1.2.3 Eletrodos Negativos para as Células Íon-Lítio

Nos baseamos no conceito fundamental de que as células de bateria de íonlítio operam através de um mecanismo de intercalação, onde átomos de lítio são reversivelmente inseridos nas lacunas da estrutura cristalina de um eletrodo. Agora, exploraremos os materiais específicos usados para criar as partículas para o **eletrodo negativo**. No entanto, antes de aprofundar na química desses materiais, é essencial primeiro entender a construção física geral e o encapsulamento de uma célula de íon-lítio moderna. A forma externa e a montagem interna de uma célula fornecem o contexto necessário para entender como esses materiais de eletrodo são finalmente utilizados.

Uma Visão Geral dos Fatores de Forma da Célula

Existem três formas físicas principais, ou **fatores de forma**, nas quais as células comerciais de íon-lítio são fabricadas. Cada uma tem uma aparência externa e um método de construção distintos.







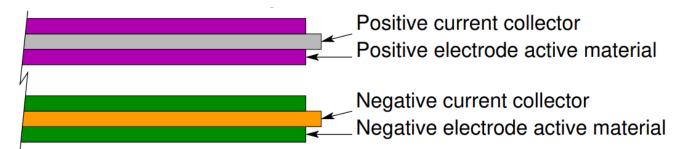
Cylindrical cells

Prismatic cells

Pouch cells

- **Células Cilíndricas:** Como o nome sugere, essas células são encapsuladas em invólucros metálicos rígidos e cilíndricos. Este é um dos fatores de forma mais tradicionais e amplamente produzidos.
- Células Prismáticas: Essas células são alojadas em invólucros metálicos rígidos e retangulares em forma de prisma, oferecendo um formato que muitas vezes é mais fácil de integrar em montagens de pacotes de bateria majores.
- Células Pouch (de Bolsa): Diferente dos outros dois tipos, as células pouch são envoltas em uma embalagem flexível, macia, semelhante a uma bolsa. Essa bolsa é tipicamente feita de um laminado durável de múltiplas camadas de polímero-alumínio.

Apesar dessas diferenças significativas no encapsulamento externo, o processo de fabricação principal para os próprios eletrodos é notavelmente semelhante nos três fatores de forma. Os materiais ativos do eletrodo (as partículas que armazenam lítio) são misturados em uma pasta e revestidos em ambos os lados de finas folhas metálicas que servem como coletores de corrente. Para o eletrodo positivo, essa folha é tipicamente de alumínio, e para o eletrodo negativo, é de cobre.

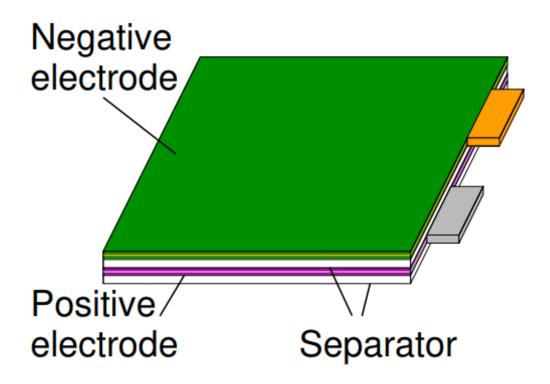


Montagem Interna: Designs Empilhados vs. Enrolados

O método usado para montar essas folhas de eletrodo revestidas em uma célula acabada é o que realmente diferencia os fatores de forma.

A Arquitetura Empilhada das Células Pouch

Dentro de uma célula pouch, os componentes são arranjados em uma configuração **empilhada**.

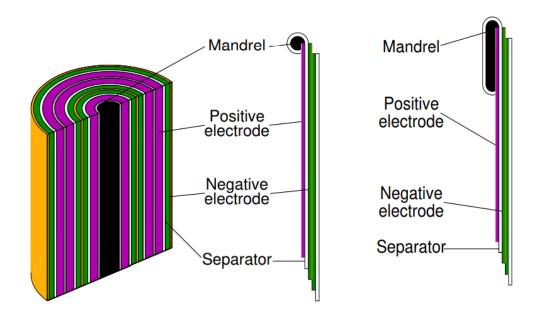


A célula é construída criando-se uma pilha de camadas: uma folha retangular de eletrodo positivo, seguida por uma folha de material separador, depois

uma folha de eletrodo negativo, outro separador, e assim por diante. Esse empilhamento é repetido até que a capacidade total desejada para a célula seja alcançada. Para garantir a segurança elétrica, as folhas do separador são cortadas um pouco maiores que os eletrodos para evitar qualquer possibilidade de curto-circuito. Todas as abas condutoras que se estendem das folhas do eletrodo positivo são soldadas juntas ao terminal positivo da célula, e todas as abas negativas são similarmente soldadas ao terminal negativo. Este design empilhado é altamente eficiente, minimizando a quantidade de espaço desperdiçado dentro do volume da célula.

A Arquitetura das Células Cilíndricas e Prismáticas

Em contraste, as células cilíndricas e prismáticas são construídas usando um design **enrolado**. Uma única e longa tira do eletrodo positivo, uma tira do eletrodo negativo e duas tiras de material separador são dispostas em camadas para formar um "sanduíche". Toda essa tira em camadas é então firmemente enrolada em uma espiral.



- Se é enrolado em torno de uma haste cilíndrica (um mandril), ele é então inserido em uma lata para criar uma **célula cilíndrica**.
- Se ele é enrolado em torno de um mandril achatado e retangular, cria-se uma espiral oblonga que é inserida em um invólucro retangular para formar uma célula prismática.

Uma Comparação da Eficiência de Empacotamento

Quando essas células são montadas em um pacote de bateria maior, sua forma impacta a utilização geral do volume. As células cilíndricas, quando empacotadas juntas, inevitavelmente deixam um espaço vazio significativo entre elas. As células prismáticas se encaixam de forma mais organizada, mas ainda há algum volume desperdiçado nos quatro cantos do invólucro

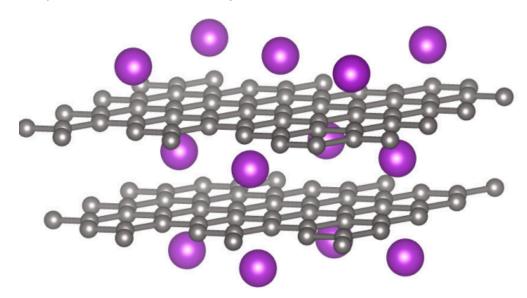
retangular. As células pouch, com seu design plano e empilhado, são as mais eficientes em termos de espaço das três, permitindo os designs de pacotes de bateria mais compactos e densos.

Materiais para o Eletrodo Negativo

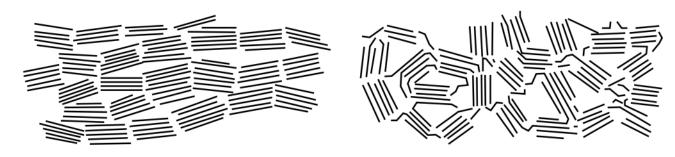
Com uma compreensão da estrutura física da célula, podemos agora examinar os materiais específicos usados para criar o eletrodo negativo.

Grafite (Carbono): O Padrão Atual da Indústria

Atualmente, praticamente todas as células comerciais de íon-lítio utilizam alguma forma de **grafite** como o material ativo para o eletrodo negativo. O grafite é uma forma de carbono composta por camadas empilhadas de **grafeno**. Cada folha de grafeno é uma estrutura incrivelmente forte de átomos de carbono em forma de favo de mel. Enquanto as ligações dentro de uma folha de grafeno são poderosas, as ligações *entre* as folhas são muito fracas. Essa fraca ligação entre as camadas é precisamente o que permite que os átomos de lítio deslizem para dentro e sejam armazenados entre as camadas no processo de intercalação.



Um eletrodo de grafite totalmente litiado pode armazenar até um átomo de lítio para cada seis átomos de carbono (uma estequiometria de LiC6). É importante notar que a célula é fabricada com todo o seu lítio inicialmente armazenado no eletrodo positivo; no primeiro ciclo de carga, este lítio migra para o eletrodo negativo para se intercalar no grafite pela primeira vez. Diferentes formas de carbono, como o **grafite sintético** altamente ordenado ou o **carbono duro** mais orientado aleatoriamente, podem ser usadas, cada uma oferecendo características de tensão e longevidade ligeiramente diferentes.

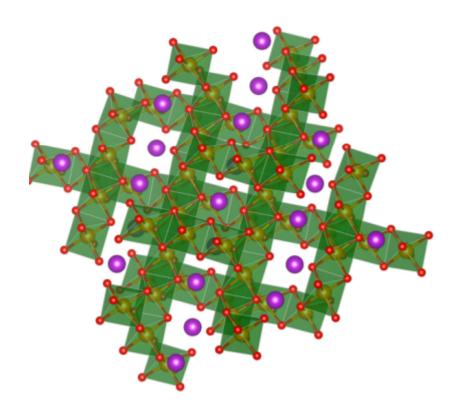


Natural or synthetic graphite

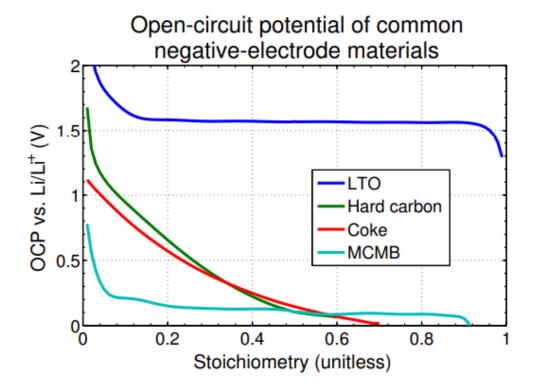
Hard carbon

Óxido de Titanato de Lítio (LTO): A Alternativa Ultradurável

Um material menos comum, mas importante para eletrodos negativos, é o óxido de titanato de lítio (LTO). O LTO tem uma estrutura cristalina tridimensional altamente estável, com caminhos intrincados através dos quais o lítio pode se mover. As ligações dentro deste cristal são excepcionalmente fortes e não são perturbadas pela intercalação do lítio.



Do ponto de vista de desempenho, o LTO apresenta um claro trade-off. Como visto em um gráfico de potencial de eletrodo versus estado de carga, o LTO tem um potencial elétrico muito mais alto que o grafite. Isso é uma desvantagem para criar uma célula de alta tensão e alta densidade de energia. No entanto, a principal vantagem do LTO é sua durabilidade fenomenal. Sua estrutura rígida e estável permite que ele seja carregado e descarregado por dezenas de milhares de ciclos com muito pouca degradação. Isso torna o LTO uma escolha atrativa para aplicações onde a longevidade extrema é mais crítica do que a densidade máxima de energia.



Silício (Si): O Futuro de Alta Capacidade

Um dos materiais futuros mais promissores para eletrodos negativos é o silício (Si). Sua principal vantagem é sua capacidade extraordinária de armazenar lítio. Enquanto o grafite pode conter um átomo de lítio para cada seis átomos de carbono, o silício pode, em princípio, armazenar mais de quatro átomos de lítio para cada único átomo de silício. Isso permitiria um aumento drástico na densidade de energia da célula.

No entanto, o silício enfrenta um enorme desafio de engenharia: a expansão de volume. Quando o silício absorve tanto lítio, seu volume incha de 300% a 400%. Em contraste, o grafite expande apenas cerca de 10%. Essa enorme expansão e contração durante cada ciclo de carga/descarga cria um estresse mecânico imenso, fazendo com que as partículas de silício se pulverizem e o eletrodo falhe rapidamente, resultando em uma vida útil em ciclos muito curta. Pesquisas intensas estão em andamento para resolver este problema, com estratégias que incluem misturar silício com grafite ou criar estruturas inovadoras como nanofios de silício que fornecem espaço para a expansão. Embora ainda não seja comercialmente difundido, é muito provável que o silício desempenhe um papel importante no futuro das células de íon-lítio, uma vez que este desafio seja superado.