solid state physics**. 8. ed., Berkeley: John Wiley & Sons, Inc, 2004. 704 p. ISBN: 978-0-471-41526-8.

KRISHNA, R.; UNSWORTH, T. J.; EDGE, R. Raman Spectroscopy and Microscopy. *In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. [s.l.] : Elsevier, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.03091-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818030915>.

MANTHIRAM, Arumugam. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. **ACS Central Science**, [S. l.], v. 3, n. 10, p. 1063–1069, 2017. ISSN: 2374-7943. DOI: 10.1021/acscentsci.7b00288. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscentsci.7b00288>.

MANTHIRAM, Arumugam. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. **Nature Communications**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 1550, 2020. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-020-15355-0. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s41467-020-15355-0>.

KOHLI, Rajiv; MITTAL, K.L.(Ed.) Methods for Assessing Surface Cleanliness. *In: Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12*. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 23–105. DOI: 10.1016/B978-0-12-816081-7.00003-6. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128160817000036>.

MUHAMMAD, Shoaib; LEE, Sangwoo; KIM, Hyunchul; YOON, Jeongbae; JANG, Donghyuk; YOON, Jaegu; PARK, Jin-Hwan; YOON, Won-Sub. Deciphering the thermal behavior of lithium rich cathode material by in situ X-ray diffraction technique. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 285, p. 156–160, 2015. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.054. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531500470X>.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969. ISSN: 00218898. DOI: 10.1107/S0021889869006558. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889869006558>.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981. ISSN: 03770486. DOI: 10.1002/jrs.1250100152. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.1250100152>.

SARAPULOVA, A.; MIKHAILOVA, D.; SENYSHYN, A.; EHRENBERG, H. Crystal structure and magnetic properties of Li,Cr-containing molybdates  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}(\text{MoO}_4)_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 182, n. 12, p. 3262–3268, 2009 a. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.09.012.

SARAPULOVA, A.; MIKHAILOVA, D.; SENYSHYN, A.; EHRENBERG, H. Crystal structure and magnetic properties of Li,Cr-containing molybdates  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}(\text{MoO}_4)_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 182, n. 12, p. 3262–3268, 2009 b. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.09.012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459609004472>.

SKOOG, DOUGLAS A.F. JAMES HOLLER, Stanley R. Crouch. **Principles of Instrumental Analysis**. Seventh Ed ed., [s.l.] : Cengage Learning, 2018. 985 p.

SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. **Modern Raman Spectroscopy**. [s.l.] : Wiley, 2019. ISBN: 9781119440550. DOI: 10.1002/9781119440598. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119440598>.

SONNI, Manel; ZID, Mohamed Faouzi; HLIL, El Kebir; ZAIDAT, Kader; ROSSIGNOL, Cécile; OBBADE, Saïd. Na/Li substitution effect on the structural, electrical and magnetic properties of  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\beta\text{-Li}_{0.87}\text{Na}_{0.13}\text{Cr}(\text{MoO}_4)_2$ . **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 854, p. 154740, 2021. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154740. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838820311038>.

TOBY, Brian H.; VON DREELE, Robert B. GSAS-II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013. ISSN: 0021-8898. DOI: 10.1107/S0021889813003531. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889813003531>.

VAN DEN BRINK, Susan; KLEIJN, René; SPRECHER, Benjamin; TUKKER, Arnold. Identifying supply risks by mapping the cobalt supply chain. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 156, p. 104743, 2020. ISSN: 09213449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104743. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344920300653>.

VIANNA, Pilar Gregory. **Nanocompósito de óxido de grafeno e nanopartículas metálicas para espectroscopia raman amplificada por superfície (SERS)**. 2017. 97 f. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, [S. l.], 2017. Disponível em: <http://dspace.mackenzie.br/handle/10899/24451>.

VITALIJ K. PECHARSKY E PETER Y. ZAVALIJ. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. (2nd ed.) ed., [s.l.] : Springer New York, [s.d.]. ISBN: 978-0-387-09579-0. OCLC 314182615.

WILL, Georg. **Powder Diffraction\_ The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data**. [s.l.] : Springer, 2010. 751 p.

YALE. **XRD Principle**. [s.d.]. Disponível em: <https://ywcmatsci.yale.edu/principle-0>.

YANG, Yue; OKONKWO, Emenike G.; HUANG, Guoyong; XU, Shengming; SUN, Wei; HE, Yinghe. On the sustainability of lithium ion battery industry – A review and perspective. **Energy Storage Materials**, [S. l.], v. 36, p. 186–212, 2021. ISSN: 24058297. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.12.019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405829720304827>.

ZHANG, Ke; KUANG, Quan; WU, Jian; CHEN, Siyuan; WEN, Ni; FAN, Qinghua; DONG, Youzhong; ZHAO, Yanming. Molybdenum-based NASICON  $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$  (M = Zn, Cu): Understanding structural evolution and lithium storage mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 890, p. 161884, 2022 a. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161884. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583882103293X>.

ZHANG, Ke; KUANG, Quan; WU, Jian; CHEN, Siyuan; WEN, Ni; FAN, Qinghua; DONG, Youzhong; ZHAO, Yanming. Molybdenum-based NASICON  $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$  (M = Zn, Cu): Understanding structural evolution and lithium storage mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 890, p. 161884, 2022 b. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161884. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583882103293X>.

ZHANG, Xinghui; LI, Zhao; LUO, Lingai; FAN, Yilin; DU, Zhengyu. A review on thermal management of lithium-ion batteries for electric vehicles. **Energy**, [S. l.], v. 238, p. 121652, 2022 c. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2021.121652. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544221019009>.

## APÊNDICE A

Neste apêndice, derivamos a expressão usada nesse trabalho para ajustar a dependência da posição do modo com a temperatura.

O parâmetro de Grüneisen  $\gamma_i$  de certo modo vibracional  $i$  é uma grandeza que quantifica a dependência da posição  $\omega_i$  desse modo com o volume  $V$  do material, e é definido como

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln(\omega_i)}{\partial \ln(V)}. \quad (42)$$

Visto que a posição do modo só varia com o volume em caso de anarmonicidade da vibração, esse parâmetro é muitas vezes usado como uma medida dessa anarmonicidade.

A variação do volume, por sua vez, tipicamente decorre da variação da pressão ou, como no caso deste trabalho, da temperatura à qual o material é submetido. Convém então reescrevermos a Eq. (42) para explicitarmos a dependência da posição com a temperatura  $T$ :

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln(\omega_i)}{\partial \ln(V)} = -\frac{\partial \ln(\omega_i)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \ln(V)}; \quad (43)$$

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln(\omega_i)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \ln(V)} = -\frac{\partial \ln(\omega_i)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial V} V; \quad (44)$$

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln(\omega_i)}{\partial T} \frac{1}{\beta(T)}, \quad (45)$$

onde identificamos

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial \ln(V)}{\partial T} \quad (46)$$

como o coeficiente de expansão térmica volumétrica.

Podemos agora resolver a equação diferencial (45) visando a obter uma expressão para  $\omega_i$ :

$$\int_{\omega_{i,0}}^{\omega_i} d \ln(\omega_i) = - \int_{T_0}^T \beta \gamma_i dT'; \quad (47)$$

$$\ln\left(\frac{\omega_i}{\omega_{i,0}}\right) = - \int_{T_0}^T \beta \gamma_i dT'; \quad (48)$$

$$\omega_i = \omega_{i,0} \exp\left[- \int_{T_0}^T \beta \gamma_i dT'\right], \quad (49)$$

onde vale lembrar que  $\omega_i$  é uma função da temperatura,  $\omega_i = \omega_i(T)$ , e o seu valor em  $T = T_0$  é  $\omega_{0,i} \equiv \omega_i(T_0)$ . As grandezas  $\beta$  e  $\gamma_i$  também são, potencialmente, funções da temperatura.

Logo, a equação acima também pode ser escrita com a notação mais explícita

$$\boxed{\omega_i(T) = \omega_i(T_0) \exp \left[ - \int_{T_0}^T \beta(T') \gamma_i(T') dT' \right]}. \quad (50)$$

Se assumirmos (como geralmente é feito) que o parâmetro de Grüneisen pode ser aproximado como constante ao longo do intervalo de temperaturas considerado, podemos retirá-lo da integral, obtendo

$$\omega_i(T) = \omega_i(T_0) \exp \left[ -\gamma_i \int_{T_0}^T \beta(T') dT' \right]. \quad (51)$$

Substituindo agora  $\beta(T)$  pela sua definição, temos:

$$\omega_i(T) = \omega_i(T_0) \exp \left[ -\gamma_i \int_{T_0}^T \frac{\partial \ln(V)}{\partial T'} dT' \right]. \quad (52)$$

$$\omega_i(T) = \omega_i(T_0) \exp \left[ -\gamma_i \int_{V(T_0)}^{V(T)} d(\ln V') \right] = \omega_i(T_0) \exp \left[ -\gamma_i \ln \left( \frac{V(T)}{V(T_0)} \right) \right] \quad (53)$$

$$\omega_i(T) = \omega_i(T_0) \exp \left[ \ln \left( \frac{V(T)}{V(T_0)} \right)^{-\gamma_i} \right] = \omega_i(T_0) \left( \frac{V(T)}{V(T_0)} \right)^{-\gamma_i}, \quad (54)$$

$$\boxed{\omega_i(T) = \omega_i(T_0) \left( \frac{V(T)}{V(T_0)} \right)^{-\gamma_i}}, \quad (55)$$

onde  $V(T_0)$  é o volume do material a 300 K:  $V(T_0) = V(0)$ .

Se considerarmos ainda que a dependência do volume com a temperatura pode ser bem descrita com um polinômio do segundo grau, isto é,  $V(T) = V_0 + V_1 T + V_2 T^2$ , obtemos finalmente uma expressão para a dependência da posição do modo com a temperatura, expresso em termos dos coeficientes que descrevem o volume e do parâmetro de Grüneisen:

$$\boxed{\omega_i(T) = \omega_i(T_0) \left( \frac{V_0 + V_1 T + V_2 T^2}{V(T_0)} \right)^{-\gamma_i}}. \quad (56)$$

A expressão acima pode ser usada obter  $\gamma_i$  por meio de um ajuste da curva de  $\omega_i(T)$  em função de  $T$ , usando  $V_0$ ,  $V_1$  e  $V_2$  como parâmetros fixos (determinados por refinamento Rietveld de padrões de difração para várias temperaturas ou por dilatométrica), e  $\omega_i(T_0)$  e  $\gamma_i$  como parâmetros ajustáveis.

É comum que os termos  $V_1$  e  $V_2$  sejam muito pequenos em comparação com  $V_0$ , isto é,  $V_1 \ll V_0$  e  $V_2 \ll V_0$ . Se esta condição for obedecida, podemos expandir o termo entre parênteses para obter uma expressão aproximada para a dependência da posição do modo com a temperatura:

$$\omega_i(T) = \omega_i(T_0) \left( \frac{V_0}{V(T_0)} + \frac{V_1 T}{V(T_0)} + \frac{V_2 T^2}{V(T_0)} \right)^{-\gamma_i}; \quad (57)$$

$$\boxed{\omega_i(T) \approx \omega_i(T_0) \left( \frac{V_0 \gamma_i T_0}{V(T_0)} - \frac{V_1 \gamma_i T}{V(T_0)} - \frac{V_2 \gamma_i T^2}{V(T_0)} \right)}, \quad (58)$$

que também pode ser escrita como

$$\boxed{\omega_i(T) \approx \omega_i(T_0) + AT + BT^2}, \quad (59)$$

onde  $A = -\omega_i(T_0)V_1\gamma_i/V(T_0)$  e  $B = -\omega_i(T_0)V_2\gamma_i/V(T_0)$ . Podemos também escrever uma expressão aproximada para o deslocamento  $\Delta\omega_i(T) \equiv \omega_i(T) - \omega_i(T_0)$  do modo  $i$ :

$$\Delta\omega_i(T) \approx -\frac{\omega_i(T_0)\gamma_i T(V_1 + V_2 T)}{V(T_0)}. \quad (60)$$

Se a condição  $V_2 T \ll V_1$  também for obedecida, podemos desprezar o termo  $V_2 T$ , obtendo:

$$\Delta\omega_i(T) \approx -\frac{\omega_i(T_0)\gamma_i V_1 T}{V(T_0)}; \quad (61)$$

$$\omega_i(T) \approx \omega_i(T_0) - \frac{\omega_i(T_0)\gamma_i V_1 T}{V(T_0)}. \quad (62)$$

Levando em conta que é comum aproximar  $\gamma_i$  como constante e que o volume do material neste trabalho de fato é bem descrito como um polinômio de segundo grau da temperatura (cujos coeficientes já determinamos), optamos por usar a Eq. (56), sem aproximações adicionais, para ajustar as posições dos modos em função da temperatura, obtendo  $\gamma_i$  para cada modo  $i$ .