UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

TÂNIA MACHADO BENEDETTI

**Caracterização eletroquímica de filmes
nanoestruturados de óxido de manganês e de
vanádio em líquidos iônicos: aplicação em baterias
de lítio e supercapacitores**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

11/03/2011

TÂNIA MACHADO BENEDETTI

**Caracterização eletroquímica de filmes
nanoestruturados de óxido de manganês e de
vanádio em líquidos iônicos: aplicação em baterias
de lítio e supercapacitores**

Versão corrigida

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo

2011

Tânia Machado Benedetti

Caracterização eletroquímica de filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio em líquidos iônicos: aplicação em baterias de lítio e supercapacitores

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título Doutor em Química*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

***Dedico esse trabalho a meus pais, Valdir e Maria, que são a base de todas as
minhas conquistas***

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Valdir e Maria e às minhas irmãs, Lúgia (*in memoriam*), Aline e Leila por serem uma família excepcional!!! Certamente a união e harmonia dessa família constituíram toda a base para as minhas conquistas, dentre as quais essa tese.

Agradeço também ao meu orientador, Professor Roberto Torresi, por me mostrar que sempre posso mais do que acredito que posso desde a iniciação científica. Agradeço pelas excelentes idéias e discussões, por todo apoio na realização dos experimentos e também pela excelente convivência nas viagens a congressos e confraternizações.

Agradeço à Professora Fernanda Camilo, a “Fer”, por todo o auxílio no início do doutorado com os líquidos iônicos e à Professora Susana Torresi por todo apoio tanto acadêmico quanto pessoal durante a minha formação.

Aos meus colegas de laboratório, desde os primórdios até hoje, deixo meu agradecimento pela excelente convivência tanto dentro quanto fora do ambiente de trabalho. Também deixo um agradecimento especial aos amigos Juzinha e Zé por estarem sempre presentes em todos os momentos.

Agradeço às agências financiadoras Fapesp e CNPq pelo suporte financeiro à realização deste trabalho.

E por fim, gostaria de deixar um agradecimento especial ao meu colega de classe, colega de laboratório e melhor amigo, o meu “namorado” Vinicius pelos valiosos conselhos profissionais e pessoais, pelo apoio emocional, enfim, por estar presente na minha vida!

***Por tanto amor, por tanta emoção
A vida me fez assim
Doce ou atroz, manso ou feroz
Eu, caçador de mim***

***Preso a canções, entregue a paixões
Que nunca tiveram fim
Vou me encontrar longe do meu lugar
Eu, caçador de mim***

***Nada a temer senão ocorrer da luta
Nada a fazer senão esquecer o medo
Abrir o peito à força numa procura
Fugir às armadilhas da mata escura***

***Longe se vai sonhando demais
Mas aonde se chega assim
Vou descobrir o que me faz sentir
Eu, caçador de mim***

***Longe se vai sonhando demais
Mas nunca se chega ao fim
Vou descobrir o que me faz sentir
Eu, caçador de mim***

RESUMO

Benedetti, T. M. **Caracterização eletroquímica de filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio em líquidos iônicos: aplicação em baterias de lítio e supercapacitores**. 2011. 136p /Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho apresenta a preparação de filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio por diferentes técnicas e a sua caracterização eletroquímica utilizando diferentes líquidos iônicos como eletrólito. Os filmes de óxido de manganês foram preparados por automontagem camada-por-camada e por eletrodeposição assistida por molde de nanoesferas de poliestireno. Os filmes de óxido de vanádio foram preparados também por automontagem camada-por-camada e por deposição eletroforética. Diversos aspectos relacionados ao uso dos líquidos iônicos como eletrólitos foram discutidos: os resultados obtidos para os filmes de óxido de manganês por automontagem camada-por-camada mostraram que os íons do líquido iônico participam do processo de compensação de carga superficialmente e que o cátion do líquido iônico, apesar de mais volumoso, apresenta coeficiente de difusão maior que o Li^+ , formando uma barreira à intercalação dos mesmos na estrutura do material. A partir dos resultados obtidos para os filmes de óxido de manganês por eletrodeposição assistida por nanoesferas de poliestireno, foi possível verificar que o desempenho do sistema depende da natureza do líquido iônico utilizado, sendo possível obter desempenho superior aos solventes orgânicos convencionais com um dos líquidos iônicos utilizados do ponto de vista da ciclabilidade. Desempenho superior aos eletrólitos convencionais também foi observado para os filmes de óxido de vanádio obtidos por automontagem camada-por-camada. Por fim, a caracterização eletroquímica em líquidos iônicos dos filmes de óxido de vanádio obtidos por deposição eletroforética mostrou que não apenas o uso de nanopartículas, mas também o modo de deposição das mesmas influencia no desempenho eletroquímico do sistema. De maneira geral, os resultados obtidos mostraram que o uso de filmes nanoestruturados e de líquidos iônicos como eletrólitos constituem alternativas promissoras para a obtenção de dispositivos de armazenamento e conversão de energia de alto desempenho e segurança.

Palavras-chave: bateria de lítio, supercapacitor, líquidos iônicos, nanomateriais, óxido de manganês, óxido de vanádio

ABSTRACT

Benedetti, T. M. **Electrochemical Characterization of nanostructured films of manganese and vanadium oxide in ionic liquids: lithium batteries and supercapacitors application.** 2011. 136p / PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work presents the preparation of manganese and vanadium oxides nanostructured films by different techniques and their electrochemical characterization in different ionic liquids based electrolytes. Manganese oxide films have been prepared by self-assembly layer-by-layer and by electrodeposition assisted by polystyrene nanospheres template. Vanadium oxide films have been also prepared by self-assembly layer-by-layer deposition and by electrophoretic deposition. Several aspects related with the use of ionic liquids as electrolytes have been discussed: the obtained results from layer-by-layer deposition of manganese oxide have shown that ionic liquid ions also participate in the charge compensation process, but only superficially; in spite of ionic liquid cation been larger than Li^+ , it moves faster, achieving the electrode surface before, being a barrier for Li^+ intercalation. From the results obtained for the manganese oxide prepared by template assisted electrodeposition, it was possible to notice that electrochemical performance is dependent on the ionic liquid structure, being possible to achieve higher performance than with conventional organic solvent electrolyte with one of the studied ionic liquid. Superior performance in comparison with conventional electrolyte has also been achieved for vanadium oxide films prepared by layer-by-layer deposition from the point of view of cyclability. Finally, the electrochemical characterization of vanadium oxide films prepared by electrophoretic deposition in ionic liquids has shown that not only the use of nanoparticles but also the deposition method employed influences the electrochemical performance. To conclude, the obtained results have shown that the use of nanostructured films and ionic liquids as electrolytes are promising alternatives for the obtention of high performance energy storage and conversion devices.

Keywords: lithium battery, supercapacitor, ionic liquid, nanomaterials, manganese oxide, vanadium oxide

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SEI – solid electrolyte interface
ESP – eletrólito sólido polimérico
EPG – eletrólito polimérico em gel
PEO – poli(óxidoetileno)
RMN – ressonância magnética nuclear
EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica
DRX – difração de raios-X
EC – carbonato de etileno
DMC – dimetilcarbonato
VC – carbonato de vinileno
THF – tetrahidrofurano
TMA – tetrametilamônio
HRTEM – microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
UV-vis – espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível
LBL – automontagem camada-por-camada
PDDA - cloreto de poli(dialildimetilamônio)
MCQ – microbalança a cristal de quartzo
MUA – ácido mercaptoundecanóico
AFM – microscopia de força atômica
Triton-X 100 - tetra-octilfenoxipoliétoxietanol
FESEM – microscopia eletrônica de varredura
XANES - absorção de raios-X na borda K do Mn
TGA – termogravimetria
EPD – deposição eletroforética
PAH – polialilamina
MECQ – microbalança eletroquímica a cristal de quartzo
EAI – impedância eletroacústica

Siglas – Líquidos iônicos:

Tf₂N - bis(trifluorometanosulfonil)imideto
BMI - 1-butil-3-metilimidazólio
BMMI - 1-butil, 2-3-dimetilimidazólio
FSI – trifluorometano sulfonato
PYR₁₄ - N-butil-N-metil pirrolidínio
PYR₂₄ - N-butil-N-etil pirrolidínio
EMI – 1-etil-3-etilimidazólio
PYR₁₃ - N-metil-N-propil pirrolidínio
MPP - N-metil-N-propilpiperidínio
TMHA - trimethyl-n-hexilamônio
BMP - N-butil-N-metilpiperidíneo
AMMI - 1-amil-2,3-dimetilimidazólio
EtO(CH₂)₂MMI - 1-n-dimetileter-2,3-dimetilimidazólio
DCA – dicianoamida

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
1.1. Dispositivos de armazenamento e conversão de energia – baterias.....	13
1.1.1. Eletrólitos.....	17
1.1.2. Ânodos.....	19
1.1.3. Cátodos.....	20
1.2. Supercapacitores.....	23
1.3. Os dispositivos de armazenamento e conversão de energia do futuro.....	25
1.3.1. Nanomateriais.....	26
1.3.2. Líquidos iônicos como eletrólito.....	27
1.3.2.1. Ânodos.....	29
1.3.2.2. Cátodos.....	32
2. Objetivos.....	40
3. Parte experimental.....	41
3.1. Preparação dos líquidos iônicos.....	41
3.2. Preparação dos filmes de óxido de manganês por auto-montagem camada-por-camada.....	44
3.2.1. Preparação das nanopartículas de óxido de manganês.....	44
3.2.2. Deposição das nanopartículas de óxido de manganês por auto-montagem camada-por-camada.....	44
3.3. Preparação de filmes macroporosos de óxido de manganês por eletrodeposição assistida por molde de nanoesferas de poliestireno.....	47
3.3.1. Preparação do molde de nanoesferas de poliestireno.....	47
3.3.2. Eletrodeposição de filmes de óxido de manganês macroporoso assistida por molde de nanoesferas de poliestireno.....	48
3.4. Filmes de óxido de vanádio obtidos por deposição eletroforética.....	49
3.4.1. Preparação da suspensão de nanopartículas de óxido de vanádio.....	49
3.4.2. Obtenção dos filmes de V_2O_5 por EPD.....	50
3.5. Filmes de óxido de vanádio obtidos por automontagem camada-por-camada.....	51
3.5.1. Preparação da suspensão de nanopartículas de óxido de vanádio.....	51

3.5.2. Deposição das nanopartículas de $V_{10}O_{24} \times 8H_2O$ por automontagem camada-por-camada.....	51
3.6. Caracterização eletroquímica.....	52
3.6.1. Voltametria cíclica.....	52
3.6.2. Pulso de potencial monitorados por MECQ.....	53
3.6.3. Impedância eletroacústica.....	53
4. Resultados e discussão.....	54
4.1. Filmes de óxido de manganês obtidos por automontagem camada-por-camada.....	54
4.1.1. Obtenção das nanopartículas de óxido de manganês.....	54
4.1.2. Preparação dos filmes de óxido de manganês por automontagem camada-por-camada.....	54
4.1.3. Caracterização eletroquímica.....	65
4.2. Filmes de óxido de manganês obtidos por eletrodeposição assistida por molde de nanoesferas de poliestireno.....	74
4.2.1. Preparação dos filmes macroporosos por redução galvanostática do $KMnO_4$	74
4.2.2. Caracterização Eletroquímica do filme macroporoso de MnO_2 obtido por redução galvanostática do $KMnO_4$	78
4.2.3. Preparação dos filmes macroporosos de MnO_2 por oxidação potencioestática de $MnSO_4$	84
4.2.4. Caracterização Eletroquímica do filme macroporoso de MnO_2 obtido por oxidação potencioestática do $MnSO_4$	87
4.3. Filmes de óxido de vanádio obtidos por deposição eletroforética.....	99
4.3.1. Preparação da suspensão de nanopartículas de V_2O_5	99
4.3.2. Obtenção dos filmes de V_2O_5 por EPD.....	100
4.3.3. Caracterização eletroquímica.....	103
4.4. Filmes de óxido de vanádio obtidos por automontagem camada-por-camada.....	108
4.4.1. Preparação da suspensão de nanopartículas de $V_{10}O_{24} \times 8H_2O$	108
4.4.2. Deposição das nanopartículas de $V_{10}O_{24} \times 8H_2O$ por automontagem camada-por-camada.....	108
4.4.3. Caracterização eletroquímica.....	113
5. Conclusões.....	119
6. Referências.....	123
7. Súmula Curricular.....	130

1. Introdução

1.1. Dispositivos de armazenamento e conversão de energia – baterias

Como dispositivos grandes, tais como automóveis e máquinas industriais demandam alta energia e potência, a geração de energia em larga escala é, atualmente, dominada pelo uso de combustíveis, como, por exemplo, o etanol e os derivados do petróleo: esses dispositivos demandam alta energia e potência, que só podem ser obtidas por meio de reações de combustão [1]. No entanto, essa classe de dispositivos não é sustentável, uma vez que libera gases poluentes, como o CO₂, e é predominantemente baseada na exploração do petróleo. Por essa razão, é importante que se busque por novas fontes de energia, sendo os dispositivos eletroquímicos de armazenamento e conversão de energia promissores, e o desenvolvimento de aparelhos portáteis, como celulares e “notebooks”, têm impulsionado o seu desenvolvimento.

Um dispositivo eletroquímico de armazenamento e conversão de energia é aquele capaz de converter a energia de uma reação química em energia elétrica. Para que essa energia resultante da transferência de elétrons seja utilizada, os processos de oxidação e redução são separados em compartimentos, forçando a passagem dos elétrons por um condutor eletrônico, que permite a utilização da corrente elétrica gerada. Esse arranjo é a célula eletroquímica, que é constituída por dois eletrodos (condutores mistos iônico-eletrônico) em contato com um eletrólito (condutor iônico) [2].

Em uma bateria, diversas células eletroquímicas são conectadas em série e/ou em paralelo com o objetivo de ampliar a voltagem e/ou a corrente respectivamente do sistema. A quantidade de energia de uma bateria está relacionada com a diferença de potencial entre os dois eletrodos (cátodo e ânodo) e com a capacidade de fornecer energia. Esses dois parâmetros estão relacionados com a natureza química dos materiais utilizados [3]. Uma

bateria primária é aquela que não pode ser recarregada, sendo descartada após a descarga. As baterias secundárias foram desenvolvidas para armazenar energia suprida a partir de uma fonte externa, podendo assim ser recarregadas e reutilizadas.

Compostos de intercalação são os mais utilizados em sistemas secundários, uma vez que os processos de descarga e recarga são bastante simples e reversíveis [4]. Compostos de intercalação são materiais sólidos cuja estrutura permite que átomos ou moléculas pequenas ocupem sítios no seu interior. As espécies que ocupam o interior da estrutura hospedeira são móveis, ou seja, podem ser inseridas ou removidas da estrutura. As estruturas hospedeiras de óxidos de metais de transição (e alguns sulfetos e selenetos) e os cátions de metal alcalino que podem ser inseridos/removidos são de especial interesse em sistemas eletroquímicos secundários [5]. Essas estruturas apresentam potencial de redução bastante positivo e podem ser utilizadas como cátodos em baterias secundárias. O lítio é o metal mais eletropositivo e mais leve, por isso, o melhor candidato como material para ânodo em baterias, proporcionando, em conjunto com os óxidos de metais de transição, alta densidade de energia.

Como a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo deve ser a maior possível para que se obtenham dispositivos de alta energia, a escolha do eletrólito é de grande importância para que seja possível operar em altas voltagens sem que este se decomponha eletroquimicamente. A água, apesar de dissolver uma grande quantidade de sais e não ser inflamável nem volátil, apresenta uma janela eletroquímica bastante estreita; solventes orgânicos polares tais como éteres, ésteres e os baseados em alquil-carbonatos apresentam boa estabilidade eletroquímica e dissolvem diferentes sais de Li^+ , sendo bons candidatos a eletrólitos para esses sistemas. Além disso, devido ao fato de as baterias serem termodinamicamente instáveis por natureza, a capacidade do dispositivo de armazenar energia está relacionada ao controle da reatividade dos materiais de eletrodo com o eletrólito [6]. Os eletrólitos orgânicos são reativos frente aos materiais de eletrodo, porém, após a

decomposição de uma pequena parte na superfície dos eletrodos, uma camada fina de produtos dessa decomposição é formada, tornando as interfaces estáveis. Essa camada, conhecida como “Solid Electrolyte Interface” (SEI), deve bloquear a transferência de elétrons entre o material de eletrodo e o eletrólito e, ao mesmo tempo, permitir a difusão rápida de íons Li^+ do eletrólito para o eletrodo e vice-versa, sendo vital para o bom funcionamento da bateria uma vez que evita que reações indesejadas ocorram, aumentando o tempo de vida dos seus componentes. O eletrólito também deve apresentar condutividade iônica suficientemente alta de maneira a não comprometer a cinética de difusão dos íons pelo material de eletrodo: a resistência interna em valores abaixo de $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ impede o funcionamento adequado do dispositivo. Os eletrólitos orgânicos contendo sal de Li^+ em concentração em torno de 1 mol L^{-1} apresentam condutividade entre 10^{-3} e $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

Um sistema contendo um óxido de metal de transição como cátodo e o lítio como ânodo é apresentado na figura 1a.

Figura 1: esquema de funcionamento de uma bateria de lítio (a) e de uma bateria de íon-lítio (b).

Quando o óxido de metal de transição é oxidado ou reduzido eletroquimicamente, a ligação oxigênio/metal é mantida devido a sua alta energia e o processo de eletroneutralização se dá pela intercalação de íons Li^+ presentes no eletrólito na rede hospedeira. Assim, os cátions devem ser inseridos durante a descarga, que é o processo espontâneo, e expulsos

durante a recarga, ou oxidação do eletrodo positivo, (que ocorre com o fornecimento de energia, pois é o processo não-espontâneo) com pouca ou nenhuma modificação na estrutura do óxido. O desempenho do dispositivo é limitado pela velocidade de difusão do cátion na estrutura do material e pelas mudanças estruturais que ocorrem com sucessivos ciclos de descarga/recarga [1]. No entanto, os ciclos de dissolução (oxidação) e deposição (redução) do lítio em solventes orgânicos ocorrem com formação de dendritos, que comprometem a segurança e a ciclabilidade da bateria.

Uma alternativa para contornar esse problema, envolve a substituição do metal lítio por outro composto de intercalação como eletrodo negativo. Essa estratégia melhora o desempenho do dispositivo do ponto de vista da segurança e da durabilidade, porém, em detrimento da densidade de energia, uma vez que o material utilizado será menos eletropositivo que o lítio. Ao dispositivo cujos eletrodos positivo e negativo são estruturas de intercalação se dá o nome de bateria de íon-lítio: o processo de descarga se dá pela intercalação de Li^+ presente no eletrólito na estrutura do cátodo e a recarga se dá pela intercalação de Li^+ na estrutura do ânodo (figura 1b).

As baterias de íon-lítio comerciais são, em sua maioria, compostas de células eletroquímicas conectadas entre si, cada uma delas contendo um cátodo de óxido de metal de transição (LiCoO_2), um ânodo de material carbonáceo (por exemplo grafite) e um sal de lítio dissolvido numa mistura de solventes orgânicos baseados em carbonatos cíclicos como eletrólito [3]. O desenvolvimento das baterias tem impulsionado o crescimento do mercado de telefones celulares, laptops, MP3 e outros equipamentos portáteis e hoje são produzidas bilhões de unidades por ano [7]. A figura 2 apresenta a evolução da produção de baterias de íon-lítio.

Figura 2: Evolução da produção de baterias de íon-Li (adaptado da referência 7)

Levando em conta o rápido crescimento do uso de baterias de íon-lítio, é importante considerar a demanda de lítio e as reservas disponíveis desse elemento: se todos os cerca de 800 milhões de veículos existentes fossem convertidos em veículos elétricos, 30% das reservas de lítio conhecidas no mundo seriam utilizadas [8]. No entanto, sabe-se que quantidades muito maiores de lítio encontram-se disponíveis na água do mar, cuja extração é simples e não apresenta impactos ambientais; além disso, o lítio pode ser reciclado de baterias usadas.

As baterias de íon-lítio possuem alta densidade de energia e ciclabilidade, no entanto, são limitadas a aplicações portáteis, devido ao baixo limite de densidade de corrente inerente ao material do cátodo e à presença de solventes inflamáveis e voláteis como eletrólito. Por isso, o desenvolvimento de novos materiais é importante para que seja possível aplicar essa tecnologia em dispositivos que demandam maior energia e potência.

1.1.1. Eletrólitos

Atualmente, os eletrólitos de baterias de íon-lítio são baseados em uma mistura de solventes baseados em carbonatos cíclicos como o carbonato de etileno, de dietileno, de dimetileno e etileno-metileno. Esse tipo de eletrólito, apesar de volátil e inflamável, apresenta boa estabilidade eletroquímica, baixa viscosidade e a SEI formada na interface com os

eletrodos evita a decomposição deste ao longo dos sucessivos ciclos de carga e descarga [9]. A SEI também é formada na interface lítio/eletrólito em solventes orgânicos, porém, durante os ciclos de oxidação e redução, essa camada passivante é rompida, comprometendo a segurança e durabilidade do dispositivo [10]. O etileno carbonato está presente em praticamente todas as baterias, pois só este solvente é capaz de formar uma camada passivante estável com o ânodo de carbono, prevenindo reações como redução do eletrólito e auto-descarga [3].

Porém, os eletrólitos baseados em solventes orgânicos limitam a aplicação das baterias, pois apresentam problemas relacionados à segurança: reações indesejadas entre o eletrólito e os outros componentes desencadeadas por curtos-circuitos ou sobreaquecimento local levam a reações exotérmicas entre os materiais de eletrodo e o eletrólito, o que levam um aumento da temperatura da bateria, causando fogo e/ou explosões [11].

Uma alternativa aos eletrólitos líquidos orgânicos são os eletrólitos poliméricos; esse tipo de eletrólito pode ser dividido em duas categorias principais: eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) e eletrólitos poliméricos em gel (EPG) [12]. Os ESP são constituídos puramente do polímero, comumente o poli(óxidoetileno) (PEO), que atua como solvente para o sal de lítio e como matriz que confere resistência mecânica. Esses eletrólitos apresentam excelente processabilidade e flexibilidade, sendo possível fabricar baterias finas e de diferentes formatos; alta segurança, uma vez que não contêm solventes orgânicos; permitem o uso de lítio metálico como ânodo, pois não ocorre formação de dendritos. No entanto, apresentam baixos valores de condutividade à temperatura ambiente e por isso, atualmente, não são viáveis para aplicações práticas.

Os EPG, por outro lado, são constituídos de um polímero, que confere estabilidade mecânica, e de solventes orgânicos/sal de lítio, podendo chegar a apresentar condutividade

semelhante aos eletrólitos convencionais. Esse tipo de eletrólito já encontra aplicações comerciais, no entanto, problemas associados à sobrecarga do dispositivo, levando a explosões, assim como em eletrólitos convencionais, são observados em EPG.

Considerando os eletrólitos baseados em solventes orgânicos e os poliméricos, o desenvolvimento de um eletrólito que combine alta condutividade e segurança é de extrema importância para que dispositivos de alta energia e durabilidade sejam desenvolvidos para atender à demanda atual de aplicações.

1.1.2. Ânodos

Apesar da baixa capacidade de carga teórica (372 A h kg^{-1}), eletrodos de grafite têm sido utilizados como ânodos em baterias comerciais devido à formação de uma SEI bastante estável frente aos sucessivos ciclos de carga e descarga, garantindo assim a durabilidade do dispositivo. Além disso, o eletrodo de carbono é capaz de operar em potencial bastante próximo do lítio metálico quando a bateria está carregada, com uma diferença de apenas $0,05 \text{ V vs. Li}$ [13], o que garante alta voltagem, porém, com os mesmos problemas observados para o lítio metálico relacionados à segurança (sobrecarga, levando a aquecimento e explosões) [14] além da possibilidade de deposição dendritos de lítio metálico na superfície do eletrodo. Para evitar esse problema, o circuito da bateria é montado de forma a limitar a voltagem quando esta se encontra no estado carregado, evitando a sobrecarga.

Muitos estudos têm sido focados na substituição do grafite por ligas de lítio com outros metais ou semi-metais, tais como: Li-Si [15], Si-C [16] e Si-Ni-C [17]. Outras ligas de lítio estudadas incluem os metais Sn, Sb, Al, Mg, Bi. As vantagens de utilizar ligas de lítio, quando comparados com eletrodo de grafite são: maior capacidade teórica e diferença de potencial moderada em relação ao lítio metálico ($0,3\text{-}0,4 \text{ V vs. Li}$) [13]. A maior desvantagem de utilizar essas ligas é a grande variação de volume devido a variações cristalográficas do

material com a oxidação e redução do lítio, o que compromete a ciclabilidade e a eficiência do sistema [18].

Além das ligas de lítio, uma alternativa bastante estudada como ânodo é o óxido de titânio. Esse material apresenta uma diferença de potencial em relação ao lítio de cerca de 1,5V, o que garante maior segurança ao dispositivo no estado carregado, evitando formações dendríticas de lítio na superfície do eletrodo, porém com perda na voltagem comprometendo a densidade de energia do sistema. Outra vantagem desse material é que os processos de carga e descarga ocorrem com poucas mudanças estruturais quando comparados com as ligas de lítio, garantindo alta durabilidade [19].

1.1.3. Cátodos

O primeiro composto de intercalação utilizado como cátodo foi o TiS_2 , que é um dos únicos materiais que suporta altas densidades de corrente, necessária para aplicações de alta energia. No entanto, esse material apresenta voltagem limitada [20]. O LiCoO_2 , presente nas baterias comerciais, apresenta alta voltagem, porém, sua operação é limitada a baixas correntes por questões de segurança (superaquecimento no estado totalmente oxidado). Além disso, esse material apresenta alto custo.

Diversos materiais têm sido considerados como alternativa ao óxido de cobalto; Atualmente, compostos contendo o ânion PO_4^{3-} têm atraído bastante atenção devido à forte ligação entre o átomo de fósforo e os de oxigênio, proporcionando alto potencial de redução proveniente da forte polarização dos átomos de oxigênio, que reduzem a covalência da ligação destes com o átomo do metal [21]. Entre os metais utilizados, destaca-se o Fe, formando o LiFePO_4 , que é capaz de intercalar Li^+ reversivelmente; esse material apresenta capacidade teórica relativamente alta, é estável frente a sobrecarga e descarga, é compatível com a maioria dos eletrólitos e apresenta baixo impacto ambiental [22]. No entanto,

apresenta baixa condutividade eletrônica à temperatura ambiente, o que compromete o transporte de elétrons pelo material [23]. Esse problema foi resolvido por meio da produção de nanopartículas desse material, sendo disponível atualmente [24].

Alta voltagem – condição essencial para que um material possa ser utilizado como cátodo – pode ser obtida de duas maneiras: 1) alta instabilidade termodinâmica no estado carregado ou 2) relativamente estável no estado carregado, mas significativamente mais estável quando litiado (descarregado). Os óxidos de cobalto e níquel pertencem ao primeiro caso, por isso, apresentam maiores problemas relacionados à segurança, uma vez que são bastante reativos no estado carregado. Os óxidos de manganês pertencem ao segundo grupo sendo, portanto, mais seguros para aplicação como cátodos em baterias de íon-lítio [25]. Além disso, os óxidos de manganês são bastante estudados devido ao seu baixo custo, grande abundância e ausência de impacto ambiental. O óxido de manganês existe sob diversos arranjos estruturais, podendo ser estabilizadas por íons, como por exemplo, o espinélio LiMn_2O_4 [26].

O espinélio LiMn_2O_4 apresenta, além de excelente segurança, alta capacidade devido a sua estrutura com túneis tridimensionais. No entanto, apresenta problemas de queda de capacidade com os sucessivos ciclos de carga e descarga, o que se deve principalmente a dissolução de Mn no eletrólito via reação de desproporcionamento: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ [27, 28]. Diversas estratégias têm sido adotadas com o objetivo de melhorar a ciclabilidade desse material, tais como: substituição de parte do Mn por outro metal, recobrimento das partículas de óxido, aditivos no eletrólito e tratamento térmico em altas temperaturas [21, 29].

Outro óxido de manganês bastante estudado é o LiMnO_2 de estrutura lamelar. No entanto, com sucessivos ciclos de carga e descarga, este material se converte ao LiMn_2O_4 de estrutura espinélio, que é mais termodinamicamente estável, resultando em pior desempenho

eletroquímico [30, 31]. Uma estratégia viável para estabilizar a estrutura lamelar do óxido de manganês consiste na substituição de parte dos átomos de Mn por outros como Ni e Co. O composto $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ apresenta estabilidade muito maior e está presente comercialmente; nesse composto, a espécie eletroquimicamente ativa é o níquel, o manganês proporciona a estabilidade estrutural e o cobalto evita que os átomos de Ni e Mn troquem de posição na estrutura durante os ciclos de carga e descarga [1]. Apesar de ser disponível comercialmente, a razão pela qual a quantidade dos átomos de metal de transição obedece à distribuição 3:3:3 não é conhecida e diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de obter a melhor combinação entre os diferentes elementos [32].

Outra estratégia é o uso de óxido de manganês amorfo ou nanocristalino. Esse material apresenta altos valores de capacidade e não tendem a formar a estrutura de espinélio com a ciclagem, mantendo a sua natureza amorfa nos estados oxidado e reduzido, o que se deve a organização estrutural de curta distância, que apesar de estar termodinamicamente longe do equilíbrio, mantém o material cineticamente estável [33]. Além disso, as condições de preparação desses materiais são mais brandas, não exigindo altas temperaturas durante ou após a síntese.

Além dos óxidos de manganês, os óxidos de vanádio também têm sido bastante estudados. Estes materiais também apresentam baixo custo, não apresentam impactos ambientais, apresentam alta capacidade teórica e são bastante seguros, encontrando aplicações não somente em dispositivos de armazenamento e conversão de energia, mas também em catálise e dispositivos eletrocromáticos. Óxidos de vanádio são compostos que possuem ligações de alta energia entre os átomos de vanádio e os de oxigênio, podendo existir sob diversas combinações e com valências do vanádio entre 3+ e 5+, tais como: VO, V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 , e também na forma de compostos de valência mista [34]. Destes, V_6O_{13} e

principalmente o V_2O_5 apresentam resultados promissores como compostos de intercalação [35].

O V_2O_5 apresenta melhor desempenho quando hidratado: a presença de moléculas de água intercaladas entre as lamelas da estrutura do óxido aumenta a distâncias entre estas, melhorando a difusão de íons [36]. Apesar disso, este material apresenta valores baixos de condutividade elétrica (entre 10^{-2} e 10^{-3} S cm⁻¹) e baixo coeficiente de difusão de Li^+ (entre 10^{-12} e 10^{-13} cm² s⁻¹) o que limita a capacidade e a densidade de corrente do sistema [35]. O aumento da área superficial, encurtando o caminho de difusão dos íons Li^+ pode melhorar o desempenho do material, por isso, muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de obter nanopartículas deste composto [35, 37]. Outra estratégia bastante promissora é, assim como para os óxidos de manganês, o uso de materiais amorfos [38, 39].

1.2. Supercapacitores

Supercapacitores, ou capacitores eletroquímicos, são dispositivos de armazenamento de energia que apresentam maior densidade de potência que as baterias e maior densidade de energia que os capacitores comuns. Essas características os tornam atrativos para aplicações que requerem descargas rápidas de energia. Os supercapacitores podem ser utilizados em veículos elétricos, acoplados a dispositivos como baterias e células a combustível, para prover potência para aceleração e recuperação rápida em caso de queda de energia. A Figura 3 [40] apresenta o gráfico de Ragone, que situa os diferentes dispositivos em função de sua densidade de energia e de potência.

Figura 3: Gráfico de Ragone, relacionando a densidade de energia e potencia de diferentes dispositivos de armazenamento de energia.

De acordo com o gráfico, os supercapacitores preenchem o espaço entre as baterias e capacitores, podendo melhorar o desempenho dos dois dispositivos, quando acoplados a estes.

O desempenho de um supercapacitor em termos de densidade de energia e de potência depende principalmente da capacitância específica do material de eletrodo e da voltagem da cela. A capacitância é uma propriedade intrínseca do material e pode ser melhorada pelo desenvolvimento de sínteses em que se obtenham materiais de alta área superficial; já a voltagem é limitada pela estabilidade eletroquímica do solvente utilizado como eletrólito [41].

Os materiais de eletrodos comumente estudados para supercapacitores são: carbono e óxidos de metais, sendo que o primeiro envolve predominantemente a capacitância de dupla camada, ou seja, a separação de carga na interface eletrodo/eletrólito, e o último envolve reações pseudo-capacitivas, em que a capacitância se dá por reações sucessivas de oxidação e redução na superfície do material do eletrodo. Em todos os casos, os processos ocorrem na superfície do material, ou penetram em apenas uma espessura muito fina, o que faz com estes dispositivos tenham alta ciclabilidade.

Carbono: é o material mais comumente utilizado por apresentar baixo custo, alta área superficial, disponibilidade e métodos de preparação estabelecidos. Apesar de o

armazenamento de carga ser predominantemente capacitivo, há contribuição de grupos funcionais presentes na superfície de carbono ativado, que podem ser carregados/descarregados, dando origem à pseudo-capacitância.

Óxidos de Metais: O voltamograma de um óxido de metal utilizado em supercapacitores apresenta o formato retangular típico, porém esse formato não é somente consequência do carregamento da dupla camada, mas sim de uma série de reações redox que ocorrem no material, com compensação de carga realizada pelas espécies iônicas presentes no eletrólito. O óxido mais investigado é o RuO_2 , que pode apresentar capacitância específica de 700 F g^{-1} , porém, este material é inviável comercialmente devido ao seu alto custo [42, 43].

O óxido de manganês apresenta baixo custo, não é tóxico, porém têm apresentado valores práticos de capacitância muito abaixo do valor teórico de 1370 F g^{-1} (entre $100\text{ e }300\text{ F g}^{-1}$). Diversos estudos têm sido feitos, com o objetivo de estudar e melhorar as suas características supercapacitivas, como por exemplo, o uso de nanomateriais. Além disso, as propriedades capacitivas do MnO_2 , assim como de outros óxidos de metais, são dependentes da sua estrutura e modo de preparação. Diversos trabalhos apresentam resultados utilizando MnO_2 amorfo como material para supercapacitor [44]. O modo de preparação dos eletrodos mais comumente utilizado é a eletrodeposição galvanostática. A eletrodeposição permite a obtenção de filmes uniformes, podendo ser utilizado substratos de qualquer formato e com controle da espessura e quantidade de material depositado.

1.3. Os dispositivos de armazenamento e conversão de energia do futuro

A demanda cada vez maior por dispositivos de alta energia e potência, que sejam seguros e apresentem menor impacto ambiental, possibilitando a aplicação em equipamentos maiores, tais como os veículos elétricos, tem impulsionado o desenvolvimento de novos

materiais e tecnologias. Dentre as diferentes estratégias destacam-se: o uso de nanomateriais como eletrodos e de líquidos iônicos como eletrólito.

1.3.1. Nanomateriais

Materiais produzidos em escala nanométrica, além da maior área superficial, podem apresentar propriedades diferentes das presentes no mesmo material em escala micrométrica ou maior. Isso ocorre porque a transição de caráter de átomo ou molécula para material maciço ocorre nessa escala de tamanho, onde a maior parte dos átomos encontra-se na superfície do material [45]. Além do efeito de superfície, em óxidos de metais de transição, que são semi-condutores, o efeito da mudança da estrutura de bandas em escala nanométrica exerce efeito importante nas propriedades do material.

O uso de nanomateriais como eletrodos em baterias de íon-lítio pode trazer benefícios relacionados à maior área superficial obtida, tais como: melhor acomodação das alterações volumétricas resultantes da inserção/expulsão de Li^+ da estrutura do material, maior área de contato entre o eletrodo e o eletrólito, menor caminho de difusão do Li^+ e para o transporte eletrônico [46], proporcionando maior ciclabilidade, maior capacidade e permitindo a operação em altas correntes (maior potência). No entanto, o uso de nanomateriais para esse tipo de aplicação só começou a ganhar importância muito recentemente devido ao maior risco de dissolução do material do eletrodo e a maior possibilidade de reações secundárias indesejáveis envolvendo a decomposição do eletrólito [8], comprometendo a segurança do dispositivo. Portanto, para que os benefícios do uso de nanomateriais sejam aproveitados, algumas medidas devem ser adotadas para contornar as desvantagens inerentes deste sistema.

Uma estratégia seria a escolha dos materiais de eletrodo mais viáveis. Materiais termodinamicamente instáveis no estado carregado tais como os óxidos de cobalto e de níquel, podem comprometer a segurança do dispositivo; portanto, bons candidatos a

nanomateriais para cátodos em baterias de íon-lítio são os óxidos de manganês, de vanádio e o fosfato de ferro, que são materiais relativamente mais estáveis no estado oxidado [47].

Outra estratégia consiste no recobrimento das nanopartículas, protegendo o material do eletrodo de reações indesejadas e da dissolução, porém, permitindo o transporte de Li^+ [48]. No caso do óxido de cobalto, por exemplo, o recobrimento das nanopartículas com AlPO_4 proporcionou uma melhora no desempenho do ponto de vista da capacidade e da ciclabilidade em altas voltagens, mostrando que essa estratégia previne a ocorrência de reações indesejadas no estado oxidado [49]. O problema de dissolução do LiMn_2O_4 também foi suprimido por meio do recobrimento com ZnO : a 55°C , a retenção da capacidade após 50 ciclos foi de 97% para as nanopartículas recobertas, enquanto que para as nanopartículas sem recobrimento, a retenção foi de apenas 58% [50]. No entanto, o recobrimento das nanopartículas pode resultar em menor desempenho, uma vez que o eletrólito deve atravessar uma camada isolante de material para atingir o material eletroativo.

1.3.2. Líquidos iônicos como eletrólito

Líquido iônico é o termo adotado para sais que apresentam ponto de fusão menor que 100°C . Para que sejam líquidos abaixo dessa temperatura, esses sais normalmente são constituídos de cátions volumosos e ânions assimétricos de carga delocalizada, o que faz com que a interação eletrostática entre os íons de carga contrária seja fraca, resultando em sais com pouca tendência a cristalizar [51]. A figura 4 apresenta alguns cátions e ânions comumente utilizados.

Cátions	Ânions
	$[\text{Cl}]^-$ $[\text{Br}]^-$ $[\text{BF}_4]^-$ $[\text{PF}_6]^-$ $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$

Figura 4: Cátions (da esquerda para direita: imidazólio, piperidínio, pirrolidínio e alquilamônio) e ânions comumente utilizados em líquidos iônicos

Uma característica peculiar desses materiais é que, variando os substituintes do cátion e o ânion, é possível modular as suas propriedades físico-químicas, tais como condutividade, viscosidade, ponto de fusão e estabilidade eletroquímica. Assim, uma grande variedade de líquidos iônicos com características específicas pode ser obtida para diferentes aplicações.

As propriedades decorrentes do fato de serem líquidos constituídos exclusivamente de íons tornam esses materiais solventes para aplicações que não são viáveis em solventes convencionais: os líquidos iônicos são capazes de dissolver macromoléculas, como, por exemplo, a celulose, em grandes quantidades, o que traz benefícios para a indústria têxtil [52] algumas enzimas apresentam alta atividade em líquidos iônicos, o que representa benefícios no campo da produção de biocatalisadores e células à biocombustível [53]; a alta estabilidade eletroquímica permite a eletrodeposição de metais em potenciais muito mais negativos que em meios convencionais, o que amplia a variedade de metais que podem ser obtidos por eletrodeposição, além de proporcionar maior rendimento e novas morfologias do depósito obtido [54].

Além da eletrodeposição, do ponto de vista da eletroquímica, os líquidos iônicos são excelentes candidatos para substituir os solventes orgânicos convencionais como eletrólito em dispositivos de armazenamento e conversão de energia. Muitos estudos têm sido focados no uso de líquidos iônicos como eletrólitos em baterias de lítio e íon-lítio e em supercapacitores, principalmente os baseados em cátions de anéis imidazólio, piperidínio e pirrolidínio e em

ânions de bis(trifluorometanosulfonil)imideto (Tf_2N). Esses líquidos iônicos apresentam carga delocalizada, que garante alta estabilidade anódica e estrutura flexível, que proporciona baixa viscosidade [55]. Outras propriedades fazem dos líquidos iônicos excelentes substitutos aos solventes orgânicos convencionais para esse tipo de aplicação [11]:

- não são inflamáveis nem voláteis;
- apresentam alta estabilidade química e eletroquímica;
- são líquidos em uma ampla faixa de temperatura;
- alta condutividade iônica;

Essas características permitem que os líquidos iônicos possam ser utilizados como eletrólitos em dispositivos maiores e que exigem maior segurança, tais como veículos elétricos e máquinas industriais. No entanto, devido a grande variedade de combinações de cátions e ânions que formam compostos com diferentes propriedades que ainda não estão completamente estabelecidas, um estudo sistemático da relação entre estrutura e propriedades deve ser feito para que se obtenha o material mais adequado para cada aplicação. Aspectos como estabilidade cinética e termodinâmica dos materiais de eletrodo, informações sobre a formação da SEI e o efeito da adição de sal de lítio ainda precisam ser estudadas com bastante critério [11].

A pesquisa de líquidos iônicos como eletrólito em baterias e supercapacitores é muito ampla e variada, e diversas combinações de materiais de eletrodos (cátodos e ânodos) e líquidos iônicos são empregadas. Nos próximos parágrafos um panorama do que vem sendo estudado será apresentado.

1.3.2.1. Ânodos

A compatibilidade dos líquidos iônicos com lítio metálico, com o eletrodo de grafite convencional e com as ligas de silício tem sido bastante estudada e muitos resultados promissores têm sido obtidos. Estudos de RMN apresentados no trabalho de Bazito e colaboradores [56] mostram que após duas semanas em contato com lítio metálico, o hidrogênio ácido na posição C-2 do cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMI) é reduzido, com a formação de carbeno, que causa agregação dos cátions do líquido iônico (figura 5).

Figura 5: reação entre o cátion 1-butil-3-metilimidazólio e Lítio metálico

Algumas contribuições [56, 57] mostram que, para resolver esse problema é necessária, apesar de causar um aumento da viscosidade e uma diminuição da condutividade, a adição de um grupo metila na posição C-2 do anel imidazólio do cátion, formando o 1-butil, 2-3-dimetilimidazólio (BMMI), prevenindo a oxidação deste, resultando em um líquido iônico estável frente ao lítio. O aumento da viscosidade causado pela adição do grupo metila é contrabalanceado pelo uso do ânion Tf_2N , que devido a sua alta flexibilidade, resulta em líquidos iônicos de menor viscosidade quando comparado com os contendo o ânion BF_4 , por exemplo.

Além do BMMI, os cátions baseados em anéis pirrolidínio e piperidínio também são estáveis à oxidação frente ao lítio, apresentando resultados promissores considerando a reversibilidade da oxidação/redução do lítio [58, 59]. No entanto, a formação de dendritos só é suprimida em baixas correntes. Uma estratégia é a utilização de espécies zwitteriônicas como aditivos, que promove a melhora da reversibilidade frente a sucessivos ciclos de oxidação e

redução do lítio devido à formação de uma SEI de menor resistência [60,61]. O próprio sal de lítio adicionado ao líquido iônico pode ser considerado um aditivo, uma vez que aumenta a estabilidade catódica por meio de formação de camada passivadora de Li_2O , LiOH , LiF e outras espécies na superfície do eletrodo, permitindo a passagem de Li^+ mas não de outras espécies [60, 62].

Além do lítio metálico, a compatibilidade de líquidos iônicos com outros materiais anódicos também tem sido estudada. Em uma contribuição de Lux e colaboradores [63], eletrodos de grafite e de silício, ambos contendo carboximetilcelulose como aditivo, foram testados em bis(trifluorometanosulfonilimideto) de N-butil-N-metil pirrolidínio ($\text{PYR}_{14} \text{Tf}_2\text{N}$) contendo o sal $\text{Li Tf}_2\text{N}$. Em ambos os sistemas, o uso de carbonato de vinileno como aditivo no eletrólito foi necessário para que ocorresse a formação da SEI, uma vez que este líquido iônico apresenta alta estabilidade catódica, não reagindo na superfície do ânodo para formar uma camada passivante responsável pela proteção da superfície do eletrodo, mas permitindo a passagem de Li^+ .

Um líquido iônico similar, bis(trifluorometanosulfonilimideto) de N-butil-N-etilpirrolidínio ($\text{PYR}_{24} \text{Tf}_2\text{N}$), também contendo o sal $\text{Li Tf}_2\text{N}$ dissolvido, foi testado em ânodos de Lítio metálico e liga de Sn-C [64]. Nesse trabalho, medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) mostraram que com os sucessivos ciclos de oxidação e redução, a resistência da interface eletrodo/eletrólito cresce continuamente para o eletrodo de lítio, enquanto que no sistema contendo a liga de Sn-C, a resistência permanece constante. Isso significa que uma SEI estável é formada no sistema contendo a liga de estanho como ânodo, mas não no sistema contendo o lítio metálico.

Outra abordagem envolve a substituição do ânion Tf_2N pelo trifluorometanosulfonato (FSI) [65]. Nesse trabalho, dois líquidos iônicos contendo o cátion 1-etil-3-metilimidazólio

(EMI), EMITf₂N e EMIFSI, foram empregados como eletrólito no sistema contendo o ânodo Ni-Si-C. Os resultados obtidos mostraram que o líquido iônico contendo o ânion FSI proporcionou menor resistência interfacial e de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Os líquidos iônicos contendo o ânion FSI são menos viscosos e mais condutores que o análogo contendo o Tf₂N; no entanto, a compatibilidade destes com materiais de eletrodo pode apresentar problemas, como será discutido adiante.

Baseados nos trabalhos apresentados e em outros diversos resultados presentes na literatura, nota-se que a estabilidade e compatibilidade desses sistemas depende da estrutura do cátion e do ânion do líquido iônico, além do material utilizado como ânodo. Tendo em vista a vasta quantidade de combinações que pode se obtida, é necessário que se faça um estudo sistemático da correlação entre estrutura dos materiais e propriedades para que sistemas adequados à aplicação em dispositivos de armazenamento e conversão de energia sejam obtidos.

1.3.2.2. Cátodos

A quantidade de trabalhos publicados envolvendo o estudo de materiais para cátodos e líquidos iônicos é muito ampla. A quantidade de combinações de diferentes líquidos iônicos e materiais de eletrodo torna difícil estabelecer um panorama sobre o status da pesquisa relacionada com esse assunto. No entanto, resultados interessantes têm sido obtidos e serão apresentados, considerando os materiais para cátodo mais estudados: óxidos de cobalto, de vanádio e de manganês e fosfato de ferro.

Óxido de Cobalto: apesar de ser tóxico, caro e apresentar problemas relacionados à segurança, o óxido de cobalto é o material empregado na maioria das baterias comercializadas atualmente. A compatibilidade desse material com dois líquidos iônicos diferentes foi estudada e comparada com o eletrólito orgânico convencional por Garcia e colaboradores

[66]. Nesse trabalho, o LiCoO_2 foi empregado como cátodo e o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como ânodo. Os líquidos iônicos estudados são constituídos do mesmo cátion, o EMI e dos ânions BF_4 e Tf_2N . O EMITf_2N , apesar de apresentar menor viscosidade que o EMIBF_4 , apresenta menor condutividade e o efeito da adição de sal de lítio, que provoca um aumento da viscosidade, é menos pronunciado para o líquido iônico contendo o ânion BF_4 . O efeito da adição de sal de lítio na viscosidade e condutividade de líquidos iônicos também foi estudado para o BMMITf_2N [67] por espectroscopia Raman e simulação computacional, mostrando que ocorre a coordenação entre os íons Li^+ e os oxigênios do Tf_2N , causando os efeitos físico-químicos observados.

No trabalho de Garcia e colaboradores, os valores de condutividades das misturas $\text{LiTf}_2\text{N}/\text{EMITf}_2\text{N}$ e $\text{LiBF}_4/\text{EMIBF}_4$ obtidos foram ligeiramente menores que o do eletrólito orgânico convencional; porém, testes de carga e descarga realizados com os diferentes eletrólitos mostraram que a performance do líquido iônico contendo o ânion Tf_2N é muito superior a do contendo o ânion BF_4 , sendo os valores de capacidades obtidos em diferentes taxas de corrente sempre maiores para o EMITf_2N bem como o efeito do aumento da taxa de corrente nos valores de capacidade menos pronunciado. A estabilidade eletroquímica quando a taxa de corrente é de 1C (ou seja, descarga completa em 1 hora) é melhor no eletrólito baseado no EMITf_2N que no solvente orgânico convencional e praticamente nula em EMIBF_4 . Esses resultados mostram que não apenas a condutividade dos eletrólitos deve ser levada em conta e que a compatibilidade destes com os materiais de eletrodo é um fator muito importante. Nesse caso, os resultados mostraram que a interface eletrodo/eletrólito formada utilizando o EMITf_2N é mais estável e eficiente que nos outros eletrólitos estudados.

Os líquidos iônicos contendo o ânion FSI, que proporciona menor viscosidade e maior condutividade quando comparado com os análogos contendo o Tf_2N , também foram estudados [68,69]. No trabalho de Matsumoto e colaboradores [70], além da viscosidade e

condutividade, o efeito da adição de sal de lítio nos líquidos iônicos contendo o ânion FSI são menos pronunciados. Nesse trabalho, diferentes cátions (EMI, N-metil-N-propilpirrolidínio (PYR₁₃) e N-metil-N-propilpiperidínio (MPP)) contendo os ânions Tf₂N e FSI foram testados como eletrólitos no sistema contendo o Li como ânodo e o LiCoO₂ como cátodo. Os resultados obtidos mostraram que, de maneira geral, os líquidos iônicos contendo o FSI proporcionaram maior capacidade em altas taxas de corrente. Comparando líquidos iônicos contendo o ânion FSI, mas com cátions diferentes, observou-se que o desempenho eletroquímico não está diretamente relacionado à condutividade do líquido iônico, o que indica que a natureza da SEI formada também exerce influência.

Porém, apesar de proporcionar uma melhora no desempenho eletroquímico, a substituição do ânion Tf₂N pelo FSI pode trazer problemas relacionados à segurança, como foi demonstrado por Wang e colaboradores [71]. Nesse trabalho, a reatividade de seis diferentes líquidos iônicos como eletrólito em sistemas contendo os eletrodos LiSi, Li₇Ti₄O₁₂ e Li_{0.45}Co₂ no estado carregado foi estudada por calorimetria adiabática (“accelerating rate calorimetry”). Os resultados obtidos mostram que um dos líquidos iônicos testados, o EMIFSI apresenta estabilidade pior que os solventes orgânicos convencionais, e que os eletrólitos mais seguros são os que contêm o ânion Tf₂N.

Outro aspecto relacionado com o uso desses líquidos como eletrólito é a temperatura. Os líquidos iônicos são líquidos em uma ampla faixa de temperatura; porém, propriedades como viscosidade e condutividade são fortemente afetadas por pequenas variações de temperatura, o que pode comprometer a resposta eletroquímica. O líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imideto de trimetil-n-hexilamônio (TMHATf₂N) contendo o sal LiTf₂N dissolvido foi utilizado como eletrólito no sistema Li/LiCoO₂ [72]. Os resultados mostraram que existe uma temperatura ótima (35°C nesse estudo) em que a capacidade inicial e a ciclabilidade são melhores. Os resultados de EIS apresentados nesse trabalho mostraram

que com a diminuição da temperatura, as resistências da solução e de transferência de carga aumentam, sendo a resistência à transferência de carga fortemente afetada pela variação de temperatura. Em temperaturas mais altas, a ciclabilidade é fortemente afetada uma vez que ocorre uma diminuição do sobrepotencial de carga, o faz com que haja oxidação do eletrólito, formando uma camada resistiva na superfície do eletrodo.

Óxido de Vanádio: Quando comparado com outros materiais de eletrodo, existem poucos trabalhos relacionados ao uso de líquidos iônicos como eletrólito em sistemas contendo óxido de vanádio, porém, resultados promissores têm sido obtidos. Um dos aspectos estudados está relacionado à solubilidade de diferentes óxidos de vanádio (V_2O_3 , V_2O_4 , $VOSO_4$, V_2O_5 , Na_3VO_4 , $NaVO_3$ and NH_4VO_3) em cloreto de EMI (EMICl)/ $AlCl_3$, mostrando que a solubilidade depende da estrutura do material [73]. Em outra contribuição, o uso do líquido iônico $PYR_{13}Tf_2N$ contendo o sal $LiTf_2N$ como eletrólito evitou a dissolução de filme nanoestruturado de V_2O_5 após 50 ciclos de carga e descarga, enquanto que em eletrólito convencional ($LiPF_6$ 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1) a dissolução do material frente aos ciclos de carga e descarga foi observada [74]. Nesse trabalho, além do melhor desempenho do ponto de vista da dissolução, valores mais altos de capacidade de carga foram observados no líquido iônico, fato atribuído à formação de uma SEI mais estável e compatível.

A dissolução do material de eletrodo também foi suprimida, bem como maiores valores de capacidade também foram observados, no sistema contendo como eletrólito o composto $PYR_{13}Tf_2N/PEO$ e nanopartículas de LiV_3O_8 recobertas com polipirrol como material de eletrodo [75]. Nesse caso, o líquido iônico foi utilizado como aditivo ao eletrólito polimérico para aumentar a estabilidade e a condutividade da SEI, permitindo a aplicação em temperatura ambiente [76].

Óxido de Manganês: os trabalhos envolvendo o uso de líquidos iônicos em sistemas contendo óxido de manganês têm discutido principalmente as vantagens relacionadas ao fato de ser possível trabalhar em janelas de potencial maiores que em solvente orgânicos convencionais. Os estudos envolvem, além de aplicações em baterias [77], o uso desses sistemas como supercapacitores [78].

Uma das vantagens de se utilizar líquidos iônicos é a sua alta estabilidade eletroquímica em potenciais positivos. No trabalho de *Borgel e colaboradores* [79], em que o óxido de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ foi utilizado como material de eletrodo, reações indesejadas que normalmente ocorrem no estado carregado em eletrólitos orgânicos convencionais não ocorreram com os líquidos iônicos $\text{PYR}_{14}\text{Tf}_2\text{N}$ e MPPTf_2N . Com isso, obteve-se maior reversibilidade e densidade de energia.

No entanto, a dissolução desses materiais não parece ser evitada, como é possível observar, por exemplo, no trabalho de *Saint e colaboradores* [80], em que a dissolução do LiMnO_2 ocorre em líquidos iônicos contendo o anion Tf_2N mas não em solvente orgânico convencional. Nesse caso, o problema foi resolvido por meio de modificação do material de cátodo, formando o $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$, resultando em maior ciclabilidade.

O efeito da temperatura também foi estudado em sistemas contendo óxido de manganês. Num estudo envolvendo o LiMn_2O_4 e o THMATFSI/LiTFSI , experimentos eletroquímicos foram realizados em temperaturas entre 0°C e 50°C , mostrando que valores de capacidade iniciais maiores são obtidos em temperaturas mais altas, porém, em detrimento da reversibilidade e ciclabilidade [81]. Um estudo mais detalhado por EIS mostrou que os dois semi-círculos presentes no diagrama de Niquist, que correspondem, respectivamente, às resistências da interface eletrodo/eletrólito e de transferência de carga, diminuem com o aumento da temperatura, mostrando que os dois processos são afetados. Além disso,

experimentos de difração de raios-X (DRX) mostraram que ocorrem mudanças estruturais do LiMn_2O_4 durante os ciclos de carga e descarga à 50°C em líquidos iônicos, mas não em eletrólito convencional.

A principal diferença entre os eletrólitos convencionais e os baseados em líquidos iônicos, é que esses últimos são constituídos exclusivamente de íons. A natureza unicamente iônica pode ser uma vantagem do ponto de vista da condutividade, porém, os íons volumosos que constituem os líquidos iônicos também farão parte do processo de compensação de carga, o que pode representar um problema, como foi demonstrado por *Lee e colaboradores* [82]. Nesse trabalho, o coeficiente de difusão dos cátions BMMI e Li^+ foram medidos em carbonato de propileno e, apesar de ser mais volumoso, o BMMI move-se mais rápido que o Li^+ atingindo a superfície do eletrodo antes, formando uma barreira à entrada dos íons Li^+ na estrutura do material de eletrodo. Como não ocorre a intercalação do cátion mais volumoso, esse comportamento compromete a compensação de carga do sistema.

No entanto, o fato de os íons do líquido iônico participarem do processo de compensação de carga pode ser interessante para aplicação em supercapacitores, uma vez que nesse caso os processos de compensação de carga ocorrem apenas superficialmente. Sabe-se que a adição de sal de lítio ao líquido iônico afeta negativamente a viscosidade e a condutividade do eletrólito, então o uso de líquidos iônicos para esse tipo de aplicação pode ser uma boa alternativa. Alguns resultados promissores foram obtidos utilizando líquidos iônicos contendo o ânion dicianoamida (DCA) e os cátions EMI e PYR_{14} [83,84]. Os resultados obtidos nesses trabalhos mostraram que nesse caso, o processo de compensação de carga é devido principalmente ao ânion, o que foi atribuído ao seu menor volume quando comparado com os cátions utilizados. Líquidos iônicos com ânions diferentes também foram comparados: o sistema contendo o EMIBF_4 apresentou capacitância 2,5 vezes menor que em

EMIDCA, o que foi atribuído a diferenças nas estruturas geométricas e propriedades físico-químicas dos dois ânions.

Fosfatos de Ferro: além dos óxidos de metal de transição, o comportamento eletroquímico dos eletrodos de fosfatos de ferro também tem sido estudado em líquidos iônicos. Conforme discutido anteriormente, os líquidos iônicos podem ser utilizados como aditivo para aumentar a condutividade de eletrólitos sólidos poliméricos à temperatura ambiente: ao adicionar o $\text{PYR}_{13}\text{Tf}_2\text{N}$ ao PEO ocorre separação de fase, pois os oxigênios da cadeia de éter do polímero não são capazes de coordenar com os cátions do líquido iônico; porém, essa separação não ocorre quando o sal LiTf_2N é adicionado ao sistema e a condutividade aumenta porque os íons Li^+ não são mais dependentes da movimentação do polímero, uma vez que ocorre competição entre os oxigênios da cadeia de éter e o Tf_2N [85]. Esse sistema contendo o $\text{PYR}_{13}\text{Tf}_2\text{N}$, o PEO e o LiTf_2N foi utilizado como eletrólito no sistema $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ à 40°C , apresentando capacidade de descarga inicial muito próxima da teórica (96%), excelente eficiência em diferentes taxas de corrente e maior ciclabilidade que em outros eletrólitos ($\text{PEO}/\text{LiTf}_2\text{N}$ e $\text{EC}/\text{DMC}/\text{LiClO}_4$) [86].

O uso de aditivos aos líquidos iônicos também foi estudados em sistemas contendo LiFePO_4 como eletrólito: a adição de 10% de carbonato de vinileno (VC) ao bis(trifluorometanosulfonil)imideto de N-butil-N-metilpiperidíneo (BMPTf_2N) [87] e ao bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-amil-2,3-dimetilimidazólio (AMMITf_2N) [88] melhorou o desempenho do ponto de vista da ciclabilidade. Em ambos os estudos, experimentos de EIS mostraram que a resistência na interface eletrodo/eletrólito é menor nos sistemas contendo o aditivo, o que indica a formação de uma SEI de menor resistência.

Em outro estudo, excelente ciclabilidade foi obtida sem a necessidade de adição de aditivo ao líquido iônico [89]. O líquido iônico $\text{PYR}_{24}\text{Tf}_2\text{N}$ foi utilizado como eletrólito no

sistema contendo o LiFePO_4 como cátodo e os resultados de EIS obtidos à 40°C mostraram que a resistência da interface eletrodo/eletrólito é baixa e se mantém estável ao longo de sucessivos ciclos de carga e descarga.

As conseqüências relacionadas ao uso de um eletrólito puramente iônico também foi estudada para eletrodos de LiFePO_4 [90]. Estudos de Dinâmica Molecular mostraram que a presença de cátions EMI na superfície do eletrodo influencia na concentração de Li^+ disponíveis para intercalação: a resistência associada com o transporte de Li^+ do seio da solução para a interface, assim como a energia de dessolvatação desses cátions são similares em solvente orgânico e em líquido iônico; no entanto, a concentração de íons Li^+ disponível na superfície do eletrodo é menor no meio de líquido iônico, resultando em alta resistência na interface, especialmente em temperaturas mais baixas.

Baseado nos diferentes resultados apresentados sobre a aplicação de líquidos iônicos como eletrólitos em sistemas de armazenamento e conversão de energia, é possível afirmar que, devido a enorme quantidade de materiais de eletrodo e sais líquidos disponíveis, muitos esforços ainda devem ser concentrados com o objetivo de se obter um entendimento sobre a relação entre a estrutura dos materiais, suas propriedades e comportamento em sistemas eletroquímicos.

2. Objetivos:

Para que o uso de baterias e supercapacitores em equipamentos que demandam alta energia e potência - tais como veículos elétricos - seja possível, é necessário que novos materiais sejam desenvolvidos visando o desenvolvimento de dispositivos de alto desempenho e segurança.

O presente trabalho tem como objetivo obter filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio como eletrodo e estudar o comportamento eletroquímico dos mesmos em eletrólitos baseados em líquidos iônicos.

Com o uso de filmes nanoestruturados espera-se que maiores valores de capacidade de carga (ou capacitância) específica sejam obtidos devido ao aumento da área superficial, além de maior ciclabilidade devido ao menor estresse mecânico causado pelos sucessivos ciclos de intercalação e deintercalação de íons Li^+ na estrutura do material no caso das baterias.

Com o uso de líquidos iônicos como eletrólito, espera-se obter maior segurança ao dispositivo, devido destes não serem voláteis nem inflamáveis. Além disso, esses materiais permitem o uso de lítio metálico como ânodo, o que proporciona maior energia ao sistema devido à maior diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo.

3. Parte Experimental

3.1. Preparação dos Líquidos Iônicos

Quatro líquidos iônicos diferentes foram utilizados como eletrólito e o procedimento padrão de preparação envolve duas etapas: quartenização de amina e troca iônica. Na primeira etapa, é obtido o brometo do cátion do líquido iônico e na segunda etapa o ânion brometo é substituído pelo ânion do líquido iônico [56].

O procedimento adotado na primeira etapa é o mesmo para todos os compostos, por isso, a preparação do brometo de BMMI (BMMIBr) será descrita como exemplo e as estruturas dos outros brometos e seus reagentes serão apresentados.

Nessa etapa, uma mistura de quantidades equimolares de 1,2 dimetilimidazólio e de brometo de butila foi mantida sob agitação a 80-90°C sob refluxo por 3 horas. Ao final da reação, houve a formação de um sólido branco (BMMIBr), que foi recristalizado com uma mistura de acetonitrila e tetrahidrofurano (THF): o sólido formado foi dissolvido na mínima quantidade necessária de acetonitrila quente e o THF foi adicionado em pequenas quantidades, até que a solução ficasse levemente turva. Após esfriar a temperatura ambiente, a solução foi colocada no freezer por 12 horas, ocorrendo a precipitação do brometo, que foi separado da porção líquida por filtração a vácuo e seco em dessecador por 12 horas. A tabela 1 apresenta as reações de quartenização para os diferentes brometos dos cátions dos líquidos iônicos.

Tabela 1: cátions dos líquidos iônicos utilizados e reações de quartenização para obtenção dos brometos

Cátion do líquido iônico	Reação – etapa 1
1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio – BMMI	
N-n-butil-N-metilpiperidínio – BMP	
1-n-dimetileter-2,3-dimetilimidazólio – EtO(CH ₂) ₂ MMI	

A segunda etapa envolve a substituição do ânion brometo pelo ânion que formará o líquido iônico. Dois ânions foram utilizados: Tf_2N^- e o BF_4^- . O ânion Tf_2N^- forma líquidos iônicos hidrofóbicos e o BF_4^- forma compostos hidrofílicos; essa característica torna o procedimento dessa etapa diferente, dependendo do ânion adotado.

Na reação para formação dos líquidos iônicos hidrofóbicos, quantidades equimolares do brometo do cátion e de $\text{Li Tf}_2\text{N}^-$, ambos dissolvidos em água, foram misturados e mantidos sob agitação a temperatura ambiente por 1 hora, formando uma mistura bifásica, que corresponde ao líquido iônico formado e à solução aquosa de LiBr . Devido à alta viscosidade do líquido iônico, este foi dissolvido em diclorometano, com o objetivo de minimizar perdas durante os processos de separação e purificação. Com um funil de decantação, foram feitas diversas lavagens com água e em seguida a mistura foi submetida à coluna de cromatografia de alumina ativada e diclorometano. Por fim, após secagem com sulfato de magnésio anidro, o diclorometano foi removido por rotoevaporação e o líquido iônico obtido foi estocado em atmosfera de argônio (com H_2O e $\text{O}_2 < 1\text{ppm}$).

Para a formação dos líquidos iônicos hidrofílicos, quantidades equimolares do brometo do cátion e de HBF_4 , ambos em solução aquosa foram misturados e mantidos sob agitação por

2 horas. Em seguida, o líquido iônico obtido foi extraído para o diclorometano com o auxílio de um funil de decantação e os mesmos procedimentos de purificação utilizados para os líquidos iônicos hidrofóbicos foram adotados.

A tabela 2 apresenta as estruturas dos líquidos iônicos formados.

Tabela 2: Estruturas dos líquidos iônicos utilizados

Líquido Iônico	Estrutura
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio – BMMITf ₂ N ⁻	
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-n-dimetileter-2,3-dimetilimidazólio – EtO(CH ₂) ₂ MMITf ₂ N ⁻	
Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de n-n-dimetilpiperidíneo – BMPTf ₂ N ⁻	
Tetrafluoroborato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio – BMMIBF ₄	

E a tabela 3 apresenta algumas propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos obtidos:

Tabela 3: Propriedades dos líquidos iônicos utilizados à 25°C

Líquido Iônico	η / mPa s	ρ / g cm ⁻³	σ / mS cm ⁻¹
BMMITf ₂ N ⁻ [56]	93	1,42	1,6
BMPTf ₂ N ⁻ [56]	183	1,38	1,2
EtO(CH ₂) ₂ MMITf ₂ N ⁻ [91]	67	1,43	2,3
BMMIBF ₄ [92]	544	1,21	0,52

3.2. Preparação dos filmes de óxido de manganês por auto-montagem camada-por-camada

3.2.1. Preparação das nanopartículas de óxido de manganês

O procedimento de preparação das nanopartículas de óxido de manganês consistiu de duas etapas: obtenção do permanganato de tetrametilamônio (TMAMnO_4) e redução deste com 2-butanol [93]. Na primeira etapa, quantidades equimolares de permanganato de potássio (KMnO_4) e brometo de tetrametilamônio (TMABr), ambos dissolvidos em água, foram misturados lentamente, por adição gota à gota da solução de permanganato à solução do brometo, sob agitação. O precipitado de cor roxa obtido foi separado do meio reacional por filtração a vácuo e recristalizado com água, obtendo-se assim o sal livre de íons potássio [94]. Na segunda etapa, 1mmol do TMAMnO_4 obtido foi dissolvido em 20mL de água e 20mL de 2-butanol foi lentamente adicionado sob agitação, que foi mantida por 45 minutos. Por fim, os componentes da mistura bifásica (a suspensão aquosa de óxido de manganês e o excesso de 2-butanol) foram separados utilizando um funil de decantação.

A caracterização das nanopartículas foi feita por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), utilizando um microscópio HRTEM-JEM 3010 URP e operando a 300kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LME-LNLS), e por DRX, utilizando um difratômetro Siemens D5000, na Central Analítica do Instituto de Química da USP. A suspensão aquosa das nanopartículas foi caracterizada por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-vis - HP 8452A).

3.2.2. Deposição das nanopartículas de óxido de manganês por auto-montagem camada-por-camada

A figura 5 apresenta o esquema de preparação dos filmes de nanopartículas de óxido de manganês.

Figura 5: Esquema de preparação dos filmes de óxido de manganês obtidos por deposição eletrostática camada-por-camada

O procedimento de obtenção dos filmes de óxido de manganês por automontagem camada-por-camada (LBL – do inglês “layer-by-layer”) consiste na imersão alternada de um substrato em suspensões ou soluções contendo espécies de densidade de carga opostas. Nesse caso, o substrato foi imerso primeiramente em uma solução 2 mmol L^{-1} de um polycation, o cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA- (4)) de $\text{pH}=12$ por 10 minutos; em seguida, após lavagem com água e secagem com N_2 , o substrato foi imerso na suspensão diluída a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ das nanopartículas de óxido de manganês por 30 minutos, seguido de lavagem com água e secagem com N_2 . O tempo de imersão na suspensão das nanopartículas foi determinado por medidas de UV-vis. A cada seqüência de imersão em PDDA – lavagem – imersão em óxido de manganês – lavagem se obtém uma bicamada.

O crescimento das bicamadas foi monitorado por UV-vis e microbalança à cristal de quartzo (MQC). A microbalança consiste de frequencímetro – modelo SR60 da Stanford Research Instruments e uma fonte de tensão alternada – modelo GP322 da Dual. Para cada monitoramento foi utilizado um substrato apropriado: para as medidas de UV-vis utilizou-se uma lâmina de vidro contendo uma das faces coberta com filme de óxido de estanho dopado

com índio ($\text{In}_2(\text{Sn})\text{O}_x$) de resistência $< 20\Omega$ da Delta Technologies (ITO – (3)) e um espectro de absorção foi obtido a cada deposição de óxido de manganês.

Para as medidas na MQC, foi utilizado um cristal de quartzo (1) de frequência de ressonância 6MHz, recoberto com ouro e área piezoelectricamente ativa = $0,32\text{cm}^2$ da Maxtek. Como é necessário que o substrato apresente densidade de carga na superfície para que o processo de deposição ocorra, a superfície de ouro do cristal de quartzo foi mantida imersa em solução etanólica de ácido mercaptoundecanóico 5mmolL^{-1} (MUA – (2)) por 12 horas. O enxofre presente no MUA liga-se covalentemente ao ouro e a extremidade contendo o grupo carboxílico fica livre, atraindo eletrostaticamente o PDDA quando imerso na solução alcalina do polícatión. A cada deposição de PDDA e de óxido de manganês, a frequência de ressonância do cristal de quartzo foi medida e as variações de frequências foram convertidas em variações de massa por meio da equação de Sauerbrey [95] (equação 1):

$$\Delta f = \frac{2\pi f_o^2 \Delta m}{\mu_c \rho_c} \quad (1)$$

Onde: Δf é a variação da frequência de ressonância (Hz)

f_o é a frequência fundamental do cristal (6Hz)

A é a área geométrica piezoelectricamente ativa do cristal ($0,32\text{cm}^2$)

μ_c é o módulo de cisalhamento ($2,95 \times 10^{11} \text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$)

ρ_c é a densidade do quartzo ($2,65 \text{g cm}^{-3}$)

Δm é a variação de massa (g cm^{-2})

A constante de sensibilidade do quartzo, K , foi obtida por calibração e é de $6,45 \times 10^7 \text{Hz g}^{-1} \text{cm}^2$ para o presente sistema. A calibração foi feita por meio de deposição galvanostática de prata.

A morfologia dos filmes obtidos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (FESEM) utilizando um microscópio Jeol - modelo JSM-7401F; imagens de microscopia de

força atômica (AFM), utilizando um microscópio PicoSPM-LE Molecular Imaging no modo contato intermitente, foram realizadas com o objetivo de se obter a espessura dos filmes: para isso, foi feito um risco com uma lâmina de metal sobre filmes com diferentes números de bicamadas depositados sobre vidro e os valores de espessura foram obtidos por diferença de altura. Os filmes também foram caracterizados por DRX.

3.3. Preparação de filmes macroporosos de óxido de manganês por eletrodeposição assistida por molde de nanoesferas de poliestireno

3.3.1. Preparação dos moldes de nanoesferas de poliestireno

As nanoesferas de poliestireno de diferentes diâmetros (300nm, 460nm, 600nm e 800nm - Aldrich) foram depositadas sobre o depósito de ouro do cristal de quartzo a partir das suspensões aquosas das mesmas. Suspensões contendo 10% em massa de nanoesferas foram diluídas à 0,5% em massa em soluções aquosas de surfactante Triton-X 100 (tetraoctilfenoxipoliétoxietanol) de diferentes concentrações, dependendo do diâmetro das esferas. Foram feitas três adições de 10µL da suspensão preparada sobre o substrato de ouro, e a cada adição, a secagem foi feita lentamente em atmosfera de umidade saturada e em baixa temperatura (os substratos foram colocados dentro de um recipiente de isopor fechado contendo um béquer com água, que foi mantido dentro da geladeira durante a secagem). Por fim, os substratos contendo os depósitos foram submetidos a tratamento térmico à 100°C. As concentrações de surfactante Triton-X e os tempos de tratamento térmico estão relacionados na tabela 4.

Tabela 4: Concentrações de Triton-X 100 e tempos de tratamento térmico aplicados à preparação e deposição das suspensões de nanoesferas de poliestireno

Diâmetro das nanoesferas Nm	Concentração de Triton-X 100 mol L ⁻¹	Tempo de tratamento térmico H
300	10 ⁻⁷	1
460	10 ⁻⁶	4
600	10 ⁻⁴	4
800	10 ⁻⁴	4

A adição de surfactante à suspensão é necessária para que se forme um depósito organizado das nanoesferas sobre o substrato e a concentração depende do tipo de substrato utilizado e do tamanho das esferas [96]. Concentrações abaixo do ideal levam a depósitos com as esferas muito espalhadas e concentrações acima da ideal leva à aglomeração excessiva das esferas, prejudicando a etapa de eletrodeposição. O tratamento térmico realizado à temperatura ligeiramente superior à temperatura de transição vítrea do poliestireno garante a conexão entre as esferas, evitando que estas se desorganizem durante a subsequente etapa de eletrodeposição.

3.3.2. Eletrodeposição de filmes de óxido de manganês macroporoso assistida por molde de nanoesferas de poliestireno

A eletrodeposição foi feita galvanostaticamente por redução de KMnO₄ e potenciostaticamente por oxidação de MnSO₄. Antes da eletrodeposição, o substrato contendo as nanoesferas foi mantido imerso na solução eletrolítica por cerca de 1 hora para que esta penetrasse entre as esferas, atingindo a superfície condutora de ouro. Como contra-eletrodo, foi utilizada uma malha de platina e como referência, Ag/AgCl, KCl_{sat}.

A eletrodeposição por redução galvanostática foi realizada aplicando-se 750μA cm⁻² por 2 minutos (90mC cm⁻²) utilizando o substrato contendo as nanoesferas de 460nm e solução aquosa de KMnO₄ 0,02mol L⁻¹.

A eletrodeposição por oxidação potencioestática foi realizada aplicando-se 1V vs. Ag/AgCl_{KCl sat} e monitorando a carga até que esta atingisse 180mC cm⁻². A eletrodeposição foi realizada em substratos contendo nanoesferas de 300nm, 460nm, 600nm e 800nm e uma solução aquosa de MnSO₄ 2mmol L⁻¹ +LiClO₄ 50mmol L⁻¹ foi utilizada como eletrólito [97]

Após os processos de eletrodeposição, as nanoesferas de poliestireno foram removidas do substrato de ouro com THF sob agitação por 40 minutos e a massa de material depositada foi obtida por diferença das frequências de ressonância do cristal de quartzo medidas na MQC antes e depois das deposições.

A caracterização dos filmes de óxido de manganês obtidos foi feita por FESEM. Para obter a espessura dos filmes, o substrato foi quebrado e imagens de FESEM foram feitas com o mesmo na vertical utilizando um porta-amostra adequado (“cross-section”).

A estrutura local do filme de óxido de manganês obtido galvanostaticamente foi estudada por absorção de raios-X na borda K do Mn (XANES). As medidas foram realizadas no modo fluorescência, na borda K do Mn e foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP.

Medidas de DRX e de termogravimetria (TGA – TA instruments) do pó de óxido de manganês obtido potenciostaticamente também foram realizadas na Central Analítica do IQ-USP. O pó foi obtido por eletrodeposição nas mesmas condições, porém, na ausência do molde das nanoesferas.

3.4. Filmes de óxido de vanádio obtidos por deposição eletroforética

3.4.1. Preparação da suspensão de nanopartículas de óxido de vanádio

O procedimento de preparação e a caracterização das nanopartículas de óxido de vanádio (V₂O₅) estão descritos na literatura [98,99]. De maneira geral, as nanopartículas

foram obtidas por reação entre um alcóxido de vanádio em solução aquosa com isopropanol, seguida de tratamento térmico à 400°C. A suspensão utilizada para a deposição eletroforética (EPD) foi obtida dissolvendo-se 4mg das nanopartículas em 20mL de etanol com o auxílio de uma sonda de platina de ultrassom (Sonics-Vibracell) para estabilizá-la.

3.4.2. Obtenção dos filmes de V_2O_5 por EPD

Os filmes foram depositados sobre superfície de platina eletrodepositada sobre a superfície de ouro do cristal de quartzo: -0,5V (vs. Ag/AgCl KCl_{Sat}) foram aplicados por cerca de 15 minutos, utilizando como solução eletrólítica 5mmol L⁻¹ de H₂PtCl₆ (HCPA), obtendo-se um recobrimento uniforme da superfície de ouro.

Para a deposição eletroforética, foi utilizada uma fonte de tensão (modelo TC – Tectrol). Como contra-eletrodo foi utilizada uma chapa de aço inox e a cela utilizada, que foi projetada especialmente para esse fim, permite o controle da distância entre os eletrodos. Assim, ao aplicar um potencial, como a distância é conhecida, é possível obter o campo elétrico que está sendo aplicado. A Figura 6 apresenta fotografias do esquema de montagem da cela.

Figura 6: Aparato experimental utilizado para deposição eletroforética das nanopartículas de V_2O_5

Como as nanopartículas apresentaram carga positiva em meio alcoólico, o cristal de quartzo foi conectado ao terminal negativo da fonte de tensão e a chapa de aço, ao terminal positivo. A diferença de potencial aplicada foi de 40V e a distância entre os eletrodos foi mantida em 6mm, obtendo-se um campo elétrico de $66,7\text{V cm}^{-1}$. A massa de material depositada foi obtida por diferença das medidas de frequência de ressonância do cristal de quartzo antes e depois da deposição.

Os filmes obtidos com diferentes tempos de aplicação do campo elétrico foram caracterizados por FESEM.

3.5. Filmes de óxido de vanádio obtidos por automontagem camada-por-camada

3.5.1. Preparação da suspensão de nanopartículas de óxido de vanádio

O procedimento de obtenção e a caracterização das nanopartículas de óxido de vanádio ($\text{V}_{10}\text{O}_{24} \times 8\text{H}_2\text{O}$) estão descritos na literatura [98]. A síntese consiste na reação entre solução aquosa de um alcóxido de vanádio e isopropanol, seguida de tratamento térmico à 45°C . As suspensões aquosas das nanopartículas foram preparadas com o auxílio da sonda de ultrassom para que se formasse uma suspensão e diferentes concentrações de nanopartículas e tempos de tratamento com ultrassom foram testados.

3.5.2. Deposição das nanopartículas de $\text{V}_{10}\text{O}_{24} \times 8\text{H}_2\text{O}$ por automontagem camada-por-camada

As deposições foram realizadas nos mesmos substratos utilizados para a deposição de óxido de manganês por LBL (seção 3.2.2.): ITO e cristal de quartzo. O tempo de imersão na suspensão das nanopartículas foi definido por medidas de UV-vis. O polícatión utilizado foi a polialilamina (PAH) em concentração de 10mg mL^{-1} e $\text{pH} = 3$ e o tempo de imersão nessa solução foi de 10 minutos. Não foi possível utilizar o PDDA como no caso do óxido de

manganês porque o óxido de vanádio se dissolve em meio alcalino. O crescimento dos filmes foi monitorado por UV-vis e MQC.

Os filmes obtidos foram caracterizados por FESEM e a espessura foi obtida por medidas de perfilometria no laboratório do professor Aldo Zarbin, no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal do Paraná.

3.6. Caracterização Eletroquímica

3.6.1. Voltametria cíclica

Para a caracterização por voltametria cíclica foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT 30. Os experimentos utilizando eletrólitos baseados em líquidos iônicos e carbonato de propileno foram realizados em atmosfera de argônio, com quantidades de O_2 e $H_2O < 0,1\text{ppm}$. Os substratos onde foram depositados os filmes, o eletrodo de referência, o contra-eletrodo e os eletrólitos utilizados estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Substratos, eletrodos e eletrólitos utilizados para os diferentes filmes na caracterização por voltametria cíclica. MnO_2/LBL = óxido de manganês depositado por automontagem camada-por-camada; MnO_2/ED = óxido de manganês depositado por eletrodeposição assistida por molde de nanoesferas de poliestireno (p – potenciostático, g – galvanostático); V_2O_5/EPD = óxido de vanádio depositado por eletroforese; $V_{10}O_{24}x8H_2O/LBL$ = óxido de vanádio depositado por automontagem camada-por-camada.

Filme	Substrato	Contra eletrodo	Eletrodo de Referência	Eletrólitos
MnO_2/LBL	Ouro	Pt	Ag	$LiTf_2N$ 0,1 mol L^{-1} de $BMMITf_2N$
MnO_2/ED p	Ouro	Pt	Ag	$LiTf_2N$ 0,5 mol L^{-1} de $BMMITf_2N$ / $LiTf_2N$ 0,5 mol L^{-1} de $EtO(CH_2)_2MMITf_2N$ / $LiBF_4$ 0,5 mol L^{-1} $BMMIBF_4$ / $LiTf_2N$ 0,5 mol L^{-1} $BMPTf_2N$ / $LiClO_4$ 0,5 mol L^{-1} PC
MnO_2/ED g	Ouro	Pt	$Ag/AgCl_{KCl\text{sat}}$	$LiClO_4$ 0,5 mol L^{-1} água
V_2O_5/EPD	Platina	Li	Li	$LiTf_2N$ 0,1 mol L^{-1} de $BMMITf_2N$
$V_{10}O_{24}x8H_2O/LBL$	ITO	Li	Li	$LiCF_3SO_3$ 0,03 mol L^{-1} de $BMMITf_2N$ / $LiClO_4$ 0,5 mol L^{-1} PC

Experimentos de voltametria cíclica dos filmes de óxido de manganês obtidos por automontagem camada-por-camada também foram realizados em conjunto com a microbalança de cristal de quartzo. Para isso, manteve-se a face do cristal de quartzo contendo

o depósito de óxido de manganês em contato com a solução eletrolítica, tornando-a o eletrodo de trabalho, e acoplando um potenciostato modelo PG3901 da Omnimetra Instruments à MCQ (Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo – MECQ) [100].

3.6.2. Pulsos de potencial monitorados por MECQ

Os filmes de óxido de manganês obtidos por automontagem camada-por-camada também foram caracterizados por pulsos de potencial. A variação da corrente e da frequência de ressonância do quartzo contendo o filme em função do tempo foram monitorados. Os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio com quantidades de O_2 e $H_2O < 0,1\text{ppm}$ e utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 30.

3.6.3. Impedância Eletroacústica

Com o objetivo de monitorar possíveis variações mecânicas do filme durante os ciclos de oxidação e redução, o que também provoca variações de frequência, invalidando os resultados obtidos por MECQ, experimentos de impedância eletroacústica (EAI) foram realizados para os filmes de óxido de manganês obtidos por LBL: a condutância em frequências em torno da frequência de ressonância do quartzo foram medidas utilizando um medidor de frequência e de impedância modelo HP4194-A. As medias foram realizadas no laboratório dos professores Lúcio Agnes, Claudimir Lúcio do Lago e Ivano Gutz, no IQ-USP.

4. Resultados e discussão

Os resultados estão organizados em quatro capítulos (4.1 a 4.4); cada capítulo descreve a preparação de um tipo de filme nanoestruturado e a sua caracterização eletroquímica em líquidos iônicos: os dois primeiros capítulos são referentes aos filmes de óxido de manganês e os dois últimos, aos de óxido de vanádio.

4.1. Filmes de óxido de manganês obtidos por automontagem camada-por-camada

4.1.1. Obtenção das nanopartículas de óxido de manganês

A redução de MnO_4^- com alcoóis secundários, produzindo óxido de manganês (MnO_2) pode ser descrita pelas seguintes equações:

Assim, essa reação produz óxidos com átomos de manganês de valência mista (3+ e 4+), produzindo uma carga residual negativa que é compensada por cátions associados ionicamente. O uso de cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos não evita a coagulação das partículas, levando a sua precipitação, e a substituição desses íons por cátions orgânicos, grandes e menos eletropositivos, como o TMA^+ , evita a aglomeração das partículas, resultando na formação de suspensão estável de nanopartículas de MnO_2 [93].

Durante a reação, observou-se a mudança da coloração roxa característica do permanganato para marrom; após a separação da fase aquosa, foi obtida uma suspensão estável de nanopartículas de concentração aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para a preparação dos filmes por LBL, a suspensão foi diluída para $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A figura 7 apresenta uma fotografia da suspensão diluída após um ano, mostrando que a suspensão permaneceu estável nesse período.

Figura 7: Fotografia da suspensão $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nanopartículas de óxido de manganês após um ano.

O espectro de absorbância obtido para uma suspensão diluída à $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ das nanopartículas (figura 8) apresenta uma banda larga em torno de 314nm.

Figura 8: espectro de absorbância de suspensão de nanopartículas de óxido de manganês $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

A posição da banda encontra-se deslocada para valores de maior energia quando comparada com óxido de manganês maciço, que apresenta o seu valor máximo em 400nm [101]. Esse comportamento é devido aos efeitos de confinamento quântico, em que a diferença de energia entre os níveis aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Assim, a configuração eletrônica de nanomateriais é diferente do mesmo material maciço, resultando em propriedades óticas e elétricas que variam com o tamanho das partículas [102]. Esse efeito é mais pronunciado em semicondutores, onde a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é maior quanto menor for o tamanho das nanopartículas,

resultando em bandas de absorção com valores de maior energia. No trabalho de Brock e colaboradores [93], os espectros de UV-vis obtidos da suspensão de nanopartículas de MnO_2 , mostra um deslocamento do valor máximo de absorbância para valores de menor energia com o tempo, que ocorre devido à aglomeração das nanopartículas na suspensão.

O tamanho das nanopartículas foi obtido por HRTEM. A figura 9 apresenta as imagens obtidas.

Figura 9: (a) e (b) Imagens de HRTEM das nanopartículas de MnO_2 ; (c) ampliação da área marcada na figura 9b.

De acordo com as imagens, as nanopartículas são esféricas e apresentam tamanho entre 10nm e 15nm. A figura 9c mostra a ampliação da área indicada na figura 9b, onde não se observa uma orientação preferencial dos planos cristalinos, o que indica que as nanopartículas apresentam uma estrutura cristalina pouco organizada.

A organização do filme de óxido de manganês formado por evaporação da suspensão de nanopartículas sobre um substrato depende do tamanho do cátion tetraalquilamônio utilizado na síntese, da temperatura e da concentração da suspensão. No trabalho de Brock e colaboradores [93], o uso de cátions maiores, como tetraetilamônio, tetrapropilamônio e tetrabutilamônio resultou na formação de estruturas lamelares, cujas lamelas de óxido de manganês encontram-se separadas pelos cátions e por moléculas de água. No entanto, o uso do cátion TMA^+ resultou em uma estrutura colapsada.

Com o objetivo de elucidar a estrutura do filme de óxido formado por evaporação no presente trabalho, o espectro de DRX das nanopartículas de MnO_2 foi obtido evaporando-se a sua suspensão $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente sobre o substrato utilizado para a medida. A figura 10 apresenta o difratograma obtido.

Figura 10: Difratograma de raios-X obtido da suspensão de nanopartículas de MnO_2 evaporada sobre substrato

O difratograma obtido apresenta três picos em $2\theta = 9,2$; $17,5$ e $27,7$. O primeiro pico corresponde ao espaçamento entre as camadas de óxido, que pode ser calculado utilizando a equação de Bragg (equação 2):

(4)

Onde: n é a ordem de difração

λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,93604Å)

d é o espaçamento entre as camadas (Å)

θ é o ângulo de difração ($^{\circ}$)

O espaçamento calculado é de 12,1Å. Esse valor é maior que o de 9Å obtido no trabalho de Brock e colaboradores, o que se deve provavelmente a diferenças nas condições de preparação dos filmes. Nesse trabalho, foram propostos três modelos de arranjo das estruturas lamelares: (I) cátions sem camada de hidratação, (II) cátions com uma camada de hidratação e (III) cátions com duas camadas de hidratação. Os espaçamentos foram calculados considerando a espessura de uma camada de óxido de manganês, o raio de Van der Waals da água e o tamanho do cátion e para o TMA^+ , o valor de espaçamento calculado pelo difratograma é menor que os previstos por qualquer um dos modelos, o que indica que a estrutura é colapsada. No entanto, nesse trabalho, o valor maior de espaçamento encontrado indica que, nas condições utilizadas para preparação do filme, ocorre a formação da estrutura lamelar.

4.1.2. Preparação dos filmes de óxido de manganês por automontagem camada-por-camada

A técnica de LBL envolve a adsorção de espécies de uma solução ou suspensão para um substrato por meio de imersões alternadas em soluções (ou suspensões) de espécies carregadas de cargas opostas. A princípio, não há restrições quanto ao material e ao formato do substrato utilizado, e essa técnica permite a deposição de materiais em multicamadas e com controle da arquitetura, determinada pela sequência de imersões realizada [103].

O processo de obtenção de filmes finos pela técnica de LBL está baseado na interação eletrostática entre espécies cargas opostas, sendo pré-requisitos para que a deposição ocorra:

1) que as espécies carregadas sejam solúveis em água, ou que formem uma suspensão estável;

2) que as espécies sejam multi-carregadas (exemplos: polieletrólitos, partículas coloidais, enzimas, proteínas) [104]. No entanto, a atração eletrostática simplesmente não garante a obtenção dos filmes por LBL, pois a espontaneidade do processo está relacionada a outros fatores. Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção de uma espécie positiva em solução (ou suspensão) sobre uma espécie negativa adsorvida sobre um substrato ocorre com perda de mobilidade, o que causa uma diminuição da entropia, o que aumenta a energia livre relacionada com a interação eletrostática. A espontaneidade do processo de adsorção da espécie carregada está relacionada com o aumento da entropia relacionado com a liberação dos contra-íons que compensam carga na solução e das moléculas de água de hidratação, bem como com as interações hidrofóbicas entre as cadeias dos polieletrólitos [105]. O aumento da entropia relacionado com a liberação dos contra-íons deve superar a diminuição causada pela interação eletrostática.

O crescimento do filme de MnO_2/PDDA por LBL foi monitorado por UV-vis e MQC. A figura 11 apresenta os espectros de absorbância obtidos entre 350nm e 1100nm de filmes com diferentes números de bicamadas.

Figura 11: (a) espectros de absorbância de filmes de MnO_2/PDDA obtidos por LBL com 3(—), 6 (—), 9 (—), 15 (—), 20 (—) e 30 (—) bicamadas; (b) absorbância em 350nm em função do número de bicamadas.

Os resultados apresentados mostram que a absorbância aumenta com a quantidade de material depositada, variando linearmente com o número de bicamadas. A absorbância do filme com 9 bicamadas ficou abaixo do esperado, muito próxima do filme de 6 bicamadas. Isso ocorreu provavelmente porque o recobrimento do substrato de vidro não é uniforme e uma região contendo uma quantidade menor de material foi utilizada na obtenção do espectro.

A linearidade no crescimento de filmes obtidos por LBL é esperada e independe do substrato utilizado. Em casos onde a carga do substrato apresenta baixa densidade de carga, o polieletrólito liga-se a ele utilizando apenas alguns grupos carregados e expondo uma quantidade maior desses grupos à espécie de carga contrária. Essa multiplicação da funcionalidade do substrato continua nas próximas bicamadas até que a linearidade seja estabelecida [103]. O crescimento linear do filme de MnO_2 /PDDA também foi observado por MQC, sendo possível determinar a massa do óxido e do polieletrólito por bicamada. A figura 12 apresenta a variação da massa de MnO_2 e de PDDA em função do número de bicamadas.

Figura 12: variação da massa de MnO_2 (a) e de PDDA (b) em função do número de bicamadas obtida por MQC

De acordo com os resultados obtidos, a massa de MnO_2 depositada por bicamada é de 674ng cm^{-2} e a de PDDA é de 343ng cm^{-2} .

De acordo com as imagens de HRTEM apresentadas na figura 9, foram obtidas nanopartículas de MnO_2 de diâmetro entre 5nm e 15nm com a síntese proposta. O uso de nanomateriais em cátodos de baterias de lítio e íon-lítio é importante, pois diminui o caminho difusional dos íons Li^+ pelo material durante os ciclos de carga e descarga, aumentando a capacidade de carga específica do dispositivo e reduzindo os efeitos de variação estrutural que diminuem a ciclabilidade. Ao depositar as nanopartículas sobre um substrato, não pode haver aglomeração destas, ou seja, o método utilizado para deposição das nanopartículas deve originar um eletrodo nanoestruturado. A fim de verificar se a deposição por camadas automontadas mantém a morfologia de nanopartículas, foram feitas imagens de FESEM de um eletrodo com 18 bicamadas que estão apresentadas na figura 13.

Figura 13: Imagens de FESEM do filme de MnO_2 /PDDA com 18 bicamadas

As imagens obtidas mostram que o filme obtido é constituído de grãos de 25-50nm uniformemente distribuídos, denotando certa aglomeração das nanopartículas quando comparadas com as imagens obtidas por HRTEM (figura 9). No entanto, o filme obtido é nanoestruturado.

As imagens de HRTEM (figura 9) também mostram que o material obtido apresenta estrutura cristalina pouco definida. Com o objetivo de corroborar esse resultado, foram realizadas medidas de DRX do filme obtido. A figura 14 apresenta o difratograma obtido de um filme com 50 bicamadas.

Figura 14: Difratograma de raios-X obtido de filme de MnO_2/PDDA com 50 bicamadas depositadas sobre vidro

O difratograma obtido possui apenas duas bandas largas e de baixa intensidade, com máximos em $2\theta = 11,9$ e $24,5$; o perfil do difratograma representa a organização dos planos cristalinos das nanopartículas e não a organização das bicamadas, já que, o espaçamento devido à presença dos cátions TMA^+ deixa de existir quando estas são imobilizadas sobre o substrato. Além disso, como as nanopartículas estão enoveladas ao PDDA e não por cima deste, não há organização na formação das bicamadas, então os picos não podem corresponder ao espaçamento das nanopartículas das diferentes bicamadas. Apesar de apenas dois picos largos e de baixa intensidade serem observados, é possível relacionar o difratograma obtido com o do $\alpha\text{-MnO}_2$ [106], o que indica que o material obtido apresenta uma organização estrutural de curta distância.

A espessura dos filmes de MnO_2/PDDA foi medida por AFM. Para isso, filmes de diferentes números de bicamadas obtidos sobre vidro foram riscados com uma espátula fina

de plástico e a profundidade do sulco formado foi medida. A figura 15 apresenta os resultados obtidos.

Figura 15: (a) imagem de AFM obtida de filme de MnO₂/PDDA com 6 bicamadas; perfis de espessura obtidos para (b) 6, (c) 9, (d) 15, (e) 20 e (f) 30 bicamadas; (g) espessura obtida em função do número de bicamadas.

Os resultados obtidos mostram que a espessura também varia linearmente com o número de bicamadas, o que era esperado uma vez que a quantidade de material depositada por bicamada é sempre a mesma como foi apresentado nos experimentos de MCQ. De acordo com a reta apresentada na figura 15g, a espessura de cada bicamada é de 10nm, valor comparável ao diâmetro das nanopartículas, o que sugere que cada bicamada é formada por uma monocamada de nanopartículas; estas se encontram enoveladas ao PDDA que tem as suas cargas positivas espalhadas ao longo de sua cadeia (figura 16).

Figura 16: Ilustração da distribuição das nanopartículas de óxido de manganês e do PDDA depositados por automontagem camada-por-camada.

Considerando-se a espessura de uma bicamada (10nm) e a densidade do MnO_2 compacto (4g cm^{-3}), a massa de uma bicamada deveria ter 1300ng cm^{-2} . No entanto, os experimentos realizados na MCQ mostraram que a massa por bicamada é de 686ng cm^{-2} , o que indica que as nanopartículas encontram-se espalhadas na superfície do substrato.

4.1.3. Caracterização Eletroquímica

Toda a caracterização eletroquímica foi feita com filmes de MnO_2 /PDDA depositados sobre ouro, utilizando como eletrólito a mistura de LiTf_2N $0,1\text{mol L}^{-1}$ de BMMITf_2N . O experimento de crescimento das bicamadas monitorado por MCQ (figura 12) mostrou que a mesma massa de material é depositada a cada bicamada, ou seja, esse crescimento é linear. No entanto, como o PDDA não é eletroativo e somente as nanopartículas de MnO_2 contribuem para a resposta eletroquímica do sistema, é necessário verificar se há conectividade elétrica entre as nanopartículas de bicamadas diferentes e, havendo essa

conectividade, até que número de bicamadas esta é mantida. Para isso, foram calculadas - a partir da integração das densidades de corrente dos picos de oxidação obtidas dos voltamogramas cíclicos - as cargas anódicas de eletrodos com 4, 8, 12, 16, 20 e 30 bicamadas. A figura 17 ilustra o procedimento de obtenção da carga a partir dos voltamogramas.

Figura 17: Ilustração do cálculo da carga anódica a partir do voltamograma cíclico.

Todos os voltamogramas foram feitos à 1mV s^{-1} , com janela de potencial entre -0.5V e $+1.0\text{V}$ (vs. Ag/Ag^+). A figura 18 apresenta a carga anódica obtida para os filmes com diferentes números de bicamadas.

Figura 18: carga anódica obtida a partir dos voltamogramas cíclicos de MnO_2/PDDA com diferentes números de bicamadas. Eletrólito: LiTf_2N $0,1\text{mol L}^{-1}$ de BMMITf_2N ; C.E.: Pt; Ref.: Ag; $v = 1\text{mV s}^{-1}$.

De acordo com o gráfico, observa-se um aumento linear da carga em função do número de bicamadas até a 12ª bicamada. Acima desse número de bicamadas, no entanto, a carga não aumenta, permanecendo constante pelo menos até a 30ª bicamada.

Durante a redução, os elétrons provenientes do substrato condutor eletrônico (ITO ou ouro nesse caso) são transferidos para o material eletroativo (óxido de manganês); a compensação de carga é feita por meio da inserção de cátions ou expulsão de ânions da sua estrutura. Da mesma forma, durante a oxidação, elétrons são transferidos do material eletroativo para o condutor eletrônico, havendo a compensação de carga por expulsão de cátions ou inserção de ânions. Para que esse processo ocorra, deve haver contato elétrico entre as nanopartículas e entre estas e o substrato (figura 19).

Figura 19: Ilustração do processo de condução iônica e eletrônica no filme de óxido de manganês obtido por automontagem camada-por-camada.

No entanto, como o PDDA é um polímero isolante, espera-se que haja um número de bicamadas limite, acima do qual a conectividade entre as nanopartículas e o substrato se perca. De fato, após 12 bicamadas, apesar de haver um aumento na quantidade de material eletroativo, não há um aumento da carga, já que as nanopartículas presentes nas camadas mais distantes do substrato não participam do processo de compensação de carga. Por isso, nas etapas subsequentes da caracterização eletroquímica, os experimentos foram realizados com filmes de 12 bicamadas.

Antes da caracterização eletroquímica, é necessário verificar se ocorrem variações mecânicas no filme obtido durante os ciclos de intercalação/expulsão de íons na sua estrutura. Para que a equação de Sauerbrey seja válida, o filme deve estar rigidamente ligado ao substrato durante as medidas, uma vez que variações nas propriedades viscoelásticas ou de tensão mecânica do filme também provocam variações de frequência [100], o que invalida a

simples conversão desta em variação de massa. Para isso, a variação da condutância em função da frequência em torno da frequência de ressonância foi medida por EIA e a figura 20 apresenta os resultados obtidos.

Figura 20: (a) variação da condutância com a frequência para quartzo no ar e no BMMITf₂N; (b) variação da condutância com a frequência em +0,1V (●) e +1,5V (○); (c) variação da condutância máxima (○) e largura de meia-banda (●) em função do potencial – para (b) e (c): 12 bicamadas de MnO₂/PDDA sobre quartzo – eletrólito: LiTf₂N 0.1 mol L⁻¹ de BMMITf₂N – C.E. = rede de Pt e Ref. = fio de Ag

Na figura 20a, observa-se que ocorre diminuição da intensidade e alargamento da banda de condutância em função da frequência, além de seu valor máximo ser deslocado para frequência menor, quando o eletrodo de quartzo é inserido no LiTf₂N/BMMITf₂N. Isso ocorre devido à alta viscosidade do líquido iônico, que faz com que haja um efeito de amortecimento do cristal. Na figura 20b, observa-se o deslocamento do valor de frequência onde a condutância é máxima entre o menor e o maior potencial aplicado, sendo a diferença entre os dois potenciais de 186Hz e na figura 20c, a variação em porcentagem da largura de meia-

banda e de condutância máxima com o potencial aplicado, mostrando que as alterações ocorridas são mínimas e devem-se à variação de massa provocada pela inserção/expulsão dos íons. Quando o filme é oxidado, observa-se um deslocamento do máximo de condutância para frequências maiores, o que indica uma diminuição de massa, que corresponde à saída dos íons Li^+ da estrutura do material. Esses resultados validam o uso da equação de Sauerbrey para conversão da variação de frequência em variação de massa, uma vez que as variações observadas com o potencial aplicado correspondem apenas a intercalação/expulsão de íons na estrutura do material.

Com o objetivo de elucidar os processos de carga e descarga, foram realizados experimentos de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura e de pulso de potencial monitorados por MECQ. Por meio desses experimentos, é possível verificar a participação dos íons positivos e negativos presentes no eletrólito durante os processos de carga e descarga. A figura 21 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos.

Figura 21: voltamogramas cíclicos de MnO_2/PDDA 12 bicamadas em (a) 5 mV s^{-1} , (b) 10 mV s^{-1} , (c) 50 mV s^{-1} e (d) 100 mV s^{-1} ; eletrólito: LiTf_2N $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de BMMITf_2N ; C.E.: Pt; Ref.: Ag

Todos os voltamogramas apresentaram picos largos e poucos definidos de oxidação e redução. Quando um material apresenta estrutura cristalina definida, a intercalação de íons ocorre em um potencial definido, uma vez que os sítios onde os íons intercalam são todos equivalentes. No entanto, em materiais amorfos, a intercalação desses íons ocorre em ambientes diferentes, o que faz com que os potenciais de oxidação e redução referentes aos processos de compensação de carga não sejam definidos. Diversos trabalhos mostram a relação entre a cristalinidade do óxido de manganês e a ocorrência de picos nos voltamogramas cíclicos [106, 107].

Durante a redução do MnO_2 , a compensação de carga pode ocorrer por meio da intercalação de cátions e/ou da expulsão de ânions presentes no eletrólito da estrutura do material do cátodo. Durante a oxidação, a compensação se dá por expulsão dos cátions e/ou intercalação de ânions. Com o aumento da velocidade de varredura, os picos de corrente ficam mais afastados, o que indica maior irreversibilidade do processo.

As curvas de variação de massa em função do potencial mostram que durante a oxidação, em todas as velocidades de varredura, ocorre inicialmente um aumento de massa, que corresponde à compensação de carga realizada pelos Tf_2N^- , seguido de uma diminuição de massa, correspondente à compensação de carga pelos cátions Li^+ e BMMI^+ . Durante a redução ocorre o inverso: aumento de massa devido à participação dos cátions seguida de diminuição da massa correspondente a participação do ânion. De acordo com os resultados, em velocidades de varredura menores (5 e 10mV s^{-1}), a participação dos cátions no processo de compensação de carga é predominante enquanto que em velocidades mais altas (50 e 100mV s^{-1}), a participação do ânion é mais importante. Isso ocorre porque apenas o cátion Li^+ que é o menos volumoso, intercala na estrutura do material, enquanto que os íons BMMI^+ e Tf_2N^- , mais volumosos, compensam carga apenas superficialmente. Assim, em velocidades de varredura mais baixas, a participação dos cátions é mais importante porque há tempo hábil

para que ocorra a difusão dos íons Li^+ pela estrutura do óxido, enquanto que em velocidades de varredura mais altas, a compensação de carga se dá apenas superficialmente, pois o processo lento de difusão de íons é menos favorecido.

A participação dos íons presentes no eletrólito no processo de compensação de carga também foi estudada por pulsos de potencial monitorados por MECQ. Com isso, um panorama mais completo da participação das diferentes espécies presentes no eletrólito no processo de compensação de carga pode ser obtido. Para isso, inicialmente foi aplicado um potencial de +0,25V por 10 minutos, e a variação da corrente em função do tempo em +1,25V foi medida (oxidação). Em seguida, foi aplicado um potencial de +1,25V por 10 minutos e a corrente à +0,25V foi medida em função do tempo (redução). A figura 22 apresenta os resultados obtidos.

Figura 22: (a) variação da corrente em função do tempo; (b) variação da massa em função do tempo. (▲) oxidação e (●) redução.

Nas curvas de massa em função do tempo apresentadas na figura 22b, observa-se que durante a oxidação ocorre um aumento de massa nos primeiros segundos, correspondente à participação do ânion na compensação de carga, seguido de uma grande diminuição de massa em tempos mais longos, relacionada com a participação dos cátions. Na redução ocorre o

inverso: uma diminuição de massa é observada nos primeiros segundos, seguida de um grande aumento de massa em tempos mais longos. Esse resultado corrobora as informações obtidas nos experimentos de voltametria cíclica monitorados por MECQ.

Portanto, analisando o conjunto de experimentos eletroquímicos monitorados por MECQ realizados, deduz-se que durante o processo de descarga, o processo de compensação de carga ocorre com a saída dos ânions Tf_2N^- da superfície do MnO_2 seguida da aproximação dos cátions BMMI^+ e Li^+ da superfície do eletrodo, sendo a participação dos cátions predominante desde que haja tempo hábil para tal. Outro fato a ser considerado é que o cátion BMMI^+ , apesar de ser o íon mais volumoso do sistema, apresenta coeficiente de difusão maior que o Li^+ e que o Tf_2N^- , o que indica que o cátion menos volumoso encontra-se na forma de agregados com o ânion Tf_2N^- , o que prejudica o seu transporte [67]. Assim, os cátions BMMI^+ atingem a superfície do eletrodo, e por serem volumosos, não intercalam na estrutura do material, realizando a compensação de carga apenas superficialmente, além de prejudicar a intercalação dos íons Li^+ na estrutura, uma vez que forma uma barreira à entrada de Li^+ na estrutura do material.

Os resultados obtidos mostram que, apesar de os líquidos iônicos serem promissores como eletrólitos em sistemas de armazenamento e conversão de energia, a sua natureza iônica pode trazer imprevistos que não ocorrem em meios moleculares convencionais. Em meios moleculares, a participação de carga se dá apenas pelos íons provenientes do sal de Li^+ adicionado. Em líquidos iônicos, os íons volumosos que os constituem além de participarem do processo de compensação de carga apenas superficialmente, encontram-se em concentrações muito maiores que o Li^+ , prejudicando o processo de intercalação/expulsão do mesmo na estrutura do material devido à formação de uma barreira na superfície do filme.

No entanto, ao comparar os resultados eletroquímicos obtidos em BMMITf₂N na presença e na ausência do sal de lítio, observa-se que apesar de haver uma barreira de cátions BMMI⁺, ocorre intercalação do cátion menos volumoso, como é apresentado na figura 23.

Figura 23: Voltametria cíclica de 12 bicamadas de MnO₂/PDDA em (○) BMMITf₂N e em (●) LiTf₂N 0,1mol L⁻¹ de BMMITf₂N; $v = 1\text{mV s}^{-1}$; C.E.: Pt; Ref.: Ag

Os voltamogramas cíclicos do filme de MnO₂/PDDA com 12 bicamadas, realizados em líquido iônico na presença e na ausência de LiTf₂N, mostram que na presença do sal, a corrente que passa pelo sistema é maior, além de os picos de oxidação serem mais definidos e menos espaçados entre si, o que indica que os íons Li⁺, apesar de terem a sua participação no processo de compensação carga dificultada pela barreira de cátion BMMI⁺ na superfície do material, intercalam na estrutura do óxido, contribuindo para a densidade de carga do sistema. Na ausência do sal de lítio, a capacidade de descarga (calculada a partir da integração da curva de corrente catódica em função do tempo) é de 107,5 A h kg⁻¹, o que corresponde a 35% da capacidade teórica; enquanto que na presença do sal de lítio, a capacidade é de 215,8 A h kg⁻¹, o que corresponde a 70% da capacidade teórica.

Portanto, apesar de os íons do líquido iônico participarem nos processos de compensação de carga superficialmente, prejudicando a entrada dos íons Li⁺ na estrutura do

material, o desempenho eletroquímico é duas vezes maior na presença do sal de lítio quando comparado com o obtido em eletrólito contendo apenas o líquido iônico. Os líquidos iônicos são uma alternativa promissora aos solventes orgânicos convencionais como eletrólito em dispositivos de armazenamento e conversão de energia devido as suas propriedades únicas. Porém, a natureza totalmente iônica faz com que seja necessário um estudo do efeito da participação dos íons volumosos nos processo de compensação de carga, bem como a formação de agregados entre as diferentes espécies presentes no desempenho eletroquímico [108].

4.2. Filmes de óxido de manganês obtidos por eletrodeposição assistida por molde de nanoesferas de poliestireno

4.2.1. Preparação dos filmes macroporosos por redução galvanostática do KMnO_4

A técnica de eletrodeposição assistida por molde de partículas coloidais consiste na deposição de nanoesferas das mesmas a partir de sua suspensão sobre um substrato condutor, seguida da etapa de eletrodeposição e por fim, a remoção do molde, formando um filme poroso, com poros de diâmetro similar ao das nanoesferas utilizadas. O primeiro trabalho envolvendo essa técnica consiste na obtenção de filmes macroporosos de CdS e CdSe [109] e em seguida, diversos trabalhos envolvendo o uso dessa técnica para a obtenção de diferentes materiais para diferentes aplicações foram publicados, incluindo óxidos [110] e polímeros condutores [111]. Essa técnica permite o controle do tamanho dos poros uma vez que as nanopartículas esféricas de poliestireno estão disponíveis comercialmente em tamanhos que variam de 20 até 1000nm, sendo possível depositá-las sobre o substrato condutor por centrifugação, sedimentação ou evaporação; com isso, é possível obter filmes com controle da área superficial para diversas aplicações. A figura 24 apresenta as etapas envolvidas no processo de obtenção dos filmes macroporosos por eletrodeposição assistida por molde.

Figura 24: Etapas envolvidas na preparação dos filmes macroporosos: deposição das nanoesferas de poliestireno (1), evaporação da suspensão (2), tratamento térmico (3), eletrodeposição (4) e remoção das esferas por dissolução (5).

A primeira etapa envolve a deposição da suspensão de nanoesferas de poliestireno sobre o substrato condutor (1); em seguida, a suspensão é evaporada lentamente em atmosfera de umidade saturada para que as esferas se depositem lentamente e de maneira organizada sobre o eletrodo (2); depois o depósito de nanoesferas é submetido a tratamento térmico à 100°C, que é uma temperatura ligeiramente superior a de transição vítrea do poliestireno, garantido assim a conexão entre as nanoesferas para que estas não se desorganizem ou descolem do substrato durante a etapa de eletrodeposição (3); após o tratamento térmico, o substrato é mantido imerso na solução em que será realizada a eletrodeposição por 1 hora para que o líquido penetre entre as esferas, atingindo a superfície condutora e a eletrodeposição é realizada (4); por fim, as esferas são removidas da superfície do substrato por dissolução em tetrahidrofurano sob agitação por 40 minutos (5).

A morfologia do filme de óxido de manganês obtido por eletrodeposição galvanostática utilizando nanoesferas de poliestireno como molde foi estudada por FESEM. A figura 25 apresenta uma imagem obtida.

Figura 25: Imagem de FESEM do filme de MnO_2 obtido por eletrodeposição galvanostática

A imagem obtida mostra que o filme de MnO_2 obtido é macroporoso e tridimensional. Os poros apresentam diâmetro de aproximadamente 460nm, que é o diâmetro das esferas de poliestireno utilizadas como molde. No detalhe presente na figura é possível observar a conexão entre os poros, o que permite a difusão do eletrólito por todo o material [112].

De acordo com a literatura, filmes de óxido de manganês obtidos por redução eletroquímica do KMnO_4 são amorfos [113], apresentam boa performance eletroquímica, sendo estáveis frente a sucessivos ciclos de carga e descarga devido a melhor acomodação da estrutura [114]. A figura 26 apresenta o espectro XANES do material obtido e de padrões de óxido de manganês de diferentes estruturas, com o objetivo de elucidar a sua estrutura local.

Figura 26: Espectros XANES de (—) óxido de manganês macroporoso obtido, (○)MnO, (□)Mn₂O₃, (●)α-MnO₂ e (Δ)δ-MnO₂;

Dentre as diversas estruturas de óxido de manganês existentes, α-MnO₂ e δ-MnO₂ são de particular interesse para aplicações eletroquímicas devido a suas estruturas abertas. A birnessita (δ-MnO₂) apresenta uma estrutura bi-dimensional na forma de lamelas e o óxido da forma espinélio (α-MnO₂) apresenta estrutura tri-dimensional com túneis que permitem rápida difusão de íons por sua estrutura [115]. Os óxidos de manganês amorfos também são de interesse eletroquímico por apresentarem boa estabilidade e nesse caso, a área superficial está diretamente relacionada com a densidade de energia e de potência [116].

O espectro XANES do óxido de manganês macroporoso obtido apresenta, na região de pré-borda dois picos de baixa intensidade em 6541 e 6543eV (ver o gráfico inserido) correspondentes a materiais que apresentam Mn de valências mistas (III) e (IV). Em 6562eV é possível observar um pico intenso que corresponde a transição 1s→4p. Esta transição relaciona-se com uma estrutura lamelar composta de octaedros de MnO₆ [117,118]. Comparando o espectro obtido com os espectros padrão e outros presentes na literatura [119], conclui-se que o material macroporoso obtido apresenta estrutura local semelhante aos δ-MnO₂ e γ-MnO₂.

4.2.2. Caracterização Eletroquímica do filme macroporoso de MnO_2 obtido por redução galvanostática do KMnO_4

Experimentos de voltametria cíclica do filme macroporoso de MnO_2 obtido foram realizados em diferentes velocidades de varredura, utilizando como eletrólito LiClO_4 0,5mol L^{-1} em água. A figura 27 apresenta o voltamograma obtido à 90mV s^{-1} .

Figura 27: voltamegrama cíclico de filme de MnO_2 obtido por redução galvanostática de KMnO_4 utilizando esferas de poliestireno de 460nm como molde; eletrólito: LiClO_4 0,5mol L^{-1} em água; $v = 90\text{mV s}^{-1}$; C.E.: Pt; Ref.: $\text{Ag/AgCl}_{\text{KCl sat}}$.

O voltamograma obtido apresenta o perfil retangular típico de supercapacitor e o mesmo perfil foi observado em outras velocidades de varredura (entre 10 e 250mV s^{-1}). No óxido de manganês, assim como em outros óxidos de metal de transição e polímeros condutores, a capacitância está baseada em reações redox superficiais:

* C^+ = cátion

Assim, o formato retangular do voltamograma deve-se aos sucessivos, rápidos e reversíveis processos de oxidação e redução que ocorrem na superfície ou próximo à superfície do material e é similar ao formato obtido em dispositivos baseados na separação de carga, ou polarização da interface eletrodo-eletrólito (EDLC – “electrochemical double-layer

capacitors”) [115]. O fato de o formato do voltamograma ser retangular indica que a carga e a descarga ocorrem a uma taxa constante com a variação de potencial [120].

Existem dois mecanismos propostos para o processo de armazenamento de carga em óxidos de manganês [121] O primeiro é baseado na compensação de carga por adsorção de cátions na superfície do material quando este sofre redução:

E o voltamograma obtido nesse caso é tipicamente retangular. O segundo mecanismo está baseado na intercalação de cátions na estrutura do material quando este sofre redução:

E o voltamograma obtido apresenta picos de oxidação e redução referentes aos processos de de-intercalação e intercalação de cátions, respectivamente. Os dois casos envolvem a redução de Mn(IV) para Mn(III). No primeiro caso, os altos valores de capacitâncias obtidos sugerem que, mesmo envolvendo apenas a adsorção superficial de cátions, o processo é pseudocapacitivo e não de separação da dupla-camada [122]. Além disso, diversos estudos mostram que o mecanismo de compensação de carga por adsorção de cátions na superfície do material é predominante em materiais amorfos e o de intercalação em materiais cristalinos [123-125].

Com os dados obtidos na literatura e o formato tipicamente retangular obtido para o filme macroporoso de MnO_2 , é possível afirmar que nesse caso, segue-se predominantemente o mecanismo de compensação de carga por adsorção de cátions na superfície observado para materiais amorfos.

Quando o mecanismo de compensação de carga se dá por intercalação de íons na estrutura do material, observa-se uma grande dependência entre a capacitância e a velocidade

de varredura, uma vez que quanto mais lento for o processo, maior será a porção de material envolvida no processo. Por outro lado, quando o fenômeno é tipicamente superficial, essa dependência não é evidente [106]. Como o sistema envolvendo o MnO_2 macroporoso segue o mecanismo de adsorção superficial, espera-se que os valores de capacitância não sofram grandes variações com a variação da velocidade de varredura. Para corroborar esse fato, os valores de capacitância específica foram calculados a partir dos voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura utilizando a equação 4:

$$\text{---} \quad (8)$$

Onde:

- C é a capacitância (F g^{-1})
- q é a carga, calculada a partir da integração da corrente do voltamograma em função do tempo (C) – ver figura 17
- E é a janela de potencial (V)
- m é a massa de MnO_2 (g)

Os valores de capacitância (calculados a partir da carga obtida pela integração da curva corrente em função do tempo) em função da velocidade de varredura estão apresentados na figura 28.

Figura 28: capacitâncias específicas calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos de MnO_2 macroporoso entre 10 e 250 mV s^{-1} ; eletrólito: LiClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em água; C.E.: Pt; Ref.: $\text{Ag/AgCl}_{\text{KCl sat}}$.

Os resultados obtidos mostram que os valores de capacitância sofrem uma pequena diminuição com o aumento da velocidade de varredura. A 250mV s^{-1} a capacitância específica é de 80% da calculada a 10mV s^{-1} o que confirma o fato de o mecanismo de compensação de carga para esse sistema ser predominantemente superficial.

O objetivo de preparar filmes de MnO_2 por eletrodeposição utilizando as nanoesferas de poliestireno como molde é obter filmes com maior área superficial, aumentando assim a quantidade de sítios redox disponíveis na superfície do material. A vantagem de utilizar filmes macroporosos para essa finalidade foi verificada, comparando-se o desempenho eletroquímico deste com um filme de MnO_2 obtido nas mesmas condições, porém sem o molde de esferas de poliestireno. A figura 29 apresenta o voltamograma obtido a 90mV s^{-1} .

Figura 29: voltamograma cíclico de filme liso de MnO_2 ; eletrólito: LiClO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ em água; $v = 90\text{mV s}^{-1}$; C.E.: Pt; Ref.: $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{KCl sat}}$.

O voltamograma obtido apresenta o mesmo perfil retangular característico, indicando que nesse caso, os processos de compensação de carga também são tipicamente superficiais. A capacitância específica calculada é de 115F g^{-1} , o que corresponde a 48% do valor obtido na mesma velocidade de varredura para o filme macroporoso. Esses resultados mostram que, em se tratando do uso de MnO_2 amorfos para aplicação em supercapacitores, a área superficial exerce grande influencia no desempenho do dispositivo, uma vez que os processos

de compensação de carga se dá predominantemente na superfície. Quando materiais cristalinos são utilizados, a importância da estrutura cristalina acaba sendo maior que a da área superficial em si, pois os íons têm de se difundir pela estrutura do material, e um arranjo que resulte em estruturas mais abertas contribui para um melhor desempenho. No trabalho de Brousse e colaboradores [106], um estudo realizado com óxidos de manganês de diferentes estruturas mostrou que a estrutura birnessita do MnO_2 , por possuir uma estrutura lamelar que facilita a difusão dos íons, fornece valores de capacitância relativamente altos, quando comparados com valores de capacitância obtidos em óxidos de manganês cristalinos de estruturas diferentes mas com maior área superficial.

Por fim, a estabilidade do filme macroporoso frente a sucessivos ciclos de oxidação e redução foi estudada por voltametria cíclica a 40mV s^{-1} . A figura 30 apresenta os valores de capacitância obtidos em função do número de ciclos e uma imagem de FESEM do filme após 1000 ciclos.

Figura 30: (a) capacitância específica em função do número de ciclos calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos; (b) imagem de FESEM obtida do filme macroporoso após 1000 ciclos de voltametria cíclica; $v = 40\text{mV s}^{-1}$; eletrólito: LiClO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ em água; C.E.: Pt; Ref.: $\text{Ag/AgCl}_{\text{KCl sat}}$.

Os dados apresentados na figura 30a mostram que a capacitância se mantém constante por pelo menos 1000 ciclos e de acordo com a imagem apresentada na figura 30b, a morfologia macroporosa do filme é mantida [126].

Os valores de capacitância e a excelente estabilidade eletroquímica obtidos mostram que o sistema MnO_2 macroporoso- LiClO_4 /água é promissor para aplicação em supercapacitores, com desempenho eletroquímico comparável a outros trabalhos recentes envolvendo o uso de nanoestruturas de MnO_2 para esse fim [117, 127, 128]. O uso de filmes macroporosos de MnO_2 obtidos por eletrodeposição utilizando nanoesferas de poliestireno como molde para aplicação em supercapacitores já foi reportado anteriormente [129]; nesse trabalho, os filmes foram obtidos por oxidação do MnSO_4 utilizando nanoesferas de 740nm de diâmetro e a capacitância obtida em solução aquosa de KCl foi de aproximadamente metade da obtida no presente trabalho, o que mostra que o desempenho depende de diversos fatores, tais como condições de preparação do filme e eletrólito utilizado.

A obtenção de MnO_2 por redução do KMnO_4 utilizando moldes de nanoesferas de poliestireno produz filmes macroporosos com bons valores de capacitância e excelente estabilidade eletroquímica em meio aquoso contendo sal de lítio. No entanto, esse sistema apresenta algumas limitações: a primeira delas está relacionada ao uso de eletrólito aquoso, que limita a janela de potencial que pode ser utilizada. Como a diferença de potencial contribui para o aumento da densidade de energia e de potência do dispositivo, seria interessante substituir o eletrólito aquoso por um de maior estabilidade eletroquímica, como por exemplo, os líquidos iônicos.

A segunda limitação desse sistema é a baixa reprodutibilidade na obtenção dos filmes macroporosos. Isso ocorre porque durante a etapa em que o substrato contendo as nanoesferas de poliestireno é mantido imerso na solução em que a eletrodeposição será realizada, ocorre a

redução química do MnO_4^- a MnO_2 em torno das esferas. O óxido formado nos espaços entre as nanoesferas impede que a solução atinja a superfície condutora, impossibilitando o processo de eletrodeposição. Por essa razão, para a realização do estudo envolvendo o uso de líquidos iônicos como eletrólito, optou-se por preparar filmes macroporosos de MnO_2 por oxidação do MnSO_4 . Como a formação de MnO_2 a partir da oxidação do MnSO_4 ocorre apenas eletroquimicamente, durante a etapa em que o substrato é mantido na solução em que será realizada a eletrodeposição não ocorre formação do óxido, o que faz com que o processo seja mais reprodutível.

4.2.3. Preparação dos filmes macroporosos de MnO_2 por oxidação potencioestática de MnSO_4

A eletrodeposição foi feita por meio de aplicação de potencial (1V) e a corrente foi monitorada em função do tempo até que a carga de 0.2C cm^{-2} fosse atingida. Após a eletrodeposição, o eletrodo foi imerso em tetrahidrofurano (THF) e mantido sob agitação por 40 minutos. Com isso, as nanoesferas foram removidas. A massa de material depositada foi obtida por diferença dos valores da frequência de ressonância do quartzo limpo e após a etapa de remoção das nanoesferas, obtendo-se para todos os casos massas de $(100\pm 20)\mu\text{g cm}^{-2}$.

A figura 31 apresenta as imagens de FESEM obtidas dos filmes com diferentes tamanhos de poro obtidos.

Figura 31: imagens de FESEM dos filmes de MnO_2 obtidos com diferentes tamanhos de poros; 300nm(a), 460nm(b), 600nm (c) e 800nm(d).

De acordo com as imagens, os filmes obtidos apresentam estrutura macroporosa, com poros de diâmetros aproximadamente iguais ao das esferas utilizadas como molde. Além disso, é possível observar a conexão entre os poros das camadas mais internas. Conforme discutido na seção anterior, a obtenção de filmes de MnO_2 por redução do KMnO_4 mostrou-se muito irreprodutível. Acredita-se que a razão seja o fato de ocorrer deposição química do MnO_2 durante a etapa de imersão do substrato na solução eletrolítica: essa deposição deve ocorrer em torno das esferas, impedindo que o eletrólito alcance a superfície condutora de maneira efetiva, o que ocasiona a alta irreprodutibilidade observada. Por outro lado, a obtenção dos filmes de MnO_2 por oxidação do MnSO_4 apresentou alta reprodutibilidade.

As espessuras das paredes entre os poros, ou seja, da região contendo material, foi medida para cada filme. Foram feitas pelo menos 30 medidas de cada filme e a figura 32 apresenta os resultados obtidos.

Figura 32: espessura da parede entre os poros, medida a partir das imagens de FESEM, em função do tamanho do poro. Espessura da parede entre os poros está representada pela barra vermelha na imagem de FESEM.

Os resultados mostram que a espessura da parede entre os poros não é uniforme: a barra presente em cada valor de espessura no gráfico representa a variação de espessura em torno do valor médio obtido. Os valores de espessura da parede são bastante próximos para todos os tamanhos de poro, porém, de maneira geral, aumenta com o tamanho do poro. Como a quantidade de material depositada é a mesma para todos os tamanhos de poro, isso significa que quanto maior o tamanho do poro, menor é a quantidade de material na superfície do filme, o que indica que a área superficial é maior quanto menor for o tamanho do poro.

As espessuras dos filmes foram medidas por FESEM “cross-section”. A figura 33 apresenta a imagem obtida para o filme com poros de 600nm e a variação da espessura do filme com o tamanho do poro.

Figura 33: (a) imagem de FESEM “cross-section” obtida do filme de MnO_2 com poros de 600nm; (b) variação da espessura em função do tamanho do poro.

Foram feitas pelo menos 25 medidas de cada filme. Os resultados mostram que, assim como a espessura da parede, a espessura dos filmes também não é uniforme, sendo a barra de desvio dos valores correspondente a variação da espessura em torno de um valor médio (ver figura inserida na figura 33b) e, apesar de serem iguais considerando-se o desvio em torno do valor médio obtido, tende a aumentar com o aumento do tamanho do poro. Considerando que a área disponível para o crescimento do filme de MnO_2 - o “espaço” disponível entre as nanoesferas - é o mesmo para todos os casos, seria de se esperar, considerando que a carga aplicada foi a mesma, que a espessura fosse semelhante para todos os filmes. Portanto, o ligeiro aumento de espessura pode estar ligado a diferenças de densidade do filme, considerando diferenças de densidade quando o material cresce diretamente sobre o poliestireno ou quando cresce sobre o óxido já depositado: quando o tamanho das esferas utilizadas é maior, a porção de material que cresce diretamente em torno do molde é menor que no caso das nanoesferas menores.

4.2.4. Caracterização Eletroquímica do filme macroporoso de MnO_2 obtido por oxidação potencioestática do MnSO_4

Com o objetivo de comparar o desempenho eletroquímico de diversos líquidos iônicos como eletrólitos, inicialmente foram realizados experimentos de voltametria cíclica utilizando

o filme de 460nm em $\text{LiTf}_2\text{N} + \text{BMMITf}_2\text{N}$, $\text{LiTf}_2\text{N} + \text{BMPTf}_2\text{N}$, $\text{LiTf}_2\text{N} + \text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMITf}_2\text{N}$ e $\text{LiBF}_4 + \text{BMMIBF}_4$ e $\text{PC} + \text{LiClO}_4$. A figura 34 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos à 90mV s^{-1} .

Figura 34: Voltametria cíclica de filme macroporoso de MnO_2 de 600nm; (a) LiTf_2N $0,5\text{mol L}^{-1}$ de BMMITf_2N , (b) LiTf_2N $0,5\text{mol L}^{-1}$ de BMPTf_2N , (c) LiTf_2N $0,5\text{mol L}^{-1}$ de $\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMITf}_2\text{N}$, (d) LiBF_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ de BMMIBF_4 e (e) LiClO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno; $v = 40\text{mV s}^{-1}$, C.E.: Pt, Ref.: Ag.

Todos os voltamogramas obtidos nos diferentes eletrólitos apresentaram o formato retangular característico de comportamento capacitivo. A inclinação dos voltamogramas está relacionada com a maior resistência dos eletrólitos utilizados. Os voltamogramas obtidos em

BMPTf₂N e PC apresentaram um pico largo de oxidação. Outros estudos mostram que diferenças formato do voltamograma foram observadas para filmes finos de MnO₂ obtidos por oxidação do MnSO₄ por pulsos de potencial utilizando como eletrólitos solução aquosa de KCl e de LiClO₄ em carbonato de propileno [130], onde um comportamento próximo de bateria, com picos de oxidação e redução definidos, foi observado no eletrólito orgânico enquanto que em meio aquoso o formato retangular típico de supercapacitor foi observado.

Esses resultados mostram que diversos fatores, tais como estrutura cristalina, método de deposição e eletrólito utilizado influenciam no mecanismo de compensação de carga. A influência do eletrólito pode estar relacionada à camada passivadora formada na superfície do eletrodo (SEI) ou à natureza da interação do sal de lítio com o solvente utilizado.

Considerando a carga calculada a partir da integração da corrente do voltamograma em função do tempo e a massa de material depositada, foram calculadas as capacitâncias específicas utilizando a equação 8. Os valores obtidos (LiTf₂N/BMMITf₂N = 49F g⁻¹, LiTf₂N/BMPTf₂N = 49F g⁻¹, LiTf₂N/Et₂OMMITf₂N = 53F g⁻¹, LiBF₄/BMMIBF₄ = 59F g⁻¹ e LiClO₄/PC = 82 F g⁻¹) mostram que, apesar das diferenças de viscosidade e condutividade dos líquidos iônicos, os valores de capacitância obtidos foram semelhantes e cerca de 36% menores que no meio contendo carbonato de propileno.

Apesar das pequenas diferenças nos formatos dos voltamogramas, com todos os eletrólitos o sistema apresentou comportamento predominantemente capacitivo e valores de capacitância semelhantes nos diferentes líquidos iônicos. Porém, a estabilidade frente aos sucessivos ciclos de voltametria cíclica obtidos apresentou diferenças. A variação da capacitância específica com os ciclos de oxidação e redução à 40mV s⁻¹ para os diferentes eletrólitos é apresentada na figura 35.

Figura 35: variação da capacitância específica em função do número de ciclos de voltametria cíclica em (Δ) LiTf₂N/BMMITf₂N, (○) LiTf₂N/BMPTf₂N, (▲) LiTf₂N/EtO(CH₂)₂MMITf₂N, (●) LiBF₄/BMMIBF₄ e (■) LiClO₄/PC; $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$, (□) BMMITFSI; C.E.: Pt; Ref.: Ag

Os resultados mostram que a variação da capacitância em função dos ciclos de carga e descarga segue padrões diferentes para cada eletrólito: para o LiClO₄/PC e LiTf₂N/BMPTf₂N, ocorre uma queda rápida de capacitância do primeiro para o décimo ciclo, seguido de um pequeno aumento e por fim, uma queda constante até o 1000º ciclo. Para o LiTf₂N/EtO(CH₂)₂MMITf₂N e LiBF₄/BMMIBF₄, ocorre uma queda brusca da capacitância para valores perto de zero, sendo os valores mínimos atingidos após 200 e 50 ciclos respectivamente. Em ambos os casos, observou-se a dissolução do óxido de manganês no eletrólito. No eletrólito LiTf₂N/BMMITf₂N, observa-se um aumento constante da capacitância até o 700º ciclo, que se mantém estável por pelo menos 1000 ciclos.

Nos sistemas contendo os eletrólitos LiClO₄/PC e LiTFSI/BMPTf₂N observa-se uma queda brusca de capacitância nos primeiros 10 ciclos, o que pode estar relacionado com processos faradaicos irreversíveis ocorrendo no início do experimento. De fato, nota-se a presença de picos largos e poucos definidos nos voltamogramas para esses dois eletrólitos, que desaparecem nos ciclos seguintes. O subsequente aumento da capacitância poderia ser devido ao fato de o filme ser poroso e certo tempo ser necessário para que todo o material seja atingido pelo eletrólito; no entanto, medidas de ângulo de contato mostraram que os líquidos iônicos molham totalmente superfície, o que se deve a baixa tensão superficial destes. Portanto, o aumento da capacitância está relacionado, provavelmente, à acomodação da

estrutura com os sucessivos ciclos de carga e descarga, que permite a participação de uma porção cada vez maior de material no processo de compensação de carga. Por fim, a queda constante dos valores de capacitância até pelo menos o ciclo 1000 pode estar relacionada com a passivação da superfície do filme, stress mecânico ou dissolução do material no eletrólito.

Os sistemas contendo BMMIBF₄ e EtO(CH₂)₂MMITf₂N apresentaram a pior estabilidade, o que se deve à dissolução do óxido de manganês no eletrólito. De fato, após poucos ciclos de oxidação e redução, observou-se que todo o material havia se dissolvido no eletrólito. Quando o Mn⁴⁺ é reduzido à Mn³⁺, a seguinte reação pode ocorrer:

O Mn²⁺ formado dissolve-se no eletrólito. Em meios aquosos ou em solventes orgânicos convencionais, essa reação ocorre quando há traços de ácido no eletrólito [131]. Como o líquido iônico BMMIBF₄ é hidrofílico e preparado a partir do HBF₄, é provável que haja traços do ácido proveniente da reação de troca iônica, o que explicaria o fato de o óxido de dissolver nesse meio. A solubilidade do Mn²⁺ no líquido iônico EtO(CH₂)₂MMITf₂N pode estar relacionada ao oxigênio presente na cadeia de éter, formando agregados com esse cátion.

O melhor desempenho foi obtido utilizando o sistema contendo o BMMITf₂N, uma vez que, apesar de a capacitância inicial ser mais baixa que em carbonato de propileno, haver um aumento constante até o 700º ciclo e excelente estabilidade pelo menos até o 1000º ciclo, atingindo valores superiores que no sistema contendo o solvente orgânico. Esses resultados indicam que este líquido iônico evita a formação da camada passivadora ou proporciona a formação de uma SEI estável e eficiente, não havendo passivação da superfície do cátodo com a ciclagem e que não ocorre dissolução do material durante o processo. Contribuições anteriores mostram que o sistema de eletrólito contendo carbonatos formam SEIs instáveis na interface com o cátodo, o que provoca reações entre o eletrodo e o eletrólito durante os

sucessivos ciclos de oxidação e redução, tornando a camada passivadora cada vez mais espessa e causando a queda no desempenho [132,133]. Alternativas para resolver esse problema, como um aditivo no eletrólito, assim como o EC para garantir a formação da SEI estável com o ânodo de carbono [134] ou o recobrimento das partículas do material do cátodo, evitando assim a sua dissolução e garantindo a formação de uma SEI estável [135] foram propostas. Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que o uso de um líquido iônico adequado também pode evitar a queda do desempenho ao longo dos sucessivos ciclos de carga e descarga. Além disso, o uso de óxido de manganês atualmente é limitado, principalmente, devido ao fato deste se dissolver no eletrólito [136], o que não ocorreu neste líquido iônico.

Como o sistema contendo o líquido iônico BMMITf₂N apresentou melhor desempenho, este foi utilizado na caracterização eletroquímica dos filmes de óxido de manganês com diferentes tamanhos de poro e para um filme liso obtido nas mesmas condições, mas sem utilizar nanoesferas como molde. A caracterização também foi feita em LiClO₄/PC. Os voltamogramas obtidos apresentaram o mesmo perfil observado para o filme de 460nm nos dois eletrólitos. A figura 36 apresenta os valores de capacitância inicial em função da velocidade de varredura para os diferentes tamanhos de poros e para o filme liso.

Figura 36: capacitâncias específicas calculadas a partir do primeiro ciclo de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para os filmes com diferentes tamanhos de poro; 300nm (●), 460nm (■), 600nm (○), 800nm (▲) e liso (□); eletrólito: LiClO₄ 0,5mol L⁻¹ em PC (a) e LiTf₂N 0,5mol L⁻¹ de BMMITf₂N (b); C.E.: Pt; Ref.: Ag.

Os dados apresentados mostram que todos os filmes macroporosos apresentaram valores de capacitância maiores que o filme liso em todas as velocidades de varredura: a 40mV s⁻¹ e em LiClO₄/PC, o valor obtido para o filme liso em relação aos macroporosos é 70%(300nm), 65%(460nm), 44%(600nm) e 47%(800nm) menor. De acordo com os dados obtidos, os valores de capacitância diminuem continuamente com o aumento da velocidade de varredura, atingindo valores entre 60 e 70% menores à 250mV s⁻¹, quando comparados com os valores obtidos à 10mV s⁻¹ para todos os tamanhos de poro e nos dois eletrólitos. Esse comportamento é semelhante ao encontrado em filmes de MnO₂ amorfos e de diferentes estruturas cristalinas [137]. Esse resultado mostra que o processo de compensação de carga envolve reações de adsorção na superfície e de intercalação no interior do filme e que, com o aumento da velocidade de varredura, uma porção menor do interior do material participa do processo, diminuindo assim a capacitância. Em filmes tipicamente capacitivos, onde a compensação de carga se dá apenas superficialmente, o efeito da velocidade de varredura na capacitância não é observado ou sofre pouca influência, como foi observado na seção 4.2.2. para o filme de MnO₂ obtido por redução do KMnO₄ em eletrólito aquoso. Na ausência de sal

de lítio no líquido iônico, a velocidade de varredura também exerce pouca influência nos valores de capacitância, como mostra a figura 37.

Figura 37: capacitâncias específicas calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos em função do número de ciclos; eletrólitos: LiTf₂N 0,5mol L⁻¹ de BMMITf₂N (●) e BMMITf₂N (▲); v = 40mV s⁻¹; C.E.: Pt; Ref.: Ag.

Comparando o comportamento em BMMITf₂N puro e contendo LiTf₂N, observa-se que na ausência do sal de lítio os valores de capacitância são menores e que não variam significativamente com a velocidade de varredura. Conforme discutido anteriormente, processos que envolvem intercalação de íons são altamente dependentes da velocidade de varredura, enquanto que os processos de adsorção não independem da taxa de variação de potencial. Na presença do sal de Li⁺ observa-se uma grande variação da capacitância com a velocidade de varredura, o que indica que a compensação de carga ocorre com intercalação dessa espécie na estrutura do óxido. Por outro lado, na ausência deste sal, além dos valores de capacitância serem menores, os valores de capacitância não variam com a velocidade de varredura; essas duas observações são explicadas pelo fato de os processos de compensação de carga pelos íons do líquido iônico ocorrerem apenas superficialmente devido ao grande volume destes.

Outro aspecto importante a ser ressaltado é o fato de a capacitância ser dependente do tamanho do poro apenas em velocidades de varredura baixas. Em velocidades de varredura mais altas, os valores de capacitância são muito semelhantes, independente do tamanho do poro. O volume de material presente nos filmes de diferentes tamanhos de poro é o mesmo,

mas a área superficial é maior quanto menor o tamanho dos poros. Assim, quanto menor for o tamanho do poro, maior a quantidade de material que participará do processo de compensação de carga, como foi observado em velocidades de varredura mais baixas. Com o aumento da velocidade de varredura, a porção interna de material que participa do processo diminui mais drasticamente para os filmes de tamanho de poro menor, como mostra a ilustração da figura 38.

Figura 38: Ilustração sobre como a capacitância diminui com o aumento da velocidade de varredura para filmes com tamanhos de poros diferentes.

Supondo que a espessura da parede entre os poros que participa do processo de compensação de carga diminua de b para cada aumento de $x \text{ mV s}^{-1}$ da velocidade de varredura, para um filme de diâmetro de poro a , a quantidade de material que deixará de participar do processo de compensação de carga será metade da de um filme de diâmetro de poro $a/2$. Assim, como a queda da capacitância é mais acentuada quanto menor for o tamanho do poro, em velocidades de varredura mais altas, esses valores tendem a se igualar.

Por apresentarem alta estabilidade eletroquímica, os líquidos iônicos, assim como o carbonato de propileno, permitem que se trabalhe em janelas de potencial maiores. Porém, os líquidos iônicos apresentam vantagens do ponto de vista da segurança, uma vez que não são voláteis nem inflamáveis. A figura 39 apresenta os voltamogramas obtidos para o filme de 800nm em meio de líquido iônico e em carbonato de propileno entre -0,5V e 1,0V.

Figura 39: Voltametria cíclica de filme macroporoso de MnO_2 de 800nm; LiClO_4 0,5mol L^{-1} em carbonato de propileno (a) e LiTf_2N 0,5mol L^{-1} de BMMITf_2N (b); $v = 40\text{mV s}^{-1}$, C.E.: Pt, Ref.: Ag.

Os voltamogramas obtidos com os filmes de tamanho de poro diferente apresentaram o mesmo perfil observado para o filme de 800nm, com formato típico de contribuição predominantemente capacitiva da carga; porém, é possível observar picos mais definidos de oxidação e redução quando comparados com os voltamogramas obtidos entre 0,0V e 0,9V, o que indica uma contribuição mais importante de processos faradaicos no mecanismo de compensação de carga. As capacitâncias específicas obtidas com os filmes de diferentes tamanhos de poro foram calculadas e a figura 40 apresenta os valores obtidos em função da velocidade de varredura.

Figura 40: capacitâncias específicas calculadas a partir do primeiro ciclo de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para os filmes com diferentes tamanhos de poro; 300nm (■), 460nm(●), 600nm (□) e 800nm (○); eletrólito: LiClO₄ 0,5mol L⁻¹ em PC (a) e LiTf₂N 0,5mol L⁻¹ de BMMITf₂N (b); C.E.: Pt; Ref.: Ag.

Assim como observado nos resultados obtidos entre 0,0V e 0,9V (figura 36), os valores de capacitância obtidos na janela de potencial ampliada diminuem com o aumento da velocidade de varredura, atingindo valores cerca de 60% menores à 250mV s⁻¹ quando comparados com os valores obtidos à 10mV s⁻¹. Nesse caso, assim como na janela de potencial de 0,9V, observa-se que os valores de capacitância são maiores quanto menor for o tamanho do poro somente em velocidades de varredura mais baixas. Comparando os valores obtidos à 10mV s⁻¹ nas duas janelas de potencial, observa-se que a ampliação da janela de potencial proporciona um ganho de capacitância médio de 30%. O ganho no desempenho, em termos de densidade de energia é ainda maior, uma vez que este depende tanto do valor de capacitância quanto da janela de potencial utilizada. Os valores de densidade de energia obtidos nas diferentes condições foram calculados utilizando a equação 4:

(10)

Onde: E = densidade de energia / W h kg⁻¹
 C = capacitância específica / F g⁻¹
 V = janela de potencial / V

Essa equação pode ser deduzida a partir da termodinâmica, onde a energia livre do sistema depende da carga e da voltagem (equação 11):

(11)

Onde: ΔG = variação da energia livre / J mol⁻¹
 F = constante de Faraday / C mol⁻¹
 V = janela de potencial / V

Relacionando essa equação com a da capacitância (equação 8), obtém-se a equação de densidade de energia:

(12)

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos:

Tabela 5: Densidades de energia calculadas a partir das capacitâncias específicas à 10mV s⁻¹ e voltagem em sistemas contendo os diferentes eletrólitos e filmes com diferentes tamanhos de poro.

Densidade de energia / W h kg ⁻¹				
Diâmetro do poro/nm	LiClO ₄ /PC		LiTf ₂ N/BMMITf ₂ N	
	0,0V à 0,9V	-0,5V à 1,0V	0,0V à 0,9V	-0,5V à 1,0V
300	32,4	125,0	22,5	112,5
460	26,7	122,5	20,2	73,7
600	21,1	86,2	18,0*	60,6*
800	19,6	81,9	18,2	72,5

*valores abaixo do esperado, o que se deve provavelmente a problemas durante a preparação do filme: a carga aplicada pode não ter sido suficiente ou houve descolamento do filme durante a remoção das nanoesferas de poliestireno

Os valores de densidade de energia obtidos para a janela de potencial ampliada são, em média, 75% maiores que os obtidos entre 0,0V e 0,9V. Do ponto de vista da termodinâmica, a diferença de potencial é a força eletromotriz, ou seja, a intensidade com que a reação ocorre [138]. A dependência da densidade de energia com o quadrado da voltagem faz com que os ganhos com a ampliação da janela de potencial sejam consideravelmente significantes.

4.3. Filmes de óxido de vanádio obtidos por deposição eletroforética

4.3.1. Preparação da suspensão de nanopartículas de V_2O_5

As nanopartículas de V_2O_5 obtidas apresentam alta cristalinidade e são esferas de diâmetro em torno de 15nm [99]. Para a deposição por eletroforese, estas foram suspensas em etanol com o auxílio de uma sonda de ultrassom. Suspensões não-aquosas apresentam vantagens em relação a suspensões aquosas, pois apresentam maior estabilidade eletroquímica, permitindo a aplicação de campos elétricos maiores (suspensões aquosas normalmente são limitadas a aplicação de $2V\ cm^{-1}$), além de prevenirem a corrosão dos eletrodos [139,140]. A figura 41 apresenta fotografias obtidas da suspensão com diferentes tempos de sonicação.

Figura 41: fotografias obtidas da suspensão de nanopartículas de V_2O_5 após 5, 30 e 120 minutos de sonicação.

No início, poucas nanopartículas encontram-se suspensas no etanol, sendo possível observar que a maioria encontra-se depositada no fundo do recipiente. Com o aumento do tempo de tratamento com a sonda de ultrassom, as nanopartículas ficam totalmente suspensas, formando uma suspensão amarela opaca, como é possível observar após 30 minutos. Por fim, após duas horas, uma suspensão amarela, translúcida e estável é obtida. O fato de a suspensão ficar menos opaca e mais estável com o tempo de sonicação deve-se ao fato de as

nanopartículas ficarem mais dispersas. A suspensão obtida após duas horas sob ultrassom foi utilizada para obtenção dos filmes por deposição eletroforética.

4.3.2. Obtenção dos filmes de V_2O_5 por EPD

Deposição eletroforética consiste aplicação de um campo elétrico entre dois eletrodos imersos em uma suspensão de partículas carregadas, que irão se mover em direção ao eletrodo de carga contrária, formando um depósito na superfície do mesmo. Essa técnica permite a obtenção de filmes em tempos relativamente curtos, com controle de espessura e da morfologia do material depositado, é simples de baixo custo e apresenta poucas restrições do ponto de vista do formato do substrato.

Existem diversos modelos para explicar o mecanismo de deposição das partículas. No modelo de Sakar e Nicholson [141], o processo é descrito como não-faradaico, ou seja, não ocorrem reações entre o eletrodo e as partículas e a deposição ocorre porque há uma distorção da esfera de solvatação da partícula, que fica mais fina na região frontal (mais próxima do eletrodo). Assim, a aproximação de outra partícula, também com a camada de solvatação distorcida, pode se aproximar o suficiente para que as forças de atração de Van der Waals sejam dominantes em relação às de repulsão eletrostática e a coagulação acontece. A cinética de deposição depende da variação da concentração da suspensão e do aumento da resistência do filme durante o processo [142].

Para obtenção dos filmes de V_2O_5 , o substrato de ouro e um contra-eletrodo de aço foram mantidos à 6mm de distância e uma diferença de potencial de 40V foi aplicada, sendo o terminal negativo ligado ao substrato de ouro. Com isso, o campo elétrico aplicado foi de $66,7V\text{ cm}^{-1}$. A figura 42 apresenta as massas de material obtidas de filmes preparados com diferentes tempos de aplicação do campo elétrico.

Figura 42: massa de V_2O_5 depositada por eletroforese em 30, 60, 90 e 120 minutos de aplicação de $66,7\text{V cm}^{-1}$.

Os resultados mostram que, no intervalo de duas horas, a corrente e a concentração da suspensão se mantêm constantes, obedecendo ao modelo proposto por Hamaker [143], uma vez que a massa de material depositado aumenta linearmente com o tempo. Isso significa que, além de a quantidade de material que está sendo depositado ser insignificante em relação à quantidade de material presente na suspensão, não ocorre aumento da resistência do filme formado com o tempo de deposição. No modelo proposto por Sakar e Nicholson [145], a influência da diminuição da concentração de espécies em suspensão e o aumento da resistência do eletrodo devido à deposição do filme com o tempo de deposição levam ao desvio da linearidade do aumento da massa com o tempo de aplicação do campo elétrico, fazendo com que o modelo proposto por Hamaker seja aplicável apenas em tempos curtos. No presente caso, o desvio da linearidade causado pelo aumento da resistência do depósito não foi observada após duas horas de aplicação do campo elétrico devido ao fato de o material depositado ser condutor o suficiente para evitar a diminuição do campo elétrico efetivo em tempos maiores.

A figura 43 apresenta as imagens de FESEM obtidas do filme de V_2O_5 obtido por EPD após 2 horas de aplicação do campo elétrico de $66,7\text{ V cm}^{-1}$ e por secagem à temperatura ambiente da suspensão adicionada sobre o substrato com o auxílio de uma micropipeta.

Figura 43: Imagens de FESEM do filme de V₂O₅ obtido por deposição eletroforética com campo elétrico aplicado = $-66,7\text{V cm}^{-1}$ e tempo = 2h (a) e (b); obtido por secagem da suspensão (c).

De acordo com as imagens obtidas em (a) e (b), apesar de as nanopartículas de V₂O₅ presentes na suspensão serem esféricas, o filme obtido é tridimensional e uniforme, constituído por fibras enoveladas de cerca de 30nm de diâmetro, formando poros de 50-100nm entre elas, o que indica que ocorre aglomeração das nanopartículas durante o processo de deposição por EPD. Porém, ao analisar a imagem obtida do filme depositado por secagem da suspensão, observa-se que a aglomeração das partículas depositadas por este método é mais acentuada e que o recobrimento do substrato não é uniforme como no caso do filme obtido por EPD. O fato de o processo de deposição por eletroforese, por ser mais lento, evitou a aglomeração das nanopartículas, formando um filme com partículas menores e mais uniformemente distribuídas.

4.3.3. Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica à 1mV s^{-1} . Filmes obtidos por EPD com diferentes tempos de aplicação do campo elétrico foram utilizados. Para fins de comparação, um filme obtido por secagem da suspensão das nanopartículas e outro filme obtido por secagem de suspensão de V_2O_5 xerogel (maciço) também foram analisados. A varredura de potencial foi feita entre $2,6\text{V}$ e $3,8\text{V}$ vs. Li/Li^+ , onde ocorre a intercalação/deintercalação de íons Li^+ no V_2O_5 sem alterações estruturais irreversíveis [145]. A figura 44 apresenta os resultados obtidos para o filme obtido por EPD com 60min de aplicação do campo elétrico.

Figura 44: voltametria cíclica de V_2O_5 depositado por EPD (a) e corrente de pico em função do ciclo do voltamograma (b). Campo elétrico = $-66,7\text{V cm}^{-1}$, tempo = 60min; $v = 1\text{mV s}^{-1}$, eletrólito: LiTf_2N $0,1\text{mol L}^{-1}$ de BMMITf₂N; C.E. e Ref.: Li

Os resultados mostram que as correntes de pico aumentam com o número de ciclos, estabilizando após 13 ciclos, obtendo-se picos bem definidos de oxidação e de redução em $3,25\text{V}$ e $3,10\text{V}$ respectivamente. O aumento da corrente com o número de ciclos poderia ser atribuído à alta viscosidade do eletrólito, porém, um mesmo filme de V_2O_5 mantido por 12h imerso no eletrólito antes das medidas de voltametria cíclica apresentou o mesmo comportamento. O material precisa ser submetido a sucessivos ciclos de oxidação e redução

para que haja acomodação da estrutura, atingindo o número máximo de sítios ativos para que ocorram os processos de carga e descarga com compensação de carga pelos cátions Li^+ . Os filmes obtidos por aplicação de campo elétrico por 30, 90 e 120min apresentaram o mesmo comportamento. A figura 45 apresenta o 15º ciclo dos voltamogramas obtidos para os filmes obtidos por EPD com diferentes tempos de aplicação de campo elétrico.

Figura 45: 15º ciclo de voltametria cíclica de V_2O_5 depositado por EPD com diferentes tempos de aplicações do campo elétrico de $-66,7\text{V cm}^{-1}$: 30min (a), 60min (b), 90min (c) e 120min (d); eletrólito: LiTf_2N $0,1\text{mol L}^{-1}$ em BMMITf_2N ; C.E. e Ref.: Li

Os voltamogramas obtidos mostram que os picos de oxidação e redução após estabilização da corrente são bastante definidos em todos os casos. Para o filme obtido com 120min de aplicação do campo elétrico, observou-se um aumento da resistência; esse

comportamento deve-se ao fato de o filme obtido ser mais espesso, comprometendo o transporte de íons na sua estrutura.

Com o objetivo de verificar o efeito do método de deposição utilizado no desempenho eletroquímico, foram realizados experimentos de voltametria cíclica do filme preparado por secagem da suspensão de nanopartículas de V_2O_5 com a mesma massa de material depositada por EPD com 90min de aplicação de potencial. Esse filme foi escolhido devido à massa de material depositado ter sido suficiente para recobrir toda a área do substrato. A figura 46 apresenta os resultados obtidos.

Figura 46: voltametria cíclica de V_2O_5 depositado por secagem da suspensão de nanopartículas de V_2O_5 (a) e corrente de pico em função do ciclo do voltamograma (b). $v = 1 mV s^{-1}$, eletrólito: $LiTf_2N$ $0,1 mol L^{-1}$ de $BMMITf_2N$; C.E. e Ref.: Li

Assim como foi observado para os filmes obtidos por EPD, a corrente de pico do voltamograma obtido do filme preparado por secagem da suspensão de nanopartículas aumenta com o número de ciclos, atingindo seu valor máximo no 10º ciclo. Porém, a corrente de pico diminui nos ciclos seguintes, pelo menos até o 20º ciclo. Esses resultados mostram que o método de EPD para preparação de filmes de nanopartículas de V_2O_5 proporciona maior estabilidade frente aos sucessivos ciclos de carga e descarga, quando comparado com a secagem da suspensão das nanopartículas sobre o substrato. De acordo com as imagens de MEV obtidas dos filmes depositados pelos dois métodos, o filme obtido por EPD apresentou

menor aglomeração das nanopartículas, o que faz com que o caminho difusional seja menor, causando menos estresse mecânico à estrutura do material durante os sucessivos ciclos de intercalação e expulsão dos íons Li^+ [146].

A baixa estabilidade eletroquímica de nanopartículas de V_2O_5 depositadas por secagem da sua suspensão foi observada em um trabalho anterior, utilizando $\text{LiClO}_4/\text{acetonitrila}$ como eletrólito [147]. Nesse trabalho, a corrente diminui rapidamente durante os sucessivos ciclos de voltametria cíclica com perda da morfologia de nanofibras observada por FESEM. Nesse caso, o problema foi resolvido com a incorporação de um polímero condutor (polianilina), diminuindo o estresse mecânico, pois facilita a difusão dos íons Li^+ já que é um condutor iônico.

Com o objetivo de estudar a vantagem de se utilizar nanopartículas como materiais para cátodos de sistemas de intercalação de Li^+ , um filme obtido por secagem de V_2O_5 xerogel, com a mesma massa de material presente nos filmes obtidos por secagem da suspensão de nanopartículas e por EPD também foi caracterizado por voltametria cíclica. A figura 47 apresenta os resultados obtidos.

Figura 47: voltametria cíclica de V_2O_5 depositado por secagem da suspensão de V_2O_5 xerogel (a) e corrente de pico em função do ciclo do voltamograma (b). $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, eletrólito: LiTf_2N $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BMMITf_2N ; C.E. e Ref.: Li

Assim como observado para o filme obtido por secagem da suspensão de nanopartículas, ocorre um aumento da corrente de pico, seguido de uma diminuição até o 20º ciclo. Porém, o aumento da corrente de pico ocorre apenas até o 4º ciclo e a queda da corrente é mais acentuada, atingindo valores mais baixos de corrente no 20º ciclo. Esses resultados indicam que o uso de nanopartículas também promove um aumento da estabilidade eletroquímica devido à melhor acomodação da estrutura frente aos sucessivos ciclos de intercalação e deintercalação de Li^+ .

Os valores de capacidade de carga foram calculados para três filmes e os valores máximos obtidos foram semelhantes, em torno de 95 Ah kg^{-1} . A razão para os valores de capacidade serem semelhantes, apesar das diferenças na aglomeração das partículas deve-se ao fato de todos os filmes serem muito finos, fazendo com que o número de sítios disponíveis para os processos de carga e descarga sejam aproximadamente iguais. Por outro lado, no 20º ciclo, os valores de capacidade de carga são diferentes para cada caso, como mostra a tabela 6:

Tabela 6: capacidades de carga calculadas a partir do 20º ciclo de voltametria cíclica para os filmes preparados por secagem da suspensão de V_2O_5 xerogel (A), secagem da suspensão de nanopartículas de V_2O_5 (B) e EPD das nanopartículas de V_2O_5 (C).

Eletrodo	Massa / $\mu\text{g cm}^{-2}$	C / Ah kg^{-1}
A	31.5	47
B	29	80
C	30	93
Teórico $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$	-	147

Os valores apresentados mostram que a capacidade cai para metade do valor máximo para o filme obtido por secagem da suspensão de V_2O_5 xerogel após 20 ciclos, enquanto que para o obtido por secagem da suspensão das nanopartículas, a queda é de 16% do valor máximo. O filme obtido por EPD não apresentou queda dos valores de capacidade após os

ciclos, mantendo o valor de capacidade correspondente a 63% do valor teórico. Esses dados mostram que tanto o uso de nanopartículas quanto a escolha de uma técnica adequada de deposição contribuem para a estabilidade eletroquímica do sistema, reduzindo o estresse mecânico causado pelos sucessivos ciclos de intercalação e deintercalação de íons Li^+ na estrutura do material.

4.4. Filmes de óxido de vanádio obtidos por automontagem camada-por-camada

4.4.1. Preparação da suspensão de nanopartículas de $\text{V}_{10}\text{O}_{24} \times 8\text{H}_2\text{O}$

Análises de DRX, EPR e TG das nanopartículas de óxido de vanádio mostram que as mesmas apresentam a estrutura da bariandita, que é lamelar: $\text{V}_{10}\text{O}_{24} \times 8\text{H}_2\text{O}$ [98] e a proporção $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ na estrutura é de 4:1. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as nanopartículas apresentam morfologia de lâminas (sheets) de tamanho (300x50x1)nm sobrepostas. Quando estas são submetidas ao tratamento com a sonda de ultrassom para a preparação da suspensão, essas lâminas são separadas - processo conhecido por esfoliação - obtendo-se assim uma suspensão límpida de alta estabilidade.

4.4.2. Deposição das nanopartículas de $\text{V}_{10}\text{O}_{24} \times 8\text{H}_2\text{O}$ por automontagem camada-por-camada

Não foi possível obter um filme de óxido de vanádio pelo processo de layer-by-layer a partir da suspensão recém preparada. Após cerca de 20 dias, a suspensão torna-se turva e a quantidade de material depositada pelo processo se torna máxima. Acredita-se que na suspensão recém preparada, por estarem esfoliadas, as nano-lâminas encontram-se fortemente solvatadas, o que deve ser energeticamente favorável em relação ao ganho de entropia devido à dessolvatação das nanopartículas para que estas sejam aderidas à superfície do substrato [103]. Com o passar dos dias, as nano-lâminas vão se aglomerando, tornando a suspensão turva e o ganho de entropia devido à dessolvatação torna-se favorável em relação à entalpia de

solvatação das partículas aglomeradas, ocorrendo o processo de deposição eletrostática. Por isso, os filmes foram preparados a partir de suspensões após 20 dias de preparação. A concentração de nanopartículas, bem como o tempo de imersão do ITO na suspensão foram determinados por medidas de UV-vis. A figura 48 apresenta a intensidade de absorbância a 400nm em função do tempo de imersão do ITO contendo a primeira camada de PAH em suspensões de diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de vanádio.

Figura 48: absorbância em 400nm em função do tempo de imersão do ITO contendo a primeira camada de PAH em suspensões de diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de vanádio; 0,025g L⁻¹ (●), 0,05g L⁻¹ (○), 0,1g L⁻¹ (■), 0,25g L⁻¹ (□) e 0,5g L⁻¹ (▲)

De acordo com as curvas obtidas, é possível observar que o processo de deposição é mais rápido nos primeiros dois minutos, tornando-se mais lento nos minutos seguintes. Após 10 minutos, o valor de absorbância torna-se constante, o que significa que não há mais deposição de material. Por isso, este foi o tempo de imersão estabelecido. A quantidade de material depositada aumenta com a concentração de óxido de vanádio em suspensão; portanto, para a preparação dos filmes, foi utilizada a suspensão de concentração 0,5mol L⁻¹.

O crescimento do filme foi monitorado por UV-vis: a cada camada depositada de PAH ou de óxido de vanádio sobre o ITO, a absorbância foi medida. A figura 49 apresenta os espectros de absorbância medidos para filmes com 1, 10 e 25 bicamadas e os valores de

absorbância em 400nm medidos após a imersão na suspensão das nanopartículas em função do número de bicamadas.

Figura 49: (a) Espectros de absorvância entre 330 e 700nm para filmes de óxido de vanádio com 5 (●), 10 (○), 20 (■) e 30 (□) bicamadas; (b) absorvância em 400nm em função do número de bicamadas.

A partir dos espectros de absorvância representados na figura 49a, foi possível observar um aumento de uma banda de absorção em torno de 400nm com o número de bicamadas, o que corresponde ao depósito verde do óxido de vanádio. Os valores de absorvância medidos à 400nm apresentados na figura 49b foram normalizados, tomando como o ponto zero o valor de absorvância do ITO contendo apenas uma camada de PAH. A partir desse gráfico, foi possível observar o crescimento linear do filme. Para verificar se não ocorre dissolução de parte do óxido depositado, medidas de absorvância foram feitas também após a camada de PAH seguinte. Observou-se que ocorre uma diminuição da absorvância média de 13% após cada imersão no polícatión e como o PAH não altera os valores de absorvância em torno de 400nm, essa diminuição corresponde somente à perda de óxido.

O crescimento do filme também foi monitorado por MCQ. Para isso, a superfície de ouro do cristal de quartzo foi previamente mantida por 12h em uma solução etanólica de ácido mercaptoundecanóico (MUA) 5mmol L^{-1} para que esta obtivesse a densidade de carga negativa necessária. Porém, para que haja o depósito do polícatión, o meio não pode ser ácido,

pois é necessário que se desprotona a função ácido carboxílico do MUA. Então, a primeira camada de policação foi feita com o cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA) em pH=12. As camadas subsequentes foram feitas com a solução de PAH, pois em meio básico ocorre dissolução do óxido de vanádio. Foram feitas medidas da frequência de ressonância do cristal de quartzo antes e depois de cada imersão em PAH e no óxido de vanádio e a massa de óxido de vanádio depositada em cada camada foi obtida pela diferença na frequência de ressonância antes e depois da deposição. Como se sabe que ocorre a dissolução de parte do óxido de vanádio durante a imersão no PAH, a massa obtida por diferença de frequência antes e depois da imersão nesse meio corresponde à massa de PAH depositada menos a massa de óxido perdida e, portanto, a massa do policação depositada por bicamada não pode ser obtida. A figura 50 apresenta o gráfico da massa de óxido de vanádio depositada em função do número de bicamadas.

Figura 50: massa de óxido de vanádio depositada por LBL em função do número de bicamadas.

Desconsiderando os pontos referentes às camadas 5, 7 e 9, o gráfico apresentado na figura 50 mostra que a massa aumenta linearmente com o número de bicamadas. O desvio para valores mais baixos nesses três pontos pode estar relacionado a oscilações do equipamento. A massa de óxido depositado por bicamada foi calculada a partir da diferença entre as frequências de ressonância medidas antes e depois de cada imersão e o valor obtido

foi de $(1,1 \pm 0,2) \mu\text{g cm}^{-2}$. Como tanto a relação de absorvância em função do número de bicamadas quanto a de massa em função do número de bicamadas é linear, é possível relacionar a diminuição de 13% da absorvância diretamente à perda de massa de óxido de vanádio. Então a massa corrigida de óxido de vanádio depositada por bicamada é de $0,96 \mu\text{g cm}^{-2}$ e essa foi a massa utilizada para os cálculos de capacidade de carga.

As imagens de FESEM foram obtidas dos filmes depositados sobre ouro. A figura 51 apresenta as imagens obtidas de filmes com 1, 8, 16 e 32 bicamadas.

Figura 51: Imagens de MEV de filmes de PAH/óxido de vanádio com 1 (a), 8 (b), 16 (c) e 32 (d) bicamadas depositadas sobre ouro.

As imagens mostram que após a 16^a bicamada o recobrimento do substrato pelo material é total e o depósito obtido é homogêneo. O filme obtido é nanoestruturado, com

aglomerados de nanopartículas de 50-100nm. Apesar de o material apresentar morfologia de nanolâminas, como foi observado por HRTEM, o aspecto do filme formado é de nanopartículas esféricas aglomeradas. Acredita-se que as nanolâminas se enovelam em suspensão, tornando-a turva, e por isso que a morfologia esférica das partículas é observada nas imagens dos filmes obtidos.

A espessura de um filme contendo 25 bicamadas foi medida por perfilometria. Para isso, um risco fino foi feito sobre o substrato contendo as bicamadas com o auxílio de um bisturi. A figura 52 apresenta alguns perfis obtidos.

Figura 52: perfis obtidos no perfilômetro de filmes com 25 bicamadas.

Foram feitas 60 medidas ao longo dos perfis, obtendo-se o valor de espessura de (171 ± 28) nm. Considerando que, de acordo com os resultados de UV-vis e MCQ, o crescimento das bicamadas é linear, é possível estimar a espessura de uma bicamada em 7nm.

4.4.3. Caracterização Eletroquímica

Conforme abordado na seção 4.1.3, como o polycation utilizado para obter o filme não é condutor, é necessário verificar até que número de bicamadas a conectividade entre as nanopartículas é mantida; assim, todo o material depositado participa do processo de

compensação de carga. Para isso, foram realizados experimentos de voltametria linear em LiClO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno à $2,5\text{mV s}^{-1}$. Os resultados obtidos são apresentados na figura 53.

Figura 53: voltamograma linear de filme de PAH/óxido de vanádio com 25 bicamadas (a); carga calculada a partir dos voltamogramas para diferentes números de bicamadas (b). $v = 2,5\text{mV s}^{-1}$, eletrólito: LiClO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno, C.E.: malha de Pt, Ref.: fio de Ag, pré-tratamento: $-0,6\text{V}$ por 10 minutos.

Os perfis dos voltamogramas dos filmes com diferentes números de bicamadas apresentaram perfil semelhante ao obtido para o filme de 25 bicamadas apresentado na figura 53a. As cargas foram calculadas a partir dos voltamogramas obtidos, por meio da integração da curva de corrente em função do tempo. Os valores de carga aumentam linearmente com o número de bicamadas até a 25^a bicamadas, como é possível observar na figura 53b, o que significa que a conectividade entre nanopartículas de diferentes bicamadas e com o substrato condutor é mantida até esta quantidade de material depositado. Esperava-se que uma vez atingido o número de bicamadas limite, a carga se manteria constante com o aumento do número de bicamadas, o que significaria que após esse patamar, a quantidade de material adicionada não estaria participando do processo de compensação de carga. Porém diferentemente do que foi apresentado na seção 4.1.3 para os filmes de MnO_2 depositados por LBL, o que se observa é a diminuição da carga com o aumento do número de bicamadas. Isso

ocorre porque além de não participar do processo de compensação de carga, o material contido nas camadas sobressalentes atua como uma barreira a ser ultrapassada pelo eletrólito para que este atinja a porção eletroativa do filme.

A partir dos resultados obtidos, definiu-se a quantidade ideal de 25 bicamadas para a realização da caracterização eletroquímica. A intercalação de Li^+ foi estudada em dois eletrólitos diferentes: LiClO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno e LiCF_3SO_3 $0,03\text{mol L}^{-1}$ em BMMITf₂N. A figura 54 apresenta os quatro primeiro ciclos de voltametria cíclica obtidos à $0,1\text{mV s}^{-1}$.

Figura 54: voltamogramas cíclicos de filme de PAH/óxido de vanádio com 25 bicamadas; $v = 0,1\text{mV s}^{-1}$, C.E. e Ref.: Li; pré-tratamento: 3,4V por 10 minutos. Eletrólito: LiClO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno (a) e LiCF_3SO_3 $0,03\text{mol L}^{-1}$ em BMMITf₂N (b);

Os voltamogramas realizados em ambos os eletrólitos apresentaram picos definidos de oxidação e redução. No voltamograma obtido em carbonato de propileno observam-se um pico de oxidação em 2,65V e um de redução em 2,55V bastante definidos, além de uma banda larga e de baixa corrente de oxidação em 2,40V e duas de redução em 2,85V e 2,30V. Os picos são levemente deslocados para potenciais menos positivos com os ciclos.

No voltamograma obtido no líquido iônico, observam-se um pico de oxidação em 2,87V e dois de redução em 2,82V e 2,47V, além de uma banda larga de oxidação em 2,45V.

Os picos tornam-se mais largos a partir do segundo ciclo, o que pode estar relacionado com perda da cristalinidade do material, e ocorre um deslocamento do pico de oxidação para potenciais mais positivos.

Em ambos os eletrólitos, após os ciclos iniciais, o formato dos voltamogramas permaneceu inalterado pelo menos até o 20º ciclo. As capacidades de descarga foram calculadas a partir da integração dos voltamogramas nos diferentes eletrólitos para os primeiros vinte ciclos. A figura 55 apresenta os resultados obtidos.

Figura 55: no centro: capacidades de descarga calculadas a partir dos voltamogramas cíclicos; $v = 0,1\text{mV s}^{-1}$, C.E. e Ref.: Li, eletrólitos: LiCF_3SO_3 $0,03\text{mol L}^{-1}$ de BMMITf₂N (□) e LiClO_4 $0,5\text{mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno (■); imagem de FESEM obtida do filme antes (a) e depois (b) da voltametria cíclica em $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{BMMITFSI}$ e antes (c) e depois (d) da voltametria cíclica em LiClO_4/PC (c).

Os resultados obtidos mostram que, apesar de a capacidade inicial (280 Ah kg^{-1}) ser maior para o sistema contendo o carbonato de propileno, com os sucessivos ciclos de

oxidação e redução, ocorre uma queda continua dos valores de capacidade até o 20º ciclo, atingindo um valor cerca de 30% menor que o inicial (200 Ah kg^{-1}). O sistema contendo o líquido iônico apresentou um valor de capacidade cerca de 10% menor (250 Ah kg^{-1}), estabilizando-se após o terceiro ciclo em 200 Ah kg^{-1} (diminuição de 20%) até o 20º ciclo. Portanto, apesar de apresentar capacidade inicial menor, o sistema contendo o líquido iônico apresentou melhor desempenho eletroquímico, considerando a estabilidade ao longo dos sucessivos ciclos de carga e descarga e os valores de capacidade atingidos após os 20 primeiros ciclos nos dois eletrólitos estudados. Existem poucos trabalhos na literatura relacionados ao uso de líquidos iônicos como eletrólitos para intercalação de Li^+ em óxido de vanádio [75, 99, 148]; em uma contribuição de Dou e colaboradores [148], a intercalação de Li^+ em eletrodos nanoestruturados de óxido de vanádio também apresentou melhor desempenho em líquido iônico, quando comparado com um eletrólito convencional, que foi atribuído à formação de uma SEI (solid/electrolyte interface) diferente, mais estável e compatível, além de evitar a dissolução do óxido no eletrólito. Outras razões para o melhor desempenho podem estar relacionadas à natureza iônica do líquido iônico, o que aumenta a condutividade e facilita o transporte dos íons Li^+ .

O valor de capacidade de carga teórica do $\text{V}_{10}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ é de 203 Ah kg^{-1} , se for considerada a participação de 1 mol de Li^+ para cada mol de átomos de vanádio de valência 5+ presentes na estrutura do material. Nos ciclos iniciais, os valores de capacidade atingidos em ambos os eletrólitos foram maiores que o valor teórico, ou seja, está ocorrendo intercalação de mais de um mol de Li^+ para cada mol de átomos de vanádio o que pode indicar que está ocorrendo redução a vanádio 3+ e/ou que os átomos de valência 4+ presentes na estrutura do material também participam do processo, porém, experimentos de varredura anódica, partindo do potencial de circuito aberto indicaram que não ocorre oxidação dos átomos de vanádio 4+.

Quando a estrutura do material é aberta o suficiente, é possível que ocorra a intercalação de mais de um mol de Li^+ por cada mol de V^{5+} , na faixa de potencial utilizada. No trabalho de Le e colaboradores [149], a diferença de energia entre os sítios de intercalação de V_2O_5 aerogel e xerogel faz com que, para que a mesma quantidade de Li^+ seja intercalada, a variação de potencial seja menor para o aerogel. Esse comportamento não é devido a diferenças de área superficial e sim a diferenças estruturais.

5. Conclusões:

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos podem ser moduladas por meio de alteração do cátion ou do ânion, obtendo-se assim o líquido iônico mais adequado para cada tipo de aplicação. Isso faz com que um líquido iônico diferente para cada sistema cátodo/ânodo possa ser preparado, de maneira a se obter a melhor interação na interface eletrodo/eletrólito, melhorando o desempenho eletroquímico.

Além disso, como os líquidos iônicos apresentam um caráter totalmente iônico, a interação deste com o sal de lítio adicionado ao sistema e a influência dos seus íons nos processos de compensação de carga são aspectos que os diferem dos eletrólitos convencionais. Os resultados apresentados ao longo desse trabalho mostraram alguns aspectos do uso de líquidos iônicos que devem ser levados em consideração quando estes são utilizados como eletrólitos em sistemas de armazenamento e conversão de energia bem como uma comparação com o desempenho quando comparado com solventes convencionais.

No capítulo em que o estudo envolvendo os filmes de óxido de manganês obtidos por automontagem camada-por-camada foi possível observar que, apesar de os líquidos iônicos apresentarem diversas propriedades que os tornam bons candidatos ao uso como eletrólitos em dispositivos de armazenamento e conversão de energia, o fato serem constituídos exclusivamente de íons influencia no comportamento eletroquímico do sistema: medidas eletroquímicas monitoradas por MECQ mostraram que os íons do líquido iônico participam nos processos de compensação de carga e que o cátion volumoso BMMI^+ , por se mover mais rápido que o Li^+ , atinge a superfície do eletrodo mais rapidamente, formando uma barreira à intercalação dos cátions pequenos. A menor difusão do cátion menos volumoso deve-se ao fato de este apresentar forte interação com o ânion Tf_2N^- . Portanto, ao utilizar um líquido

iônico, aspectos como a interação deste com o sal de lítio dissolvido e a participação dos seus íons nos processos de compensação de carga devem ser considerados.

Uma comparação entre diferentes líquidos iônicos como eletrólito foi feita utilizando como eletrodo filmes de óxido de manganês obtidos por eletrodeposição assistida por moldes de nanoesferas de poliestireno para aplicações como supercapacitores. Os filmes foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica, mostrando que o desempenho eletroquímico do ponto de vista da estabilidade está intimamente relacionado com a natureza do eletrólito utilizado. O melhor desempenho foi obtido utilizando a mistura $\text{LiTf}_2\text{N}/\text{BMMITf}_2\text{N}$, com excelente estabilidade por pelo menos 1000 ciclos à 40mV s^{-1} , sendo esse desempenho superior ao obtido em solvente orgânico. Experimentos de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura mostraram que ocorre uma queda acentuada dos valores de capacitância com o aumento da velocidade, o que indica que em todos os casos o processo de compensação de carga não ocorre apenas superficialmente, havendo contribuição de processos de compensação de carga com intercalação de íons Li^+ . Essa queda é mais acentuada quanto menor for o tamanho do poro, fazendo com que os valores de capacitância sejam maiores quanto menor for o tamanho do poro apenas em velocidades de varredura mais baixas.

A ampliação da janela de potencial proporcionou uma melhora substancial no desempenho do sistema em termos de densidade de energia devido aos maiores valores de capacitância obtidos e à dependência da densidade de energia com o quadrado da voltagem.

Comparação entre solvente orgânico e líquidos iônicos como eletrólito também foi feita utilizando filmes de óxido de vanádio como eletrodos. Os resultados obtidos para filmes preparados por automontagem camada-por-camada mostraram que é possível obter resultados superiores com os líquidos iônicos, quando comparados com solventes moleculares

convencionais. O uso de líquidos iônicos melhora o desempenho eletroquímico do ponto de vista da ciclabilidade: após uma pequena queda no valor de capacidade específica nos primeiros três ciclos de carga e descarga, esse valor permanece constante pelo menos até o 20º ciclo a $0,1\text{mV s}^{-1}$, enquanto que no solvente orgânico, observa-se uma queda constante da capacidade pelos mesmos 20 ciclos.

Excelente estabilidade ao longo de sucessivos ciclos de carga e descarga também foi obtida para os filmes de óxido de vanádio obtidos por eletrodeposição eletroforética: nesse caso, além do líquido iônico, a influência do uso de nanopartículas e do método de preparação também foi estudada, mostrando que o uso de nanopartículas aumenta a capacidade de carga, enquanto que o método de deposição proporciona maior estabilidade eletroquímica ao sistema.

O conjunto de resultados obtidos e discutidos nessa tese, juntamente com outros resultados apresentados na literatura, mostram que é possível utilizar líquidos iônicos como eletrólitos em sistemas de armazenamento e conversão de energia, sendo possível obter desempenho superior aos solventes orgânicos do ponto de vista da estabilidade ao longo dos sucessivos ciclos de carga e descarga. Além disso, problemas relacionados à dissolução de material do eletrodo, principalmente quando filmes nanoestruturados são utilizados, podem ser contornados utilizando esse tipo de eletrólito. Outra observação importante oriunda dessa tese é que o desempenho do sistema está relacionado à escolha do líquido iônico mais adequado para cada material de eletrodo.

No entanto, o comportamento dos líquidos iônicos como eletrólito em sistemas eletroquímicos difere dos solventes convencionais devido a sua natureza iônica. Por isso, muitos esforços ainda devem ser empregados para que um sistema eletrodo/eletrólito de alto desempenho seja desenvolvido para aplicações práticas e para isso, é necessário que estudos

mais aprofundados envolvendo a relação entre estrutura e propriedades desses materiais sejam feitos.

6. Referências:

- [1] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* (2004) 104, 4245
- [2] P. W. Atkins, *Físico-Química*, 6^a edição, volume 1, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. , 1999
- [3] J-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* (2001) 414, 359
- [4] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R. M. Torresi, *Química Nova* (2002) 25, 287
- [5] P. G. Bruce, *Solid State Electrochem*, capítulo 7, Cambridge University Press, 1995
- [6] D. Aurbach, *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker inc. cap. 8, 1999
- [7] B. Scrosati, J. Garche, *J Power Sources* (2010) 195, 2419
- [8] M. Armand, J-M. Tarascon, *Nature* (2008) 451, 652
- [9] R. Fong, U. van Sacken, J. R. Dahn, *J Electrohem Soc.*(1990) 137, 2009
- [10] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* (2010) 22, 587
- [11] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nature Materials* (2009) 8, 621
- [12] S. Ahmad, *Ionics* (2009) 15, 309
- [13] W-J. Zhang, *J Power Sources* (2011) 196, 13
- [14] M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, L. M. L. Fransson, *JOM* (2002) 54, 20
- [15] J. Yang, M. Winter, J.O. Besenhard, *Solid State Ionics* (1996), 90, 281
- [16] I.A. Courtney, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* (1997), 144, 2045
- [17] M.-S. Park, Y.-J. Lee, S. Rajendran, M.-S. Song, H.-S. Kim, J.-Y. Lee, *Electrochim. Acta* (2005), 50, 5561
- [18] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edstrom, J. C. Jumas, J. M. Tarascon, *J. Mater. Chem.* (2007) 17, 3759
- [19] T-F. Yi, L-J. Jiang, J. Shu, C-B. Yue, R-S. Zhu, H-B. Qiao, *J Phys Chem Sol* (2010) 9, 1236
- [20] M. S. Whittingham, *Science* (1976) 192, 1126
- [21] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem Mater* (2010) 22, 691
- [22] D. D. MacNeil, Z. H. Chen, J. R. Dahn, *J Power Sources* (2002) 108, 8
- [23] S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nature Materials* (2002) 1, 123

- [24] <http://www.a123systems.com/technology-systems.htm> – acessado 03/03/2011
- [25] H. Yokokawa, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, *Solid State Ionics* (1998) 113-115, 1
- [26] M. S. Whittingham, P. Y. Zavalij, *Solid State Ionics* (2000) 131, 109
- [27] J. C. Hunter, *Solid State Chemistry* (1981) 39, 142
- [28] R. Benedek, M. M. Thackeray, *Electrochem Solid State Lett* (2006) 9, A265
- [29] Y. G. Xia, Q. Zhang, H. Y. Wang, H. Nakamura, H. Noguchi, M. Yoshio, *Electrochim Acta* (2007) 52, 4708
- [30] G. Vitins, K. West, *J. of Electrochem Soc* (1997) 144, 2587
- [31] G. Ceder, A. Van der Vem, *Electrochim Acta* (1999) 45, 131
- [32] J. Xiao, N. A. Chernova, M. S. Whittingham, *Chem Mater* (2004) 20, 7454
- [33] J. J. Xu, H. Ye, G. Jain, J. Yang, *Electrochem commun* (2004) 6, 892
- [34] G. Nihououl, C. Leroux, V. Madigou, J. Durak, *Solid State Ionics* (1999) 117, 105
- [35] Y. Wang, G. Cao, *Chem Mater* (2006) 18, 2787
- [36] K. West, B. Z. Christiansen, M. J. L. Ostergard, T. Jacobsen, *J Power Sources* (1993) 38, 1215
- [37] Y. Wang, K. Takahashi, H. Shang, G. Cao, *J Phys Chem B* (2005) 109, 3085
- [38] C. Delmas, S. Brethes, M. Meânetrier, *J. Power Sources* (1991) 34, 113
- [39] E. Potiron, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *Electrochim Acta* (1999) 45, 197
- [40] R. Kotz, M. Carlen, *Electrochim Acta* (2000) 45, 2483
- [41] S. Sarangapani, *J Electrochem Soc* (1996) 143(11), 3791
- [42] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, D. Belanger, *Applied Physics A* (2006) 82, 599
- [43] J. P. Zheng, P. J. Cygon, T. R. Jow, *J Electrochem Soc* (1995) 142, 2699
- [44] S. C. Pang, M. A. Anderson, T. W. Chapman, *J Electrochem Soc* (2000) 147(2), 444
- [45] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials – Synthesis, properties and applications*, cap. 1, Imperial college press, 2004
- [46] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J-M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nature Materials* (2005) 4, 366

- [47] M. S. Whittingham, *Dalton Transactions* (2008) 5424
- [48] Y. Wang, G. Cao, *Adv Mat* (2008) 20, 2251
- [49] B. Kim, C. Kim, T. Kim, D. Ahn, B. Park, *J. Electrochem Soc* (2006) 153, A1773
- [50] Y. Sun, K. Hong, J. Prakash, *J Electrochem Soc* (2003) 150, A970
- [51] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, cap. 1, Wiley, 2005
- [52] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, M. P. Staiger, *Chem Rev* (2009) 109, 6712
- [53] S. V. Muginova, A. Z. Galimova, A. E. Polyakov, T. N. Shekhovtsova, *J Anal Chem* (2010) 65, 331
- [54] A. P. Abbott, K. J. Mackenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys* (2006) 8, 4265
- [55] A. Farnicola . B. Scrosati . H. Ohno, *Ionics* (2006) 12,95
- [56] F. F. C. Bazito, Y. Kawano, R. M. Torresi, *Electrochim Acta* (2007) 53, 1217
- [57] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, *J. Phys. Chem. B* (2006) 110, 10228
- [58] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp, *Electrochem Solid-State Lett* (2004) 7(5), A97
- [59] S. Liu, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Yang, *J Electrochem Soc.* (2010) 157(10), A1092
- [60] N. Byrne, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Adv Mat* (2005) 17, 2497
- [61] N. Byrne, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M.E. Smithc, A. Howesc, A.F. Hollenkampd, T. Bastowe, P. Halef, M. Forsytha, *J Power Sources* (2008) 184, 288
- [62] J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* (1997) 144, 3881
- [63] S. F. Lux, M. Schmuck, S. Jeong, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, *Int. J. Energy Res.* (2010) 34, 97
- [64] J. Hassoun, A. Farnicola, M.A. Navarra, S. Panero, B. Scrosati, *J Power Sources* (2010) 195, 574
- [65] T. Sugimoto, Y. Atsumi, M. Kono, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Yamagata, M. Ishikawa, *J Power Sources* (2010) 195, 6153
- [66] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochim Acta* (2004) 49, 4583
- [67] M. J. Monteiro, F. F. C. Bazito, L. J. A. Siqueira, M. C. C. Ribeiro, R. M. Torresi, *J Phys Chem B* (2008) 112, 2102

- [68] A. S. Best, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, *J Electrochem Soc* (2010) 157, A903
- [69] T. Sugimoto, Y. Atsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, M. Ishikawa, *J Power Sources* (2009) 189, 802
- [70] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J Power Sources* (2006) 160, 1308
- [71] Y. Wang, K. Zaghib, A. Guerfi, F.F.C. Bazito, R. M. Torresi, J. R. Dahn, *Electrochim Acta* (2007) 52, 6346
- [72] H. Zheng, J. Qin, Y. Zhao, T. Abe, Z. Ogumi, *Solid State Ionics* (2005) 176, 2219
- [73] D. M. Ryan, T. L. Riechel, T. Welton, *J Electrochem Soc.* (2002) 149, A371
- [74] S-L. Chou, J-Z Wang, J-Z. Sun, D. Wexler, M. Forsyth, H-K. Liu, D. R. MacFarlane, S-X. Dou, *Chem Mater* (2008) 20, 7044
- [75] S. Y. Chewa, J. Sunb, J. Wanga, H. Liua, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochim Acta* (2008) 53, 6460
- [76] J-H. Shin, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim Acta* (2005) 50, 3859
- [77] E. Markevich, V. Baranchugov, D. Aurbach, *Electrochem. Commun.*, (2006) 8, 1331
- [78] J-K Chang, M-T Lee, C-W Cheng, W-T Tsai, M-J Deng, I-W. Sun, *Electrochem Solid-State Lett* (2009) 12, A19
- [79] V. Borgel, E. Markevich, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, *J Power Sources* (2009) 189, 331
- [80] J. Saint, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, J. Kerr, J.-H. Shin, M. M. Doeffa, *J Electrochem. Soc.* (2008) 155, A172
- [81] H. Zheng, H. Zhang, Y. Fu, T. Abe, Z. Ogumi, *J Phys. Chem. B* (2005) 109, 13676
- [82] S-Y. Lee, H. H. Yong, Y. J. Lee, S. K. Kim, S. Ahn, *J Phys Chem B* (2005) 109, 13663
- [83] J-K. Chang, M-T. Lee, C-W Cheng, W-T. Tsai, M-J. Deng, Y-C Hsieh, I-W. Sun, *J Mat Chem* (2009) 17, 3732
- [84] K. Chang, M-T. Lee, W-T. Tsai, M-J. Deng, I-W. Sun, *Chem Mat* (2009) 21, 2688
- [85] J-H. Shin, W. H. Henderson, S. Passerini, *Electrochem Solid State Lett.* (2005) 8, A125
- [86] J-H. Shin, W. A. Henderson, S. Scaccia, P. P. Prosini, S. Passerini, *J Power Sources* (2006) 156, 260
- [87] J. Jin, H.H. Li, J.P. Wei, X.K. Bian, Z. Zhou, J. Yan, *Electrochem Commun* (2009) 11, 1500

- [88] C. Yana, L. Zaijuna, Z. Hailanga, F. Yinjun, Fan Xua, L. Junkang, *Electrochim Acta* (2010) 55, 4728
- [89] P. Reale, A. Fernicola, B. Scrosati, *J Power Sources*, (2009) 194, 182
- [90] G. D. Smith, O. Borodin, S. P. Russo, R. J. Rees, A. F. Hollenkamp, *Phys Chem Chem Phys* (2009) 11, 9884
- [91] M. J. Monteiro, F. F. Camilo, M. C. C. Ribeiro, R. M. Torresi, *J Phys Chem B* (2010) 114, 12488
- [92] Y. O. Andriyko, W. Reisch, G. E. Nauer, *J Chem Engineering data* (2009) 54, 855
- [93] Brock, S.L., Sanabria, M., Suib, S.L.; *J Phys Chem B*, 1999, 103, 7416
- [94] T. Sala, M. V. Sargent, *Chem. Comm.* (1978) 253
- [95] G. Sauerbrey, *Z Phys.*(1959) 155, 206
- [96] V. R. Gonçalves, R. P. Salvador, M. R. Alcântara, S. I. Córdoba de Torresi, *J. Electrochem. Soc.* (2008) 155, K140
- [97] M. Nakayama, T. Kanaya, J-W. Lee, B. N. Popov, *J Power Sources*, **2008**, 179, 361
- [98] W.G. Menezes, D.M. Reis, M.M. Oliveira, J.F. Soares, A.J.G. Zarbin, *Chem. Phys. Lett.* (2007) 445, 293
- [99] W. G. Menezes, D. M. Reis, T. M. Benedetti, M. M. Oliveira, J. F. Soares, R. M. Torresi, A. J. G. Zarbin, *J Col Interf Sci* (2009) 337, 586
- [100] H. Varela, M. Malta, R. M. Torresi, *Quimica Nova* (2000) 23, 664
- [101] J. Chen, J. C. Lin, V. Purhoit, M. B. Cutlip, S. L. Suib, *Catal. Today* (1997) 33, 205
- [102] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials – Synthesis, Properties & Applications*; cap. 8, pag. 367 (2004) Imperial College Press
- [103] G. Decher, *Science* (1997) 277, 1233
- [104] X. Zhang, H. Chen, H. Zhang, *Chem. Commun.* (2007) 1395
- [105] N. A. Kotov, *Nanostructured Materials* (1999) 12, 789
- [106] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger, *J Electrochem Soc* (2006) 153, A2171
- [107] P. Ragupathy, H. N. Vasan, N. Munichandraiah, *J Electrochem Soc*, **2008**, 155(1), A34
- [108] T. M. Benedetti, F. F. C. Bazito, E. A. Ponzio, R. M. Torresi, *Langmuir* (2008) 24, 3602
- [109] P. V. Braun, P. Wiltziuz, *Nature* (1999) 402, 603

- [110] P. N. Bartlett, T. Dunford, M. A. Ghanem, *J. Mater. Chem.* (2002) 12, 3130
- [111] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *Chem. Comm.* (2000) 1613
- [112] C. C. Hu, T. W. Tsou, *Electrochem. Commun.* (2002) 4, 105
- [113] J. Wei, N. Nagarajan, I. Zhitomirsky, *J. Mater. Process. Tech.* (2007) 186, 356
- [114] R. Szamocki, A. Velichko, F. Mücklich, S. Reculosa, S. Ravaine, S. Neugebauer, W. Schuhmamm, R. Hempelmann, A. Kuhn, *Electrochem. Commun.* (2007) 9, 2121
- [115] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Matererial* (2008) 7, 845
- [116] G. M. Jacob, I. Zhitomirsky, I. *Appl. Surf. Sci.* (2008) 254, 6671
- [117] P. Ragupathy, D. H. Park, G. Campet, H. N. Vasan, S. J. Hwang, J. H. Choy, N. Munichandraiah, *J. Phys. Chem. C* (2009) 113, 6303
- [118] D. H. Park, S. H. Lee, T. W. Kim, S. T. Lim, S. J. Hwang, Y. S. Yoon, Y. H. Lee, J. H. Choy, *Adv. Funct. Mater.* (2007) 17, 2949
- [119] S. J. A. Figueroa, F. G. Requejo, E. J. Ledes, L. Lamaita, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, *Catal. Today* (2005) 107-108, 849
- [120] H. Y. Lee, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* (1999) 144, 220
- [121] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chem Mater.* (2004) 16, 3184
- [122] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chem. Mater.* (2002) 14, 3946
- [123] P. Ragupathy, H. N. Vasan, N. Munichandraiah, *J. Electrochem. Soc.* (2007) 155, A34
- [124] H. Y. Lee, S. L. Kuoa, N. L. Wu, *J. Power Sources* (2006) 162, 1437
- [125] V. Subramaniana, H. Zhua, B. Wei, *J Power Sources* (2006) 159, 361
- [126] T. M. Benedetti, V. R. Gonçalves, D. F. S. Petri, S. I. Córdoba de Torresi, R. M. Torresi, *J Braz Chem Soc* (2010) 21, 1704
- [127] R. Jianga, T. Huanga, J. Liua, J. Zhuang, A. Yu, *Electrochim Acta* (2009) 54, 3047
- [128] E. Beaudroueta, A. Le Gal La Salle, D. Guyomard, *Electrochim Acta* (2009) 54, 1240
- [129] M. Nakayama, T. Kanaya, R. Inoue, *Electrochem. Commun.* (2007) 9, 1154
- [130] K-W. Nama, C-W. Leea, X-Q. Yang, B. W. Choc, W-S. Yoon, K-B. Kim, *J Power Sources* (2009) 188, 323
- [131] G. G. Amatucci, C. N. Schmutz , A. Blyr, C. Sigala , A. S. Gozdz, D. Larcher, J. M. Tarascon, *J Power Sources* (1997) 69, 11
- [132] D. Aurbach, *J Power Sources* (2000) 89, 206

- [133] K. Edstrom, T. Gustafsson, J. Thomas, *Electrochim Acta* (2004) 50, 397
- [134] K. Abe, Y. Ushigoe, H. Yoshitake, M. Yoshio, *J Power Sources* (2006) 153, 328
- [135] J. Liu, A. Manthiram, *Chem Mat* (2009) 21, 1695
- [136] R. J. Gummow, A. de Kock, H. M. Thackeray, *Solid State Ionics* (1994) 69, 59
- [137] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouel, O. Crosnier, D. Bélanger, *J Electrochem Soc*, **2006**, 153(12), A2171
- [138] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem Ver* (2004) 104, 4245
- [139] L. Besra, M. Liu, *Progress in Material Science* (2007) 52, 1
- [140] Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekki, Y. Bao, H.-S. Kim, P. S. Nicholson, *Journal of Materials Science* (2004) 39, 787
- [141] P. Sakar, P. S. Nicholson, *J Am Ceram Soc* (2002) 79, 1987
- [142] B. Ferrari, R. Moreno, J. A. Cuesta, *Key Engineering Materials* (2006) 314, 175
- [143] H.C. Hamaker, *Trans. Faraday Soc.* (1940) 36, 279
- [144] P. Sakar, P.S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* (1996) 79, 1987
- [145] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J.P. Doumerc, *Solid State Ionics* (1994) 69, 257
- [146] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nature Materials* (2005) 4, 366
- [147] E. A. Ponzio, T. M. Benedetti, R. M. Torresi, *Electrochim. Acta* (2007) 52, 4419
- [148] S-L. Chou, J-Z. Wang, J-Z. Sun, D. Wexler, M. Forsyth, H-K. Liu, D. R. MacFarlane, S-X. Dou, *Chemistry Materials*, **2008**, 20, 7044
- [149] D. B. Le, S. Passerini, A. L. Tipton, B. B. Owens, W. H. Smyrl, *J. Electrochem Soc* (1995) 142, L102

7. Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome	Tania Machado Benedetti
Nascimento	04/11/1981 - São Paulo/SP - Brasil
Endereço profissional	Universidade de São Paulo, Instituto de Química Av. Professor Lineu Prestes, 748 Lab. de materiais eletroativos - bloco 5I Cid. Universitária - Sao Paulo 05508-900, SP - Brasil Telefone: 11 30912350
Endereço eletrônico	e-mail para contato : tania@iq.usp.br

Formação Acadêmica/Titulação

2011 – atual	Pesquisadora - Laboratório de Inovações Siegwerk Brasil Indústria de Tintas
2006 - 2011	Doutorado em Química (Físico-Química). Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil Título: Estudo Eletroquímico de Materiais Nanoestruturados para cátodos de baterias de ion-li em líquidos iônicos Orientador: Roberto Manuel Torresi Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
2002 - 2005	Bacharelado e Licenciatura em Química. Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
1997 - 2000	Ensino Profissional de nível Técnico em Plásticos. Senai Mario Amato, SENAI, Brasil

Formação complementar

2010	Curso de curta duração em Espectroscopia de fotoeletrons por raios X (XPS - Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
2008	Curso de curta duração em Espalhamento de Luz e Raios-X. Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
2008	Curso de curta duração em Microanálise no MEV para iniciantes. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, SBPMAT, Rio De Janeiro, Brasil
2008	Curso de curta duração em Nanomateriais e Nanotecnologia. Instituto de Química - USP, IQ-USP, Brasil
2008	Treinamento para uso do FEG-SEM. Instituto de Química - USP, IQ-USP, Brasil

- 2007 Treinamento para uso do HRTEM.
Laboratório de Microscopia Eletrônica - LNLS, LME-LNLS, Brasil
- 2007 Curso de curta duração em Dispositivos Eletroquímicos.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
- 2006 Curso de curta duração em Espectroscopia Vibracional - Vibros I.
Instituto de Química - USP, IQ-USP, Brasil

Idiomas

Inglês	Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem
Francês	Compreende Razoavelmente , Fala Pouco, Escreve Pouco, Lê Razoavelmente
Português	Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Prêmios e títulos

- 2002 Melhor painel de iniciantes - Semana da Química 2002, Instituto de Química USP

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. A. C. Maria, T. M. Benedetti, R. M. Torresi, L. F. P. Dick
“A comparative study of the “Mott-schottky” behavior of oxide films on stainless steels in ionic liquids and aqueous solution” ECS transactions (Online). , v.25, p.31 - 36, 2010.
2. T. M. Benedetti, V. R. Gonçalves, D. F. S. Petri, S. I. Córdoba de Torresi, R. M. Torresi,
“Macroporous MnO_2 electrodes obtained by template assisted electrodeposition for electrochemical capacitors” Journal of the Brazilian Chemical Society, v.21, p.1704 - 1709, 2010.
3. V. R. Gonçalves, M. P. Massafra, T. M. Benedetti, D. G. Moore, S. I. Córdoba de Torresi, R. M. Torresi, “Nanostructured thin films obtained by electrodeposition over a colloidal crystal template: applications in electrochemical devices”, Journal of the Brazilian Chemical Society. , v.20, p.663 - 673, 2009.
4. W. G. Menezes, D. M. Reis, T. M. Benedetti, M. M. Oliveira, J. F. Soares, R. M. Torresi, A. J. G. Zarbin, “ V_2O_5 nanoparticles obtained from a synthetic bariandite-like vanadium oxide: Synthesis, characterization and electrochemical behavior in an ionic liquid”, Journal of Colloid and Interface Science. , v.337, p.586 - 593, 2009.
5. T. M. Benedetti, F. F. C. Bazito, E. A. Ponzio, R. M. Torresi, “Electrostatic Layer-by-Layer Deposition and Electrochemical Characterization of Thin Films Composed of MnO_2 Nanoparticles in a Room-Temperature Ionic Liquid”, Langmuir. , v.24, p.3602 - 3610, 2008.
6. E. A. Ponzio, T. M. Benedetti, R. M. Torresi, “Electrochemical and morphological stabilization of V_2O_5 nanofibers by the addition of polyaniline”, Electrochimica Acta, v.52, p.4419 - 4427, 2007

Trabalhos apresentados em congressos:

“Estudo da intercalação de Li^+ e Mg^{2+} em eletrodo nanoestruturado de óxido de vanádio a partir de diferentes eletrólitos”

Tânia M. Benedetti, Emily Redston, Willian G. Menezes, Dayane M. Reis, Marcela M. Oliveira, Jaísa F. Soares, Aldo J. G. Zarbin e Roberto M. Torresi

Apresentação Oral

XIX Congresso da Sociedade Ibero Americana de Eletroquímica – Alcalá de Henares/Espanha

“Obtenção de filmes macroporosos de óxido de manganês com controle de tamanho de poro e caracterização eletroquímica em diferentes eletrólitos”

Tânia M. Benedetti, Vinicius R. Gonçalves, Susana I. Córdoba de Torresi e Roberto M. Torresi

Apresentação de pôster

33^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química – Águas de Lindóia/SP

“Filmes automontados de óxido de vanádio como cátodo em baterias de lítio e magnésio”

Tânia M. Benedetti, Emily Redston, Willian G. Menezes, Dayane M. Reis, Marcela M. Oliveira, Jaísa F. Soares, Aldo J. G. Zarbin, Roberto M. Torresi

Apresentação de pôster

33^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química - Águas de Lindóia/SP

“Wettability Effects on Macroporous MnO_2 Electrodes by Hydrophobic or Hydrophilic Ionic” Liquids

Tânia M. Benedetti, Vinicius R. Gonçalves, Denise F. S. Petri, Susana I. Córdoba de Torresi and Roberto M. Torresi

Apresentação oral

216th Electrochemical Society Meeting – Viena/Áustria

“Wettability and Electrochemical studies of macroporous MnO_2 films in hydrophobic and hydrophilic ionic liquids”

Tânia M. Benedetti, Vinicius R. Gonçalves, Denise F. S. Petri, Susana I. Córdoba de Torresi and Roberto M. Torresi

Apresentação oral

11 International Conference on Advanced Materials – Rio de Janeiro/RJ

“Eletr deposição de MnO_2 sobre molde de partículas coloidais e caracterização eletroquímica em diferentes eletrólitos”

Tânia M. Benedetti, Vinicius R. Gonçalves, Susana I Córdoba de Torresi, Roberto M. Torresi

Apresentação oral

XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Fortaleza, 2009

“Estudo do comportamento eletroquímico de íons ferro em líquidos iônicos.”

Ferreira, R.I., Benedetti T.M., Bazito, F.F.C., Ferreira T.L., Bertotti, M., Torresi, R.M.

Apresentação Oral

XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Fortaleza, 2009

“ MnO_2 nanostructured electrode prepared by electrodeposition over a colloidal crystal template as cathode for lithium battery”

Tânia M. Benedetti, Vinicius R. Gonçalves, Susana I Córdoba de Torresi, Roberto M. Torresi

Apresentação Oral

7th Brazilian MRS meeting, Guarujá, 2008

“Electrochemical behavior in ionic liquid of V₂O₅ nanoparticles deposited by electrophoresis”

Tânia M. Benedetti, Roberto M. Torresi, Willian G. Menezes, Reis, D.M., Jaísa F. Soares, Aldo J.G. Zarbin.

Apresentação de pôster

59th annual meeting of the International society of Electrochemistry, Sevilla, 2008

“Self-assembly deposition and electrochemical characterization of multilayered ultrathin films of MnO₂ nanoparticules in a room temperature ionic liquid”

Benedetti, T.M., Bazito, F.F.C., Torresi, R.M.

Apresentação de Pôster

212th Electrochemical Society meeting, oct/2007, Washington DC, USA.

“Deposição Eletrostática Camada por Camada de Nanopartículas de MnO₂ e sua Caracterização Eletroquímica em um Líquido Iônico”

Benedetti, T.M., Bazito, F.F.C., Torresi, R.M.

Apresentação Oral

18 Reunião anual dos usuários do LNLS, 02/2008, Campinas-SP

“Obtenção de filmes finos de nanopartículas de MnO₂ e caracterização eletroquímica em um líquido iônico”

Benedetti, T.M., Bazito, F.F.C., Torresi, R.M.

Apresentação de Pôster

31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2008, Águas de Lindóia-SP

“Estudo do comportamento eletroquímico de íons ferro em líquido iônico”

Ferreira, R.I., Benedetti, T.M., Bazito, F.F.C., Ferreira, T.L., Bertotti, M., Torresi, R.M.

Apresentação de Pôster

31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2008, Águas de Lindóia-SP

“Estudo eletroquímico em líquido iônico de nanopartículas de V₂O₅ depositadas por eletroforese”

Aranda, L.O., Benedetti, T.M., Torresi, R.M., Menezes, W.G., Reis, D.M., Soares, J.F., Zarbin, A.G.J.

Apresentação de Pôster

31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2008, Águas de Lindóia-SP

“Caracterização de eletrodos obtidos por deposição eletroforética de MnO₂ e MnO₂/PANI preparados em um líquido iônico.”

Benedetti, T.M., Bazito, F.F.C., Torresi, R.M.

Apresentação de pôster

30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

“Comportamento Eletroquímico de nanopartículas de MnO₂ em um Líquido Iônico”

Benedetti, T.M., Bazito, F.F.C., Torresi, R.M.

Apresentação de pôster

16^o Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007, Águas de Lindóia.

“Deposição Eletroforética de Nanopartículas de MnO_2 sintetizadas em líquido iônico e sua aplicação em Baterias de Lítio”

Benedetti, T.M., Bazito, F.F.C., Torresi, R.M.

Apresentação Oral

16º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007, Águas de Lindóia.

“A influência do tamanho de nanofibras de V_2O_5 e $V_2O_5/PANI$ na cinética de difusão de íons Li^+ ”

Benedetti, T.M., Ponzio, E.A., Torresi, R.M.

Apresentação de pôster

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.