UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Nanocompósitos de Blendas Poliméricas
Condutoras e Óxidos de Metais de
Transição

EDUARDO ARIEL PONZIO

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Paulo, da Universidade
de São Paulo, como requisito para
obtenção do grau de Doutor em Química.
Área Físico-Química.

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO M. TORRESI

SÃO PAULO, AGOSTO DE 2006

“Nanocompósitos de blendas poliméricas condutoras e óxidos de metais de transição”

EDUARDO ARIEL PONZIO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. ROBERTO MANUEL TORRESI
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. MÁRCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI
IQ – USP

Prof. Dr. PAULO TENG AN SUMODJO
IQ – USP

Prof. Dr. JOSÉ MAURICIO ROSELEN
FFCLRP - USP

Prof. Dr. ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN
UFPr

SÃO PAULO
15 DE SETEMBRO 2006

À Ferchu, minha esposa e companheira,

Stella, Verónica e Omar,

pelo amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A meu chefe, orientador, mestre e amigo, Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi, pela oportunidade, paciência, ensinamentos e excelente convívio ao longo de todos esses anos;

A Prof.^a Susana I. C. de Torresi pela amizade conselhos e os ensinamentos transmitidos;

Aos colegas do Laboratório de Materiais Eletroativos, pela agradável convivência;

Aos integrantes do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME-LNLS, Campinas) pelo apoio nas medidas de MEV e TEM;

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM, IQ-USP), especialmente a Gustavo, pela utilização do *Renishaw Raman Microscope* e apoio nas medidas de espectroscopia Raman;

Ao Laboratório do Prof. Dr. Claudimir Lucio do Lago (IQ-USP) pela utilização do impedancímetro HP-4192A, especialmente a Carlos pelo apoio nas medidas de impedância eletroacústica.

Aos funcionários do IQ-USP;

À agência financiadora FAPESP, sem a qual este trabalho não poderia ser realizado;

Àquelas pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ESQUEMAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	viii
Resumo	xiv
Abstract	xv
CAPÍTULO 1. Introdução.	1
1.1 Materiais nanoestruturados	2
1.2 Obtenção de Nanoestruturas	4
1.2.1 Síntese Template	4
1.2.2 Síntese em solução	5
1.3 Nanocompósitos	8
1.4 Polímeros condutores eletrônicos	9
1.5 Blendas Poliméricas Condutoras (BPC).	12
1.6 Baterias recarregáveis de lítio.	14
1.7 Capacitores e Supercapacitores	16
1.8 Nanoestruturas e Nanocompósitos aplicados a dispositivos de armazenamento de energia	18
Objetivos	21
CAPÍTULO 2. Experimental.	22
2.1 Materiais	22

2.2 Síntese e dopagem da Pani	23
2.3 Preparação das blendas poliméricas condutoras de Pani (BPC-Pani).	24
2.4 Preparação das blendas poliméricas condutoras de poli(pirrol) (BPC-Ppy).	25
2.5 Síntese de nanopartículas de óxido de manganês.	26
2.5.1 MnO ₂ – MR	26
2.5.2 MnO ₂ – Sem micela reversa	27
2.5.3 MnO ₂ – Deposição química por vapor (CVD)	27
2.6 Obtenção dos nanocompósitos e compósitos	28
2.6.1 Preparação de Nanocompósitos para utilização para catodos de baterias de íon-Lítio (NC-BiL).	28
2.6.2 Preparação de compósito para testes como catodo de bateria de íon-Lítio.	28
2.6.3 Preparação de Nanocompósitos-Ppy para utilização em supercapacitores (NC-ppy).	29
2.6.4 Preparação de nanocompósitos para utilização em supercapacitores (NC-sc).	29
2.7 Síntese de V ₂ O ₅ e V ₂ O ₅ /Pani.	29
2.7.1 Métodos de sínteses empregando micelas reversas.	30
2.7.2 Métodos de sínteses sem a utilização de micelas reversas.	30
2.8 Técnicas e instrumentação.	31
CAPÍTULO 3. Resultados e Discussão.	34
3.1 Blendas Poliméricas condutoras de Pani	34
3.1.1 Preparação das blendas.	35
3.1.2 Caracterização das BPC-Pani.	35
3.1.2.1 <i>Espectroscopia Raman</i>	35
3.1.2.2 <i>Microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV).</i>	39

3.1.3 Comportamento eletroquímico das BPC-Pani.	41
<i>3.1.3.1 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ).</i>	44
3.1.4 Conclusões parciais do capítulo 3.1.	51
3.2 Nanopartículas de MnO₂ e nanocompósitos MnO₂/BPC-Pani. Aplicação como cátodos de baterias de íon-Lítio.	52
3.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de MnO₂ por micelas reversas.	52
<i>3.2.1.1 Influência da agitação na cinética de síntese.</i>	52
<i>3.2.1.2 HRTEM e mecanismo de síntese.</i>	55
<i>3.2.1.3 Espectroscopia Raman e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).</i>	59
<i>3.2.1.4 Difração de raios X (XRD).</i>	60
3.2.3 Nanocompósitos MnO₂/BPC Pani(CSA)/PMMA - 90/10 % m/m.	61
<i>3.2.3.1 Comportamento eletroquímico.</i>	63
3.2.4 Conclusões parciais.	66
3.3 Supercapacitores eletroquímicos baseados em NC-Ppy de MnO₂ e BPC-Ppy	67
3.3.1 Caracterização das nanopartículas de MnO₂.	67
3.3.2 Caracterização morfológica dos NC-Ppy e NC-sp.	69
<i>3.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.</i>	69
<i>3.3.2.2 AFM no modo contato intermitente.</i>	71
<i>3.3.2.3 Microscopia de Modulação de Força (AFM-FMM).</i>	72
3.3.3 Caracterização eletroquímica.	74
<i>3.3.3.1 Medidas de espectroeletroquímica.</i>	78
<i>3.3.3.2 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ).</i>	80
3.3.4 Conclusões parciais.	82

3.4 Nanofibras de V_2O_5 e $V_2O_5/Pani$.	84
3.4.1 Síntese e caracterização de nanoestruturas de V_2O_5 e $V_2O_5/Pani$.	85
3.4.2 Estequiometria das nanofibras.	90
3.4.3 Efeito da intercalação de Li^+ na estabilidade morfológica das NF-V_2O_5 e NF-$V_2O_5/Pani$.	94
3.4.4 Conclusões parciais.	101
3.5 Influência do tamanho das nanofibras na resposta eletroquímica.	102
3.5.1 Mecanismo de formação das nanofibras.	103
3.5.2 Caracterização espectroscópica.	112
3.5.3 Influência do tamanho das nanofibras nas propriedades eletroquímicas.	116
3.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).	119
3.5.5 Difusão finita e semi-infinita.	123
3.5.5 Dependência da Constante de Tempo com o tamanho das nanofibras.	128
3.5.6 Conclusões parciais.	134
CAPÍTULO 4. Conclusões	135
CAPÍTULO 5. Referências bibliográficas.	137
CAPÍTULO 5. Anexos	153
6.1 Anexo 1.	153
6.2 Anexo 2.	158
Curriculum Vitae	162

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes nanoestruturas.	4
Figura 2. Principais processos de síntese nas fases líquida, vapor ou sólida.	4
Figura 3. Exemplos de mecanismos de estabilização de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por cargas e (b) estabilização por efeito estérico.	5
Figura 4. Esquema resumido de um surfactante e sua utilização na síntese de NPs. (a) passivante isolado, (a I) parte hidrofóbica, (a II) parte hidrofílica; e (b) interação da parte hidrofílica com a nanopartícula.	6
Figura 5 - Estrutura da micela reversa de AOT	7
Figura 6 - Diagrama de fases da mistura ternária iso-octano/AOT/água a 25 °C L1: fase micelar direta L2: fase micelar reversa. B: fase lamelar	8
Figura 7. Esquema de uma bateria de lítio.	14
Figura 8. Diagrama de Ragone simplificado (densidade de potencia <i>versus</i> densidade de energia) dos domínios de armazenamento de energia para diferentes sistemas eletroquímicos de conversão de energia (capacitores, supercapacitores, baterias e células a combustível), comparados com motor de combustão interna e turbinas	17
Figura 9. Transporte de elétrons e íons através dos nanocanais numa bateria de lítio com características de supercapacitor.	19
Figura 10 - Espectro Raman de blendas (a) 80/20, Pani(DBSA)/PVDF; (b) 80/20 Pani(DBSA)/EPDM; (c) Pani(CSA)/PMMA. $\lambda_0 = 632,8$ nm. Espectros com as linhas de base corrigidas.	37
Figura 11. Espectros Raman ressonante: (a) Pani(CSA) 100%; (b) Blenda Pani(DBSA)/EPDM (20/80 % m/m) e (c) Blenda Pani(CSA)/PMMA (20/80 % m/m). $\lambda_0 = 632,8$ nm; espectros com as linhas de base corrigidas.	38
Figura 12 - Microscopia óptica das blendas (a) 90/10 % (m/m) Pani(CSA)/PMMA, (b) 80/20 % (m/m) Pani(DBSA)/EPDM, (c) 80/20 % (m/m) Pani(DBSA)/PVDF.	39
Figura 13. Micrografias obtidas por MEV de (a) Blenda Pani(CSA)/PMMA (50/50 % m/m), (b) Blenda Pani(CSA)/PMMA (75/25 % m/m), (c) Blenda Pani(CSA)/PMMA (90/10 % m/m). Os círculos brancos indicam alguns dos domínios da Pani nas BPC-Pani.	40
Figura 14 - Voltamograma cíclico de filmes finos de (a) Pani(CSA)/PVDF (142 μgcm^{-2}) (b) Pani(DBSA)/EPDM (72 μgcm^{-2}) (c) Pani(CSA)/PMMA (142 μgcm^{-2}). $v = 10\text{mVs}^{-1}$. eletrólito = 0,5 molL^{-1} LiClO ₄ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	42
Figura 15. Capacidades específicas calculadas a partir da figura 14. (a) Pani(CSA)/PVDF (b) Pani(DBSA)/EPDM (c) Pani(CSA)/PMMA. $v = 10\text{mVs}^{-1}$. eletrólito = 0,5 molL^{-1} LiClO ₄ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	42
Figura 16 - Perfis potenciodinâmico j vs E (linha continua) e $\Delta m/E$ (■), para filmes finos de blendas Pani(CSA)/PMMA (a) 50/50 % m/m (b) 75/25 % m/m (c) 90/10 % m/m, em 0,5 molL^{-1} LiClO ₄ em ACN. $v = 10\text{mVs}^{-1}$. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	47

Figura 17 - Perfil potenciodinâmico Δm vs q para filmes finos de blendas Pani(CSA)/PMMA (a) 50/50 % m/m (b) 75/25 % m/m (c) 90/10 % m/m, em $0,5 \text{ molL}^{-1}$ LiClO_4 em ACN. $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	47
Figura 18. Fluxos de cátions + solvente (linha vermelha) e ânions + solvente (linha preta) para filmes finos de blendas Pani(CSA)/PMMA (a) 50/50 % m/m (b) 75/25 % m/m (c) 90/10 % m/m, em $0,5 \text{ molL}^{-1}$ LiClO_4 em ACN. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.	49
Figura 19 - Espectro UV-vis da solução micelar (a) com $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, (b) depois do agregado do BH_4Na ; solução micelar depois da reação.	53
Figura 20. Espectro UV-Vis da solução micelar após a síntese.	53
Figura 21 – Diminuição da intensidade a 400nm durante a reação. (-Δ-) agitação vigorosa, (-□-) agitação vagarosa.	54
Figura 22. Micrografia HRTEM (baixa resolução) de (a1) MnO_2 w = 5, (b1) MnO_2 w = 10, (c1) MnO_2 w = 20.	56
Figura 23. Micrografia HRTEM (alta resolução) de (a2) MnO_2 w = 5, (b2) MnO_2 w = 10, (c2) MnO_2 w = 20.	56
Figura 24 - Espectro Raman do pó obtido na síntese	60
Figura 25 Espectro FTIR do pó obtido na síntese.	60
Figura 26. Difratoograma de raios-X ($\lambda \text{Cu-K}_\alpha$) de MnO_2 (linha contínua), e JCPDS número 30-0820 do $\varepsilon\text{-MnO}_2$ (linhas verticais).	61
Figura 27 Estrutura cristalina do $\varepsilon\text{-MnO}_2$.	61
Figura 28. MEV do NC MnO_2/BPC Pani(CSA)/PMMA, (a) imagem de elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados (TOPO), (c) elétrons retroespalhados (COMPO), (d) imagem negativa da figura anterior e (e) imagem de elétrons secundários com amplificação de 55.000 vezes.	62
Figura 29 (a) $\varepsilon\text{-MnO}_2$ (síntese MR)/BPC-Pani e (b) $\varepsilon\text{-MnO}_2$ (síntese sem MR)/BPC-Pani. $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$. eletrólito = $0,5 \text{ molL}^{-1}$ LiClO_4 em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	63
Figura 30. Voltamograma do NC- MnO_2/BPC -Pani ($142 \mu\text{cm}^{-2}$). $v = 200 \mu\text{Vs}^{-1}$. eletrólito = $0,5 \text{ molL}^{-1}$ LiClO_4 em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	64
Figura 31. Capacidade específica calculada a partir dos voltamogramas da figura 30. $v = 200 \mu\text{Vs}^{-1}$. eletrólito = $0,5 \text{ molL}^{-1}$ LiClO_4 em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	64
Figura 32. Curva de carga e descarga para NC- MnO_2/BPC -Pani ($214 \mu\text{gcm}^{-2}$). 1 ^{er} ciclo de descarga (—), 1 ^{er} ciclo de carga (-○-), 10 ^{mo} ciclo de descarga (----) e 10 ^{mo} ciclo de carga (-●). $i = 18 \mu\text{Acm}^{-2}$. Eletrólito = $0,5 \text{ molL}^{-1}$ LiClO_4 em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	65
Figura 33. Difração de raios-X do $\gamma\text{-MnO}_2$.	68
Figura 34. Estrutura do $\gamma\text{-MnO}_2$.	68
Figura 35. Imagem de baixa resolução HRTEM das nanopartículas de $\gamma\text{-MnO}_2$.	68
Figura 36. Imagem de alta resolução HRTEM das nanopartículas de MnO_2	68

Espaço interlamelar 0,213 nm (102).

Figura 37. Espectro Raman das nanopartículas de γ - MnO_2 .	69
Figura 38. MEV do nanocompósito (80/20 (% m/m) MnO_2 /BPC).	70
Figura 39. MEV do nanocompósito (80/10/10 (% m/m) MnO_2 /Carbano/PVDF).	70
Figura 40. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X-EDX do NC-Ppy.	70
Figura 41. AFM de contato intermitente: imagem de um filme do NC-Ppy.	71
Figura 42. AFM de contato intermitente: imagem de um filme do NC-Ppy.	72
Figura 43. Imagem de NC-Ppy. Direita: AFM-contato, esquerda: FMM.	73
Figura 44. Imagem de NC-Ppy. Direita: AFM-contato, esquerda: FMM.	74
Figura 45. Voltamograma cíclico do NC-Ppy para diferentes janelas de potencial. $v = 10\text{mVs}^{-1}$.	75
Figura 46. Voltamograma cíclico do NC-sc para diferentes janelas de potencial. $v = 10\text{mVs}^{-1}$.	75
Figura 47. Voltametria cíclica do NC-Ppy a 5 (—), 20 (—), 50 (—) mVs^{-1} em $0,1\text{ molL}^{-1}$ Na_2SO_4 . Referência Ag/AgCl (saturado).	75
Figura 48. Voltametria cíclica do NC-sc a 5 (—), 20 (—), 50 (—) mVs^{-1} em $0,1\text{ molL}^{-1}$ Na_2SO_4 . Referência Ag/AgCl (saturado).	75
Figura 49. Determinação da carga total do NC-Ppy.	76
Figura 50. Determinação da carga superficial do NC-Ppy.	76
Figura 51. Determinação da carga total do NC-sc.	77
Figura 52. Determinação da carga superficial do NC-sc.	77
Figura 53. Comportamento eletrocromico do NC-sc. Solução aquosa $0,1\text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 . $v = 10\text{ mVs}^{-1}$. número de onda = 400 nm. Referência Ag/AgCl (saturado).	79
Figura 54. Comportamento eletrocromico do NC-Ppy. Solução aquosa $0,1\text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 . $v = 10\text{ mVs}^{-1}$. comprimento de onda = 400 nm. número de onda = 400 nm. Referência Ag/AgCl (saturado).	80
Figura 55. Perfis potenciodinâmicos j/E e $\Delta m/E$, para o NC-sc. $v = 10\text{ mVs}^{-1}$. Solução aquosa $0,1\text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 . Referência Ag/AgCl (saturado).	81
Figura 56. Perfis potenciodinâmicos j/E e $\Delta m/E$, para o NC-Ppy. $v = 10\text{ mVs}^{-1}$. Solução aquosa $0,1\text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 . Referência Ag/AgCl (saturado).	81
Figura 57. Variação da massa em função do potencial para cátions + solvente, ânion + solvente e a curva experimental para o NC-sc.	82
Figura 58. Variação da massa em função do potencial para cátions + solvente, ânion + solvente e a curva experimental para o NC-Ppy.	82

Figura 59. Micrografia HRTEM de V_2O_5 (a) baixa resolução e (b) alta resolução e V_2O_5 /Pani. (c) baixa resolução e (d) alta resolução.	86
Figura 60. Difração de raios X de: (a) V_2O_5 xerogel, (b) NF- V_2O_5 e (c) NF- V_2O_5 /Pani.	87
Figura 61. Espectroscopia FTIR de (a) AOT, (b) NF- V_2O_5 , e (c) NF- V_2O_5 /Pani.	89
Figura 62. Espectroscopia Raman de (a) AOT e (b) NF- V_2O_5 /Pani.	90
Figura 63. Variação de massa com temperatura para as NF- V_2O_5 .	91
Figura 64. Variação de massa com temperatura para o xerogel V_2O_5 .	91
Figura 65. Variação de massa com temperatura para as NF- V_2O_5 /Pani.	94
Figura 66. Voltamogramas cíclicos de (a) NF- V_2O_5 e (b) NF- V_2O_5 /Pani. $v = 5$ mVs^{-1} . Solução eletrolítica: $1,0 \text{ molL}^{-1}$ $LiClO_4$ em ACN.	96
Figura 67. Capacidade experimental das (Δ -) NF- V_2O_5 e ($\bullet$ -) NF- V_2O_5 /Pani, calculados a partir dos voltamogramas cíclicos da figura 66a e 66b.	97
Figura 68. Espectros de IEA de (a) V_2O_5 , ($\bullet$ -) $-0,5$ e ($\circ$ -) $1,2$ V (VC 1 ^{er} ciclo); ($\circ$ -) $-0,5$ V e ($\bullet$ -) $1,2$ V (VC 10 ^{mo} ciclo), e (b) V_2O_5 /Pani, ($\circ$ -) $-0,5$ e ($\bullet$ -) $1,2$ V (VC 1 ^{er} ciclo); ($\bullet$ -) $-0,5$ e ($\circ$ -) $1,2$ V (VC 10 ^{mo} ciclo). $v = 10mVs^{-1}$ em 1 molL^{-1} $LiClO_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	99
Figura 69. Micrografia MEV das NF- V_2O_5 ; (a) antes, e (b) após 10 ciclos.	100
Figura 70. Micrografia MEV das NF- V_2O_5 /Pani; (a) antes e (b) após 10 ciclos.	100
Figura 71. Imagens obtidas pela técnica de MEV de V_2O_5 (sem micela), (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	103
Figura 72. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF- V_2O_5 (w=15, 1 dia). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	103
Figura 73. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF- V_2O_5 (w=15, 7 dias). (a) baixa resolução e (b) alta resolução.	104
Figura 74. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF- V_2O_5 (w=15, 30 dias). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	104
Figura 75. Dependência da área das NF- V_2O_5 com o tempo de síntese. Todas as sínteses foram realizadas em MR com poço aquoso fixo (w = 15).	105
Figura 76. Imagens obtidas pela técnica de MEV de V_2O_5 /Pani-sm. (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	108
Figura 77. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF- V_2O_5 /Pani (w= 15, 1 dia). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	108
Figura 78. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF- V_2O_5 /Pani (w = 15, 7 dias). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	109
Figura 79. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF- V_2O_5 /Pani (w = 15, 30 dias.). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	109

Figura 80. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V ₂ O ₅ /Pani (w= 25, 1 dia). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	110
Figura 81. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V ₂ O ₅ /Pani (w= 25, 7 dias). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	110
Figura 82. Imagens obtidas pela técnica de FEG-MEV de NF-V ₂ O ₅ /Pani (w= 5, 7 dias). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.	111
Figura 83. Espectros de FTIR de (a) AOT, (b) V ₂ O ₅ -sm, (c) NF-V ₂ O ₅ (w = 15; 1dia), (d) NF-V ₂ O ₅ (w = 15; 7 dias).	113
Figura 84. Espectros de FTIR de (a) AOT, (b) V ₂ O ₅ /Pani -sm, (c) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 15;1 dia), (d) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 15; 7 dias).	114
Figura 85. Espectros Raman de (a) AOT, (b) C-V ₂ O ₅ /Pani -sm, (c) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 15; 7 dias).	116
Figura 86. Relação da área <i>versus</i> capacidade <i>versus</i> % de queda na capacidade do primeiro para o quarto ciclo para as diferentes NF-V ₂ O ₅ e NF-V ₂ O ₅ /Pani.	119
Figura 87. Relação da área <i>versus</i> capacidade <i>versus</i> % de queda na capacidade do primeiro para o quarto ciclo para as diferentes NF-V ₂ O ₅ /Pani.	119
Figura 88. Diagrama de Nyquist do V ₂ O ₅ .	124
Figura 89. Diagrama de Nyquist do NF-V ₂ O ₅ (w = 5; 7 dias).	124
Figura 90. Diagrama de Nyquist do NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 15; 1 dia).	125
Figura 91. Relação da área das nanofibras com a quantidade de Li ⁺ inserido até a transição de difusão finita/semi-infinita.	127
Figura 92. Gráfico de Z _{img} <i>versus</i> 1/ω para obter os valores de R _L nas diferentes x _{Li} ⁺ . (a) de NF-V ₂ O ₅ (w = 5, 7 dias) e (b) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 5, 7 dias).	129
Figura 93. Constante de tempo em função do grau de intercalação de Li ⁺ para (-▲-) V ₂ O ₅ -sm, (-▲-) NF-V ₂ O ₅ (w = 15, 1 dia), (-▲-) NF-V ₂ O ₅ (w = 15, 7 dias) e (-▲-) NF-V ₂ O ₅ (w = 15, 30 dias).	131
Figura 94. Constante de tempo em função do grau de intercalação de Li ⁺ para (-●-) V ₂ O ₅ /Pani-sm, (-●-) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 15, 7 dias), (-●-) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 15, 30 dias) e (-●-) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 5, 7 dias).	132
Figura 95. Constante de tempo <i>versus</i> do grau de intercalação de Li ⁺ , comparada com a (o) área das nanofibras. (-●-) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 15, 7 dias), (-●-) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 15, 30 dias) e (-●-) NF-V ₂ O ₅ /Pani (w = 5, 7 dias).	132
Figura 96. Constante de tempo em função do grau de intercalação de Li ⁺ para (-▲-) V ₂ O ₅ -sm, (-▲-) NF-V ₂ O ₅ (w = 15, 1 dia), (-●-) V ₂ O ₅ /Pani-sm e (-●-) V ₂ O ₅ /Pani (w = 15, 7 dias).	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de μl utilizados para a síntese em MR de MnO_2 .	27
Tabela 2. Resumo das diferentes sínteses de V_2O_5 e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$.	31
Tabela 3. Comparação das capacidades para as diferentes BPC-Pani no ciclos 1, 4 e 9, e porcentagem de queda na capacidade a respeito dos ciclos 1/4 e 4/9. $v = 10\text{mVs}^{-1}$. Eletrólito $0,5\text{molL}^{-1}\text{LiClO}_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	43
Tabela 4. Comparação da capacidade teórica e experimental, assim como do nível de dopagem atingido para as diferentes BPC-Pani. $v = 10\text{mVs}^{-1}$. eletrólito = $0,5\text{molL}^{-1}\text{LiClO}_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.	43
Tabela 5. Diâmetros teóricos e experimentas das nanopartículas de MnO_2 obtidas pela síntese em micela reversa.	57
Tabela 6. Valores de q_T , q_{sup} e q_{int} para o NC-Ppy.	76
Tabela 7. Valores de q_T , q_{sup} e q_{int} para o NC-sc.	77
Tabela 8. Comprimento, largura e área das NF- V_2O_5 .	105
Tabela 9. Comprimentos e larguras das NF- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$.	111
Tabela 10. Capacidade específica de carga e descarga para os 1º, 4º e 7º ciclos, e a porcentagem de queda no valor da capacidade de carga para os ciclos 4º e 7º a respeito do primeiro ciclo.	118
Tabela 11. Potências de difusão finita e semi-infinita; e quantidade de Li^+ (x_{Li}^+) até o potencial de transição.	126

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estrutura da molécula de AOT.	7
Esquema 2. Estruturas dos polímeros condutores eletrônicos mais estudados.	10
Esquema 3. Diferentes estruturas da Pani.	10
Esquema 4. Estrutura do CSA.	11
Esquema 5. Representação esquemática da preparação da blenda Pani(CSA)/PVDF.	24
Esquema 6. Representação esquemática da preparação da blenda Pani(CSA)/PMMA.	25
Esquema 7. Representação esquemática da preparação da blenda Pani(DBSA)/EPDM.	25
Esquema 8. Representação esquemática da preparação da blenda Ppy(DBSA)/PMMA.	26
Esquema 9. Reator de CVD para produzir nanopartículas de óxidos metálicos.	28
Esquema 10. Preparação de nanocompósitos (NC-Ppy).	29
Esquema 11. Relação da intensidade relativa das bandas 607/574 para diferentes BPC-Pani. (Extraído da tese de doutorado de José Eduardo Pereira da Silva)	37
Esquema 12. Processo de compensação de carga nas Blendas Pani(CSA)/PMMA.	50
Esquema 13 – Colisões entre micelas reversas.	54
Esquema 14. Possíveis interações intermicelares que levariam a formação de nanopartículas de MnO ₂ .	58
Esquema 15. Diferença de difusão dos íons no líquido e no sólido.	95
Esquema 16. Procedimento para as medidas de IEA.	98
Esquema 17. (a) Expansão de coordenação do íon vanádio. (b) Reação de condensação.	106
Esquema 18. Esquema do mecanismo de formação das NF-V ₂ O ₅ , para tempos curtos de síntese.	107
Esquema 19. Esquema do mecanismo de formação das NF-V ₂ O ₅ , para tempos longos de síntese.	107
Esquema 20. Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox.	121

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

1. Símbolos

α	Alfa.
β	Beta.
δ	Densidade.
γ	Gamma.
λ_0	Radiação incidente.
ΔAbs	Variação de absorvância.
Δf	Variação da frequência de ressonância.
Δm	Variação de massa na superfície do eletrodo.
Δm_{A^-}	Variação de massa de ânions.
Δm_{C^+}	Variação de massa de cátions.
Δz	Variação da modulação da altura da amostra em Microscopia de Modulação de Força.
μ_c	Módulo de cisalhamento do cristal.
A	Ampère.
Å	Armstrong.
a, b, c	Parâmetros de retículo cristalino.
B	Fase lamelar.
C	Coulomb.
C_d	Capacitância da dupla camada.
C_L	Capacidade limite.
cm	Centímetros.
D	Coeficiente de difusão.

d	Diâmetro do poço aquoso.
dE/dx	Variação do potencial com fração molar dos íons Li⁺.
E	Potencial.
ε	Epsilon.
F	Constante de Faraday (96.485 Cmol⁻¹).
f₀	Frequência de ressonância fundamental do cristal.
f₁	Frequência de máxima susceptância.
f₂	Frequência de máxima susceptância.
g	Gramas.
G_{Rmax}	Condutância real máxima.
h	Hora.
j	Densidade de corrente.
keV	Kilo elétron-volt.
kg	Kilogramas.
l	Espessura do filme.
L	Litro.
L1	Face micelar direta.
L2	Fase micelar reversa.
m	Massa.
MM	Massa molar.
MM_{A-}	Massa molar do ânion.
MM_{C+}	Massa molar do cátion.
MM_{CA}	Massa molar do sal.
MM_{Li}	Massa molar do lítio.
n	Número de mols.
n_{A-}	Número de mols de ânions.

n_{C^+}	Número de mols de cátions.
nm	Nanômetros.
n_S	Número de mols de solvente.
p	Índice estequiométrico.
q	Carga.
q_{int}	Carga dos sítios ativos internos menos acessíveis.
q_{ox}	Carga de oxidação.
q_{sup}	Carga da superfície ativa.
q_T	Carga ativa total.
R	Ramsdellita.
R_e	Resistência não compensada.
R_L	Resistência limite.
R_{tc}	Resistência de transferência de carga.
S	Área geométrica.
u	Índice estequiométrico.
v	Velocidade de varredura.
V	Volt.
V_M	Volume molar do óxido de vanádio.
V_M	Volume molar.
w	Poço aquoso.
W	Watts.
x_{Li}^+	Fração molar de lítio.
y_{exp}	Nível de dopagem experimental.
y_{teo}	Nível de dopagem teórico.
z^-	Carga do ânion.
z^+	Carga do cátion.

Z_{img}	Parte imaginária da impedância.
Z_{real}	Parte real da impedância.
Z_w	Impedância de Warburg.
θ	Tetha (ângulo de difração de raios X).
ρ_c	Densidade do cristal.
ω	Frequência angular.

2. Abreviatiras

% m/m	Porcentagem massa em massa.
<i>ac</i>	Referente à corrente alternada.
ACN	Acetonitrila.
AFM	Microscopia de força atômica.
AOT	bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio.
BPC	Blenda Condutora Polimérica.
BPC-Pani	Blendas poliméricas condutoras de poli(anilina).
BPC-Ppy	Blenda polimérica condutora de polipirrol.
Cap_{exp}	Capacidade experimental.
Cap_{teo}	Capacidade teórica.
CP	Carbonato de propileno.
CSA	Ânion canforsulfonato.
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> .
DBSA	Ânion dodecil benzeno sulfonato.
DME	Dimetilsulfóxido.
EDX	Dispersão de energia de raios X em microscopia eletrônica de varredura.
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica.
EPDM	Poli(etileno propileno dieno).
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier.

HCSA	Ácido canforsulfônico.
HDBSA	Ácido dodecil benzenosulfônico.
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.
IEA	Impedância eletroacústica.
ITO	Óxido de estanho-índio.
JCPDS	<i>Joint Commitee on Powder Diffraction Standards.</i>
$k\alpha$	Banda $k\alpha$ do Cu.
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica.
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sincrotron.
Me	Metal de transição.
MECQ	Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MO	Microscopia ótica.
MR	Micela reversa.
NC	Nanocompósito.
NC-BiL	Nanocompósitos para utilização para catodos de baterias de íon-Lítio.
NC-Ppy	Nanocompósitos MnO₂/Blenda polimérica condutora de polipirrol.
NC-sc	Nanocompósitos 80/10/10 (%m/m)
MnO₂/Carbono/PVDF.	
NF-V₂O₅	Nanofibras de óxido de vanádio.
NF-V₂O₅/Pani	Nanofibras de V₂O₅/Pani.
NMP	n-metilpirrolidona.
NP	Nanopartícula.

OMeTs	Óxidos de metais de transição.
Pani	Poli(anilina).
PAPSAH	Poli(anilina-co-N-anilina ácido propano sulfônico).
PCE	Polímeros condutores eletrônicos.
PMMA	Poli(metacrilato de metila).
PPDA	1,4 para fenildiamino.
Ppy	Poli(pirrol).
PS	Poli(estireno).
PSPAN	Poli(anilina N-ácido propano sulfônico).
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno).
rpm	Rotações por minuto.
SPAN	Poli(anilinasulfonada).
TGA	Termogravimetria.
u.a.	Unidades arbitrárias.
UV-Vis	Espectroscópica ultravioleta-visível.
vs.	<i>Versus.</i>
XRD	Difração de raios X.

Resumo

No presente trabalho, é apresentado o desenvolvimento de novos nanocompósito híbridos orgânico-inorgânico, especificamente MnO_2 /Blendas poliméricas condutoras (BPC) e nanofibras de V_2O_5 e V_2O_5 /Pani, com propriedades diferenciadas. Estes óxidos nanoestruturados com morfologia definida, bem como a sua combinação com matrizes de polímeros condutores, apresentaram as características necessárias para um bom desempenho como material para catodos de baterias secundárias de lítio e/ou supercapacitores.

Através dos resultados obtidos, foi possível demonstrar, de maneira inequívoca, que é possível alcançar um nanocompósito de óxido de metal de transição/polímero condutor, eletroativo e com morfologia definida mediante a síntese por micela reversa.

A caracterização das BPC (Pani/PMMA e Ppy/PMMA) mostrou suas vantagens como matrizes para suportar e dispersar nanopartículas de MnO_2 , evitando o uso de carbono para aumentar a condutividade eletrônica do óxido. Particularmente, a utilização de nanocompósitos MnO_2 /(Ppy/PMMA), como material para supercapacitores, demonstrou que a distribuição homogênea das nanopartículas de MnO_2 na BPC favorece a rápida difusão dos íons, o que indica que as nanopartículas, imobilizadas numa matriz polimérica condutora, tornam o material mais acessível à inserção de ambas as espécies (íons e elétrons).

Comprovou-se a diferença de estabilidade mecânica entre as nanofibras de V_2O_5 e V_2O_5 /Pani, revelando que a presença do polímero minimiza as variações, nas propriedades mecânicas da matriz inorgânica, durante o processo de intercalação de Li^+ . As nanofibras de V_2O_5 /Pani revelaram uma maior capacidade específica e uma cinética de intercalação mais rápida (devido ao caminho difusional mais curto no sólido nanoestruturado), que as nanofibras de V_2O_5 . A presença de Pani, nas nanofibras, diminui a queda ôhmica e fornece um caminho condutor alternativo para unir as partículas isoladas do óxido, tornando-as eletroquimicamente ativas. De uma maneira geral, observou-se um sinergismo entre os materiais, isto é, a combinação de características positivas dos polímeros

condutores eletrônicos junto às dos óxidos geraram um novo material com propriedades melhoradas, quando comparados aos componentes originais.

Abstract

In this work, new nanostructures formed from a mixture of MnO_2 and conducting polymer blends (CPB), and new materials with specific morphology (nanofibers), constituted of V_2O_5 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$ have been investigated for application in energy storage devices, specifically, as cathode material for secondary lithium batteries and supercapacitors.

Different nanostructures were prepared by reverse micelle method. Colloidal assemblies are used to control the size and the shape of the particles. The growth of the obtained particles was controlled by two condition: (i) time of the synthesis and (ii) size of the polar core.

The characterization of CPB (Pani/PMMA and Ppy/PMMA) shown that this blends give an opportunity for the design of materials with improved properties, (stability, charge propagation dynamics) affording an ultimate degree of dispersion for the nanoparticles (MnO_2). We also describe the preparation of electrodes with hybrid films formed by MnO_2 dispersed into CPB. The resulting modified electrodes have been used for the fabrication of a supercapacitor and cathodes for lithium batteries.

On the other hand, we explore the relationship between the nanoscale morphology and electrochemical performance of V_2O_5 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$ nanofibers. Both type of sample were examined by several techniques to characterize their structure and morphology. It was found that $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$ shows improved cycling behavior compared to the V_2O_5 one. The polymer looks to improve capacity of the nanohybrid electrodes due to the homogeneous distribution of the induced stress during cycling. The rate capabilities of the nanostructured electrodes were compared with the obtained value for thin-film electrodes containing the same type of the electrode material. Spectroscopy electrochemical impedance and cyclic voltammetry experiments have shown that the nanostructured electrode affords higher solid state kinetic and capacities than thin film electrodes. Therefore, the general notion behind these efforts is to combine the attractive properties of each material (conducting polymers and metal transition oxides) while taking advantage

of synergistic effects that might mitigate against unattractive features observed for the individual materials.

CAPÍTULO 1

Introdução

Em 1959, Richard Feynman, futuro prêmio Nobel da Física (recebido em 1965), afirmou, num discurso intitulado "*Plenty of Room at the Bottom*", que “*Os princípios da física, pelo que eu posso perceber, não falam contra a possibilidade de manipular as coisas átomo por átomo*”. Trinta anos depois, o sonho do físico ganhou forma na ciência do muito pequeno, a Nanociência, assim chamada porque seus objetos de estudo costumam ser medidos em nanômetros - 1 milhão de vezes menor que 1 milímetro.

A Nanociência figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico deste século. Na literatura científica, são encontrados diversos termos relacionados à nanociência, dentre os quais se destacam nanopartículas (NPs), nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos¹⁻⁹.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica (nanomateriais) tem se tornado muito popular em vários campos da química, da física e da ciência dos materiais. O termo “nanoquímica” tem sido incorporado à literatura como uma subdisciplina da química do estado sólido que enfatiza a síntese, a caracterização e as propriedades de partículas em escala nanométrica, em uma, duas e três dimensões. As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Em consequência de seu pequeno tamanho, novas propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas são esperadas. Assim sendo, as propriedades de um

nanomaterial diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido (*bulk*), possibilitando uma potencial aplicação em vários campos tecnológicos.

Não há dúvida de que a nanotecnologia oferece a perspectiva de grandes avanços que permitam melhorar a qualidade de vida e ajudar a preservar o meio ambiente. Entretanto, como qualquer área da tecnologia que faz uso intensivo de novos materiais e substâncias químicas, ela traz consigo alguns riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Esta nova tecnologia ainda não enfrenta nenhuma oposição nanofóbica sistemática, porem muitos artigos tem surgido ultimamente fazendo ênfases ao alto risco da utilização e manipulação de nanomateriais^{10, 11 * † ‡ §}.

Um “admirável nano-mundo-novo” está apenas se desenhando. Nesse novo mundo, como outras grandes transformações tecnológicas, os sentimentos são de incerteza e de expectativa. Uma vez que o receio é relacionado à manipulação do átomo, o qual poderia trazer consigo inúmeras conseqüências destrutivas à natureza e à vida no planeta, isso se contrasta com as expectativas positivas sobre um aumento da qualidade da vida em sociedade e o impacto benéfico sobre o meio ambiente, fatores que esse conhecimento de fronteira possa produzir.

1.1 Materiais nanoestruturados

Historicamente, podem ser distinguidos dois períodos de desenvolvimento em pesquisa e aplicação de microestruturas ultrafinas. O primeiro que compreende o período de 1870 a 1970, foi reconhecido que a microestrutura dos materiais é um parâmetro determinante nas suas propriedades físicas¹².

O segundo período de desenvolvimento na área de microestruturas ultrafinas se iniciou por volta de 1970, com o reconhecimento de que estas

* <http://www.greenpeace.org.uk/MultimediaFiles/Live/FullReport/5886.pdf> , acessada em julho, 2006.

† [http://www.swissre.com/INTERNET/pwsfilpr.nsf/vwFilebyIDKEYLu%20/ULUR-5YNGET/\\$FILE/Publ04_Nanotech_en.pdf](http://www.swissre.com/INTERNET/pwsfilpr.nsf/vwFilebyIDKEYLu%20/ULUR-5YNGET/$FILE/Publ04_Nanotech_en.pdf) , acessada em julho, 2006.

‡ <http://www.nisra.ufsc.br/pesquisas.htm> , acessada em julho, 2006.

§ <http://www.sciencemuseum.org.uk/antenna/nano/planet/147.asp> , acessada em julho, 2006.

microestruturas permitiam a geração de sólidos com novas estruturas atômicas e ou eletrônicas. Surgiram, assim, os semicondutores em camadas finas com diferentes dopantes ou composições geradas por estruturas ultrafinas bidimensionais.

As pesquisas foram direcionadas para a síntese de novas estruturas em metais, cerâmicas e semicondutores através de microestruturas ultrafinas tridimensionais com o propósito de gerar sólidos, uma grande fração dos quais consiste em núcleos de grãos e ou interfaces. Dadas as dimensões, estes sólidos são denominados como materiais nanoestruturados, ou materiais nanocristalinos.

É crescente o interesse da indústria no desenvolvimento de materiais nanoestruturados, uma vez que eles apresentam inúmeras possibilidades de aplicação tecnológica em novos produtos de tamanho reduzido. Segundo Gleiter ¹³, um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) na ordem de poucos nanômetros.

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias:

a) A primeira compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de NPs, fios, fitas, entre outras formas. Esses materiais podem ser obtidos por várias técnicas, tais como deposição química ou física de vapor, condensação de gás inerte, micela reversa, entre outras. Um exemplo desta categoria são nanofibras de V_2O_5 , obtidas na síntese por micela reversa (como será revelado neste trabalho).

b) A segunda categoria compreende materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial nanométrica do volume do material, por exemplo, "*nanoclusters*" de grafite recobertos com uma camada de partículas de cobalto. Pode-se obter esse tipo de nanoestruturas por técnicas como deposição química ou física de vapor e irradiação laser.

c) A terceira categoria consiste em sólidos volumétricos com microestrutura na escala de nanômetros. Algumas ligas metálicas se destacam como exemplo deste tipo de material, pode-se citar a liga Ti_5Si_3 . Varias técnicas podem ser utilizadas para obter esse tipo de estrutura, desde a mistura mecânica ¹⁴ até a deposição química ou física.

Os materiais nanoestruturados ainda podem ser classificados de acordo com a composição química e com a dimensionalidade (forma) dos cristalitos (elemento estrutural) ¹³.

1.2 Obtenção de Nanoestruturas

Desde o primeiro processo utilizado na década dos 80 (condensação de gases), até hoje, tem aparecido muitas técnicas diferentes para produção de nanoestruturas, sejam em forma de nanofilmes, nanopartículas compactas ou dispersas (figura 1). A Nanotecnologia permite criar materiais funcionais, dispositivos e sistemas de controle da matéria em nível atômico e molecular, ao criar novas propriedades em relação ao material massivo. A síntese de nanoestruturas pode ser realizada por meio de processos de síntese em fase líquida, vapor ou sólida, como representado na figura 2. O primeiro passo na fabricação de nanoestruturas é a escolha de um método reprodutível que possibilite a obtenção de diferentes materiais de maneira controlada.

Figura 1. Diferentes nanoestruturas.

Figura 2. Principais processos de síntese nas fases líquida, vapor ou sólida.

Os métodos de obtenção de nanopartículas em fase líquida mais destacados são: template e em solução, que estão baseados no conceito de que as partículas do material de interesse devem ser formadas a partir de uma reação química, utilizando-se de meios que impeçam que essas partículas se agreguem e cresçam.

1.2.1 Síntese Template

De uma maneira geral, um “*template*” pode ser definido como uma estrutura central sobre a qual uma rede (orgânica ou inorgânica) é formada. Quando se retira essa estrutura central, cria-se uma cavidade com características morfológicas e/ou estereoquímicas relacionadas ao “*template*”¹⁵. A primeira demonstração documentada de “impressão molecular” ou “*template*”, para controlar o tamanho dos poros e a forma de um material, foi elaborada por Dickey em 1949¹⁶. Neste trabalho, uma rede de sílica foi organizada em volta de moléculas de alaranjado de metila durante o processo de gelatinização.

Uma alternativa interessante é a que consiste na realização da síntese de nanomateriais no interior de matrizes sólidas, os quais passarão a atuar com passivantes. Nesta direção, o método de obtenção de nanopartículas mais interessante e utilizado na literatura reside no aproveitamento de canais, lamelas ou cavidades de estruturas hospedeiras para realizar a síntese do nanomaterial no seu interior. Neste caso, o tamanho e o formato do nanomaterial obtido serão determinados pela morfologia e textura dos espaços vazios presentes na matriz hospedeira. Trata-se, portanto, de uma química de inclusão do hospedeiro/convidado, em que o princípio se baseia na síntese e na auto-organização em regiões vazias pré-existentes em substratos, com dimensões restritas à escala nanométrica¹⁷.

Os espaços vazios de estruturas hospedeiras também têm sido utilizados para sintetizar as nanofibras de polímeros, principalmente, os polímeros condutores eletrônicos, como poli(acetileno), poli(pirrol), poli(tiofeno) e poli(anilina). As características destes materiais serão tratadas no item 1.4.

1.2.2 Síntese por em solução

É uma alternativa simples e versátil para a obtenção de nanopartículas. Neste

caso, as NPs podem ser posteriormente manipuladas e utilizadas para a obtenção de sólidos por meio de sua incorporação numa matriz ou, mediante sua auto-organização.

É importante ressaltar que as condições de preparo de nanopartículas devem ser bem controladas para evitar o desencadeamento do processo de aglomeração entre elas. Há dois mecanismos básicos de estabilização da solução; no primeiro caso, as NPs se repelem por possuírem as superfícies eletricamente carregadas (figura 3a). No segundo, as partículas são neutras e a sua aproximação é limitada por uma camada protetora de outro material, conhecida como camada passivadora, cuja ação se baseia no aproveitamento do efeito estérico (figura 3b). O composto formador desta camada é chamado de passivante.

Uma parte extremamente importante do desenvolvimento das sínteses de NPs por em solução é no tocante ao estudo dos possíveis materiais candidatos a passivantes, além de suas ação e influência no material final obtido. Vários são os materiais possíveis de serem utilizados como passivantes, como, por exemplo, os polímeros, os surfactantes, as moléculas contendo grupos terminais -SH, -CN, -P(C₆H₅)₂, -NH₂, entre outros ¹⁸⁻²³. A classe mais utilizada ultimamente é a dos surfactantes de cadeia longa, em que estão presentes, na mesma molécula funções hidrofóbicas e hidrofílicas, como esquematizado nas figuras 4a e 4b.

Figura 4. Esquema resumido de um surfactante e sua utilização na síntese de NPs. (a) passivante isolado, (a I) parte hidrofóbica, (a II) parte hidrofílica; e (b) interação da parte hidrofílica com a nanopartícula.

Os colóides passivados apresentam muitas vantagens, pois, geralmente, são mais estáveis em solução, vistos que podem ser filtrados, secos e redissolvidos sem perder a característica de dispersão. Além disso, a camada passivadora desempenha outros papéis importantes, influenciando tanto as características individuais (solubilidade, tamanho e estrutura), como sua distribuição espacial, ou seja, a formação de arranjos após a secagem do solvente.

Apesar das soluções coloidais serem conhecidas e estudadas há muito tempo, nos últimos anos, muitos métodos de síntese química foram desenvolvidos e aprimorados, possibilitando, assim, a obtenção controlada de vários materiais, como, por exemplo, metais, semicondutores, óxidos, entre outros, em escala nanométrica. Em particular, através de técnicas de separação de tamanhos pós-síntese, como cristalização fracionada, precipitação seletiva e eletroforese, é possível obter amostras quase monodispersas a partir de uma mistura com larga distribuição de diâmetros. Vale ainda mencionar que a presença do passivante tem influência direta na distância e força das ligações Metal-Metal nas NPs, uma vez que pode haver contrações nas distâncias interatômicas como consequência da interação entre o átomo do passivante e a superfície da NP metálica ^{24, 25}.

Uma rota de síntese por em solução muito utilizada para a obtenção de NPs de óxidos metálicos é o processo sol-gel. Tal processo de preparação se origina de precursores moleculares, gerando uma rede de óxido via reações de polimerização inorgânica ^{26, 27}. Uma característica importante sobre ele é a possibilidade de controle de todas as etapas, ao possibilitar um melhor controle do processo global, além da obtenção de materiais com as características e propriedades pré-planejadas.

Outra rota de síntese em solução muito explorada para tais materiais é relativa ao uso de micela reversa (MR). Nos últimos anos, foi demonstrado que as MRs são candidatas adequadas para a produção de nanopartículas ²⁸, permitem a incorporação de quantidades substanciais de água em solventes hidrofóbicos, como os hidrocarbonetos saturados. Assim, as presenças do surfactante e da água permitem a solubilização de quantidades importantes de solutos polares em solventes orgânicos não polares. O soluto pode ser distribuído entre o solvente orgânico e os micro-agregados, mas fundamentalmente, estará dentro da cavidade micelar. Devido a não homogeneidade intrínseca e à grande relação superfície/volume, poderão ser produzidos microambientes de uma grande variedade de tamanho. O bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio (AOT) (esquema 1) é o surfactante mais utilizado para dar forma a micelas reversas (figura 5) ²⁹. Ele é o mais empregado porque as micelas reversas são formadas rapidamente, além de permitir a utilização de uma grande variedade de quantidades de água/surfactante

Esquema 1 - Estrutura da molécula de AOT **.

Figura 5 - Estrutura da micela reversa de AOT

Os sistemas ternários alceno/AOT/água são agregados esferoidais e/ou monodispersos onde a água é dissolvida no núcleo polar. Estes sistemas são caracterizados pela relação entre a concentração de água e o surfactante, $w = [H_2O]/[AOT]$ ³¹, conhecido com o nome de “poço aquoso”, o qual determina o tamanho das micelas reversas. Quando, como fase orgânica é utilizado iso-octano, o raio do nanoreator de água (o poço aquoso), é linearmente dependente do conteúdo de água ³². O diagrama de fases do sistema iso-octano (figura 6) representa a zona característica da micela reversa L2.

Figura 6 - Diagrama de fases da mistura ternária iso-octano/AOT/água a 25 °C L1: fase micelar direta L2: fase micelar reversa B: fase lamelar ††.

** <http://physchem.ox.ac.uk/~rkt/collab/penfold.html>, assesada em julho, 2006.

†† <http://www.eic.gr/nhrf/institutes/ibrb/programmes/biomimetics-en.html>, assesada em julho, 2006.

†† <http://www.pinna.cx/nano/>, assesada em julho, 2006.

Outra propriedade das micelas reversas é a respeito de seu caráter dinâmico, pois a troca dos componentes dos reatores de água produzida pela colisão das micelas³² provoca uma reação química entre os compostos solúveis nas duas micelas reversas³³.

1.3 Nanocompósitos

O termo compósito é bastante abrangente e complexo. Este vocábulo, etimologicamente, vem do latim *compositus*, cuja semântica se refere a formar com; algo que apresenta várias finalidades e, ainda, um material conjugado, formado ao menos por duas fases ou duas substâncias. Entretanto, no meio científico, tal palavra é utilizada para definir a conjugação de materiais para alcançar as propriedades desejadas no ponto final, sendo, portanto, usada como sinônimo de material conjugado. Como descrito anteriormente, um compósito é o resultado da união de dois ou mais componentes isolados. O derivado deste termo, em escala nanométrica (do grego: *nánnos*, pequeno), são os nanocompósitos (NC)³⁴⁻³⁶.

Atualmente, diferentes tipos de nanoestruturas estão sendo utilizadas na formação de sistemas diferenciados, como os nanocompósitos³⁷⁻⁴¹. A comunidade científica vem desenvolvendo e investigando novos materiais obtidos através da inserção de polímeros orgânicos em matrizes inorgânicas, formando nanocompósitos híbridos com um contato íntimo entre seus constituintes, em uma escala intermediária entre a molecular clássica e a microscópica^{17, 42-55}.

Estes nanocompósitos híbridos, orgânico-inorgânico, têm apresentado uma alta evolução nos últimos anos. Na produção de NCs, a utilização de nanopartículas apresenta a vantagem de ter uma área de superfície elevada e, quando dispersas em matrizes poliméricas, promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas à interação química específica entre as nanopartículas e o polímero. Essas interações podem influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações significativas nas propriedades físicas ou físico-químicas do material resultante⁵⁶. As relações estrutura/propriedades são ajustadas para resultarem em novos materiais com comportamentos eletrônico, ótico, magnético, fotoquímico, eletroquímico, catalítico e mecânico diferentes dos materiais precursores. Conseqüentemente, são diversas as áreas de aplicação tecnológica que

podem se beneficiar diretamente do pequeno tamanho e organização dos nanomateriais. Dentre elas, os sensores ^{57, 58}, a eletrônica molecular ^{59, 60}, os dispositivos eletrocromáticos ⁶¹ e o armazenamento de energia ^{47, 49-51, 62-66}.

1.4 Polímeros condutores eletrônicos

Dentre os materiais poliméricos usados para a obtenção desses nanocompósitos, os polímeros condutores eletrônicos (PCE) se têm destacados ^{55, 67-70}. Estes PCEs oferecem a possibilidade de combinar as propriedades intrínsecas dos plásticos com o comportamento elétrico, magnético e óptico de metais e semicondutores. Sobre as possíveis aplicações destes materiais, podem ser enumeradas: as baterias recarregáveis, os dispositivos eletrônicos, os sensores, os biosensores, os dispositivos eletrocromáticos, os diodos emissores de luz, a proteção ativa à corrosão, a blindagem, entre outros ⁷¹.

Desde a descoberta dos polímeros condutores eletrônicos em 1961, por Hatano e col. ⁷², estes têm sido estudados intensamente. Com modificações químicas apropriadas, eles podem exibir um intervalo de condutividades desde semicondutor até condutor, chegando a condutividades comparáveis à do cobre (10^6 S.cm^{-1}). Dentre as famílias mais estudadas podem-se citar: poli(acetileno), poli(anilina), poli(pirrol) e poli(tiofeno), cujas estruturas, nas formas reduzidas e não dopadas, estão representadas no esquema 2.

A poli(anilina) (Pani) é um dos polímeros condutores eletrônicos que mais tem recebido atenção desde a sua descoberta. De toda essa classe, a Pani é o mais antigo, tendo sido descrita pela primeira vez em 1835, por químicos

ingleses e alemães, como “*aniline black*”, formada pela oxidação da anilina. Sua grande importância deve-se principalmente, à estabilidade da sua forma condutora em condições ambientes, à facilidade de polimerização e dopagem, além do baixo custo do monômero. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vem sendo desenvolvidas inclusive industrialmente ⁷³. A Pani

pode ser sintetizada através de oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido. O método de síntese geralmente é escolhido em função da aplicação a que o polímero se destina ¹⁷.

A Pani pode apresentar estados contínuos de oxidação, variando entre o seu

estado completamente reduzido (leucoesmeraldina) ao completamente oxidado (pernigranilina). De acordo com o esquema 3, a sua configuração varia dependendo do seu estado de oxidação ($p = 1$ quando completamente reduzido e $p = 0$ quando totalmente oxidado). No

entanto, a sua forma mais estável é obtida quando o número de espécies oxidadas e reduzidas se equivalem ($p = u = 0,5$), denominada esmeraldina. A Pani pode ser dopada por protonação, ou seja, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica ⁷⁴⁻⁷⁷. Deste modo, os átomos de nitrogênio amínicos e imínicos podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do pH ao qual o polímero foi exposto, o que leva à formação do polímero na forma de sal, isto é, na forma dopada. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento com solução aquosa básica. A protonação da base esmeraldina produz um aumento na condutividade em até dez ordens de grandeza. O sal esmeraldina é a forma estrutural que apresenta maiores valores de condutividade, podendo até apresentar caráter metálico. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, entretanto não levam à formação de espécies significativamente condutoras ⁷⁴⁻⁷⁸.

O tipo de dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou poliácido) influencia decisivamente nas estrutura e propriedades da Pani, como solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, entre outras ⁷⁹.

Um fenômeno interessante observado na Pani é o que se refere à chamada dopagem secundária ⁸⁰, no qual a combinação de um ácido orgânico funcionalizado (dopante primário) e um solvente ideal, promove uma mudança conformacional nas cadeias poliméricas, passando de enoveladas para estendidas. Este efeito acarreta um aumento na condutividade da Pani ⁸¹, devido ao

incremento na mobilidade dos portadores, decorrente da maior da “linearidade” das cadeias do polímero.

Um dos dopantes que se tem destacado é o ácido canforsulfônico (HCSA), cuja estrutura química está representada no esquema 4, em que o grupo ácido, SO_3H , dopa a Pani preferencialmente nas unidades iminas. Adicionalmente, o HCSA fornece interações específicas que melhoram a solubilidade e a condutividade^{82, 83}.

Esquema 4 - Estrutura do CSA.

Ikkala e col⁸⁴ mostram que, para sistemas Pani/CSA/m-cresol, um efeito estérico que leva a estruturas supramoleculares pode ser obtido devido a uma combinação de três interações simultâneas: primeiramente, o ácido sulfônico é ligado à Pani devido à transferência de prótons. Depois, o grupo hidróxido no m-cresol é ligado ao hidrogênio do grupo carbonil da molécula de HCSA e, por último, os grupos fenílicos do m-cresol e da Pani são empilhados induzindo a um aumento mútuo das forças de dispersão. Eles apresentam também que tais interações específicas são possíveis porque as dimensões moleculares e os efeitos estéricos permitem, simultaneamente, as interações específicas descritas (transferência de carga, empilhamento dos fenílicos e ligações hidrogênio), assim, exigindo a necessidade do reconhecimento molecular. Tais interações promovem uma conformação mais estendida das cadeias da Pani⁸⁵, o que leva a uma melhoria na sua solubilidade e sua condutividade.

Muitos pesquisadores investigaram a Pani em baterias eletroquímicas⁸⁶ como cátodos em meio aquoso e orgânico. Em meio aquoso, a máxima diferença de potencial que a bateria pode fornecer é 2,0 V, aproximadamente, ao se utilizar o zinco como ânodo. Por outro lado, pode-se usar o lítio metálico em meio orgânico, aumentando para 3-4 V a diferença do potencial da bateria.

Outro polímero que também é muito promissor para aplicações comerciais é o poli(pirrol) (Ppy). Desde a descoberta das propriedades condutoras do Ppy em

1979, numerosos estudos têm sido realizados sobre este polímero condutor. Sua condutividade e suas outras propriedades elétricas têm atraído muito interesse. Este PCE apresenta alto potencial para aplicação em dispositivos elétricos e eletrocromáticos, decorrente de sua alta condutividade elétrica, reatividade redox, facilidade de síntese, alta estabilidade térmica, além da boa estabilidade química em condições ambiente.

O Ppy pode ser obtido por diferentes métodos, incluindo a polimerização eletroquímica ou por a oxidação química. Apesar de a síntese eletroquímica produzir filmes mais condutores, o método químico garante uma produção em massa a um menor custo. A relação entre propriedade e condições experimentais de síntese tem sido estudada por diversos autores⁸⁷⁻⁹¹.

1.5 Blendas Poliméricas Condutoras (BPC).

Blendas poliméricas condutoras são misturas de dois ou mais polímeros. Elas podem ser obtidas basicamente através de duas formas, (i) num misturador, onde a temperatura de trabalho é suficientemente alta para fundir ou amolecer os componentes, evitando a degradação dos mesmos e (ii) dissolvendo os polímeros num solvente comum e, posteriormente deixando o solvente evaporar num substrato para a obtenção de filmes.

Existem, basicamente, três tipos de blendas no que se refere à homogeneidade desses materiais: miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis³⁴. A compatibilidade dos polímeros em uma blenda se deve a homogeneidade da mistura, a princípio, em uma escala macroscópica. Uma mistura que é visivelmente heterogênea é chamada incompatível, e seu interesse comercial é limitado. A compatibilidade das blendas, em nível microscópico, descreve de forma melhor a miscibilidade das blendas ou a interação entre os polímeros. Um dos principais problemas é a dificuldade de se encontrar sistemas miscíveis, pois a maior parte das misturas de polímeros não leva a um sistema miscível em nível molecular, gerando, assim, uma heterogeneidade inevitável. Quando este fenômeno ocorre, o grau de dispersão das fases dentro do sistema passa a ser bastante importante. Num sistema polimérico, composto por duas ou mais fases, a compatibilidade entre os componentes é um fator fundamental sobre determinadas propriedades físico-mecânicas do produto final. Portanto, o nível de miscibilidade,

o grau de dispersão e a compatibilidade entre os componentes são os principais fatores envolvidos no desenvolvimento de uma blenda polimérica. Enquanto a miscibilidade representa estados de mistura de polímeros em que ocorre a formação de uma solução, a compatibilidade representa estados de mistura nos quais as propriedades da blenda estão de acordo com os valores desejados.

O objetivo de se combinar as propriedades mecânicas características dos polímeros com as propriedades elétricas dos metais pode ser conseguido pela preparação de blendas de polímeros condutores eletrônicos e convencionais ⁹². A possibilidade de processar os PCEs em forma de blendas com polímeros isolantes ⁹²⁻⁹⁶ tem um alto potencial de aplicação tecnológica, tais como dissipação eletrostática, proteção eletromagnética, entre outras.

A Pani não apresenta boa resistência mecânica e térmica e, além disso, seus filmes se apresentam, muitas vezes, quebradiços. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas de tais filmes e aproveitar suas características elétricas, blendas com polímeros convencionais (como poli(metacrilato de metila) (PMMA) ⁹⁷, poli(cloreto de vinila) ⁹², poli(estireno) (PS) ⁹⁸, poli(etileno) ^{99, 100}, poli(cloropropeno) ¹⁰¹, poli(estireno-etileno/butileno-estireno)] ⁸³ ou acetato de celulose ^{102, 103} foram preparados nos últimos anos.

Blendas do tipo Pani/PMMA e Pani/PS foram obtidas dissolvendo-se ambos os polímeros (isolante e condutor) em um solvente comum, como *m*-cresol, clorofórmio e xileno, entre outros ^{97, 99, 102}. A escolha correta do solvente depende, essencialmente, do contra-íon que está incorporado a Pani como dopante. Foi mostrado ^{92, 98, 104} que o uso de plastificantes adequados provoca um aumento da flexibilidade das blendas e significativo aumento da condutividade.

1.6 Baterias recarregáveis de lítio.

À procura de novas formas de produção de energia no futuro, com objetivo de diminuir a dependência de combustíveis convencionais e com a contaminação local e global no planeta, vem aumentando o interesse por materiais e processos adequados ao meio ambiente para conversão e armazenamento de energia. Além da busca de materiais ecologicamente corretos, atualmente, a pesquisa relacionada ao desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia de longa

duração, menores, mais leves, mais seguros e baratos, buscando maior densidade de energia e densidade de potência.

A primeira descrição de uma bateria eletroquímica foi feita por Alessandro Volta em 1800. Esta descoberta representa o marco na história da eletroquímica e, particularmente, na história dos dispositivos denominados genericamente de baterias. Desde então, um notável progresso tem sido feito na área de armazenamento eletroquímico de energia. Hoje, pode-se enumerar uma grande variedade de dispositivos englobados na categoria de baterias: células metal-ar, metal-hidreto metálico (Ni-HM), níquel-cádmio (Ni-Cd), células térmicas, íons-Lítio, entre outras.

O sistema íon-Li introduzido por Di Pietro e col.¹⁰⁵, Armand¹⁰⁶, conjuntamente, e produzido pela Sony em 1991, tem experimentado um crescimento espetacular desde então. Este dispositivo é, também, denominado sistema secundário *rocking chair* ou *swing*, já que as reações da célula essencialmente transportam íons lítio de um eletrodo para outro de forma reversível, como esquematizado na figura 7. Estas duas tecnologias se baseiam em catodos compostos de um material de intercalação (normalmente óxidos de metais de transição (OMeTs)), sendo que a principal diferença entre elas é o anodo. No caso das baterias de lítio, o anodo é lítio metálico e, nas baterias de íon lítio o anodo é um outro material de intercalação (como o grafite, por exemplo).

Figura 7. Esquema de uma bateria de lítio^{§§}.

Nos compostos de LiMeO_2 (Me = metal de transição), normalmente empregados como cátodos, o processo de intercalação/deintercalação pode ser descrita como:

^{§§} <http://www.laptop-batteries-guide.com/how-lithium-ion-battery-works.html>, assessada em julho, 2006.

Esta reação descreve uma dupla de inserção (inserção) de elétrons e íons na matriz do óxido durante o processo de descarga da bateria. Com o surgimento das baterias de lítio, o material utilizado como anodo, foi o lítio metálico. O processo de redução no anodo (processo de carga da bateria) é um processo de eletrodeposição, descrito pela reação:

Durante os anos 70 e 80, praticamente todos os trabalhos em eletrodos para baterias secundárias de lítio estavam focados na utilização de compostos de intercalação como cátodos e lítio metálico como ânodo. As razões para esse tipo de configuração são as vantagens da utilização do lítio metálico, já que ele combina um potencial termodinâmico de eletrodo favorável com uma capacidade específica muito alta, $3,86 \text{ Ahg}^{-1}$ ou $7,23 \text{ Ahcm}^{-3}$, além de seu baixo custo e alta disponibilidade.

No entanto, quando o lítio é eletroquimicamente depositado no ânodo de lítio durante o recarregamento do dispositivo, esse depósito é mais poroso que o metal original, causando problemas como corrosão e formação de dendritos (com conseqüente perda de contato elétrico), diminuindo a vida útil do dispositivo. Esse problema pode ser controlado através da utilização de dispositivos íon-Li, em que dois eletrodos de intercalação, altamente reversíveis, são usados. Materiais, anódicos como o carbono e o grafite, são mais utilizados e perfeitamente aceitáveis em aplicações práticas devido as propriedades como custo, disponibilidade, desempenho e potencial *versus* lítio ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. Alternativamente aos materiais carbonáceos anódicos, vem-se utilizando ligas metálicas do tipo Li_xM (com $\text{M} = \text{Mg}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Pt}, \text{Ag}$, etc.), com resultados superiores aos ânodos de grafite litiado, além da vantagem adicional de ausência da co-intercalação de solvente ¹¹⁰⁻¹¹⁵.

Como resultado da intensa pesquisa em materiais catódicos de alta energia, os óxidos de metais de transição se tornaram alguns dos mais promissores, considerando-se a aplicação comercial em baterias de lítio. Esses compostos dispõem de muitos atributos favoráveis que incluem: boa capacidade, alta energia específica, baixa taxa de auto-descarga e excelente ciclo de vida, além de possuir um alto potencial de cela (entre 3 e 4.5 V *versus* lítio) e são, geralmente, estáveis ao ar. Os materiais catódicos mais investigados são: LiCoO_2 ¹¹⁶, LiNiO_2 ¹¹⁷, LiMn_2O_4

¹¹⁸, V_2O_5 ¹¹⁹ e misturas de óxidos de metais de transição, como, por exemplo, o óxido misto $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ¹²⁰. Os compostos de LiMeO_2 são, normalmente, obtidos por reações em alta temperatura a partir de quantidades estequiométricas de hidróxido de lítio e dos óxidos metálicos selecionados.

Apesar dos consideráveis avanços em baterias, utilizando cátodos de OMeTs, alguns itens requerem otimização para maximizar o desempenho do dispositivo. Uma das principais questões é a velocidade no qual a energia pode ser extraída do material catódico, ou seja, a densidade de potência. Nesse caso, a limitação é a relativa lenta difusão do lítio, através do seio do material catódico, acoplada à condutividade eletrônica relativamente baixa de muitos óxidos de metais de transição ^{121, 122}. Um outro fato que diminui o desempenho de uma bateria é no tocante as mudanças estruturais que acompanham a oxidação e redução dos sítios metálicos nos óxidos. Essas variações, chamadas comumente de “*stress*” do material catódico, derivam de mudanças volumétricas durante a intercalação/deintercalação de Li^+ , bem como na mudança de geometria de coordenação do centro metálico no óxido decorrente do processo redox ^{49, 123}.

1.7 Capacitores e Supercapacitores

Os capacitores são, basicamente, dispositivos que armazenam cargas elétricas. São componentes indispensáveis para a maioria dos equipamentos eletrônicos e são usados também em instalações elétricas, como na correção de fator de potência e na partida de motores. Esses são dispositivos que armazenam energia e, em certos aspectos, são similares às baterias. Porém, eles têm uma alta densidade de potência (carregam e descarregam mais rapidamente) e uma baixa densidade de energia (baixa quantidade de energia acumulada). Os supercapacitores combinam a elevada densidade de potência do capacitor com a alta densidade de energia de uma bateria.

Os supercapacitores eletroquímicos constituem uma nova tecnologia que ocupa uma vacância entre os outros dispositivos de armazenamento de energia, como mostrado na figura 8 ¹²⁴. Estes são capazes de armazenar uma maior quantidade de energia que os capacitores convencionais e subministrar mais potência que as baterias.

Figura 8. Diagrama de Ragone simplificado (densidade de potência *versus* densidade de energia) dos domínios de armazenamento de energia para diferentes sistemas eletroquímicos de conversão de energia (capacitores, supercapacitores, baterias e células a combustível), comparados com motor de combustão interna e turbinas ¹²⁴.

Os supercapacitores, ou capacitores eletroquímicos, têm merecido muita atenção devido a seu potencial aplicação espacial, militar e comercial, principalmente nas telecomunicações ¹²⁵⁻¹²⁷.

Os capacitores eletroquímicos apresentam, basicamente, o mesmo desenho de uma bateria. A diferença está no armazenamento de cargas: no caso das baterias, o armazenamento é unicamente faradaico, enquanto, nos capacitores eletroquímicos, ocorre via processos faradaicos e capacitivos. Os estudos estão focados no desenvolvimento de materiais, tais como, óxido de metais de transição (Mn, Mo, V, W, Ru, Ir, Ni, Co, entre outros) ¹²⁵⁻¹²⁹, e polímeros condutores visando à aplicação em supercapacitores.

Alguns requisitos necessários para a viabilidade de materiais como eletrodo ativo para supercapacitores, são ¹³⁰:

- alta densidade de potência;
- baixa corrente de escoamento;
- baixo consumo;
- fácil fabricação;
- faixa de operação acima de 1.0 V por unidade;
- cinética de carga e descarga rápida e reversível.

Um dos fatores mais importantes que afetam as propriedades físicas intrínsecas dos materiais ao nível de sólido estendido (*bulk*) é a extensão do controle estrutural em pequena escala. A capacidade de acumulação de energia é proporcional à área efetiva dos eletrodos que constituem o supercapacitor, que pode ser elevada notavelmente, mediante a utilização de nanoestruturas. Além de que a capacidade, dos capacitores, seja inversamente proporcional à distância entre os estratos de carga, em supercapacitores nanoestruturados, os fenômenos eletroquímicos permitem que a distribuição das cargas seja altamente eficiente, permitindo com isso aumentar a capacidade do dispositivo.

Os óxidos de metais de transição têm sido testados como possíveis candidatos para supercapacitores. Altos valores de capacitância têm sido relatados para IrO_2 ou CoO_x ^{131, 132}, porém esses materiais são de alto custo e trabalham em meios fortemente ácidos ou básicos. Devido a esses fatores, as pesquisas vêm sendo direcionadas no sentido do desenvolvimento de materiais em escala nanométrica, que apresentem alto armazenamento de energia e baixa resistência elétrica, maximizando, desta forma, a potência. Entre os novos materiais utilizados, destaca-se o óxido de manganês. Este apresenta uma alta capacidade, baixo custo e trabalha em meios neutros¹³³⁻¹³⁶.

1.8 Nanoestruturas e Nanocompósitos aplicados a dispositivos de armazenamento de energia

Tanto nas baterias de íon-Lítio, quanto nos supercapacitores, são utilizadas estruturas microporosas para incrementar a superfície eletroquimicamente ativa. Para melhorar a performance destes dispositivos, são estudadas diferentes nanoestruturas, especificamente desenhadas para se obter propriedades ótimas de transferência e acumulação de cargas. A exemplo disto, pode-se citar, a utilização de um nanocompósito mesoporoso com nano-canais orientados para o eletrodo negativo da bateria de lítio (figura 9). Esta configuração permite o transporte muito rápido dos íons-Lítio através do eletrólito nos nano-canais, o que resulta num fator fundamental para acelerar o subministro de energia e, assim, incrementar a densidade de potência. Também se aproveita melhor a absorção e desorção química do Li^+ na superfície interna do nano-canal, ao se conseguir características de supercapacitor. Com este arranjo, mantém-se a densidade de

energia tão alta como na bateria de lítio convencional, mas se incrementa a densidade de potencia até duas ordens de magnitude, e o transporte eletrônico em estado sólido também é melhorado mediante à incorporação de óxidos condutores eletrônicos na rede tridimensional ¹³⁷.

Figura 9. Transporte de elétrons e íons através dos nanocanais numa bateria de lítio com características de supercapacitor.

O desenho de nanocompósitos vem sendo explorado na área de baterias de íon-lítio. Em geral, a formação de híbridos entre PCE e sólidos inorgânicos visa à obtenção de nanocompósitos com comportamentos sinérgicos ou complementares entre o polímero e a fração inorgânica. Esta grande possibilidade de combinação pode ser utilizada para a obtenção de materiais com propriedades pré-determinadas ⁶⁸. A procura dessas novas propriedades se deve ao fato de melhorar os materiais catódicos, e assim, as mudanças volumétricas na estrutura do cátodo durante o processo redox podem ser evitadas com a inserção de determinados polímeros na região interlamelar. Pode-se obter, também, um aumento na condutividade elétrica ao se intercalar polímeros condutores eletrônicos, principalmente, em sistemas que possibilitem o aumento na linearidade das cadeias ¹³⁸.

Há vários métodos de obtenção dessas nanoestruturas, dentre elas pode-se citar duas: (I) a polimerização de moléculas do monômero na rede inorgânica através de um tratamento químico, térmico ou fotoinduzido *in situ*; (II) a intercalação do polímero previamente formado e através de uma polimerização intercalativa redox durante a preparação do óxido. Dentre os polímeros inseridos em matrizes hospedeiras mais estudados, podem ser citados: Pani ⁴⁵, Ppy ¹³⁹, poli(tiofeno) ¹⁴⁰, e poli(óxido de etileno) ¹⁴¹.

Um exemplo destes híbridos é o compósito constituído de MnO_2 e Ppy, que foi preparado visando aumentar a baixa condutividade elétrica do óxido. Uma vez que o polímero é eletroquimicamente ativo, o compósito apresentou propriedades eletroquímicas superiores em relação ao filme de dióxido de manganês contendo carbono negro na mesma estequiometria ¹⁴². Estudos da inserção eletroquímica de lítio no compósito MnO_2/Ppy mostraram que o polímero condutor age como uma rede condutora, melhorando a condutividade do óxido e, também, como material ativo, ao aumentar a resposta eletroquímica ¹⁴³.

Kanatidis e col. ¹⁴⁴ foram os primeiros pesquisadores a sintetizar e caracterizar compósitos constituídos de V_2O_5 e Pani. A inserção de um caminho condutor paralelo às cadeias do V_2O_5 provoca mudanças significativas no transporte eletrônico, uma vez que o transporte de cargas nesses materiais é governado pelos efeitos do espaço de cargas na interface situada entre a fase condutora (Pani) e as cadeias do óxido ¹⁴⁵. Devido às ligações pontes de hidrogênio entre os dois componentes, envolvendo os átomos de oxigênio do V_2O_5 e aos átomos de hidrogênio da Pani ($\text{NH}---\text{O}-\text{V}$), suas cadeias são mantidas juntas, aumentando essa área interfacial e, conseqüentemente, o que provoca maiores efeitos na condutividade eletrônica ¹⁴⁶. O contato íntimo entre os componentes foi avaliado por ressonância paramagnética de elétrons, sugerindo uma grande aproximação ($< 10 \text{ \AA}$) entre os "polarons" da Pani e os centros V^{4+} paramagnéticos ¹⁴⁷. Os primeiros estudos que envolveram a intercalação de íons Li^+ nesses nanocompósitos $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$ foram realizados por Nazar e col. ¹⁴⁷, que demonstraram a potencialidade desses materiais na utilização como cátodos para baterias de íon-lítio. Obteve-se uma capacidade específica de 165 AhKg^{-1} para o nanocompósito $[\text{Pani}]_{0,4}\text{V}_2\text{O}_5$ em $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{Carbonato de propileno}$, correspondendo a um ganho de 30% na capacidade de inserção de Li^+ , aproximadamente, em relação ao V_2O_5 xerogel. Leuroux e col. ¹⁴⁷ analisaram algumas propriedades eletroquímicas de nanocompósitos de PCE e V_2O_5 , os quais apresentaram um desempenho superior à soma dos componentes individuais, atribuído uma mais rápida difusão dos íons lítio. Posteriormente, Huguenin e col. ^{148, 149} também verificaram um aumento na capacidade específica quando PSPAN foi inserida na estrutura do óxido, atribuído a uma maior conectividade entre as partículas e um menor comprimento do caminho difusional dos íons lítio. Além

disso, esse nanocompósito apresenta propriedades mecânicas superiores ao xerogel.

Desta forma, é possível afirmar, em decorrência dos estudos realizados que, diversos trabalhos vêm sendo feitos visando à otimização das propriedades eletroquímicas e melhor compreensão dos processos envolvidos durante as etapas de carga/descarga desses nanocompósitos ^{37, 150-154}.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi produzir, caracterizar e analisar novos materiais para aplicação em cátodos de baterias de lítio, através da síntese de nanocompósitos de blendas poliméricas condutoras e óxidos de metais de transição nanoestruturados. Realização de estudos sobre a viabilidade de formação de nanocompósitos de blendas, acrílicas e epoxidas, de polianilina e nanopartículas de MnO_2 . Com isto, espera-se maximizar a densidade de energia e a condutividade dos materiais catódicos. Estudar as modificações estruturais que ocorrem nos ciclos de carga/descarga e as características químicas e eletroquímicas dos nanocompósitos.

Obtenção de novas nanoestruturas de V_2O_5 . Com a produção de nanoestruturas orgânico-inorgânica espera-se obter um material híbrido. Do ponto de vista conceitual, a produção de nanoestruturas híbridas traria algumas vantagens tais como: o caminho difusional no sólido nanoestruturado, sendo mais curto, apresentaria uma cinética de intercalação mais rápida; além disso, a adição de polímero contribuiria no aumento da condutividade eletrônica e iônica, além de melhorar a estabilidade mecânica do material.

CAPÍTULO 2

Experimental

2.1 Materiais.

Materiais	Procedência
Ácido canforsulfônico	Aldrich
Persulfato de sódio	Aldrich
Anilina	Sigma
Pirrol	Sigma
NH ₃ .H ₂ O	Aldrich
Xileno	Aldrich
n-metil pirrolidona	Aldrich
Clorofórmio	Aldrich
Xileno	Aldrich
Borohidreto de sódio	Synth
Permanganato de potássio	Aldrich
Perclorato de lítio	Aldrich
Triisopropóxido de vanádio	Gelest
Ácido clorídrico	Synth
Ácido dodecil benzeno sulfônico	Synth
Poli(fluoreto de vinilideno)	Synth

Materiais	Procedência
m-cresol	Synth
Poli(metacrilato de metila)	Synth
Poli(etileno propileno dieno)	Synth
Ácido dodecil bezeno sulfônico (HDBSA)	Synth
bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio	Aldrich
n-heptano	Reatec
Acetonitrila (ACN)	Aldrich
Carbonato de Propileno (PC)	Aldrich
Sulfato de sódio	Aldrich

Todos os reagentes foram utilizados tal como recebidos, exceto o pirrol e a anilina, que foram destilados antes de sua utilização. Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água ultra- pura (Elga System UHQ, $18\text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$).

2.2 Síntese e dopagem da Pani.

A Pani foi obtida quimicamente através da oxidação da anilina em solução aquosa de $\text{HCl } 1,0\text{ molL}^{-1}$, utilizando persulfato de sódio como agente oxidante, com temperatura constante de 0°C . As concentrações de monômero e oxidante foram $0,54$ e $0,17\text{ molL}^{-1}$ respectivamente. O polímero obtido foi desprotonado, com o uso da solução aquosa de $0,1\text{ molL}^{-1}\text{ NH}_4\text{OH}$. A solução de Pani desdopada em forma de pó foi filtrada e seca a vácuo com temperatura constante de 50°C , durante 10 h.

Parte do material alcançado foi dopado, utilizando a solução aquosa de $1,0\text{ molL}^{-1}$ ácido canforsulfônico. A solução obtida é filtrada e seca a vácuo de forma semelhante à realizada para o polímero na forma básica. Outra parte do material obtido sofre nova protonação, empregando solução alcoólica de $1,0\text{ molL}^{-1}$ de ácido dodecil benzeno sulfônico (HDBSA). A solução resultante é filtrada e seca a vácuo de forma semelhante à realizada para o polímero na forma básica.

2.3 Preparação das blendas poliméricas condutoras de Pani (BPC-Pani).

As blendas de Pani(CSA)/poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) foram produzidas com uma mistura apropriada dos solventes, *n*-metilpirrolidona (NMP) (34%) e *m*-cresol (66%) (esquema 5), dissolvendo-se a Pani dopada com CSA na mistura de solventes sob agitação constante até o sistema ficar homogêneo, e misturado com o PVDF, também dissolvido na mesma mistura de solventes, pois a solução final continha 80 % de Pani(CSA) e 20 % de PVDF (m/m). Da mesma maneira, foram feitas blendas Pani/PVDF com composição final 20/80 % m/m. Os Filmes das blendas foram conseguidos em diferentes substratos, evaporando-se as soluções.

Esquema 5. Representação esquemática da preparação da blenda Pani(CSA)/PVDF.

As blendas de Pani(CSA)/PMMA foram obtidas com a dissolução da Pani dopada em *m*-cresol, usando um banho de ultra-som para melhorar a solubilidade. Por outro lado, o PMMA foi dissolvido em *m*-cresol, sob agitação constante até o sistema ficar homogêneo. Depois, juntaram-se as soluções nas proporções adequadas, sendo feitas soluções de 50, 75 e 90 % (m/m) de Pani(CSA) em PMMA (esquema 6). Filmes das blendas foram alcançados em diferentes substratos, evaporando-se as soluções.

Esquema 6. Representação esquemática da preparação da blenda Pani(CSA)/PMMA.

Na preparação das blendas Pani(DBSA)/poli(etileno propileno dieno) (EPDM), foi utilizado o xileno como solvente. A escolha do solvente se deve tanto a Pani(DBSA), quanto ao EPDM, apresentam uma boa solubilidade. Por um lado, dissolvendo-se a Pani e, por outro, o EPDM também dissolvido em xileno, sob agitação constante até o sistema ficar homogêneo, sendo feitas soluções de 75, 80 e 90 % (m/m) de Pani(DBSA) em EPDM como mostra o esquema 7. Os Filmes das blendas foram obtidos em substratos de vidro e, assim como nos exemplos anteriores, evaporando-se as soluções.

Esquema 7. Representação esquemática da preparação da blenda Pani(DBSA)/EPDM.

2.4 Preparação das blendas poliméricas condutoras de poli(pirrol) (BPC-Ppy).

As blendas de poli(pirrol)/poli(metil-metacrilato) foram obtidas através da dissolução do Ppy, dopado com DBSA, em m-cresol e misturado com o PMMA, também dissolvido em m-cresol, sob agitação constante até o sistema ficar homogêneo, sendo feita uma solução de 60 % (m/m) de Ppy(DBSA) / 40 % (m/m) de PMMA, como apresentado no esquema 8.

Esquema 8. Representação esquemática da preparação da blenda Ppy(DBSA)/PMMA.

2.5 Síntese de nanopartículas de óxido de manganês.

2.5.1 MnO₂ - MR

Para a síntese de nanofibras por micela reversa, foram usados: n-heptano, AOT, água, KMnO₄, H₂SO₄ e NaBH₄. Primeiramente, preparou-se duas soluções micelares, adicionando-se 8,8g de AOT a 200mL de n-heptano e se agitando por, aproximadamente, 5 minutos à temperatura ambiente, até que todo o AOT fosse dissolvido. Numa das soluções micelares acrescentou-se, a quantidade adequada (ver tabela 1), de uma solução aquosa 0,25 molL⁻¹ de KMnO₄. Na outra, adicionou-se, a quantidade adequada (ver tabela 1), de uma solução aquosa 2,6 molL⁻¹ de BH₄Na, mais, a quantidade adequada (ver tabela 1), de 0,1 molL⁻¹ de H₂SO₄. Posteriormente, juntaram-se as duas soluções e se agitou vigorosamente. A quantidade das soluções variou com o intuito de modificar o poço aquoso das MR, tal como explicado na tabela 1.

<i>Poço aquoso</i>	<i>KMnO₄/</i> <i>μl</i>	<i>NaBH₄/</i> <i>μl</i>	<i>H₂SO₄/</i> <i>μl</i>
w = 5	460	460	880
w = 10	920	920	1760
w = 20	1840	1840	2520

Tabela 1. Quantidade de μl utilizados para a síntese em MR de MnO₂.

Em todas as sínteses, foi mantida a agitação ininterrupta, durante 20 minutos e, posteriormente, se adicionou uma solução 1:1 de água/álcool, formando, assim, 3 fases. Na fase intermediária, é encontrado um colóide no qual estão as nanoestruturas. Posteriormente, a fase mencionada foi retirada e submetida à centrifugação. Mediante a utilização de uma ultracentrífuga, a uma velocidade de rotação de 13.000 rpm, as nanoestruturas são separadas do surfactante. Depois do descarte do sobrenadante, adiciona-se uma solução 1:1 de água/álcool e se repete a centrifugação. Este processo é repetido por 3-4 vezes. Após a última centrifugação, o pó é coletado e transferido para uma estufa, onde é mantido sob vácuo a 120°C, durante 24 horas.

2.5.2 MnO₂ – Sem micela reversa.

Realizou-se a síntese convencional de MnO₂ sem o emprego de sistemas micelares. Foram utilizados os seguintes reagentes: água, KMnO₄, H₂SO₄ e NaBH₄. Num becker, foram colocados 10 mL de uma solução 0,25 molL⁻¹ de KMnO₄ e adicionaram-se, lentamente, 10 mL de uma solução aquosa 2,6 molL⁻¹ de BH₄Na, e em tempos intermitentes, alíquotas de uma solução 0,1 molL⁻¹ de H₂SO₄ foram agregadas, até se completar um volume de 19 mL da solução em questão.

2.5.3 MnO₂ – Deposição química por vapor (CVD)

A síntese de óxido manganês foi realizada pela técnica de deposição química por vapor^{***}, podendo ser representada esquematicamente da seguinte maneira:

*** Tal síntese foi efetuada no *Department of Chemistry, University of Wyoming*, no grupo de pesquisa do Prof. Dr. Daniel A. Buttry.

A síntese do óxido foi realizada com o auxílio de um reator, como é demonstrado no esquema 9.

Esquema 9. Reator de CVD para produzir nanopartículas de óxidos metálicos.

2.6 Obtenção dos nanocompósitos e compósitos.

2.6.1 Preparação de Nanocompósitos para utilização para catodos de baterias de íon-Lítio (NC-BiL).

Os nanocompósitos foram obtidos com a mistura da blenda condutora polimérica de Pani(CSA)/PMMA 90/10 %m/m com nanopartículas de MnO_2 (da síntese w = 20). As nanopartículas de óxido de manganês foram suspensas no mesmo solvente da blenda utilizada, com o auxílio do ultra-som. Sendo feitas uma suspensão 80/20 %m/m de $\text{MnO}_2(\text{MR})/\text{BPC Pani(CSA)/PMMA}$

2.6.2 Preparação de compósito para testes como catodo de baterias de íon-Lítio.

Os compósitos foram alcançados misturando-se a blenda condutora polimérica de Pani(CSA)/PMMA 90/10 %m/m com partículas de MnO_2 (síntese sem MR). As partículas de óxido de manganês foram suspensas no mesmo solvente da blenda empregada, com o auxílio do ultra-som. Sendo feitas uma suspensão 80/20 %m/m de MnO_2 (sem MR)/BPC Pani(CSA)/PMMA

2.6.3 Preparação de Nanocompósitos-Ppy para utilização em supercapacitores (NC-ppy).

A preparação dos nanocompósitos (esquema 10) foi elaborada através da mistura das nanopartículas de óxido de manganês (CVD), dispersas em m-cresol, usando o ultra-som, com a solução da blenda polimérica condutora (60/40 poli(pirrol)/PMMA % m/m). Desta maneira, o nanocompósito (NC-Ppy) 80/20 (% m/m) MnO_2 /BPC foi atingido.

Esquema 10. Preparação de nanocompósitos (NC-Ppy).

2.6.4 Preparação de nanocompósitos (NC-sc) para utilização em supercapacitores.

A preparação dos compósitos foi realizada misturando nanopartículas de óxido de manganês (CVD), carbono negro e PVDF. A mistura foi dispersa em m-cresol utilizando o ultra-som, resultando, assim, no nanocompósito (NC) 80/10/10 (% m/m) MnO_2 /Carbono/PVDF.

2.7 Síntese de V_2O_5 e V_2O_5 /Pani.

Para a síntese de nanofibras por micela reversa, foram usados n-heptano, AOT, água, anilina e triisopropóxido de vanádio ($\text{VC}_9\text{H}_{21}\text{O}_4$), como precursor do pentóxido de vanádio.

2.7.1 Métodos de sínteses empregando micelas reversas.

Primeiramente, adicionou-se 8,8g de AOT em 200mL de n-heptano e se agitou por, aproximadamente, 5 minutos à temperatura ambiente, até que todo o AOT fosse dissolvido.

Na síntese das NF-V₂O₅, agregou-se, a seguir, sob agitação, uma quantidade suficiente de água para a formação do poço aquoso desejado e, posteriormente, o precursor (VC₉H₂₁O₄).

Na síntese das NF-V₂O₅/Pani, as relações de AOT/água/heptano foram as mesmas que para as NF-V₂O₅. Logo ao se conseguir a solução micelar, foi adicionada, primeiramente, a anilina e, depois, o VC₉H₂₁O₄. A razão anilina/VC₉H₂₁O₄ foi calculada com o intuito de alcançar um nanocompósito 70% mol de V₂O₅ e 30% mol de Pani.

Em todas as sínteses, manteve-se a agitação ininterrupta, durante os tempos pré- estabelecidos (ver tabela 2). Posteriormente, adicionou-se uma solução 1:1 de água/álcool, neste instante, formam-se 3 fases. Na intermediária, constituiu-se um colóide no qual se conservaram as nanoestruturas. Após esta etapa, a fase é colocada numa membrana de diálise. Tal membrana foi mantida dentro de um recipiente contendo uma solução 1:1 de água/álcool no decorrer de 7 dias, trocando a solução 2-3 vezes por dia. A suspensão coloidal foi submetida à diálise para separação do AOT das nanopartículas. Após a purificação, as soluções coloidais foram armazenadas em tubos de ensaios para uma posterior caracterização.

2.7.2 Métodos de sínteses sem a utilização de micelas reversas.

Na síntese do V₂O₅ sem micela reversa, empregaram-se as mesmas proporções de VC₉H₂₁O₄ e água (sem a utilização de surfactante) que na síntese com micelas reversas. O meio de reação se manteve sob agitação durante o tempo pré-estabelecido (ver tabela 2), e se caracterizou o material pelas diferentes técnicas.

Na síntese do V₂O₅/Pani sem micela reversa, foram utilizadas as mesmas proporções de VC₉H₂₁O₄, água e anilina (sem a utilização de surfactante), que para a síntese com micela reversa. O meio de reação se manteve sob agitação durante o tempo pré-estabelecido (ver tabela 2), e o material foi caracterizado pelas diferentes técnicas.

Todas as sínteses foram realizadas à temperatura ambiente.

Foram realizadas, como indica a tabela, as seguintes sínteses:

<i>Material sintetizado</i>	<i>Poço aquoso</i>	<i>Tempo de sínteses pré estabelecidos / dias</i>	<i>H₂O para formação do w / mL</i>
V₂O₅	Sem micela	7	-
	15	1	2,7
	15	7	2,7
	15	30	2,7
	5	7	0,9
	25	7	4,5
V₂O₅/Pani	Sem micela	7	-
	15	1	2,7
	15	7	2,7
	15	30	2,7
	5	7	0,9
	25	7	4,5

Tabela 2. Resumo das diferentes sínteses de V₂O₅ e V₂O₅/Pani.

2.8 Técnicas e instrumentação.

Para as caracterizações química e morfológica dos materiais, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, microscopia de força atômica, espectroscopia UV-Vis, Raman e FTIR, difração de raios X, termogravimetria e impedância eletroacústica. Para a caracterização eletroquímica, valeu-se da técnica de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

As análises e os tratamentos de dados de microscopia de varredura e Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução (MEV JSM 6330F) operando entre 0,1KV a 25KV, foram realizados no Laboratório de Microscopia

Eletrônica (LME), situado no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS-Campinas).

Todos os experimentos de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidos em um microscópio Nanoscope IIIa - Digital Instruments (Instituto de Física – USP – São Paulo)

Espectroscopia Raman “*ex-situ*”, com o uso de um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000, contendo um microscópio metalúrgico com aumento de 80 vezes, e com uma resolução de 1,0 μm . A potência do *laser* na amostra foi de, aproximadamente, 0,7 mW na amostra, evitando, assim, uma possível degradação do material. A radiação excitante (632,8 nm) foi alcançada com um laser de He-Ne (Spectra Physics, mod 127). Os espectros foram realizados no Laboratório de Medidas Espectroscópicas do Instituto de Química (IQ)– USP.

Os espectros eletrônicos no UV-vis foram obtidos em espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453.

As curvas termogramétricas foram obtidas através de um TGA V5.1A Dupont 2000, entre as temperaturas de 25 $^{\circ}\text{C}$ e 800 $^{\circ}\text{C}$, a uma velocidade de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

As análises de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro **Reiku** Miniflex, utilizando radiação monocromática de Cu $K\alpha$ (1,5406 Å). Operado a 30kV/15mA

Nos experimentos eletroquímicos, foram empregados conjuntos de três eletrodos: um contra-eletrodo de platina, um eletrodo pseudo-referência de Ag e, como eletrodos de trabalho, foram utilizados: óxido de estanho-índio (ITO), $\text{In}_2[\text{Sn}_x]\text{O}_{3-y}$, produzido pela Delta Technologies ($R < 20\Omega$), platina ou ouro. As soluções eletrolíticas de LiClO_4 , em acetonitrila ou carbonato de propileno, foram usadas em todos os experimentos relacionados com eletrodos com potencialidade para cátodos de baterias íon Li. No caso de materiais testados como supercapacitores se utilizou uma solução aquosa de 0,1 molL^{-1} de Na_2SO_4 . Medidas de voltametria cíclica foram logradas através dos potenciostatos Autolab PGSTAT30 e Omnimetra Mod. PG39.

A variação de massa, Δm , foi realizada “*in situ*” durante os processos voltametria cíclica, utilizando uma microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ). Baseado na equação de Sauerbrey, Δm pode ser calculado pela variação de frequência do cristal de quartzo. No caso de experimentos com MECQ, o substrato foi um cristal de quartzo (6 MHz corte AT) com ouro depositado a vácuo em uma área piezoelétrica ativa de 0,31 cm². A variação na frequência de ressonância foi medida com um *Universal time interval counter, Model SR620* e as medidas eletroquímicas foram adquiridas através de um potenciostato-galvanostato Omnimetra Mod. PG 39.

As medidas de impedância eletroacústica (IEA) foram constituídas sobre os cristais de quartzo, com o emprego de um impedancímetro HP-4192A, na região de frequências próximas à de vibração de ressonância do cristal. Os espectros foram realizados no Laboratório do Prof. Dr. Claudimir Lucio do Lago do Instituto de Química da USP.

Nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, serviu-se de um potenciostato Autolab PGSTAT 30. Durante as medidas de impedância, foi imposta uma variação de frequência entre 10 kHz e 10mHz.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão

3.1 Blendas Poliméricas Condutoras de Pani.

Na primeira parte do trabalho, foram preparadas e caracterizadas as blendas poliméricas condutoras (Pani/PMMA, Pani/EPDM e Pani/PVDF) para suas aplicações como matrizes, para suportar e dispersar nanopartículas. Foram realizadas diferentes análises, a fim de elucidar a homogeneidade e miscibilidade das blendas, assim como estudos eletroquímicos para compreender o processo de compensação de cargas durante o processo redox.

Um dos principais problemas é a dificuldade de se encontrar sistemas miscíveis. A maior parte das misturas de polímeros não leva a um sistema miscível em nível molecular, gerando assim uma heterogeneidade inevitável. Quando esse fenômeno ocorre, o grau de dispersão das fases dentro do sistema passa a ser bastante importante. Num sistema polimérico consistindo de duas ou mais fases, a compatibilidade entre os componentes é um fator primordial sobre determinadas propriedades físico-químicas e mecânicas do produto final. Portanto, o nível de miscibilidade, o grau de dispersão e a compatibilidade entre os componentes são os principais fatores envolvidos no desenvolvimento de uma blenda polimérica. Para verificar estas propriedades foram utilizadas as técnicas de microscopia Raman, microscopia ótica e eletrônica de varredura.

A avaliação das propriedades eletroquímicas das BPCs deve ser feita considerando o processo de transição entre os estados isolante/condutor que ocorre em função do transporte de espécies ditas dopantes através da matriz polimérica. O estudo da natureza dessas espécies dopantes, assim como do seu mecanismo de transporte, assumem importância capital na avaliação das potenciais aplicações

desses materiais. Estudos cinéticos e mecanísticos sob as BPC são muito importantes, já que a transferência eletrônica na interface metal/filme é função do transporte iônico através de outra interfase filme/eletrólito, no sentido de obedecer à condição necessária de eletroneutralidade no interior do filme. A metodologia utilizada neste trabalho foi o emprego de técnicas de voltametria cíclica, simultaneamente com microbalança eletroquímica a cristal de quartzo para as BPC, antes de utilizar este material como matriz para nanocompósitos OMeT/BPC.

3.1.1 Preparação das blendas

A Pani foi escolhida para preparação destas blendas devido à sua alta condutividade (em relação a outros PCE), simples rota de síntese, boa estabilidade térmica, baixo custo, entre outras características. Por outro lado, as principais desvantagens deste polímero são relativas à pequena processabilidade e às propriedades mecânicas insatisfatórias. Para superar este problema, uma alternativa bastante aplicada é a preparação de blendas de Pani com polímeros que possuem características desejáveis, para isto foram escolhidos três polímeros isolantes (PMMA, PVDF e EPDM) que podem compor, junto com a Pani, blendas poliméricas condutoras. Estas foram preparadas combinando um polímero isolante com um polímero condutor. O método de preparação das blendas condutoras consistiu, como descrito no capítulo 2, na dissolução dos componentes que formam a blenda em um solvente ou uma mistura de solventes comuns e, *a posteriori*, na mistura das soluções obtidas.

3.1.2 Caracterização das BPC-Pani.

3.1.2.1 Espectroscopia Raman

Na caracterização de blendas poliméricas condutoras por espectroscopia Raman, deve ser considerado o fato dos polímeros condutores apresentarem coloração, acarretando o chamado efeito Raman ressonante. Este efeito ocorre quando a radiação excitante utilizada coincide, ou está próxima, a uma frequência própria de uma transição eletrônica do material em estudo. O espectro Raman ressonante é caracterizado principalmente pela intensificação seletiva das bandas do cromóforo. Este tipo de efeito é observado para a Pani, quando se utilizam radiações na região visível.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta eficiente na identificação de possíveis interações entre os polímeros constituintes das blendas. O espectro vibracional de uma blenda miscível deve ser diferente do espectro dos componentes originais somados, indicando interações químicas no novo material¹⁵⁵. Ward e col¹⁵⁶ realizaram um estudo sobre a miscibilidade de blendas do tipo Fenoxi/PMMA. Uma forte dependência entre a miscibilidade e a forma de obtenção do material foi observada. Neste trabalho, a blenda mostrou-se imiscível quando se utilizou clorofórmio para solubilizar os constituintes poliméricos, fato justificado pela ausência de mudanças nos espectros Raman, que mostraram unicamente a proporção de cada polímero na blenda através da intensidade relativa das bandas de cada polímero. Quando a blenda foi obtida fundindo-se ambos os polímeros, verificaram-se modificações nos espectros Raman, como deslocamento da banda atribuída ao estiramento C=O que é tipicamente uma indicação de interação química em blendas.

Ela, com resolução espacial, permite a obtenção de espectros em diferentes regiões da amostra. Tal facilidade permite avaliar a homogeneidade das amostras com resolução micrométrica.

Somente bandas da Pani foram observadas, nos espectros Raman das blendas, devido ao efeito Raman ressonante¹⁵⁷ e à alta concentração de polímero condutor. O efeito é acarretado, neste caso, através da utilização de uma radiação incidente ($\lambda_0 = 632,8$ nm) que está próxima de transições eletrônicas da Pani na região do visível^{80, 85}. O PMMA, o PVDF e o EPDM não possuem tal condição de ressonância com a radiação no vermelho ou qualquer outra faixa do visível, já que esses polímeros não apresentam transições eletrônicas nessa faixa espectral. Pereira da Silva e col.¹⁵⁸ mostraram que a microscopia Raman se apresenta como uma ferramenta eficaz para diagnosticar se as blendas terão boa condutividade eletrônica ou não, uma vez que se verifica uma relação direta da condutividade com o perfil de bandas, a baixas frequências, nos espectros Raman ressonante dos materiais, sendo que é possível fazer uma relação direta entre a intensidade relativa das bandas em 577 e 608 cm^{-1} e o grau de condutividade eletrônica e homogeneidade das diferentes blendas condutoras de Pani¹⁵⁹ (Esquema 11). A banda em 577 cm^{-1} é atribuída à formação de estruturas do tipo fenazina,

produzidas por ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da Pani e a banda em 608 cm^{-1} corresponde à deformação no plano de anéis benzênicos¹⁶⁰.

Esquema 11. Relação da intensidade relativa das bandas 607/574 para diferentes BPC-Pani. (Extraído da tese de doutorado de José Eduardo Pereira da Silva¹⁵⁹)

Em decorrência de o objetivo se direcionar ao alcance de blendas

homogêneas para a sua aplicação como matriz, a fim de suportar e dispersar as nanopartículas, o estudo de espectroscopia Raman se dirige à verificação da homogeneidade mediante a análise da relação de intensidades das bandas localizadas em 577 e 608 cm^{-1} . A figura 10 mostra os espectros Raman ressonantes das blendas Pani(CSA)/PMMA (90/10 % m/m), Pani(DBSA)/PVDF (80/20 % m/m) e Pani(DBSA)/EPDM (80/20 % m/m). Ao se fazer o mapeamento, através da microscopia Raman, para todas as diferentes blendas condutoras de Pani, foi observado grande similaridade entre os espectros em diversos pontos das amostras, o que revela homogeneidade do material.

Para os espectros da Pani(DBSA)/PVDF (80/20 % m/m) e Pani(DBSA)/EPDM (80/20 % m/m) (figuras 10a e 10b), observa-se a intensificação da banda em 577 cm^{-1} . O aumento desta banda indica a interação preferencial entre as cadeias de Pani pela formação de ligações cruzadas e a fraca interação do polímero condutor com as cadeias poliméricas dos polímeros isolantes (PVDF e EPDM)¹⁶⁰. Este efeito é menos pronunciado para a blenda Pani(CSA)/PMMA (90/10 % m/m), já que o espectro apresenta um aumento da intensidade relativa da banda em 608 cm^{-1} .

Era de se esperar um fenômeno similar, unicamente, com uma maior quantidade de PMMA na blenda. Através da análise das intensidades relativas das bandas em baixa frequência, nos espectros (figura 11) da Pani(CSA) e das blends Pani(CSA)/PMMA (20/80 % m/m) e Pani(DBSA)/EPDM (20/80 % m/m), foram obtidos resultados que mostram as mudanças para ambos os materiais, em relação ao espectro do polímero condutor puro.

Tanto nos espectros da Pani(CSA), quanto da BPC Pani(DBSA)/EPDM (figura 11a e 11b), as intensidades relativas de ambas as bandas em 577 e 609 cm^{-1} são quase iguais, enquanto, no espectro da blenda Pani(CSA)/PMMA, a segunda banda apresenta uma intensidade maior, como se pode observar na figura 11c. Essas mudanças não podem estar ligadas às interações químicas específicas, pois os polímeros isolantes não possuem grupos químicos comuns que possam interagir da mesma forma com a Pani. Pode-se, desta forma, justificar o resultado obtido para esse material, devido a uma melhor

Figura 11. Espectros Raman ressonante: (a) Pani(CSA) 100%; (b) Blenda Pani(DBSA)/EPDM (20/80 % m/m) e (c) Blenda Pani(CSA)/PMMA (20/80 % m/m). $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$; espectros com as linhas de base

distribuição do PMMA na blenda, o que se relaciona a uma diminuição de interação entre as cadeias do polímero condutor, acarretada pela presença do polímero isolante que se posiciona entre as cadeias da Pani dopada. Tal fato é consistente com a diminuição da banda em 577 cm^{-1} , que é atribuída à formação de estruturas do tipo fenazina, produzidas por ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da Pani¹⁶¹.

3.1.2.2 Microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV).

Para o estudo da morfologia, visando determinar a miscibilidade e/ou compatibilidade das blendas, foram efetuados estudos de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As MOs das blendas de Pani(DBSA)/PVDF (figura 12c) e Pani(DBSA)/EPDM (figura 12b) mostram menor homogeneidade quando comparadas à blenda Pani(CSA)/PMMA (figura 12a). Conforme observado nas figuras 12b e 12c, as micrografias óticas destas blendas mostram grande heterogeneidade e domínios bem definidos, onde predominam a Pani (regiões escuras), sendo de acordo com os espectros Raman das duas primeiras blendas, as quais apresentam maior interação entre as cadeias da Pani do que a interação polímero condutor-polímero isolante. Similares domínios não foram notados para as blendas de Pani(CSA)/PMMA, nos quais os espectros Raman ressonantes, como já discutido, apresentaram uma menor intensidade relativa da banda em 577

cm^{-1} comparada à banda em 608 cm^{-1} , de forma contrária ao que se examina para as blendas heterogêneas de Pani(DBSA)/PVDF e Pani(DBSA)/EPDM.

Devido a uma maior homogeneidade das blendas de Pani(CSA)/PMMA, elas passaram por uma análise detalhada, por meio de microscopia eletrônica de varredura. Foram preparadas diferentes proporções em peso da blenda por diluição da Pani(CSA) e do PMMA em m-cresol, nas seguintes composições: 50/50 % m/m, 75/25 % m/m, 90/10 % m/m. A análise das micrografias, obtidas por MEV para as blendas Pani(CSA)/PMMA, revelou uma morfologia de domínios de Pani dispersos em uma matriz de PMMA, como pode ser verificado na figuras 13a, 13b e 13c. Com o aumento em massa de Pani, observou-se uma modificação morfológica, aumentando o tamanho dos domínios do polímero condutor eletrônico com o crescimento da porcentagem de Pani na BPC-Pani.

Vale ressaltar que a maior concentração de Pani na blenda deve melhorar a condutividade eletrônica do material principal do cátodo, ou seja, o óxido de metal de transição. Além disso, o polímero condutor eletrônico

Figura 13. Micrografias obtidas por MEV de (a) Blenda Pani(CSA)/PMMA (50/50 % m/m), (b) Blenda Pani(CSA)/PMMA (75/25 % m/m), (c) Blenda Pani(CSA)/PMMA (90/10 % m/m). Os círculos brancos indicam alguns dos domínios da Pani nas

em conjunto com o PMMA produz uma matriz condutora e mecanicamente resistente para a fabricação de cátodos de baterias de íon-Lítio. Desta forma, embora a homogeneidade da blenda Pani(CSA)/PMMA (90/10 % m/m) seja menor, sua aplicabilidade, como matriz para dispersar nanopartículas de OMeTs, trará a vantagem de condutividades eletrônica e iônica.

3.1.3 Comportamento eletroquímico das BPC-Pani.

A Pani apresenta uma alta eletroatividade, quando o processo redox é efetuado em meio ácido, em soluções com um pH menor do que 4 ¹⁶². No entanto, apesar da condutividade eletrônica ser bastante elevada neste meio, as reações de hidrólise durante a sobre-oxidação limitam a sua capacidade de carga. Assim, quando o polímero é transferido para um meio orgânico, como a acetonitrila ou o carbonato de propileno ^{163, 164}, o nível de dopagem da Pani pode atingir valores próximos de 0,9 ¹⁶⁵, enquanto, num meio aquoso, este nível atinge valores de até 0,5 na região de potencial em que não há reações de decomposição. O voltamograma da Pani, em solução 1 molL⁻¹ LiClO₄/PC, apresenta dois pares redox associados à inserção/deinserção de ânions durante a oxidação/redução. Genies e col. ¹⁶³ apontaram que a eficiência coulômbica é de, aproximadamente, 100%, mantendo uma excelente capacidade de carga/descarga durante vários ciclos.

As figuras 14a, 14b e 14c mostram os voltamogramas das blendas de Pani(DBSA)/EPDM 80/20 % (m/m), Pani(CSA)/PVDF 90/10 % (m/m) e Pani(CSA)/PMMA 90/10 % (m/m). Sucessivas varreduras de potencial na janela de -0,2 a 1,0 V, em solução 0,5 molL⁻¹ de LiClO₄ em ACN, a uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹, foram realizadas. Além de o perfil da densidade de corrente *versus* potencial, na figura 15, estão representadas as capacidades, calculadas a partir dos voltamogramas, para cada BPC-Pani.

Na figura 14a, percebe-se que a blenda Pani(DBSA)/PVDF possui dois picos de corrente anódica em 0,15 e 0,90 V e picos de corrente catódica em 0,02 e 0,80 V. Os potenciais de pico dos processos redox são similares ao da Pani pura, o que demonstra que a mistura da Pani com um material eletroquimicamente inativo não modifica o seu comportamento eletroquímico. Por outro lado, nas figuras 14b e 14c, referentes às blendas de Pani(DBSA)/EPDM e Pani(CSA)/PMMA, elas não apresentam o pico de oxidação a potenciais mais elevados, como é verificado para a blenda Pani(DBSA)/PVDF. Um ombro em 0,14 V e um pico 0,36 V, no processo

de oxidação, e um pico em 0,04 V, no processo de redução, podem ser observados para a blenda Pani(CSA)/EPDM. Na blenda Pani(CSA)/PMMA, um pico de corrente anódica em 0,14 V e um pico de corrente catódica em 0,08 V são notados

Figura 14 - Voltamograma cíclico de filmes finos de (a) Pani(CSA)/PVDF ($142 \mu\text{gcm}^{-2}$) (b) Pani(DBSA)/EPDM ($72 \mu\text{gcm}^{-2}$) (c) Pani(CSA)/PMMA ($142 \mu\text{gcm}^{-2}$). $v = 10 \text{mVs}^{-1}$. Eletrólito = $0,5 \text{molL}^{-1} \text{LiClO}_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

Figura 15. Capacidades específicas calculadas a partir da figura 14. (a) Pani(CSA)/PVDF (b) Pani(DBSA)/EPDM (c) Pani(CSA)/PMMA. $v = 10 \text{mVs}^{-1}$. Eletrólito = $0,5 \text{molL}^{-1} \text{LiClO}_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

Pode ser constatado, nas figuras 15a, 15b, 15c e na tabela 3, que a BPC Pani(CSA)/PVDF apresenta a menor capacidade das blendas analisadas, além de sofrer uma perda de 20% na capacidade inicial nos 10 primeiros ciclos. A Pani(CSA)/PMMA mostra a maior capacidade específica e uma excelente estabilidade, o que permite constatar que, após 10 ciclos, ela apresenta uma leve queda na capacidade de 4%, relativa à capacidade inicial. E, por último, a blenda

Pani(DBSA)/EPDM demonstra valores médios na capacidade, em relação às outras duas, e uma ótima estabilidade, comparável à blenda Pani(CSA)/PMMA.

A tabela 3 confronta os resultados obtidos para as diferentes BPC e a comparação com a capacidade específica da Pani reportados na literatura.

Cátodo	Capacidade / Ahkg ⁻¹				
	1 ^{er} ciclo	4 ^{to} ciclo	9 ^{no} ciclo	% da queda na C – 1/4	% da queda na C – 4/9
<i>Pani(CSA)/PVDF 80/20</i>	66	57	53	14	7
<i>Pani(DBSA)/EPDM 90/10</i>	79	76	76	3	0
<i>Pani(CSA)/PMMA 90/10</i>	101	98	97	3	1

Tabela 3. Comparação das capacidades para as diferentes BPC-Pani no ciclos 1, 4 e 9, e porcentagem de queda na capacidade a respeito dos ciclos 1/4 e 4/9. $v = 10\text{mVs}^{-1}$. Eletrólito = $0,5\text{ molL}^{-1}$ LiClO₄ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

É possível estimar o número de elétrons por anel durante a oxidação do polímero, tendo em mente a relação entre as cargas teórica e experimental. A tabela 4 ilustra as capacidades teórica e experimental (9^{no} ciclo), ao se ter como base o nível de dopagem, y , que corresponde ao número de elétrons por cada anel.

	MM/ gmol ⁻¹	y_{teo}	Cap _{teo} (carga)/ Ahkg ⁻¹	Cap _{exp} / Ahkg ⁻¹	$y_{exp}^{##}$
<i>Pani(CSA)/PVDF[#]</i>	91	1	295	66	0.22
<i>Pani(DBSA)/EPDM[#]</i>	91	1	295	84	0.28
<i>Pani(CSA)/PMMA[#]</i>	91	1	295	108	0.37

Tabela 4. Comparação da capacidade teórica e experimental, assim como do nível de dopagem atingido para as diferentes BPC-Pani. $v = 10\text{mVs}^{-1}$. Eletrólito = $0,5\text{ molL}^{-1}$ LiClO₄ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

Os valores y_{exp} para as blendas Pani(CSA)/PVDF e Pani(DBSA)/EPDM se exibem demasiado baixos, porém a blenda Pani(CSA)/PMMA apresenta um nível

^{##} Os valores de y_{exp} são a razão entre as capacidades experimental e teórica.

[#] Todas as capacidades foram novamente calculadas tendo em conta apenas a massa do material eletroativo (Vale salientar que o único material eletroativo é a Pani).

de dopagem razoável. Desilvestro e col.¹⁶⁵, notaram que a capacidade específica da Pani pode atingir valores próximos a 270 Ahkg^{-1} quando tratada com hidrazina. Entretanto, este valor decai para $160 \text{ Ahkg}^{-1\dagger\dagger}$ depois de vários ciclos, devido à oxidação incompleta da Pani. As baterias secundárias do tipo pastilha Pani / $\text{LiBF}_4\text{--CP+DME}$ denotam uma capacidade específica de $60 \text{ Ahkg}^{-1\dagger\dagger\dagger}$ ⁸⁶. Trabalhos mais recentes atestam novas nanoestruturas e diferentes dopantes para obtenção de Pani, a fim de sua aplicação com catodo de bateria de íon-Lítio como, por exemplo, foram sintetizados nanotubos e nanofibras de Pani, alcançando-se uma capacidade de $80 \text{ Ahkg}^{-1\dagger\dagger\dagger\dagger}$ ¹⁶⁶. Numa outra síntese de Pani, foi empregado o dopante 1,4 para fenildiamino protonado (PPDA), o qual apresenta uma capacidade de $103 \text{ Ahkg}^{-1****}$ ¹⁶⁷. Em relação à blenda Pani(CSA)/PMMA, pode-se concluir que o nível de dopagem conseguido é relativamente alto comparado a outros dispositivos experimentais.

Devido às vantagens que apresentam as blendas Pani(CSA)/PMMA, tais como: melhor distribuição do polímero isolante na blenda, melhor homogeneidade e alta capacidade, comparada com as outras duas BPC-Pani estudadas, decidiu-se prosseguir com a análise mais detalhada destas blendas, bem como seu emprego para a formação de nanocompósitos com OMeTs.

3.1.3.1 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ).

A utilização da técnica de microbalança eletroquímica a cristal de quartzo permite investigar *in situ* a variação de massa experimentada pelo eletrodo de trabalho sem perturbação da reação eletroquímica. Deste modo, foram estudados os fenômenos de transporte nas blendas condutoras durante o processo redox.

Como as medidas verificadas pela MECQ se referem às variações de frequência e não de massa, é empregada a equação de Sauerbrey¹⁶⁸ para chegar à relação massa/frequência, equação 1, na qual Δf é a variação da frequência de ressonância; f_0 , frequência de ressonância fundamental do cristal; Δm , a variação

^{†††} Considerando a capacidade de 160 Ahkg^{-1} o valor do nível de dopagem é 0.54 elétrons por anel.

^{††††} Considerando a capacidade de 60 Ahkg^{-1} o valor do nível de dopagem é 0.20 elétrons por anel.

^{§§§} Considerando a capacidade de 80 Ahkg^{-1} o valor do nível de dopagem é 0.27 elétrons por anel.

^{****} Considerando a capacidade de 103 Ahkg^{-1} o valor do nível de dopagem é 0.34 elétrons por anel.

de massa na superfície do eletrodo; μ_c , módulo de cisalhamento do cristal; ρ_c , densidade do cristal, e S é a sua área geométrica (área do eletrodo).

$$\Delta f = - \left(\frac{2 f_0^2}{S \sqrt{\mu_c \rho_c}} \right) \Delta m = -K \Delta m \quad (1)$$

Ao se considerar que, no processo de compensação de cargas, participam cátions e ânions e que, como consequência da mudança no estado de oxidação do filme, o movimento de moléculas do solvente também é produzido, no limite da interface polímero/solução, o balanço de massa global pode ser escrito como mostrado abaixo¹⁶⁹⁻¹⁷³:

$$\Delta m_{(E)} = MM_{C^+} n_{C^+(E)} + MM_{A^-} n_{A^-(E)} + MM_S n_{S(E)} \quad (2)$$

em que MM é a massa molar de cátions (C^+), ânions (A^-) ou moléculas de solvente (S) e n é a quantidade de cátions, ânions ou moléculas de solvente. Com a avaliação da condição de eletroneutralização, a carga envolvida no processo redox em função da quantidade de espécies iônicas pode ser escrita como,

$$q_{(E)} = - F n_{C^+(E)} + F n_{A^-(E)} \quad (3)$$

em que F é a constante de Faraday. A carga para cátions e ânions foi considerada 1 e -2, respectivamente. Combinando as equações (2) e (3), a contribuição de ânions, n_{A^-} pode ser calculada junto com a participação de solvente em função do potencial,

$$n_{A^-(E)} + \frac{MM_S}{MM_{CA}} n_{S(E)} = \frac{\Delta m_{(E)}}{MM_{CA}} + \frac{MM_{C^+}}{MM_{CA}} \frac{q_{(E)}}{F} \quad (4)$$

da mesma forma, para cátions, n_{C^+} pode ser obtida,

$$n_{C^+(E)} + \frac{MM_S}{MM_{CA}} n_{S(E)} = \frac{\Delta m_{(E)}}{MM_{CA}} - \frac{MM_{A^-}}{MM_{CA}} \frac{q_{(E)}}{F} \quad (5)$$

em que CA corresponde a cada sal utilizado.

Diferenciando as equações (4) e (5), os fluxos de cátions e ânions são obtidos com a contribuição do solvente, em função da densidade de corrente e do fluxo de massa.

$$\frac{d\left(n_{C^+(E)} + \frac{MM_S}{MM_{CA}} n_{S(E)}\right)}{dt} = \frac{1}{MM_{CA}} \frac{d(\Delta m_{(E)})}{dt} + \frac{MM_A}{MM_{CA}} \frac{j_{(E)}}{F} \quad (6)$$

e

$$\frac{d\left(n_{A^-(E)} + \frac{MM_S}{MM_{CA}} n_{S(E)}\right)}{dt} = \frac{1}{MM_{CA}} \frac{d(\Delta m_{(E)})}{dt} + \frac{MM_C}{MM_{CA}} \frac{j_{(E)}}{F} \quad (7)$$

Os fluxos negativos se referem à ejeção, e os positivos à incorporação de espécies no filme. A participação de solvente no processo é estimada fundamentalmente quando o sinal do fluxo é contrário ao esperado. Este tipo de tratamento pode ser considerado mais eficiente do que as estimativas convencionais usadas em trabalhos com MECQ, o que conduz, muitas vezes, a interpretações dúbias do processo.

A estratégia utilizada para investigar o mecanismo de compensação de cargas nas blendas Pani/PMMA teve como base as interações da Pani com o polímero isolante. Assim, foram efetuadas medidas utilizando 3 proporções diferentes de Pani nas blendas, 90, 75 e 50 %.

As figuras 16 e 17 apresentam os perfis potenciodinâmico j *versus* E , e, Δm *versus* E , obtidas a 10 mVs^{-1} para filmes finos das blendas Pani(CSA)/PMMA, em $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de LiClO_4 em acetonitrila. A massa depositada no eletrodo de trabalho, foi de $14 \text{ } \mu\text{gcm}^{-2}$ (a mesma massa para todas as blendas). Esses resultados foram conseguidos depois que a densidade de corrente (j) e a variação de massa atingiram um perfil potenciodinâmico invariante com o tempo.

Como podem ser observados, na figura 16, todos os voltamogramas são idênticos, entretanto, nota-se um aumento nas densidades de corrente com a diminuição da porcentagem do polímero isolante, obviamente, devido a maior quantidade de material eletroativo. Para todas as blendas, um aumento da massa durante a oxidação e um decréscimo no processo de redução são verificados.

Figura 16 - Perfis potenciodinâmico j vs E (linha contínua) e $\Delta m/E$ (■), para filmes finos de blends Pani(CSA)/PMMA (a) 50/50 % m/m (b) 75/25 % m/m (c) 90/10 % m/m, em $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

Figura 17 - Perfil potenciodinâmico Δm vs q para filmes finos de blends Pani(CSA)/PMMA (a) 50/50 % m/m (b) 75/25 % m/m (c) 90/10 % m/m, em $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

È bem conhecido que o processo de compensação de cargas na Pani seja realizado, principalmente, pela participação de ânions^{169, 174}.

Os gráficos obtidos para as variações de massa dos eletrodos com as diferentes BPC-Pani em relação à variação de carga elétrica encontram-se nas figuras 17a, 17b e 17c. A partir de gráfico foram calculadas as inclinações das retas, obtendo-se relações massa/carga para cada BPC-Pani estudadas.

A massa molar (MM_{Li}) do Li é $6,94 \text{ g mol}^{-1}$, enquanto a carga por mol de Li^+ é dada pela constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$). Assim a relação massa carga para o Li^+ é dada por:

$$\frac{MM_{Li}}{F} = \frac{6,94 \cdot 10^3 \text{ mg mol}^{-1}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 0,0720 \text{ mg C}^{-1} \quad (8)$$

Por outro lado, ao se considerar que o processo de compensação de cargas seja feito unicamente pela participação dos ânions (ClO_4^- , $MM = 99,45 \text{ g mol}^{-1}$), a relação massa/carga deverá ser $1,04 \text{ mg C}^{-1}$, mas, nestes casos (figuras 17a, 17b e 17c), as inclinações das curvas (relação massa/carga) são menores a $0,5 \text{ mg C}^{-1}$, o que indicaria a participação de cátions no processo de compensação de cargas. Neste processo, os cátions (Li^+) são inseridos na BPC-Pani, simultaneamente a inserção de elétrons no material. O fato de ter uma maior participação do cátion no processo de compensação de cargas indica a possibilidade de uma maior recarregabilidade do cátodo, devido a que a participação majoritária de ânions no processo de compensação de carga esta associado a uma degradação na densidade de energia, como foi demonstrado por Barbero e col.¹⁷⁵.

Os perfis de variação de massa em função do potencial, por si só, não fornecem informações substanciais a respeito das contribuições individuais a variação resultante da massa. Nesse sentido, através das equações (6) e (7) foram calculados os fluxos em uma base molar. As informações disponíveis a respeito de participação de solvente durante o processo redox em PCEs são muito variadas e não existe uma explicação formal a respeito das propriedades a serem consideradas nas avaliações da participação de moléculas neutras na compensação de cargas. Pesquisas em Pani e Ppy em LiClO_4/PC utilizando medidas eletrogravimétricas encontraram que para cada ClO_4^- , 2,3 moléculas de PC entrariam juntas, e a participação de cátions seria desprezível^{176, 177}. Por esses motivos acredita-se que a participação do solvente durante o processo redox nos filmes das blendas estudadas é minoritária e pode ser negligenciada. Assim, os fluxos calculados são correspondentes às espécies carregadas. Na figura 18 são mostrados os fluxos calculados, sendo a **linha vermelha** correspondente aos cátions (+ solvente) e a linha preta aos ânions (+ solvente).

Figura 18. Fluxos de cátions + solvente (linha vermelha) e ânions + solvente (linha preta) para filmes finos de blendas Pani(CSA)/PMMA (a) 50/50 %m/m (b) 75/25 %m/m (c) 90/10 %m/m, em $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

Para as blendas Pani(CSA)/PMMA 50/50 e 75/25, o fluxo molar de cátions é maior que o de ânions, considerando o comportamento geral durante a varredura completa. Entretanto, devido a uma maior massa molar do ClO_4^- em comparação a do Li^+ , o perfil de massa é dominado pela entrada de ânions, refletida no aumento de massa. Na blenda 90/10, pode-se observar que o fluxo molar de Li^+ diminui em relação ao do ClO_4^- , comparado às outras blendas condutoras.

O aumento da participação de cátion, no processo de compensação de carga, está relacionado à interação do PMMA com a Pani e os íons ClO_4^- e Li^+ . Mediante espectroscopia Raman, foi verificada uma diminuição de interação entre as cadeias da Pani, acarretada pela presença do polímero isolante que se posiciona entre as cadeias da Pani dopada. O PMMA contém grupos C=O que interagem

com átomos de nitrogênio positivamente carregados presentes na cadeia da Pani, causando efeitos similares àqueles apresentados por polímeros dopados com ânions em solução. A incorporação de grupos aniogênicos à Pani resulta na produção de Pani autodopadas como, por exemplo, a Pani autodopada com o grupo sulfônico Poli(anilina-co-N-anilina ácido propano sulfônico) (PAPSAH). A inclusão do grupo sulfônico na cadeia original altera as características da Pani e a troca de cátions é responsável por aproximadamente 50% do processo de eletroneutralização ¹⁷⁸. A participação de cátions no caso da PAPSAH foi discutida em termos da diminuição de mobilidade experimentada pelos íons Li^+ em virtude da formação de pares iônicos com os sítios aniônicos fixos na cadeia da PAPSAH ¹⁷⁹.

Além do discutido anteriormente, o PMMA atuaria como uma barreira física impedindo a entrada de ânions no processo de compensação de cargas, como apresentado no esquema 12.

Esquema 12. Processo de compensação de carga nas Blendas Pani(CSA)/PMMA.

Apesar das vantagens da utilização de derivados da Pani, como discutido anteriormente, o fato da inclusão de grupos aniogênicos unidos irreversivelmente à cadeia do polímero condutor provoca uma diminuição da condutividade, além de a capacidade de carga ser consideravelmente inferior a Pani convencional, como foi

observado por Ito e col ¹⁸⁰. Estas desvantagens não foram percebidas para as BPCs-Pani, tornado-as ótimos materiais para catodos de baterias de íon-Lítio.

Portanto, esta hipótese demonstra que é possível a transformação de um polímero que troca fundamentalmente ânions, para um que troque cátions + ânions, mediante a preparação de blendas poliméricas condutoras de Pani pela incorporação de polímeros isolantes, que contenham grupos C=O, no polímero condutor.

A alta participação de cátions no processo de compensação de carga nas BPCs-Pani permitiria a construção de baterias de íon-lítio com uma maior densidade de carga, porque o Li^+ produzido pela descarga do ânodo participaria na compensação de carga no cátodo. Deste modo, a bateria apresentaria a vantagem de não necessitar de grandes quantidades de eletrólito, o que diminui a massa e o volume da bateria.

3.1.4 Conclusões parciais.

- ✓ Mediante a espectroscopia Raman, demonstrou-se que a utilização de PMMA, como material inerte para outorgar resistência mecânica à blenda, apresentou a maior interação polímero condutor-isolante.
- ✓ A mistura da Pani com polímeros isolantes leva à formação de BPC-Pani que não apresentam mudanças no comportamento eletroquímico do polímero condutor.
- ✓ A Blenda Pani(CSA)/PVDF apresentou a menor capacidade específica das blendas analisadas. No entanto, a Blenda Pani(CSA)/PMMA mostrou uma maior capacidade específica e uma excelente estabilidade, podendo-se constatar que, após 10 ciclos, ela apresenta uma leve queda na capacidade de 4%, relativa à capacidade inicial. Observou-se que o nível de dopagem alcançado nesta BPC é relativamente alto comparado aos outros dispositivos experimentais.
- ✓ O grau de compactação nas blendas e o PMMA influenciam diretamente o transporte de massa durante o processo redox do material, aumentando a participação de cátions em dito processo.

3.2 NPs de MnO₂ e nanocompósitos MnO₂/BPC-Pani. Aplicação como cátodos de baterias de íon-Lítio.

O primeiro aspecto estudado foi a cinética de crescimento do óxido no meio micelar, seguido da caracterização por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e espectroscópica, visando à obtenção de nanopartículas com tamanho e geometria uniforme, pois, tanto no estudo de suas propriedades individuais, como nos atributos coletivos, o controle deste parâmetro é fundamental. As propriedades volumétricas de nanopartículas são determinadas pelas propriedades da superfície devido à extensa área superficial¹⁸¹. Portanto, com a utilização deste como catodo de bateria, espera-se uma melhora referente à cinética em estado sólido. A combinação destas nanopartículas com BPC-Pani levam à formação de nanocompósitos MnO₂/BPC-Pani que, ao serem utilizados, são previstas maiores condutividade iônica e eletrônica do material resultante, evitando a utilização de carbono para aumentar condutividade eletrônica, bem como maiores aderência e resistência mecânica do material no eletrodo.

Vale ressaltar que, na preparação dos nanocompósitos estudados nesta seção, foi usada somente a BPC Pani(CSA)/PMMA - 90/10 % m/m, em decorrência das melhores propriedades demonstradas nas análises anteriores.

3.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de MnO₂ por micelas reversas.

3.2.1.1 Influência da agitação na cinética de síntese.

Como foi explicado na introdução, uma propriedade importante das micelas reversas é no tocante ao seu caráter dinâmico, uma vez que a troca dos componentes dos reatores de água, produzida pela colisão das micelas, provoca a reação química entre os compostos solúveis nas duas micelas reversas. Na interpretação dos dados de cinética da reação, sempre se deve levar em conta a natureza dinâmica dos agregados. Para a maioria das reações químicas a etapa limitante não é o transporte de material entre as MRs, já que a constante de velocidade de reação é menor que a constante de troca de material entre elas. Desse modo, a fase dispersa, isto é, a fase aquosa, pode ser considerada com uma pseudo-fase contínua. Para analisar os dados de cinética, tanto as concentrações totais (analíticas, isto é, calculadas pelo volume total do sistema) de reagentes,

como suas concentrações na fase dispersa (com base no volume da fase aquosa solubilizada na MR)¹⁸², podem ser usadas.

Com o aproveitamento da propriedade de absorção na faixa UV-vis da solução micelar do MnO_4^- , foi permitido dar seqüência à influência da agitação na síntese de MnO_2 em micelas reversas. Primeiramente, foi realizada espectroscopia UV-vis na solução micelar, figura 19a, na qual se verificou a banda de absorção na região de 300-450 nm devido a presença do MnO_4^- . Na figura 19b, observa-se a diminuição da intensidade na região 300-450 nm, devido ao consumo do MnO_4^- durante a reação r3. Na figura 20 (parte ampliada do espectro), percebe-se, na região < 500 nm, uma banda de absorção atribuída ao MnO_2 .

Figura 19 - Espectro UV-vis da solução micelar (a) com $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, (b) depois do agregado do BH_4Na ; solução micelar depois da reação.

Figura 20. Espectro UV-Vis da solução micelar após a síntese.

Por motivo de diferença de intensidade na absorção em 400 nm entre a solução micelar antes e depois da produção, pode-se medir a mudança da absorção com o tempo (Figura 21) durante a síntese. Com o intuito de determinar a influência da agitação durante a reação na solução micelar, foram investigados

dois processos de sínteses diferentes: uma com agitação vigorosa contínua e outra com uma agitação vagarosa.

Figura 21 – Diminuição da intensidade a 400nm durante a reação. (-Δ-) agitação vigorosa, (-□-) agitação vagarosa.

Verifica-se que a reação ocorre com uma maior velocidade quando se tem uma maior agitação, reduzindo o tempo de reação de 25 min (figura 21(-□-)) para 12 min (figura 21 (-Δ-)). Isto pode ser explicado pelo fato de que uma maior agitação produz uma maior quantidade de colisões entre as micelas. Quando ocorre uma colisão (esquema 13), o surfactante que separa os núcleos aquosos entre micelas contíguas é aberto, e as moléculas de reagentes migram, o que provoca um aumento na velocidade de reação.

Esquema 13 – Colisões entre micelas reversas.

3.2.1.2 HRTEM e mecanismo de síntese.

Através de imagens HRTEM, podemos alcançar uma visualização direta da estrutura atômica de partículas, mas é necessário que alguns pontos sejam ressaltados quanto à sua interpretação. Quando o feixe de elétrons passa por um cristal fino orientado, o contraste da imagem reproduz, em primeira aproximação, a periodicidade e simetria do potencial da amostra naquela orientação. Esses por sua vez, estão diretamente relacionados com a estrutura do cristal. Num material amorfo ou cristalino desorientado, o potencial projetado não tem periodicidade definida, não sendo possível conseguir uma informação estrutural através da imagem, porque, na microscopia eletrônica de transmissão, só a projeção das colunas de átomos é obtida, e somente é possível identificar o arranjo atômico de uma dada partícula se ela estiver orientada em relação ao feixe de elétrons.

O MnO_2 foi sintetizado pela redução do KMnO_4 com NaBH_4 dentro das cavidades aquosas das micelas reversas, como mostrado na capítulo 2. Diferentes poços aquosos ($w = 5, 10$ e 20) foram testados, com o intuito de que distintos tamanhos de nanopartículas fossem alcançados.

Nas micrografias (figuras 22 e 23), pode-se verificar o sucesso da síntese de nanoestruturas. Observa-se um aumento do tamanho da nanopartícula com o aumento do poço aquoso. Para $w = 5$, podem ser notadas nanopartículas esféricas de 2-3 nm de diâmetro, e se percebe uma distribuição homogênea em todas as amostras analisadas, para $w = 10$, nanopartículas esféricas de 5 – 7 nm. Neste caso, também foi observada uma grande homogeneidade no tamanho das nanoestruturas, no entanto, no caso de $w = 20$, é verificada uma distribuição de tamanho de nanopartículas não homogêneas, variando de 3 até 10 nm de diâmetro.

Figura 22. Micrografia HRTEM (baixa resolução) de (a1) MnO_2 $w = 5$, (b1) MnO_2 $w = 10$, (c1) MnO_2 $w = 20$.

Figura 23. Micrografia HRTEM (alta resolução) de (a2) MnO_2 $w = 5$, (b2) MnO_2 $w = 10$, (c2) MnO_2 $w = 20$.

Como já explanado na introdução, a dependência do tamanho de poço aquoso tem uma relação linear com w . Vários pesquisadores confirmaram que essa dependência pode ser expressada mediante a seguinte equação^{183, 184}:

$$d = 0,3 w^{1,6} \quad (9)$$

Sendo d o diâmetro do poço aquoso e w a relação $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactante}]$.

Ao se tomar esta equação como base, o diâmetro teórico das nanopartículas pode ser calculado, como é mostrado na seguinte tabela:

w	Diâmetro teórico	Diâmetro experimental
5	3,1	2-3
10	4,6	5-7
20	7,6	3-10

Tabela 5. Diâmetros teóricos e experimentais das nanopartículas de MnO_2 obtidas pela síntese em micela reversa.

Nota-se, na tabela 5, que os valores teóricos e experimentais são próximos, o que revela que a hipótese de que o poço aquoso da micela reversa atue como um nanoreator é válido para esta síntese. Isto se deve à cinética de reação para a

formação do MnO_2 , que ocorre com uma velocidade maior que o intercâmbio de componentes entre MRs, isto provocaria uma reação extremamente rápida das reagentes durante a colisão de duas MRs, formando nanopartículas.

A baixos conteúdos de água, o número de H_2O por moléculas de surfactantes é muito baixo. Esta baixa quantidade de H_2O não é suficiente para hidratar as cabeças polares do surfactante, o que resulta numa forte interação entre a água e as cabeças polares, porém as moléculas de água podem se consideradas “unidas” às cabeças polares do surfactante ¹⁸⁵. O progressivo aumento do conteúdo de água provoca um aumento progressivo do poço aquoso, deixando as moléculas de água livres dentro da micela. Tal fato traz, como consequência, uma distribuição não homogênea em relação ao tamanho das nanopartículas alcançadas ¹⁸⁶. A distribuição de tamanhos experimentais observados para a síntese de $w = 20$ pode ser explicada devido às possíveis configurações que apresentam as micelas reversas durante a colisão, como esquematizadas abaixo:

Esquema 14. Possíveis interações intermicelares que levariam a formação de nanopartículas de MnO_2 .

Após a mistura das soluções micelares, a reação aconteceu rapidamente, tendo várias possibilidades de formação de nanopartículas, a, b, c1 e c2, como mostrado no esquema 14. Na situação a, seria o que, normalmente, aconteceria em poços aquosos menores, após a colisão das micelas e a troca de reagentes, elas

voltam ao tamanho original, e é produzida a nanopartícula dentro da cavidade aquosa da micela. A diferença nos tamanhos obtidos na síntese utilizando $w = 20$ pode ser explicado pelo fato de que, neste poço aquoso, se tem uma maior concentração de água, hipoteticamente, poderiam acontecer as situações b e c.

Na situação b, a reação de formação do óxido é mais rápida que a própria coalizão intermicelar, com a qual as nanopartículas formadas atingiram o tamanho de duas micelas reversas unidas, portanto, resultando em nanopartículas de um diâmetro de ~ 15 nm. As situações c1 e c2 ocorreriam em decorrência de que, no momento da troca de reagentes, só uma porção dos reagentes produziria a nanopartícula com um diâmetro ~ 7 nm (c1). Porém, este tipo de colocação daria lugar à formação de, além da nanopartícula, micelas menores que contenham o resto dos reagentes (c2), uma vez que estas, após a coalizão, dariam lugar à produção a NPs de um diâmetro de ~ 3 nm.

Apesar do sucesso da síntese de nanopartículas em micelas reversas, vale ressaltar que, para os poços aquosos de 5 e 10, poucos μg de material foram alcançados, mesmo com o uso de grandes quantidades de materiais precursores^{††††} (1.000 – 2.000 ml de soluções de MR). A síntese que apresenta maior quantidade de material resultante foi a que se utilizou um poço aquoso 20, obviamente pela maior proporção de reagentes empregados. Por este motivo, continuou-se o estudo com as nanopartículas obtidas, aplicando $w = 20$.

Após a obtenção do pó do material sintetizado, foram realizados a espectroscopia Raman e o infravermelho sob o material.

3.2.1.3 Espectroscopia Raman e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Há estudos de espectroscopia Raman reportados na literatura¹⁸⁷⁻¹⁹⁰ sobre vários tipos de óxidos de manganês. Tendo em vista a vasta quantidade de fases existentes e sua sensibilidade ao feixe de laser utilizado na técnica, algumas controvérsias ou inconclusões na literatura foram notadas, o que dificulta a interpretação dos espectros. Buciman e col.¹⁸⁸, por exemplo, remetem a três

^{††††} Por materiais precursores entende-se que são as soluções micelares. Mesmo que estas não participem diretamente no processo de síntese do MnO_2 , elas são essenciais para a formação de nanopartículas.

principais bandas em 510, 575 e 633-640 cm^{-1} para a fase $\beta\text{-MnO}_2$ (pirolusita). À banda em 580 cm^{-1} foi atribuída as vibrações Mn-O de rede e à banda em 630 cm^{-1} foi atribuída a formação de uma nova fase com o aumento de potência do laser incidente (50 mW), identificada como $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (estrutura hausmannita distorcida), na qual o deslocamento no número de onda se deve a diferentes taxas de Mn(II)/Mn(III)^{187, 188}.

À banda analisada no espectro da figura 24, em 576 cm^{-1} , podem ser atribuída as vibrações Mn-O de rede, enquanto a banda em 650 cm^{-1} pode ser causada pela incidência do laser e conseqüente mudança de estado de oxidação do manganês, como sugerido nas referências^{190, 191}. Outra hipótese para o aparecimento desta última banda pode ser quanto ao desdobramento da banda referente às vibrações Mn-O, atribuído a distorções dos octaedros de MnO_6 constituintes da estrutura.

Figura 24 - Espectro Raman do pó obtido na síntese.

Figura 25 Espectro FTIR do pó obtido na síntese.

A organização estrutural à curta distância das nanopartículas de MnO_2 , obtidas pelo método de MR, foi investigada pela técnica de infravermelho com transformada de Fourier. O espectro das nanopartículas, representado na figura 25, apresenta modos de vibração do MnO_6 na região de 600-400 cm^{-1} ¹⁸⁹. As bandas características do MnO_2 são 344 e 432 cm^{-1} (deformação (O-Mn-O)), 500 cm^{-1} (estiramento simétrico (O-Mn-O)) e 565 cm^{-1} (estiramento assimétrico (Mn-O)).

3.2.1.4 Difração de raios X (XRD)

O dióxido de manganês de diferentes origens, seja natural, química ou eletrolítica, é apresentado em diferentes formas alotrópicas (α , β , γ , ϵ , ramsdellita entre outras), com diferentes atividades eletroquímicas, sendo as formas γ e ϵ as principais, como explicado por Poinignon e col.¹⁹² em virtude do alto grau de desordem dessas formas alotrópicas. A figura 26 mostra os dados de XRD para MnO_2 , comparando o difratograma obtido do pó da síntese em MR ao JCPDS número 30-0820 (XRD do $\epsilon\text{-MnO}_2$). Portanto, é possível concluir que o arranjo cristalino alcançado na síntese tem predominância da forma $\epsilon\text{-MnO}_2$ (figura 26 e 27). Por outro lado, o aspecto do difratograma indica que o material demonstra uma baixa cristalinidade.

Figura 26. Difratograma de raios-X (λ Cu- K_α) de MnO_2 (linha contínua), e JCPDS número 30-0820 do $\epsilon\text{-MnO}_2$ (linhas verticais).

Figura 27 Estrutura cristalina do $\epsilon\text{-MnO}_2$.

3.2.3 Nanocompósitos MnO_2 /BPC Pani(CSA)/PMMA - 90/10 % m/m

A preparação dos nanocompósitos foi realizada mediante a mistura das nanopartículas de MnO_2 , sintetizadas pela técnica de micela reversa e blendas poliméricas condutoras, como detalhado no capítulo 2.

Com o objetivo de se verificar a distribuição do óxido na matriz polimérica, foi aplicada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras

28a a 28e mostram as micrografias do nanocompósito ϵ -MnO₂/BPC Pani(CSA)/PMMA. As figuras 28a e 28e são imagens de elétrons secundários. Na primeira figura, uma distribuição homogênea do material pode ser observada. As figuras 28b, 28c e 28d são imagens de elétrons retroespalhados. Os detectores destes elétrons são superiores aos dos elétrons secundários para exibir contrastes, além de serem menos sensíveis a efeitos de carga. As imagens de elétrons retroespalhados contêm dois tipos de informações: uma sobre a topografia (TOPO) (figura 28b) e a outra sobre composição da amostra (COMPO) (figura 28c e 28d). Na imagem de topografia, percebe-se uma superfície plana, com poucas saliências. Nas micrografias de composição, verifica-se a distribuição homogênea das nanopartículas na BPC, contemplando as regiões mais claras, que são relativas ao óxido de manganês e, as regiões escuras, relativas às BPC. A figura 28d é a imagem negativa da 28c, na qual foi permitido examinar a distribuição da BPC (pontos claros BPC e pontos escuros MnO₂).

Para um estudo mais detalhado da homogeneidade do material e do tamanho dos aglomerados, um aumento de 55.000 vezes foi efetuado, como exibido na fig. 28e, na qual se verificam aglomerados que variam de 80 ate 100 nm distribuídos homogeneamente. Isto indica que BPC são excelentes matrizes para a distribuição das nanopartículas.

Figura 28. MEV do NC MnO_2 /BPC Pani(CSA)/PMMA, (a) imagem de elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados (TOPO), (c) elétrons retroespalhados (COMPO), (d) imagem negativa da figura anterior e (e) imagem de elétrons secundários com amplificação de 55.000 vezes.

3.2.3.1 Comportamento eletroquímico

Com o objetivo de avaliar a potencial aplicação dos nanocompósitos $\epsilon\text{-MnO}_2$ /BPC como cátodo de bateria de lítio, experimentos de voltametria cíclica em nanocompósitos $\epsilon\text{-MnO}_2$ (síntese MR)/BPC Pani(CSA)/PMMA - 90/10 % m/m e $\epsilon\text{-MnO}_2$ (síntese sem MR)/BPC Pani(CSA)/PMMA - 90/10 % m/m foram realizados, com o objetivo de se verificar a vantagem do uso de nanopartículas de MnO_2 como material de intercalação de Li^+ .

A figura 29 mostra os voltamogramas dos eletrodos de MnO_2 (síntese MR)/Blenda polimérica condutora e MnO_2 (síntese sem MR)/Blenda polimérica condutora obtidos com velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} .

Figura 29 (a) ϵ -MnO₂ (síntese MR)/BPC-Pani e (b) ϵ -MnO₂ (síntese sem MR)/BPC-Pani. $v = 1$ mVs⁻¹. Eletrólito = 0,5 molL⁻¹ LiClO₄ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

A figura 29 (a) mostra que o material possui um pico catódico e um pico anódico bem definidos, o que demonstra a presença de um material com sítios homogêneos, enquanto não é observado esse comportamento no material que possui MnO₂ sintetizado sem o emprego de micela reversa. O pico catódico em torno de 0,5 V é relacionado ao processo de intercalação de íons Li⁺. Além disso, pode se verificar que a eletroatividade (magnitude de $j / \mu\text{Acm}^{-2}\text{g}^{-1}$), para o material não nanoestruturado, é muito menor, comparado com o nanocompósito ϵ -MnO₂/BPC.

A difusão de íons intercalados nos OMeTs é a chave do processo de armazenamento de energia em dispositivos secundários. Em termos de energia, o desempenho do sistema íon-Li é limitado pela capacidade de carga dos dois eletrodos de inserção, enquanto a potência é limitada pela velocidade na qual os íons Li podem ser inseridos ou extraídos dos eletrodos.

Para avaliar o desempenho eletroquímico do nanocompósito frente à intercalação de Li, foram realizados experimentos de voltametria cíclica a uma velocidade de varredura muito baixa (200 μVs^{-1}). Essa técnica eletroquímica é bastante versátil para determinar a capacidade específica, a reversibilidade e a ciclabilidade do material. Os voltamogramas cíclicos e a capacidade, alcançados a partir destes, estão apresentados nas figuras 30 e 31.

O primeiro, o quarto e o oitavo ciclo da amostra de $\text{MnO}_2/\text{BPC-Pani}$ são apresentados na figura 30. A mudança no perfil do voltamograma com o número de ciclos pode indicar uma mudança estrutural nas nanopartículas. A análise voltamétrica foi realizada partindo-se do potencial de -0.5 V , varrendo-se até 1.2 V e, então, no sentido inverso até -0.5 V . Este material apresenta, na primeira varredura de potencial um pico de corrente de oxidação irreversível indicando a irreversibilidade da intercalação de íons Li nos nanocompósito, este comportamento pode estar sujeito a mudanças estruturais provocadas pela saída de íons como K^+ ou Na^+ , que estão presentes na síntese do MnO_2 . Durante subseqüentes ciclos, notas-se uma estabilização na magnitude da corrente, tanto de oxidação, quanto de redução.

Figura 30. Voltamograma do NC- $\text{MnO}_2/\text{BPC-Pani}$ ($142\text{ }\mu\text{m}^2$). $v = 200\text{ }\mu\text{Vs}^{-1}$. Eletrólito = $0,5\text{ molL}^{-1}\text{ LiClO}_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

Figura 31. Capacidade específica de carga calculada a partir dos voltamogramas da figura 30. $v = 200\text{ }\mu\text{Vs}^{-1}$. Eletrólito = $0,5\text{ molL}^{-1}\text{ LiClO}_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

Os valores de capacidade específica, calculados a partir dos voltamogramas (figura 31), apresentam uma diminuição drástica do primeiro para o segundo ciclo. Destaca-se uma queda de 58% com respeito à capacidade inicial. Para uma melhor avaliação da capacidade, foram realizadas curvas cronopotenciométricas. A corrente utilizada no experimento foi de $18\text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$, que é suficientemente pequena para assegurar um alto carregamento do NC. Desta vez, escolheu-se como potencial de partida 1.2 V , com o intuito de verificar se as mudanças estruturais acontecem devido à saída e/ou a entrada de íons presentes no MnO_2 .

Analizando os valores do gráfico de capacidade (figura 32), nota-se que intercalação de Li para esse NC é um processo irreversível. Já no primeiro ciclo de descarga (—), é apresentado um valor de 73 Ahkg^{-1} , enquanto, no ciclo de carga (-○-), um valor de 44 Ahkg^{-1} . O valor da capacidade de carga é 40% menor do que a capacidade de descarga, ou seja, a quantidade inicial de Li^+ inserida não foi recuperada na reação de oxidação no primeiro ciclo. Também, notam-se, comparando o primeiro ciclo (—) e o décimo (----), uma queda de 53 % da capacidade de descarga e uma diferença de 20% do décimo ciclo de carga (-●-) com respeito ao décimo ciclo de descarga (-●-).

Figura 32. Curva de carga e descarga para NC-MnO₂/BPC-Pani (214 μgcm^{-2}). 1^{er} ciclo de descarga (—), 1^{er} ciclo de carga (-○-), 10mo ciclo de descarga (----) e 10mo ciclo de carga (-●-). $i = 18 \mu\text{Acm}^{-2}$. Eletrólito = $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

Contrário a estes resultados, Hwang e col.¹⁹³ mostraram para o composto ramsdellita-MnO₂/SPAN um acréscimo da eletroatividade com o aumento dos ciclos e uma capacidade de 97 Ahkg^{-1} , por outro lado é demonstrado que a eficiência coulombica para o composto é menor que 50%, o que está de acordo com os resultados obtidos para os NC-MnO₂/BPC-Pani.

Diferentes formas alotrópicas, como α , β , γ , ϵ e ramsdellita têm mostrado valores de capacidade menor que 150 Ahkg^{-1} , junto a uma queda marcada da capacidade com o decorrer dos ciclos¹⁹⁴⁻¹⁹⁶, que, na maioria dos casos, se devem às mudanças estruturais provocadas pela inserção de Li^+ na estrutura do óxido.

Apesar de que, nestes estudos preliminares, a capacidade específica, no material estudado, não tenha sido muito elevada, e que a eficiência coulombica não seja muito alta, o resultados apontam para a utilização de nanocompósitos $\text{MnO}_2/\text{BPC-Pani}$ que tenham potencialidade para serem usados como cátodos de baterias íon-Li.

3.2.4 Conclusões parciais.

- ✓ Mediante a técnica HRTEM, foi possível verificar o tamanho das nanopartículas, demonstrando que se pode planejar o tamanho destas, o que torna a sua formação em MR uma ótima rota de síntese, na qual temos os domínios da forma e do tamanho do material.
- ✓ As micrografias MEV do nanocompósito mostram uma distribuição homogênea das nanopartículas na matriz polimérica. Isto indica que a blenda polimérica condutora é uma excelente matriz, que, além de outorgar resistência mecânica e condutividade eletrônica, evita a aglomeração das nanopartículas de MnO_2 .
- ✓ Demonstrou-se que é possível obter um nanocompósito BPC/MnO_2 , eletroativo e com morfologia definida.
- ✓ Mediante a técnica de voltametria cíclica, foi possível observar que o nanocompósito apresenta uma melhor eletroatividade, comparado ao material massivo.
- ✓ Os nanocompósitos MnO_2/BPC apresentaram uma capacidade específica no primeiro ciclo de carga, na mesma ordem de grandeza de outros trabalhos científicos.

3.3 Supercapacitores eletroquímicos baseados em NC-Ppy de MnO_2 e BPC-Ppy.

A falta de uma boa resposta eletroquímica das nanopartículas de MnO_2 para sua utilização em baterias de íon lítio motivou o emprego destas nanopartículas como material para supercapacitores, em razão de alguns problemas, como a pequena estabilidade eletroquímica devido à falta de reprodutibilidade, por isso foram realizados estudos eletroquímicos a fim da utilização de nanopartículas de óxido de manganês em supercapacitores.

As nanopartículas de MnO_2 que foram utilizadas para o estudo de supercapacitores foram produzidas pela técnica de “*chemical vapor deposition*” (CVD).

É válido ressaltar que, neste caso, as BPCs usadas na preparação dos NC-ppy, formam as Blendas poliméricas condutoras de poli(pirrol). Neste caso a utilização do Ppy é devido a que o meio em que são testados os materiais é aquoso, no qual a poli(anilina) apresentaria a desvantagem de uma janela de potencial restringida devido ao problema de sobreoxidação que acontece com ela a altos potenciais em meios aquosos.

3.3.1 Caracterização das nanopartículas de MnO_2 .

A difração de raios X das nanopartículas é apresentada na figura 33. O nanomaterial apresenta os padrões de difração característicos da estrutura γ - MnO_2 (figura 34) ¹⁹⁷. Ela pode ser vista como uma estrutura intermediária entre pyrolusita (β - MnO_2 com sistema cristalino (grupo espacial) tetragonal; característica estrutural: canal (1×1)) e ramsdellita (R- MnO_2 com sistema cristalino (grupo espacial) ortorrômbico; característica estrutural: canal (1×2)), resultando numa estrutura com um sistema cristalino hexagonal e sua característica estrutural sendo dada por canais complexos ($1\times 1/1\times 2$).

Figura 33. Difração de raios-X do γ -MnO₂.

Figura 34. Estrutura do γ -MnO₂.

As análises feitas por HRTEM, figuras 35 e 36, confirmaram o resultado de NPs com estrutura altamente cristalina. Na figura 35, obtida à baixa magnificação, pode-se observar que o tamanho das partículas é < 50 nm, e mostra uma distribuição homogênea das nanopartículas. Contudo, pode ser notado algum grau de aglomeração dessas nanopartículas. A figura 36 mostra a imagem conseguida à alta magnificação, na qual se verifica a alta cristalinidade do material, e o tamanho das NP é de 40 nm. Essa nanopartícula é estruturalmente uniforme, com espaço interlamelar de 0,213 nm, o qual corresponde ao plano (1 0 2) da estrutura hexagonal de γ -MnO₂, reafirmando que ela é obtida na síntese correspondente ao γ -MnO₂.

Figura 35. Imagem de baixa resolução HRTEM das nanopartículas de γ -MnO₂.

Figura 36. Imagem de alta resolução HRTEM das nanopartículas de MnO₂

Espaço interlamelar 0,213 nm (1 0 2).

Mediante a utilização da técnica de espectroscopia Raman, figura 37, podem ser observadas as bandas características entre 500 e 700 cm^{-1} de $\gamma\text{-MnO}_2$. As bandas de absorção à baixa frequência são atribuídas aos modos de deformação metal-oxigênio da cadeia O-Mn-O da estrutura hexagonal do MnO_2 ¹⁹⁸. O espectro apresenta bandas características posicionadas entre as das estruturas pyrolusita e ramsdellita ¹⁹⁹, confirmando, mais uma vez, que a estrutura intermediária corresponde a $\gamma\text{-MnO}_2$.

Modos de vibração

540 cm^{-1} deformação simétrica (O-Mn-O)

576 cm^{-1} deformação assimétrica (O-Mn-O)

652 cm^{-1} estiramento simétrico (Mn-O)

705 cm^{-1} estiramento assimétrico (Mn-O)

Figura 37. Espectro Raman das nanopartículas de $\gamma\text{-MnO}_2$.

Uma vez caracterizadas as NPs, de MnO_2 (CVD), foram preparados NC-ppy e NC-sc e testados como eletrodos para supercapacitores. Preparou-se diferentes nanocompósitos com o intuito de comparar as vantagens na utilização de nanoestruturas junto a BPC-Ppy a respeito do material nanoestruturado sem a adição da BPC.

3.3.2 Caracterização morfológica dos NC-Ppy e NC-sc

3.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.

As imagens 38 e 39 mostram os filmes obtidos do NC-Ppy e do NC-sc. As nanopartículas de MnO_2 (CVD), na imagem 38, não podem ser observadas claramente, porém mostram uma distribuição homogênea das nanopartículas no NC-Ppy. No entanto, a análise da imagem 39, correspondente ao NC-sc, mostra

que não se tem uma distribuição homogênea do material, verificando-se as partículas de tamanho superior a $3\ \mu\text{m}$ e a formação de um material contínuo em forma de grandes aglomerações de nanopartículas.

Além da imagem, constituiu-se uma análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX) do filme. A Microanálise Eletrônica é baseada na medida de raios-X característico, emitido de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característico são específicas do número atômico da amostra e da energia, podendo identificar o elemento que está emitindo a radiação. A figura 40 mostra a análise referente a diferentes regiões da figura 38 por espectroscopia por dispersão de energia de raios X. Nota-se que os picos espectrais característicos dos elementos manganês, carbono, potássio e enxofre foram identificados por essa técnica. Tal análise foi executada em diferentes regiões e, em cada uma delas, se chegou ao mesmo resultado, podendo-se afirmar que a distribuição desses elementos é homogênea em todo o filme.

Figura 38. MEV do nanocompósito (80/20 (% m/m) MnO_2 /BPC-Ppy).

Figura 39. MEV do nanocompósito (80/10/10 (% m/m) MnO_2 /Carbono/PVDF).

Figura 40. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X-EDX do NC-Ppy.

O desempenho de baterias e supercapacitores é, criticamente, dependente da morfologia do material utilizado, ou seja, o tamanho e a forma das partículas exercem grande influência na capacidade de carga desses dispositivos, porém é necessário corroborar as hipóteses de que as nanopartículas do óxido se encontrem separadas umas das outras e recobertas pela blenda polimérica condutora. Devido ao fato de que a técnica de microscopia de varredura de elétrons não proporcionou a informação suficientemente detalhada acerca da distribuição das nanopartículas de óxido de manganês na BPC-Ppy, usou-se a técnica de microscopia de força atômica (AFM). O propósito desta técnica foi estudar a distribuição dos diferentes componentes no NC-Ppy.

3.3.2.2 AFM no modo contato intermitente.

A priori, observou-se a morfologia dos NC-Ppy pela técnica AFM no modo de contato intermitente. Nesta técnica, o *cantilever* oscila, e a ponta toca, suavemente, a amostra a cada ciclo de sua oscilação. Tal comportamento é intermediário entre as outras duas modalidades de AFM, contato e não contato, e, como consequência, é capaz de eliminar os artefatos resultantes de varreduras no modo de contato, sem causar danos à superfície²⁰⁰.

Nas figuras 41 e 42, observam-se os domínios na escala nanométrica. A figura 41 demonstra uma distribuição homogênea do material, entretanto uma ampliação desta figura mostra, claramente, os domínios da ordem de ~ 200 nm (figura 42).

Figura 41. AFM de contato intermitente: imagem de um filme do NC-Ppy.

Figura 42. AFM de contato intermitente: imagem de um filme do NC-Ppy.

Mediante a utilização desta técnica, não é possível distinguir os diferentes materiais que compõem o NC-Ppy, por isso se recorreu à modalidade de modulação de força. Abaixo, é exposta uma breve introdução da técnica, seguida dos resultados e discussão.

3.3.2.3 Microscopia de Modulação de Força (AFM-FMM).

Foi introduzido o modo de modulação de força ou FMM (microscopia de modulação de força) para estudar as variações espaciais na elasticidade superficial

local, em função das variações nas características de força/distância na amostra durante a varredura. Este método espectroscópico é baseado na modulação da altura da amostra (z) em uma quantidade fixa Δz_a . A aproximação da amostra resulta na deflexão do *cantilever*. Ao se introduzir uma modulação, ele se curvará periodicamente, em uma quantidade Δz_c . Para uma dada força de carga aplicada, uma parte mole da amostra se deformará mais que uma parte dura. Conseqüentemente, o Δz_c do cantilever será menor sobre uma região mole da amostra. Tal técnica é muito recorrente para a caracterização de blendas e nanocompósitos²⁰¹⁻²⁰⁵.

A microscopia de modulação de força foi empregada para registrar as imagens do NC-Ppy. As nanopartículas de óxido de manganês podem ser distinguidas facilmente da blenda polimérica condutora no modo FMM, devido ao módulo de elasticidade do óxido ser ~ 200 vezes maior que a matriz polimérica²⁰⁶⁻²⁰⁸. Na Figura 43, são mostradas a imagem topográfica (à esquerda) e a imagem no modo de modulação de força (à direita), do NC-Ppy, num *scan size* de 10 μm . Percebe-se que a imagem no modo contato e FMM não são iguais, podendo-se identificar, na imagem à direita, diferentes domínios de materiais com diferentes módulos de elasticidade.

Figura 43. Imagem de NC-Ppy. Direita: AFM-contato, esquerda: FMM.

A fim de uma observação mais detalhada, realizou-se uma magnificação na região central da figura 43, obtendo-se a imagem 44. Nesta imagem, pode ser

identificado, claramente, como é a distribuição dos materiais que compõem o NC-Ppy. São constatados domínios de diferentes tamanhos, variando entre 60 e 300 nm, regiões marrom-escuro (representando regiões de maior módulo de elasticidade), recobertos pela blenda polimérica condutora, regiões amarelas (indicando regiões onde o módulo de elasticidade do material é menor). Lembrando que o tamanho das nanopartículas de óxido de manganês, observado pela técnica de HRTEM, é de 50 nm, logo se conclui que a blenda polimérica condutora é uma excelente matriz para separar as nanopartículas de óxido de manganês. Vale ressaltar que esta matriz não é utilizada somente para a separação das nanopartículas, mas, também, para aumentar as condutividades elétrica e iônica do nanocompósito.

Figura 44. Imagem de NC-Ppy. Direita: AFM-contato, esquerda: FMM.

3.3.3 Caracterização eletroquímica.

Os NC-Ppy e NC-sc foram caracterizados por voltametria cíclica em solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Como eletrodo de referência, utilizou-se Ag/AgCl (saturado).

A reversibilidade eletroquímica dos NC-Ppy e NC-sc foram investigadas com a mudança dos limites máximos e mínimos de potencial ao, assim também como a velocidade de varredura, dado que materiais empregados para

supercapacitores são fortemente dependentes de transformações produzidas eletroquimicamente.^{131, 132, 209, 210} As figuras 45 e 46 mostram os voltamogramas para os dois nanocompósitos estudados. Nota-se que, a potenciais maiores que 0,9 V e menores a 0 V, dois pares de picos de corrente, relativamente assimétricos, são claramente observados, no entanto, se a janela de potencial se restringe de 0 até 1 V, uma resposta retangular e simétrica é observada. Este resultado indica que a janela adequada para a utilização destes NC para supercapacitores seja entre 0 e 1 V (figuras 45 e 46).

Figura 45. Voltamograma cíclico do NC-Ppy para diferentes janelas de potencial. $v = 10\text{mVs}^{-1}$.

Figura 46. Voltamograma cíclico do NC-sc para diferentes janelas de potencial. $v = 10\text{mVs}^{-1}$.

As figuras 47 e 48 apresentam os voltamogramas para os diferentes nanocompósitos. As distintas curvas de voltametria cíclica revelam uma simetria retangular j-E, indicando que as reações redox faradaicas que estão ocorrendo no material são altamente reversíveis. A forma do voltamograma distorcida, com o aumento da velocidade de varredura, é decorrente da resistência do filme. Deve-se notar que a forma dos voltamogramas não é influenciada pela velocidade de varredura a 1, 5 e 20 mVs^{-1} , o que aponta uma alta performance no material a baixas velocidades de varredura, tanto para os NC-Ppy, como para os NC-sc.

Figura 47. Voltametria cíclica do NC-Ppy a 5 (—), 20 (—), 50 (—) mVs^{-1} em $0,1 \text{ molL}^{-1}$ Na_2SO_4 . Referência Ag/AgCl (saturado).

Figura 48. Voltametria cíclica do NC-sc a 5 (—), 20 (—), 50 (—) mVs^{-1} em $0,1 \text{ molL}^{-1}$ Na_2SO_4 . Referência Ag/AgCl (saturado).

Para aprofundar o estudo e entender como é a participação dos elementos que constituem os NC-Ppy e NC-sc, foram determinadas a carga ativa total, a carga superficial e a carga interna, questões que serão discutidas a seguir.

Análise do NC-Ppy (80/20 (% m/m) $\text{MnO}_2/\text{BPC-Ppy}$). A carga (q) foi determinada em função da velocidade de varredura de potencial. No caso de reações redox reversíveis, a dependência de q com v pode ser explicada pela lenta difusão no estado sólido dos íons para realizar a compensação de carga. Extrapolando q a $v \rightarrow \infty$ do gráfico q versus $v^{-1/2}$ (figura 50), é atingido o valor q_{sup} , que representa a carga da superfície ativa ($122 \text{ Cg}^{-1}\text{cm}^{-2}$); e, da extrapolação de q para $v \rightarrow 0$ do gráfico $1/q$ versus $v^{1/2}$ (figura 49), obtendo-se o valor q_{T} , o qual demonstra a carga ativa total do material, sendo $390 \text{ Cg}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Da diferença entre q_{T} e q_{sup} , chega-se a q_{int} , à carga dos sítios ativos internos menos acessíveis, sendo q_{int} igual a $268 \text{ Cg}^{-1}\text{cm}^{-2}$ (tabela 6).

Figura 49. Determinação da carga total do NC-Ppy.

Figura 50. Determinação da carga superficial do NC-Ppy.

$q / \text{C g}^{-1} \text{cm}^{-2}$	
q_T	390
q_{sup}	122
q_{int}^{++++}	268

Tabela 6. Valores de q_T , q_{sup} e q_{int} para o NC-Ppy.

Análise do NC-sc (80/10/10 (% m/m) MnO_2 /Carbono/PVDF). Da mesma maneira que para o NC-Ppy foi elaborado o estudo para a determinação de q_T , q_{sup} e q_{int} , ao extrapolar q a $v \rightarrow \infty$ do gráfico q versus $v^{-1/2}$ (figura 52), conseguindo-se o valor q_{sup} , que representa a carga da superfície ativa ($184 \text{ Cg}^{-1} \text{cm}^{-2}$). E, da extrapolação de q para $v \rightarrow 0$ do gráfico $1/q$ versus $v^{1/2}$ (figura 51), é alcançado o valor q_T , o qual denota a carga ativa total do material, sendo $345 \text{ Cg}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Da diferença entre q_T e q_0 obtém-se q_{int} , a carga dos sítios ativos internos menos acessíveis, sendo $q_{\text{int}} = 161 \text{ Cg}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (tabela 7).

++++ A carga interna é calculada pela diferença da carga total menos a carga superficial.

Figura 51. Determinação da carga total do NC-sc.

Figura 52. Determinação da carga superficial do NC-sc.

$q / C g^{-1} cm^{-2}$	
q_t	345
q_{sup}	184
$q_{int}^{§§§§}$	161

Tabela 7. Valores de q_T , q_{sup} e q_{int} para o NC-sc.

Uma medida da porosidade do material pode ser obtida mediante o quociente entre q_{int} e q_T , que representa a fração de sítios internos ativos. O valor encontrado para os NC-Ppy é 0,69 e para os NC-sc é 0,46. Esta diferença de valores resulta, obviamente, do fato de que a distribuição homogênea das nanopartículas do NC-Ppy favorece a rápida difusão dos íons, o que indica que as nanopartículas imobilizadas numa matriz polimérica condutora tornam o material mais acessível para a inserção de ambas as espécies, íons e elétrons. Isto não é observado no caso do NC-sc, porque o filme formado apresenta uma distribuição de grandes partículas, em razão da formação de aglomerações, causando uma diminuição na superfície ativa do material.

Nas figuras 47 e 48, foram apresentados os voltamogramas cíclicos dos NC-Ppy e NC-sc, e pode ser observado que, entre ambos os materiais, praticamente não existem diferenças nas formas dos voltamogramas. As dicotomias entre os valores de carga achados para os materiais podem ser decorrentes da participação

§§§§ A carga interna é calculada pela diferença da carga total menos a carga superficial.

no processo redox do poli(pirrol) no NC-Ppy fornecendo uma maior carga total. Porém, é importante elucidar a participação do Ppy para o desenvolvimento de um material para supercapacitores com uma máxima capacidade de carga. Em razão de as medidas anteriores não serem possíveis de evidenciar a participação do Ppy no processo redox, do NC-Ppy, foram aplicadas as técnicas de espectroeletroquímica e microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, com a finalidade de se verificar a atuação do polímero condutor no processo redox.

3.3.3.1 Medidas de espectroeletroquímica.

Um material eletrocromico é aquele que possui a propriedade de mudar seu comportamento ótico quando submetido a um processo de intercalação iônica ²¹¹. Um dos grupos de materiais que tem sido proposto para aplicação como eletrocromicos é o dos óxidos de metal de transição. A variação ótica surge como resposta à mudança na estrutura eletrônica do material, induzida por um processo eletroquímico, normalmente de intercalação (ou deintercalação) eletrônica/iônica. Há dois grandes grupos de materiais eletrocromicos: os de coloração catódica e os de coloração anódica. Os materiais de coloração catódica são os que se tornam mais absorventes ao longo do processo de intercalação, e os materiais de coloração anódica, de maneira inversa, são os que se tornam mais transparentes durante o processo de intercalação, como, por exemplo, o óxido de manganês ²¹²⁻²¹⁶. Um outro grande grupo de materiais electrocromicos anódicos são os polímeros condutores, como o polipirrol ²¹⁷⁻²¹⁹, a polianilina ²²⁰, entre outros.

Uma vez que ambos, MnO₂ e Ppy, apresentem propriedades eletrocromicas, é possível utilizar a técnica de espectroeletroquímica com o intuito de verificar a participação do Ppy no NC-Ppy.

Primeiramente, foi considerado o comportamento eletroquímico do NC-sc para a sua posterior comparação com o NC-Ppy.

O óxido de manganês é um óxido eletrocromico anodicamente colorido, cuja absorvância é atribuída, primeiramente, ao estado de oxidação Mn (IV) ²¹⁴. Assim, a metodologia de espectroeletroquímica foi empregada para explorar as propriedades eletrocromicas do material, com a resposta espectroscópica sendo uma medida *in situ* dos estados de oxidação do MnO₂ durante o processo redox. Embora a janela de potencial ótima para a utilização dos NC-Ppy e NCs seja entre

0 e 1 V devido à alta reversibilidade eletroquímica, outros processos faradaicos, que facilitarão o esclarecimento sobre o comportamento dos componentes dos NC-Ppy e NC, são evidenciados na janela de potencial -0,4 ate 1,1 V. Por este motivo, a janela nas análises foi ampliada.

A figura 53 mostra o voltamograma cíclico e a resposta espectroscópica a 400 nm para o NC-sc em uma solução aquosa 0,1 molL⁻¹ de Na₂SO₄. Essa medida foi feita numa cela especial, de modo que foi permitido monitorar o comportamento eletroquímico mediante a aplicação de uma varredura linear de potencial junto com a variação de absorvância a 400 nm.

Pode-se observar, na figura 53, correspondente ao NC-sc, que o processo de redução do material apresenta dois picos de correntes catódicas em 0,8 e -0,02 V. No processo de redução, há uma diminuição da absorvância, indicando a redução do Mn (IV) para Mn (III). Durante a varredura positiva de potencial, no processo de oxidação há dois picos de corrente anódica a 0,22 e 0,95 V. Junto ao processo de oxidação, um incremento na absorvância é percebido, o que indica o processo reversível de óxido-redução.

Figura 53. Comportamento eletrocromico do NC-sc. Solução aquosa 0,1 molL⁻¹ Na₂SO₄. $v = 10$ mVs⁻¹.

$\lambda = 400$ nm. Referência Ag/AgCl (saturado).

Os resultados obtidos para o NC-Ppy são mostrados na figura 54, na qual se observa a queda da absorvância no processo de redução, visualizando dois picos de corrente catódica em 0,02 e 0,78 V. Com o fim do processo catódico, na volta da varredura, identifica-se o processo anódico, o qual apresenta dois picos de corrente de oxidação localizados em 0,24 e 1 V, com um acréscimo da absorvância idêntico ao NC-sc.

Para fazer uma comparação quantitativa entre os dois materiais, a variação de absorvância foi normalizada pela carga de oxidação de cada material. Para o caso de NC-Ppy o quociente $\Delta\text{Abs}/q_{\text{ox}}$ apresenta um valor de 14, e para o NC-Ppy o valor é 13,5. A invariabilidade no quociente $\Delta\text{Abs}/q_{\text{ox}}$ demonstra que não existe uma marcada influência do Ppy na resposta eletrocromica para o NC-Ppy. Este fato se deve a que ambos os materiais, o MnO_2 e o Ppy, apresentam absorção na região do comprimento de onda aplicado e, lembrado que o óxido de manganês se encontra numa concentração do 80 % no NC-Ppy, porém a variação de absorvância, neste caso, é devido ao MnO_2 .

Figura 54. Comportamento eletrocromico do NC-Ppy. Solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. $\lambda = 400 \text{ nm}$. número de onda = 400 nm . Referência Ag/AgCl (saturado).

Uma vez que a utilização da técnica de espectroeletroquímica não mostra participação do Ppy no processo de óxido redução do NC-Ppy, optou-se pelo uso da técnica de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo para complementar o estudo e elucidar a participação do Ppy no NC-Ppy.

3.3.3.2 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ)

As figuras 55 e 56 mostram os voltamogramas cíclicos junto com a mudança de massa para o NC-Ppy e NC-sc em uma solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Para o NC-sc (figura 55), as medidas de MECQ revelam que o comportamento global é de ganho de massa durante o processo de redução e há perda de massa durante o processo de oxidação. Enquanto as medidas de MECQ para o NC-Ppy (figura 56) apresentam uma redução da massa na janela $-0,4$ até $0,8 \text{ V}$, observa-se um aumento na massa na de $0,8$ até $1,2 \text{ V}$. No entanto, no processo de redução, nota-se um comportamento similar que para ambos os materiais, um aumento da massa.

Figura 55. Perfis potenciodinâmicos j/E e $\Delta m/E$, para o NC-sc. $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Referência Ag/AgCl (saturado).

Figura 56. Perfis potenciodinâmicos j/E e $\Delta m/E$, para o NC-Ppy. $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Solução aquosa $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Referência Ag/AgCl (saturado).

Essa diferença nos perfis de mudança de massa no processo de oxidação pode ser decorrente da saída de solvente e/ou participação dos íons SO_4^- . Para explicar essa incógnita e corroborar para uma possível participação dos íons SO_4^- e/ou solvente no processo de oxidação, foram efetuados cálculos teóricos da contribuição, separadamente, de cátions + solvente e ânion + solvente e comparados com o valor experimental.

O cálculo da variação de massa dos cátions + solvente e ânions + solvente foram realizados a partir da carga de oxidação, empregando as equações 11 e 13:

$$q_{ox} = n z^+ F = \left(\frac{m_{C^+} z^+ F}{M M_{C^+}} \right) \quad (10)$$

$$\Delta m_{C^+} = \frac{q_{ox} M M_{C^+}}{F} \quad (11)$$

$$q_{ox} = n z^- F = \left(\frac{m_{A^-} z^- F}{M M_{A^-}} \right) \quad (12)$$

$$\Delta m_{A^-} = \frac{q_{ox} M M_{A^-}}{2 F} \quad (13)$$

Sendo Δm_{A^-} a variação de massa devido a intercalação de ânions, Δm_{C^+} a variação de massa devido a intercalação de cátions, z^+ a carga do cátion (+1), e z^- a carga do ânion (-2).

As figuras 57 e 58 mostram a mudança de massa provocada no processo de oxidação para cátions + solvente (teórica), ânions + solvente (teórica) e a mudança experimental. Observando a variação na massa do NC-sc (figura 57), pode-se concluir que o processo de transporte de massa somente envolve a expulsão de cátions + solvente do filme, enquanto a análise da figura 58 revela que, no potencial maior de 0,8 V, há um ganho de massa durante o processo de oxidação.

Figura 57. Variação da massa em função do potencial para cátions + solvente, ânion + solvente e a curva experimental para o NC-sc.

Figura 58. Variação da massa em função do potencial para cátions + solvente, ânion + solvente e a curva experimental para o NC-Ppy.

Isso sugere que o transporte de carga seja dominado pela inserção de ânions SO_4 , nessa região de potencial, o que justifica a participação do Ppy no processo redox do NC-Ppy, pois o MnO_2 intercala, exclusivamente, cátions no processo de oxidação, enquanto o Ppy tem a participação dos ânions no processo de compensação de cargas.

3.3.4 Conclusões parciais.

- ✓ Mediante a técnica de microscopia eletrônica de varredura e AFM, nos diferentes modos, comprovou-se que, nos filmes do NC-Ppy, há uma distribuição homogênea do material confirmada por espectroscopia por dispersão de energia de raios X.
- ✓ A participação de sítios internos nos NC-Ppy, determinado pela q_{int} , demonstrou que distribuição homogênea das nanopartículas do NC-Ppy favorece a rápida difusão dos íons, o que indica que as nanopartículas imobilizadas numa matriz polimérica condutora tornam o material mais acessível para a inserção de ambas as espécies, íons e elétrons. Isto não é observado no caso do NC-sc porque o filme formado apresenta uma

distribuição de grandes partículas, em razão da formação de aglomerações no filme, causando uma diminuição na superfície ativa do filme.

- ✓ Mediante a voltametria cíclica, determinou-se que a janela ótima para a aplicação de NC-Ppy e NC-sc é de 1 V, na qual altos valores de carga foram obtidos, tornando os materiais possíveis candidatos para a utilização em supercapacitores.
- ✓ A MECQ demonstrou a participação de ânions no processo de compensação de cargas do NC-Ppy, elucidando a participação do polipirrol no processo redox, pois o MnO_2 intercala exclusivamente cátions no processo de oxidação, enquanto o Ppy tem a participação dos ânions no processo de compensação de cargas.

3.4 Nanofibras de V_2O_5 e V_2O_5 /Pani

Em primeiro lugar, foi realizada a síntese de V_2O_5 e V_2O_5 /Pani, valendo-se um poço aquoso igual a 15 e um tempo de síntese de 7 dias. Os materiais resultantes foram caracterizados, tanto física, como quimicamente. O objetivo desta primeira parte foi o de produzir novas nanoestruturas de V_2O_5 e V_2O_5 /Pani, nas quais os íons Li sejam inseridos intersticialmente dentro da matriz hospedeira durante a descarga e, posteriormente, expulsos durante a recarga com pequena, ou nenhuma, modificação estrutural do material hospedeiro. Profundas análises comparativas foram realizadas entre estas nanoestruturas para evidenciar as vantagens dos nanocompósitos V_2O_5 /Pani com respeito ao óxido de vanádio, frente à inserção de Li^+ .

Diferentes processos de sínteses foram utilizados para a produção de compósitos V_2O_5 /PCE. Especificamente para materiais híbridos, tipo, V_2O_5 /Pani, diversos procedimentos foram estudados para a produção de V_2O_5 /Ppy, entre eles, podem ser citados os seguintes: (1) a polimerização oxidativa do pirrol, iniciada, a partir do filme de xerogel V_2O_5 ; (2) polimerização química de pirrol numa solução ácida, contendo pó de V_2O_5 dispersão como agente oxidante²²¹; (3) polimerização, simultânea, do pirrol e V_2O_5 , (no processo sol-gel)^{170, 222}, e (4) a formação de microcompósitos a partir da polimerização do V_2O_5 , em uma dispersão aquosa contendo Ppy pré-formado.

Outros exemplos de materiais híbridos são os nanocompósitos constituídos de Pani e V_2O_5 . Entre os diferentes processos de síntese, destacam-se: (1) a intercalação da anilina na matriz inorgânica seguida da polimerização oxidativa entre lamelas do óxido^{38, 223, 224} e (2) a polimerização simultânea da anilina e V_2O_5 (no processo sol-gel)²²⁵.

Entre os vários métodos de síntese, foram analisadas as diferenças em algumas propriedades como densidade, área superficial, capacidade de carga, etc. Esse fato mostra que o comportamento eletroquímico desses compósitos depende sensivelmente do método de preparação, uma vez que diferentes estruturas podem ser formadas. Assim, são extremamente importantes as caracterizações estrutural e eletroquímica minuciosas dos sistemas.

3.4.1 Síntese e caracterização de nanoestruturas de V_2O_5 e V_2O_5 /Pani

A rota de síntese de V_2O_5 mais comumente usada é através de alcóxidos de vanádio. Este método sol-gel é bastante utilizado na produção de óxido de vanádio na forma de xerogel ou aerogel ^{226, 227}. O gel de óxido de vanádio é formado pelas hidrólise e condensação do alcóxido de vanádio, como será detalhado posteriormente, quando discutido o mecanismo de formação de nanofibras em MR. Por outro lado, Pina e col. ²²⁸ demonstraram a viabilidade de formação de nanofibras de óxido de vanádio via micela reversa.

Após a constatação da viabilidade da síntese das nanopartículas de óxido de manganês, o próximo passo foi sintetizar as nanopartículas de V_2O_5 e os nanocompósitos V_2O_5 /Pani em MR. O intuito de esta síntese foi o de produzir nanoestruturas com o uso do método de síntese sol-gel dentro de nanoreatores (MR), esta possibilidade é de vital importância para os controles do tamanho e geometria das nanoestruturas resultantes.

A figura 59 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do V_2O_5 e V_2O_5 /Pani. Ao se analisar, primeiramente, as figuras 59a e 59b, referente ao V_2O_5 , foi possível observar que a síntese por MR traz como consequência a formação de nanofibras de óxido de vanádio (NF- V_2O_5). Estas figuras demonstram que o comprimento das nanofibras varia entre 550 a 650 nm e um diâmetro entre 20 a 30 nm. No caso da síntese do híbrido V_2O_5 /Pani por MR, as figuras 59c e 59d, denotam o sucesso da produção de nanofibras. Nestas imagens foi possível verificar claramente as dimensões das nanofibras de V_2O_5 /Pani (NF- V_2O_5 /Pani), apresentando um comprimento médio de 150 nm e o diâmetro médio de 10 a 15 nm.

Figura 59. Micrografia HRTEM de V₂O₅ (a) baixa resolução e (b) alta resolução e V₂O₅/Pani. (c) baixa resolução e (d) alta resolução.

Difração de raios X. As figuras 60a, 60b e 60c apresentam os espectros de difração de raios-X para o V₂O₅ (xerogel), e as NF-V₂O₅ e NF-V₂O₅/Pani. A figura 60a mostra, com clareza, vários picos 00l, típicos de um empilhamento das lamelas do xerogel. O valor 2 θ para o plano 001, correspondente ao espaçamento de 11,5Å, consistente com outros trabalhos publicados na literatura^{122, 229}. As reflexões localizadas em ângulos maiores (2 θ > 15°), observadas na figura 60a, são originárias da estrutura bidimensional das camadas do óxido de vanádio. Para o caso das NF-V₂O₅ (figura 60b) o valor de 2 θ para o plano 001, encontra-se na mesma posição que no parente óxido, porém, nota-se uma redução nas intensidades dos picos, o que denota uma maior amorficidade do material.

Para o caso das NF- V_2O_5 /Pani (figura 60b), uma diminuição na intensidade dos picos é percebida, quando comparada ao difratograma das NF- V_2O_5 , enquanto o valor de 2θ para o plano 001 é exatamente o mesmo da figura 60a. Este fato mostra que a Pani não intercala na região interlamelar do óxido. Quando o polímero condutor é intercalado entre as lamelas do óxido, observa-se um deslocamento do pico correspondente ao plano 001 para menores valores de 2θ , o que equivale a uma distância basal de, aproximadamente, 14 Å. Este valor foi observado para nanocompósitos V_2O_5 /Pani por diversos autores, por exemplo, Wu e col.¹⁴⁶, que encontraram um valor de 13,94 Å, enquanto Lira-Cantú e col.³⁸ calcularam uma distância intralamelar de 14 Å, quando uma monocamada de Pani é inserida em V_2O_5 .

Figura 60. Difração de raios X de: (a) V_2O_5 xerogel, (b) NF- V_2O_5 e (c) NF- V_2O_5 /Pani.

As reflexões localizadas em ângulos maiores ($2\theta > 15^\circ$), observadas nas figuras 60a e 60b não são observados no difratograma do nanohíbrido. A presença

de Pani no V_2O_5 proporcionou um aumento na desordem estrutural, como pode ser examinado pela diminuição na intensidade dos picos. Tal fato se deve à influência do PCE no crescimento das cadeias do óxido, uma vez que o processo de polimerização desses materiais ocorre simultaneamente, diminuindo o comprimento das cadeias. Desta forma, esse método de copolimerização simultânea produz um material híbrido com um íntimo contato entre os seus componentes e com uma perda na ordem de longo alcance da matriz inorgânica. Wong e col.²²² verificaram que a copolimerização simultânea de aerogéis V_2O_5 /Ppy leva à formação de nanocompósitos mais amorfos do que V_2O_5 aerogel. Estes autores atribuíram a maior amorficidade devido à diminuição do comprimento das cadeias do óxido pela presença do PCE.

Espectroscopia FTIR e Raman. A figura 61a mostra o espectro do surfactante (bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio), que é caracterizado por várias bandas de absorção localizadas na região entre 1770 e 1000 cm^{-1} ²³⁰. As bandas de características do surfactante, utilizado para as sínteses das nanofibras, se encontram presentes nos espectros das nanofibras, significando que o método de purificação não consegue subtrair todo o surfactante que rodeia as nanofibras.

O espectro das NF- V_2O_5 (figura 61b) revela as bandas superpostas entre as do surfactante (AOT) e as características do óxido de vanádio²³¹, um: um duplete $1000\text{-}960\text{ cm}^{-1}$, característico do estiramento dos grupos $V=O$ não equivalentes, e 739 e 530 cm^{-1} , referentes às deformações $V-O-V$. A figura 61c corresponde às NF- V_2O_5 /Pani. O espectro apresenta bandas características de nanocompósitos V_2O_5 /Pani, como relatado por diversos autores^{50, 225}. As bandas presentes em número de onda menor a 1001 cm^{-1} correspondem às absorções do óxido, especificamente a banda em 1001 cm^{-1} correspondente ao estiramento $V=O$, e as bandas em 530 e 740 cm^{-1} são relativas às vibrações simétricas dos grupos cujo átomo de oxigênio se move na direção perpendicular ao plano definido pela ligação $V-O-V$ e ao estiramento assimétrico do grupo $V-O-V$, respectivamente.

Figura 61. Espectroscopia FTIR de (a) AOT, (b) NF-V₂O₅, e (c) NF-V₂O₅/Pani.

Para caracterização preliminar dos materiais sintetizados, a técnica de FTIR se revelou bastante apropriada. No entanto, as bandas vibracionais da Pani, situadas na região de 1100 a 1800 cm⁻¹, se apresentaram completamente sobrepostas às bandas de absorção do surfactante, não sendo possível discernir quais as espécies químicas é a responsável pelo espectro. Assim, para uma melhor elucidção do estado de oxidação da Pani, foi empregada a espectroscopia Raman. Devido ao efeito Raman ressonante, tem-se um aumento na intensidade das bandas características da Pani ²³², além do fato que o AOT (figura 62a) não apresenta bandas de absorção na região de 550-1800 cm⁻¹. Este tipo de espectroscopia complementa os resultados obtidos por FTIR.

A figura 62 apresenta o espectro Raman para: (a) AOT, e (b) NF-V₂O₅/Pani. Na figura 62b configuram-se 3 bandas principais em 1170-1180, 1350-1337, e 1580-1560 cm⁻¹ que são características dos anéis benzenóides e estruturas polarônicas respectivamente ^{160, 232}. Está claro, no espectro, que a Pani está na forma esmeraldina condutora, devido à alta intensidade da banda em 1337 cm⁻¹ relacionada ao estiramento C-N⁺ ^{160, 233}. No entanto, outra banda correspondente a segmentos poliméricos com ligações cruzadas localizada em 1390 também pode ser

notada. A banda em 608 cm^{-1} corresponde à deformação no plano de anéis benzênicos.

Figura 62. Espectroscopia Raman de (a) AOT e (b) NF-V₂O₅/Pani.

3.4.2 Estequiometria das nanofibras.

Termogravimetria. A figura 63 apresenta a variação de massa com a temperatura das nanofibras de V₂O₅.

Diferentes autores demonstraram que o V₂O₅.nH₂O, sintetizado pela técnica de xerogel, produz um material que contém, no máximo, $n = 1,8$, de água coordenada na estrutura do óxido^{122, 234}. Huguenin e col¹⁴⁸ apresentaram resultados da análise de TG para o xerogel V₂O₅.nH₂O, como se observa na figura 64. A segunda perda de massa é marcadamente inferior, quando comparada à perda de massa da figura 63. Esta segunda perda de massa para as NF-V₂O₅, à temperatura inferior de 250 °C, corresponde às perdas de água coordenada às lamelas do óxido e da água que se encontra coordenada na estrutura do surfactante. Esta maior perda de massa é inerente à síntese das nanofibras em MR, como será explicado abaixo.

Figura 63. Variação de massa com temperatura para as NF-V₂O₅.

Figura 64. Variação de massa com temperatura para o xerogel V₂O₅¹⁴⁸.

O trabalho publicado por Ge e col.²³⁵ demonstra dados de TG para poli(metilmetacrilato) (PMMA) e AOT/PMMA. No artigo é relatado que o surfactante (AOT) não tem perda de massa por decomposição na janela de temperatura 250-350 °C, porém apresenta uma perda de massa devido à água coordenada no surfactante. Por esse motivo, não é possível calcular, com exatidão, a quantidade de água coordenada da estrutura V₂O₅.nH₂O, no caso de formação das nanofibras de óxido de vanádio a partir de micelas reversas. Em outro trabalho, Ahedi e col.²³⁶, comprovaram que um pico exotérmico entre 490 e 600 °C se deve à decomposição do AOT. Para o caso das NF-V₂O₅, a perda de massa que acontece em torno de 400-600 °C (figura 63) é decorrente da decomposição do AOT.

Ao se supor que as nanofibras apresentem a seguinte estequiométrica (AOT)_pV₂O₅.n(H₂O) e baseados nas seguintes suposições: intervalo de temperatura 0-350 °C, perda de massa pela evaporação da água (30%) e no intervalo 350-600 °C, perda de massa pela decomposição/combustão do surfactante (5%), a composição das nanofibras pode ser fundamentada na consecutiva perda de água e AOT, como indicado a seguir:

1

2

3

em que p e n foram calculados a partir dos dados obtidos por termogravimetria e das seguintes equações:

$$\frac{MM_{AOT}p}{MM_{V_2O_5} + MM_{AOT}p} = 0.05 \quad (13)$$

$$\frac{MM_{H_2O}n}{182 + MM_{AOT}p + MM_{H_2O}n} = 0.30 \quad (14)$$

$$\text{Massa molar (AOT)} = 420 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Massa molar (V}_2\text{O}_5) = 182 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Massa molar (H}_2\text{O)} = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

A equação 13 relaciona a perda de massa no intervalo 350-600 °C, equivalente à decomposição/combustão do surfactante (5%) correspondente à reação, r4, no estágio 2. Baseados nas suposições descritas anteriormente é possível realizar o calculo de p , sendo este valor igual a 0,02.

A equação 14 relaciona a perda de massa pela evaporação da água (30%), no intervalo 0-350 °C, equivalente à reação, r4, no estágio 1. Fundamentado nas pressuposições já descritas é praticável efetuar o calculo de n , pois este valor é 4,53.

Como resultado final, a seguinte composição do material foi atingida: $(AOT)_{0,02}(V_2O_5)_{4,53}(H_2O)$. Isto indica que, mesmo depois de uma semana de diálise, ainda há surfactante nas nanoestruturas.

Nas NF- V_2O_5 /Pani (figura 65), percebe-se uma perda de massa de 27 %, da temperatura inicial até a temperatura de 450 °C, com uma estabilização posterior. A perda de massa, a partir de 180 °C até 450 °C, é atribuída à decomposição/combustão do polímero condutor. Esta perda de massa foi reportada a vários outros nanocompósitos V_2O_5 /PCE e empregada para calcular a porção do PCE no nanocompósito^{148, 222, 237}. Vale ressaltar que, tanto para as NF- V_2O_5 , quanto para as NF- V_2O_5 /Pani, observa-se um aumento na massa após o 600 °C, o que é atribuído à transformação de fase do óxido de vanádio¹⁴⁷.

Em decorrência de a figura 65 não apresentar uma perda de massa no intervalo de temperatura 450-600 °C, fato que indicaria a perda de massa pela decomposição do surfactante, assume-se que a purificação das NF tenha sido mais efetiva, eliminando a totalidade do surfactante usado na síntese.

Com a consideração de que o nanocompósito apresente a seguinte estequiométrica $(\text{Pani})_u\text{V}_2\text{O}_5.n(\text{H}_2\text{O})$ e baseado nas suposições: (a) intervalo de temperatura 0-180 °C, atribuída à perda de massa pela evaporação da água (9%) e (b) intervalo de temperatura 180-450 °C, atribuída à perda de massa pela decomposição/combustão do polímero condutor (18%) fundamentada na consecutiva perda de água e Pani, como indicado abaixo:

onde u e n foram calculados a partir dos dados obtidos por termogravimetria e das seguintes equações:

$$\frac{MM_{\text{C}_6\text{H}_7\text{N}}u}{MM_{\text{V}_2\text{O}_5} + MM_{\text{C}_6\text{H}_7\text{N}}u} = 0.18 \quad (15) \quad \left| \quad \frac{MM_{\text{H}_2\text{O}}n}{MM_{\text{V}_2\text{O}_5} + MM_{\text{C}_6\text{H}_7\text{N}}u + MM_{\text{H}_2\text{O}}n} = 0.09 \quad (16)$$

$$\text{Massa Molar } (\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) = 93 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\text{Massa Molar } (\text{V}_2\text{O}_5) = 182 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\text{Massa Molar } (\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ gmol}^{-1}$$

A equação 15 relaciona a perda de massa pela evaporação da água (9%), no intervalo 0-180 °C, equivalente à reação, r5, no estágio 1. Fundamentado nas pressuposições já descritas é praticável efetuar o calculo de u , pois este valor é 0,42.

A equação 16 relaciona a perda de massa no intervalo 180-450 °C, equivalente à decomposição/combustão da Pani (18%) correspondente à reação, r5, no estágio 2. Baseados nas suposições descritas anteriormente é possível realizar o calculo de n , sendo este valor igual a 1,21.

Como resultado final, obtém-se a seguinte composição do material: $(\text{Pani})_{0,42}(\text{V}_2\text{O}_5)_{1,21}(\text{H}_2\text{O})$.

Figura 65. Variação de massa com temperatura para as NF- V_2O_5 /Pani.

O valor z é maior ao esperado, por causa da relação inicial de precursores da síntese (70% $\text{VC}_9\text{H}_{21}\text{O}_4$, 30% anilina - % mol/mol) esperava-se um valor de $u = 0,30$. Este aumento no valor de u sugere que, além da perda de massa pela composição/combustão do PCE, ocorre perda de massa devido à água coordenada, tanto do V_2O_5 , quanto do surfactante. Porém esse erro no cálculo na composição não afeta o resultado qualitativo com o qual se comprova o êxito da síntese, obtendo-se um material acorde com o esperado ($\sim 70\%$ V_2O_5 / $\sim 30\%$ Pani).

3.4.3 Efeito da intercalação de Li^+ na estabilidade morfológica das NF- V_2O_5 e NF- V_2O_5 /Pani.

A difusão de íons intercalados em materiais lamelares é a chave do processo de armazenamento de energia em dispositivos secundários ²³⁸. Em termos de energia, o desempenho do sistema íon-Li é limitado pela capacidade de carga dos dois eletrodos de inserção, enquanto a potência é limitada pela velocidade, na qual os íons Li podem ser inseridos ou extraídos dos eletrodos ²³⁹ (esquema 15) Uma outra característica essencial destes tipos de materiais é a estabilidade eletroquímica, uma vez que eles são submetidos a múltiplos ciclos de carga/descarga.

Esquema 15. Diferença de difusão dos íons no líquido e no sólido.

Para avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais sintetizados frente à intercalação de Li, foram realizados, inicialmente, experimentos de voltametria cíclica. Essa técnica eletroquímica é bastante versátil para determinar a capacidade específica, a reversibilidade e a ciclabilidade do material. A análise voltamétrica foi elaborada na janela de potencial de -0,5 a 1,2 V *versus* Ag, empregando uma solução $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de LiClO_4 , com eletrólito dissolvido em ACN, e a velocidade de varredura utilizada foi de 5 mVs^{-1} .

A figura 66a mostra o processo de oxidação/redução para as NF- V_2O_5 . A corrente de redução, observada em potenciais menores que -0.2 V, corresponde à intercalação eletroquímica de íons Li^+ nas nanofibras, enquanto o processo inverso (expulsão de Li^+) se inicia em, aproximadamente, -0,1 V. As mudanças no perfil do voltamograma com o número de ciclos indicam possíveis transformações morfológicas/estruturais nas nanofibras. Este tipo de mudanças estruturais foi reportado para V_2O_5 cristalino^{240, 241}. O voltamograma do óxido de vanádio cristalino é diferente do V_2O_5 xerogels, tal como abordado por vários autores^{122, 242}, visto que os xerogels exibem um melhor comportamento eletroquímico em termos de rendimento faradaico e reversibilidade, devido a uma interação fraca entre as lamelas do óxido que permite uma inserção rápida de íons Li na estrutura.

Em contraste ao que foi analisado para as NF-V₂O₅, as NF-V₂O₅/Pani (figura 66b), não apresentam mudanças irreversíveis nos voltamogramas. Durante os diferentes ciclos, notam-se picos de correntes bem defendidos. O processo de intercalação/deintercalação de íons Li ocorre, concomitantemente, ao processo redox, sem modificação aparente da morfologia/estrutura das nanofibras. É importante destacar que a Pani é eletroativa nesta janela de potencial ²²⁵.

Figura 66. Voltamogramas cíclicos de (a) NF-V₂O₅ e (b) NF-V₂O₅/Pani. $\nu = 5$

mVs^{-1} . Solução eletrolítica: $1,0 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referencia Ag.

A figura 67 mostra o gráfico das capacidades (calculadas a partir dos voltamogramas) *versus* os números de ciclos para as NF-V₂O₅ (círculos) e as NF-V₂O₅/Pani (triângulos). A capacidade experimental das NF-V₂O₅, projetada para o primeiro ciclo, é de 106 Ahkg^{-1} . Durante os subseqüentes ciclos, a capacidade calculada mostra uma drástica diminuição, que decresce de 106 para 38 Ahkg^{-1} no 10^{mo} ciclo. Somente 36% da carga inicial é conservada após 10 ciclos, isto sugere que uma drástica mudança morfológica/estrutural é causada pela intercalação/deintercalação de Li^+ na estrutura das nanofibras. Outros trabalhos mostram um decaimento similar da capacidade de nanoestruturas de V₂O₅ ^{243, 244}, por exemplo, os nanotubos de V₂O₅ que apresentam uma drástica queda da

capacidade, durante o ciclado, e esta queda é relacionada a possível mudança na morfologia dos nanotubos ²⁴⁴. Por outro lado, as NF-V₂O₅/Pani revelam uma alta capacidade no primeiro ciclo (338 Ahkg⁻¹). O nanohíbrido conserva ~70% da carga inicial após 10 ciclos. Este resultado demonstra um melhor comportamento eletroquímico do nanohíbrido, comparado às NF-V₂O₅.

Figura 67. Capacidade experimental das (●) NF-V₂O₅ e (Δ) NF-V₂O₅/Pani, calculados a partir dos voltamogramas cíclicos da figura 66a e 66b.

Para corroborar, se as mudanças morfológicas são responsáveis pelo decréscimo na capacidade das nanofibras, estudos na variação das propriedades mecânicas e viscoelásticas foram realizados durante as etapas de carga/descarga. Medidas *in-situ* de impedância eletroacústica (IEA), com o intuito de examinar as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos materiais ^{171, 245}, concomitantemente às medidas de voltametria cíclica, foram efetuadas.

A priori, um potencial de -0,5 V (*versus* Ag) foi aplicado até que o sistema alcançasse o estado de equilíbrio eletroquímico, após a estabilização realizou-se a medida de IEA. Depois, foi feita uma varredura de potencial anódico até 1,5 V e, logo que o sistema atingiu o equilíbrio eletroquímico, foi realizada novamente a medida de IEA. Após 10 ciclos, voltou-se a realizar as medidas de IEA, nos potenciais de -0,5 e 1,2 V, conforme mostrado no esquema 16.

Esquema 16. Procedimento para as medidas de IEA.

A figura 68 mostra os resultados de IEA para os filmes de V_2O_5 e $V_2O_5/Pani$.

Na figura 68a, percebe-se que as variações na condutância real máxima (G_{Rmax}) e o alargamento da banda ($f_2 - f_1$) são pequenas. No caso do V_2O_5 , o valor de G_{Rmax} no estado reduzido é 4 % menor do que no estado oxidado, e a diferença $f_2 - f_1$ é 8 %, mostrando que, no primeiro ciclo, a intercalação/deintercalação de cátions Li^+ na estrutura do óxido não provoca mudanças estruturais significativas, diferentemente do material massivo xerogel- V_2O_5 não nanoestruturado, o qual apresenta uma variação de G_{Rmax} de 8% entre os estados oxidado e reduzido (valor obtido no trabalho publicado por Huguenin e col ¹⁴⁸). Para o caso do $V_2O_5/Pani$ (figura 68b), o valor de G_{Rmax} no estado reduzido é 8 % menor do que no estado oxidado, e a diferença $f_2 - f_1$ é menor a 1 %. Em ambos os casos, a variação no G_{Rmax} e $f_2 - f_1$ indica que não há mudanças significativas no primeiro ciclo durante a inserção/deinserção de íons Li^+ . Após o primeiro ciclo, foram constituídos mais 10 ciclos e novas medidas de IEA foram realizadas. A figura 68a mostra a grande variação no valor de G_{Rmax} (31%) para as NF- V_2O_5 após 10 ciclos, e um deslocamento do valor de condutância máxima para menores frequências, de 5.973.615 Hz (1^{er} ciclo) to 5.972.523 Hz (10^{mo} ciclo). O decréscimo na magnitude do G_{Rmax} resulta do aumento na dissipação de energia acústica das nanofibras após o ciclado. Além disso, verifica-se um alargamento da banda ($f_2 - f_1$) no 10^{mo} ciclo, comparado ao 1^{er} ciclo. Este resultado revela que, para as NF- V_2O_5 , a variação da frequência não pode ser relacionada a uma simples mudança de massa devido ao processo de intercalação de íons nas nanofibras, mas a uma mudança nas

propriedades viscoelásticas, enquanto, para as NF- V_2O_5 , os valores de G_{Rmax} e f_2-f_1 não denotam variação significativa, como foi apresentado para as NF- V_2O_5 .

Com base nesses experimentos, é possível diferenciar a estabilidade mecânica/viscoelástica entre as nanofibras de V_2O_5 e $V_2O_5/Pani$, ao evidenciar que a presença do polímero, na matriz inorgânica, minimiza as mudanças mecânicas/viscoelásticas do óxido de vanádio durante o processo de intercalação de íons Li^+ , o que traz, como consequência, tanto um aumento na estabilidade eletroquímica, quanto um aumento da capacidade.

Com estes resultados é possível afirmar que o decréscimo da capacidade, observado nas NF- V_2O_5 , é decorrente das mudanças mecânicas/viscoelásticas do óxido durante o processo de intercalação de Li^+ .

Figura 68. Espectros de IEA de (a) V_2O_5 , (-●-) -0,5 e (-○-) 1,2 V (VC 1^{er} ciclo); (-●-) -0,5 V e (-○-) 1,2 V (VC 10^{mo} ciclo), e (b) $V_2O_5/Pani$, (-○-) -0,5 e (-●-) 1,2 V (VC 1^{er} ciclo); (-●-) -0,5 e (-○-) 1,2 V (VC 10^{mo} ciclo). $v = 10mVs^{-1}$ em $1 molL^{-1} LiClO_4$ em ACN. Eletrodo de pseudo-referência Ag.

É conhecido que materiais nano ou submicrométricos sejam menos favoráveis a subdivisão, pois as mudanças no volume absoluto e no estresse mecânico são reduzidas com a diminuição do tamanho²⁴⁶. Entretanto, Lee e col.²⁴⁷ mostraram que nanofibras de V_2O_5 são facilmente degradadas durante o ciclado eletroquímico. Para confirmar a causa do decaimento na capacidade e verificar que tipos de consequências trazem as mudanças mecânicas/viscoelásticas medidas de MEV, foram realizadas, antes e depois do ciclado, 10 ciclos de carga e descarga.

As figuras 69a e 70a comparam as imagens MEV das nanofibras antes da intercalação de Li^+ , e as figuras 69b e 70b, após intercalação de Li^+ , para ambas as amostras, $\text{NF-V}_2\text{O}_5$ e $\text{NF-V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$. A imagem MEV das $\text{NF-V}_2\text{O}_5$, antes da voltametria cíclica, é mostrada na figura 69a, na qual se observa que o tamanho das nanofibras é a mesmo que se observou pela técnica de HRTEM, nanofibras com ~ 500 nm de comprimento e ~ 50 nm de largura. Após 10 ciclos, o material perde a morfologia de nanofibras, formando aglomerados com um tamanho 5 vezes superior ao inicial. Isto ocorre devido à alta tensão sofrida no material pela mudança de estado de oxidação do vanádio ($\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$), provocando um aumento/diminuição do volume do material, ao produzir a colascência e formação de agregados.

Figura 69. Micrografia MEV das $\text{NF-V}_2\text{O}_5$; (a) antes, e (b) após 10 ciclos.

Nas $\text{NF-V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$ a situação é diferente, as figuras 70a e 70b comparam as morfologias antes e após o ciclado. Observa-se claramente que, após 10 ciclos, o material não perde a morfologia de nanofibras, evidenciando que o polímero condutor impede uma mudança drástica de volume no material pela mudança de estado de oxidação do vanádio ($\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$), mantendo a morfologia inicial das nanofibras.

Figura 70. Micrografia MEV das NF- V_2O_5 /Pani; (a) antes e (b) após 10 ciclos.

3.4.4 Conclusões parciais.

- ✓ Com auxílio de micelas reversas foi possível obter nanofibras de V_2O_5 e nanofibras híbridas de V_2O_5 /Pani.
- ✓ Mediante a técnica termogravimétrica (TG) foi possível determinar a fórmulas estequiométricas para as NF- V_2O_5 $[(AOT)_{0,02}(V_2O_5).4,53(H_2O)]$ e para as NF- V_2O_5 /Pani $[(Pani)_{0,42}(V_2O_5).1,21(H_2O)]$.
- ✓ Com base nos experimentos de IEA, comprovou-se a diferença de estabilidade mecânica entre as nanofibras de V_2O_5 e V_2O_5 /Pani, revelando que a presença do polímero na matriz inorgânica minimiza as variações nas propriedades mecânicas dessa matriz durante o processo de intercalação de íons Li^+ .
- ✓ Com o auxílio da técnica MEV, observou-se que, após vários ciclos, as NF- V_2O_5 perdem a morfologia de nanofibras, formando aglomerados. Isso ocorre devido à alta tensão sofrida no material pela mudança de estado de oxidação do vanádio, o que produz a colascência e a formação de agregados. Estes dados condizem com os resultados obtidos pela técnica IEA, pois afirmam que a coalescência das nanofibras é provocada pelas variações de viscosidade e tensão mecânica durante a intercalação/deintercalação no processo redox. Contudo, para as NF- V_2O_5 /Pani, confirmou-se que, após 10 ciclos, o material não perde a morfologia de nanofibras, evidenciando que o polímero condutor impede uma mudança drástica de volume no material pela mudança de estado de

oxidação do vanádio, mantendo sua morfologia. Até o momento, não se observaram na literatura resultados semelhantes.

3.5 Influência do tamanho das nanofibras na resposta eletroquímica.

Nesta seção, foram estudadas a produção e a caracterização de nanofibras de V_2O_5 e $V_2O_5/Pani$ em MR, variando alguns dos parâmetros na síntese, tais como: tempo de síntese e poço aquoso, e síntese de V_2O_5 e $V_2O_5/Pani$ sem a utilização de MR. Primeiramente, é demonstrada a possibilidade de programação de sínteses de nanoestruturas, com o controle de seu o tamanho. Seguido por uma caracterização por microscopia eletrônica de varredura, foram realizadas técnicas de espectroscopia infravermelha e Raman com o intuito de verificar a formação dos componentes orgânico e inorgânico dos nanohíbridos e analisar a estrutura das nanoestruturas.

Devido à extensa superfície das nanopartículas, as propriedades volumétricas dos materiais são determinadas, fundamentalmente, pelas propriedades da superfície. Portanto, uma melhora na cinética em estado sólido é esperada. E, por último, foram realizados testes eletroquímicos nas diferentes nanoestruturas, com a finalidade de verificar a influência do tamanho das nanofibras na capacidade específica do material e na difusão de íons lítio.

Foram estudadas as seguintes amostras:

Material	Poço aquoso	Tempo de síntese / dias
NF- V_2O_5	sem micela	-
	15	1
	15	7
	15	30
NF- $V_2O_5/Pani$	sem micela	-
	15	1
	15	7
	15	30
	25	1
	25	7
	5	7

3.5.1 Mecanismo de formação das nanofibras

Após a síntese dos materiais contemplados na tabela anterior, eles foram analisados através da técnica de MEV, com a intenção de se verificar a morfologia e tamanho dos óxidos de vanádio e dos nanohíbridos de V_2O_5 /Pani.

V_2O_5 (sem micela). Como pode ser constatado, na figura 71, a síntese do óxido de vanádio, sem a utilização de MR, produz um material contínuo que não apresenta nanoestruturas.

Figura 71. Imagens obtidas pela técnica de MEV de V_2O_5 (sem micela), (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

NF- V_2O_5 (w =15; 1 dia). Observa-se, nas figuras 72a e 71b, que as nanofibras apresentam tamanho de ~ 100 nm de comprimento e ~ 10 nm de largura.

Figura 72. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅ (w=15, 1 dia). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

NF-V₂O₅ (w = 15; 7 dias). As micrografias MEV (figuras 73a e 73b) mostram que o tamanho das nanofibras obtidas é de ~ 600 nm de comprimento e ~ 50 nm de largura.

Figura 73. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅ (w=15, 7 dias). (a) baixa resolução e (b) alta resolução.

NF-V₂O₅ (w = 15; 30 dias). Pode ser constatado, nas figuras 74a e 74b, que a síntese de óxido de vanádio, em micelas reversas, produz novamente um material que apresenta uma morfologia de nanofibras, com um tamanho de ~ 1 µm de comprimento e 70-100 nm de largura.

Figura 74. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅ (w=15, 30 dias). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

A continuação apresenta-se a tabela 8 que resume os resultados obtidos por MEV para as NF-V₂O₅.

Poço aquoso e tempo de síntese	Comprimento / nm	Largura / nm	Área / nm ² (x10 ³) ^{****}
w = 15; 1 dia	100	10	1
w = 15; 7 dias	600	50	30
w = 15; 30 dias	1000	100	100

Tabela 8. Comprimento, largura e área das NF-V₂O₅.

Numa primeira análise das micrografias alcançadas, a dependência da área (largura x comprimento das nanofibras) das nanofibras em função do tempo de síntese foi estudada. A figura 75 representa a dependência da área das nanofibras de óxido de vanádio com o tempo de síntese. Apesar de só haver 3 pontos, pode ser percebida uma dependência linear da área em função do tempo de síntese, o que indica que a micela reversa não atua como um nanoreator de tamanho fixo, uma vez que, para todas as sínteses, foi utilizado o mesmo poço aquoso.

Figura 75. Dependência da área das NF-V₂O₅ com o tempo de síntese. Todas as sínteses foram realizadas em MR com poço aquoso fixo (w = 15).

Com as seguintes bases: (a) dependência linear da área das nanofibras com o tempo de síntese; (b) mecanismo de crescimento do óxido no processo sol-gel e (c) comparando os resultados obtidos neste trabalho com a produção de diferentes nanoestruturas em sistemas micelares inversos encontradas na literatura, foi

**** Considerando que a amostra é totalmente homogênea e composta por nanofibras planas do mesmo comprimento e largura é possível calcular a área da nanofibra.

possível revelar o mecanismo de formação das nanofibras, como é discutido a seguir.

(a) A dependência linear da área das nanofibras com o tempo de síntese foi mostrada na figura 75.

(b) Mecanismo de crescimento do óxido no processo sol-gel. De acordo com Livage e col.^{122, 227, 234}, durante o processo de hidrólise do alcóxido, ocorre a expansão da coordenação de 4 para 6, ou seja, a adição nucleofílica de 2 moléculas de água gerando um composto hexacoordenado (esquema 17a). Uma molécula de água se liga ao vanádio no eixo z, oposto à dupla ligação V=O, enquanto a segunda molécula fica no plano equatorial oposto ao grupo OH. As reações de condensação ocorrem no plano equatorial xy porque, ao longo da direção z, o grupo V-OH não está presente (esquema 17b). A reação de olação ocorre ao longo da direção H₂O-V-OH, enquanto a reação de oxolação ocorre na direção HO-V-OH. Entretanto, as direções não são equivalentes para reação de condensação e, como a reação de olação é normalmente mais rápida que reação de oxolação, as partículas formadas possuem a forma de fitas.

Esquema 17. (a) Expansão de coordenação do íon vanádio. (b) Reação de condensação.

(c) Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com a produção de diferentes nanoestruturas em sistemas micelares inversos encontradas na literatura. A utilização de microemulsões para as sínteses de diferentes materiais, tais como BaCrO₄ (nanocadeias)²⁴⁸, BaSO₄ (nanocônes)²⁴⁹, e, CaSO₄ e BaCO₃²⁵⁰ sugerem que os fluídos complexos (microemulsões bicontínuas, mesofases

liotrópicas, etc.) por si só não controlam o tamanho e a morfologia dos materiais sintetizados²⁵¹⁻²⁵⁴. O tamanho e forma dos materiais são decorrentes de uma interação complexa entre o meio utilizado e a espontânea organização de materiais inorgânicos em escala nanométrica

O mecanismo de crescimento do óxido de vanádio dentro do ambiente micelar pode ser representado da seguinte maneira:

Após a adição de uma quantidade suficiente de água para a formação de um poço aquoso, há a formação de micelas reversas. A seguir, o precursor do V_2O_5 é adicionado e migra para dentro da MR. Neste momento, começa o processo de nucleação (esquema 18a), seguido de um crescimento preferencial num plano determinado do óxido (esquema 18b1) concomitante com as coalizões das MR (esquema 18b1). Isto traz como consequência a formação de um agrupamento intermicelar, gerando uma micela cilíndrica inversa (esquema 18c), o que resultará na formação de nanofibras (esquema 18d).

Esquema 18. Esquema do mecanismo de formação das NF- V_2O_5 , para tempos curtos de síntese.

O crescimento das fibras, com o tempo de síntese, pode ser explicado como uma decorrência da colisão dessas micelas cilíndricas inversas e de consequentes trocas de material (esquema 19). É proposto que a cinética de troca de reagentes em micelas cilíndricas seja mais lenta quando comparada às micelas esféricas. Por este motivo, quando a síntese é prolongada por espaços maiores de tempo, o resultado é um aumento no tamanho das nanofibras.

Esquema 19. Esquema do mecanismo de formação das NF- V_2O_5 , para tempos longos de síntese.

V_2O_5 /Pani-sm. Observa-se, nas figuras 76a e 76b, que a síntese V_2O_5 /Pani sem a utilização de micelas reversas produz um material contínuo, o qual não apresenta nanoestruturas.

Figura 76. Imagens obtidas pela técnica de MEV de V_2O_5 /Pani-sm. (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

NF- V_2O_5 /Pani ($w = 15$; 1 dia). Nas figuras 77a e 77b, é notado que o material obtido, após a síntese de 1 dia, resulta em NF- V_2O_5 /Pani de ~ 100 nm de comprimento e 10 nm de largura.

Figura 77. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅/Pani (w= 15, 1 dia). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

NF-V₂O₅/Pani (w = 15; 7 dias). Através das figuras 78a e 78b, foi possível constatar a formação de nanofibras. Seus tamanhos são de: ~ 100 nm de comprimento e ~ 15 largura.

Figura 78. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅/Pani (w = 15, 7 dias). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

NF-V₂O₅/Pani (w = 15; 30 dias). Observa-se, nas figuras 79a e 79b, que as nanofibras alcançadas, depois da síntese de 30 dias, aumentam consideravelmente seu tamanho, resultando em NF-V₂O₅/Pani de ~1,5 µm de comprimento entre ~300 nm de largura.

Figura 79. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅/Pani (w = 15, 30 dias.). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

NF-V₂O₅/Pani (w = 25; 1 dia). Nas figuras 80a e 80b, verifica-se que as nanofibras conseguidas, depois da síntese de 1 dia, aumentam consideravelmente o tamanho comparado as NF-V₂O₅ (w =15, 1 dia), resultando em NF-V₂O₅/Pani de ~200m de comprimento e ~30 nm de largura.

Figura 80. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅/Pani (w= 25, 1 dia). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

NF-V₂O₅/Pani (w = 25; 7 dias). Observa-se, nas figuras 81a e 81b, que as nanofibras obtidas, depois da síntese de 7 dias, apresentam um comprimento de ~300 nm e uma largura de ~ 100.

Figura 81. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅/Pani (w= 25, 7 dias). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

NF-V₂O₅/Pani (w = 5; 7 dias). Nas figuras 82a e 82b, é notado que as nanofibras atingidas, depois da síntese de 7 dias, resultando em NF-V₂O₅/Pani de ~500 nm de comprimento e 50 nm de largura.

Figura 82. Imagens obtidas pela técnica de MEV de NF-V₂O₅/Pani (w= 5, 7 dias). (a) baixa resolução, e (b) alta resolução.

Na tabela 9, de forma resumida, o comprimento, a largura e a área das NF-V₂O₅/Pani obtida são apresentados:

Poço aquoso e tempo de síntese	Comprimento / nm	Largura / nm	Área / nm ² (x10 ³) ^{††††}
w = 15; 1 dia	100	10	1
w = 15; 7 dias	100	15	1,5
w = 15; 30 dias	1500	300	450
w = 25; 1 dia	200	30	6
w = 25; 7 dias	300	100	30
w = 5; 7 dias	500	50	15

Tabela 9. Comprimentos e larguras das NF-V₂O₅/Pani.

†††† Considerando que a amostra é totalmente homogênea e composta por nanofibras planas do mesmo comprimento e largura é possível calcular a área da nanofibra.

O crescimento das NF-V₂O₅/Pani não apresenta uma dependência linear da área, em função do tempo de síntese, como no caso das NF-V₂O₅. Pode ser observado que, tanto as NF-V₂O₅/Pani (w = 15, 1 dia), quanto as NF-V₂O₅/Pani (w = 15, 7 dias), não apresentam mudanças significativas no tamanho. Enquanto, para as NF-V₂O₅/Pani (w = 15, 30 dias), se nota um aumento considerável no tamanho das nanofibras. Por outro lado, o aumento do poço aquoso traz, como consequência, um aumento no tamanho das nanofibras, com isenção das NF-V₂O₅/Pani (w = 5, 7 dias) que demonstram um comprimento muito elevado.

O mecanismo da formação de nanofibras V₂O₅/Pani pode ser explicado pelo possível crescimento preferencial num plano do óxido, concomitantemente, com a dinâmica micelar, como deduzido para a formação de NF-V₂O₅. Em todos os casos, verifica-se um acréscimo no tamanho das nanofibras com o aumento do poço aquoso, da mesma forma que se produz acréscimo no tamanho quando o tempo de síntese é maior. A evolução do tamanho das nanofibras, com os diferentes parâmetros estudados, tempo e poço aquoso, apresenta resultados complexos, com os quais não se é possível obter um simples mecanismo para crescimento das nanofibras, como foi revelado para as nanofibras de óxido de vanádio. Enquanto se pode comparar os tamanhos das NF- V₂O₅ com as NF-V₂O₅/Pani, obtidas a w = 15, 7 dias; neste caso é percebido que o tamanho é menor no nanohíbrido. Para estes parâmetros de síntese, conclui-se que o processo de polimerização da Pani interfere no crescimento do óxido, diminuindo o comprimento e a largura das nanofibras resultantes.

3.5.2 Caracterização espectroscópica.

Espectroscopia FTIR. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para o estudo da composição das NF-V₂O₅ e as NF-V₂O₅/Pani. Para a caracterização do material, foram examinadas diferentes amostras: V₂O₅-sm, V₂O₅ (w = 15; 1 dia), NF-V₂O₅ (w = 15; 7 dias), V₂O₅/Pani-sm, NF- V₂O₅/Pani (w = 15; 1 dia), e NF-V₂O₅/Pani (w = 15; 7 dias).

NF-V₂O₅. O espectro FTIR de V₂O₅, segundo análises realizadas por Abello e col.²³¹ e Surca e col.²⁵⁵, apresenta bandas em 1001, 779-800 e 574 e 496 cm⁻¹. A banda em frequência mais alta (1001 cm⁻¹) corresponde ao estiramento do grupo vanadila V=O; a banda larga entre 779 e 800 cm⁻¹ é relacionada ao estiramento

assimétrico V-O-V, enquanto os grupos de bandas localizados abaixo de 600 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico V-O-V ($496 - 574\text{ cm}^{-1}$).

A figura 83a mostra o espectro do surfactante (AOT), que é caracterizado por várias bandas de absorção localizadas na região entre 1770 e 1000 cm^{-1} . As bandas de características do surfactante utilizado para as sínteses das nanofibras se encontram presentes nos espectros das nanofibras, significando que o método de purificação não consegue subtrair todo o surfactante que rodeia as nanofibras.

A figura 83b mostra o espectro do $\text{V}_2\text{O}_5\text{-sm}$, sendo possível observar as 3 bandas características do óxido de vanádio em 1010 , 750 e 518 cm^{-1} . A banda observada em 1630 cm^{-1} é característica em todos os espectros e é atribuída à molécula de água.

As $\text{NF-V}_2\text{O}_5$ ($w = 15$; 1 dia) (figura 83c) configuram as bandas características do óxido em: um duplete $1004\text{-}976\text{ cm}^{-1}$, 740 cm^{-1} e uma banda larga em $540\text{-}510\text{ cm}^{-1}$. O duplete ($1004\text{-}976\text{ cm}^{-1}$) é característico do estiramento de grupos V=O não equivalentes²²⁸

Figura 83. Espectros de FTIR de (a) AOT, (b) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-sm}$, (c) $\text{NF-V}_2\text{O}_5$ ($w = 15$; 1 dia.), (d) $\text{NF-V}_2\text{O}_5$ ($w = 15$; 7 dias).

As NF-V₂O₅ (w = 15; 7 dias) (figura 83d) apresentam as bandas características do óxido em: um duplete 1000-960 cm⁻¹, 740 cm⁻¹ e uma banda em 530 cm⁻¹. É observado, também para as nanofibras, um duplete característico do estiramento dos grupos V=O não equivalentes. Além deste aspecto, pode-se comprovar que as bandas do surfactante, comparadas ao espectro das NF-V₂O₅ (w = 15; 1 dia), têm uma intensidade relativa maior nestas nanofibras, indicando que o método de purificação não teve uma alta eficiência.

NF-V₂O₅/Pani. A figura 84 mostra o espectro de FTIR de amostras de NF-V₂O₅/Pani. As atribuições das bandas são consistentes com outros trabalhos sobre nanocompósitos de V₂O₅/Pani^{37, 50, 119}. Deve-se notar que não é uma tarefa fácil atribuir os modos de vibração do polímero, visto que as bandas de absorção se encontram sobrepostas com as bandas do surfactante. As bandas mais intensas, abaixo de 1010 cm⁻¹, são relacionadas aos modos de vibração do óxido, enquanto a região de 1010 a 1600 cm⁻¹ corresponde às absorções por parte da Pani, água e AOT. Novamente, para o óxido de vanádio, um duplete de 960 a 999 cm⁻¹ se refere ao estiramento V=O, o duplete observado está relacionado, tanto ao estiramento de grupos V=O não equivalentes, quanto às pontes de hidrogênio OH₂---O=V e à interação H₂O---V=O. A banda em 760 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento assimétrico V-O-V, e a banda em 540 cm⁻¹ ao estiramento simétrico V-O-V.

Figura 84. Espectros de FTIR de (a) AOT, (b) V_2O_5 /Pani-sm, (c) NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 1 dia.), (d) NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 7 dias).

Experimentos de FTIR indicaram que a posição da banda característica do estiramento do grupo $V=O$ é deslocada para números de onda mais baixos, enquanto os modos vibracionais $V-O$ se deslocam para números de onda mais altos em comparação com o xerogel puro ²⁵⁶. Uma possibilidade para justificar esses comportamentos seria o aumento da quantidade de V^{4+} devido à redução do óxido durante a síntese do material híbrido. Essas mudanças podem também ser atribuídas à formação de pontes de hidrogênio $NH---O=V$, modificando a geometria de coordenação do íon vanádio.

Os espectros do V_2O_5 /Pani-sm e das NF- V_2O_5 /Pani, comparados aos espectros de V_2O_5 , revelam um aumento no número de onda dos modos vibracionais $V-O$ simétrico e assimétrico de 525 e 740 cm^{-1} para 540 cm^{-1} e 760 cm^{-1} , respectivamente, enquanto o da ligação $V=O$ é deslocado para o menor número de onda. Como discutido anteriormente, as ligações $NH---O=V$ promovem um deslocamento na posição do íon vanádio em direção ao plano basal VO_4 . Esses fatos aumentam o comprimento da ligação $V=O$ e também a interação entre os

oxigênios do plano basal e o íon vanádio, aumentando o número de onda correspondente aos modos vibracionais V-O simétrico e assimétrico. Assim, é concluído que a pirâmide de base quadrada, nos nanocompósitos V_2O_5 /Pani, é menos distorcida do que no V_2O_5 .

Baseado nos espectros de FTIR, é sugerido que os íons de vanádio adotem uma simetria diferente nos nanocompósitos em comparação ao óxido, devido às distintas interações entre os íons lítio e os oxigênios do óxido, além das interações resultantes do íntimo contato entre o polímero condutor e a matriz inorgânica.

Espectroscopia Raman. A figura 85 apresenta os espectros Raman para: (a) AOT, (b) V_2O_5 /Pani-sm e (c) NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 7 dias). Observam-se 3 bandas principais em 1170-1180, 1350-1337, e 1580-1560 cm^{-1} , que são características dos anéis benzenóides, estruturas polarônicas e anéis quinóides, respectivamente. Em decorrência do efeito ressonante, está claro, no espectro, que a Pani está na forma esmeraldina condutora, devido à alta intensidade da banda em 1331 cm^{-1} , relacionada ao estiramento $C-N^{+}$ 160, 233. No entanto, outras bandas relativas a segmentos poliméricos, com ligações cruzadas, localizados em 580 e 1390 também podem ser notadas.

Figura 85. Espectros Raman de (a) AOT, (b) $C-V_2O_5$ /Pani -sm, (c) NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 7 dias).

3.5.3 Influência do tamanho das nanofibras nas propriedades eletroquímicas.

Para avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais sintetizados frente à intercalação de Li^+ , foram realizados, inicialmente, experimentos de voltametria cíclica. Essa técnica eletroquímica é bastante versátil para determinar a capacidade específica, a reversibilidade e a ciclabilidade do material. As capacidades de carga e descarga foram calculadas a partir dos voltamogramas.

Amostras estudadas:

Material	Poço aquoso	Tempo de síntese / dias	Área / nm^2 ($\times 10^3$)
	sem micela	-	-
	15	7	30
V_2O_5	15	30	100
	15	1	1
Material	Poço aquoso	Tempo de síntese / dias	Área / nm^2 ($\times 10^3$)
	sem micela	-	-
	15	1	1
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$	15	7	1,5
	15	30	450
	5	7	6
	25	7	30

A tabela 10 resume os dados mais relevantes das capacidades (Cap) de carga e descarga para os materiais estudados^{****}. Observa-se que, para o óxido de vanádio, tanto macroscópico, quanto nanoestruturado, a capacidade de carga

**** Os resultados de voltametria cíclica e os gráficos de capacidade de carga e descarga são apresentados no anexo 1.

denota uma queda muito acentuada nos primeiros ciclos ($> 50\%$), enquanto para o V_2O_5 /Pani-sm e as NF- V_2O_5 /Pani a queda é menor ($\sim 16\%$ nos 4 primeiros ciclos).

Material	Cap de carga/ descarga	Cap de carga/ descarga	Cap de carga/ descarga	% da queda na Cap de carga	
	1º ciclo / Ahkg ⁻¹	4º ciclo / Ahkg ⁻¹	7º ciclo / Ahkg ⁻¹	1-4	1-7
V_2O_5 -sm	100/85	44/44	43/44	56	57
NF- V_2O_5 (w = 15; 7 dias)	106/85	68/63	44/38	36	58
NF- V_2O_5 (w = 15; 30 dias)	74/68	26/18	26/22	65	65
NF- V_2O_5 (w = 15; 1 dia)	186/166	100/100	-	46	-
Material	Cap de carga/ descarga	Cap de carga/ descarga	Cap de carga/ descarga	% da queda na Cap de carga	
	1º ciclo / Ahkg ⁻¹	4º ciclo / Ahkg ⁻¹	7º ciclo / Ahkg ⁻¹	1-4	1-7
V_2O_5 /Pani-sm	222/258	188/184	-	16	
NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 7 dias)	338/298	284/277	256/250	16	24
NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 30 dias)	218/236	145/142	-	30	-
NF- V_2O_5 /Pani (w = 5; 7 dias)	307/349	262/275	162/170	15	47

Tabela 10. Capacidade específica de carga e descarga para os 1º, 4º e 7º ciclos, e a porcentagem de queda no valor da capacidade de carga para os ciclos 4º e 7º a respeito do primeiro ciclo.

Percebe-se que o tamanho das nanofibras exerce uma grande influência na capacidade específica do material. A capacidade específica para do V_2O_5 /Pani-sm atinge um valor máximo de 240 Ahkg^{-1} , enquanto para as NF- V_2O_5 /Pani, é 1,41 vezes maior (340 Ahkg^{-1}). Esse fato decorre da maior área superficial das nanofibras, o que torna mais fácil o processo de compensação de carga e aumenta o valor de capacidade específica.

Os principais pontos a serem destacados, após os experimentos de caracterização eletroquímica por voltametria cíclica, foram os resultados de capacidade específica para as NF- V_2O_5 /Pani. Os valores de capacidade com o número de ciclos demonstraram uma queda menos acentuada quando comparado ao óxido de vanádio. Em todos os casos, uma que maior a 36% é observada na capacidade no quarto ciclo para o V_2O_5 , enquanto as capacidades para os híbridos não superam os 30%. Esse fato se deve à irreversibilidade de intercalação de Li^+ na estrutura das NF- V_2O_5 . Esta irreversibilidade é ocorrida pela coalecência das nanofibras. Depois de 10 ciclos, as nanofibras de óxido de vanádio perdem a identidade de nanofibras, mostrando grandes aglomerados que dificultam a intercalação de íons Li, porém uma marcada diminuição na eletroatividade do material e uma menor capacidade de carga são notadas. Além da irreversibilidade, observa-se que os valores de capacidade para os óxidos são sempre menores que para os híbridos, isto se deve ao efeito sinérgico gerado pela íntima mistura entre o óxido e o polímero.

Uma outra análise pode ser realizada, considerando as nanofibras como planas, a fim de se calcular a área delas. No gráfico em 3D, mostrado na figura 86, a relação da área *versus* a capacidade *versus* a porcentagem de queda, na capacidade do primeiro para o quarto ciclo, é apresentada. Como pode ser constatado um aumento na área da nanoestrutura, isso provoca uma diminuição da capacidade para ambos os casos, NF- V_2O_5 e NF- V_2O_5 /Pani, sendo que o caso do óxido de vanádio apresenta valores menores de capacidade e uma queda maior desta, como discutido anteriormente. Também é observado que a área nas NF- V_2O_5 não tem influência na porcentagem de queda da capacidade. No entanto, para o caso das NF- V_2O_5 /Pani (figura 87), nota-se que uma diminuição na área das nanofibras, além de provocar um aumento na capacidade de carga, apresenta uma diminuição da porcentagem de queda na capacidade.

Figura 86. Relação da área *versus* capacidade *versus* % de queda na capacidade do primeiro para o quarto ciclo para as diferentes NF-V₂O₅ e NF-V₂O₅/Pani.

Figura 87. Relação da área *versus* capacidade *versus* % de queda na capacidade do primeiro para o quarto ciclo para as diferentes NF-V₂O₅/Pani.

3.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A impedância de uma cela eletroquímica é normalmente medida com a aplicação de uma pequena perturbação no potencial (ou na corrente), de forma a obter informações da fase e magnitude da variável dependente (potencial ou corrente). Quando as medidas são realizadas com uma ampla faixa de frequências, diferentes processos físico-químicos podem ser verificados com distintas constantes de tempo. O fato de a perturbação ser pequena traz vantagens em termos da solução das equações matemáticas relevantes, pois é possível usar as formas limites destas equações, que são normalmente lineares ²⁵⁷.

Encontram-se na literatura dois métodos para o tratamento dos dados experimentais obtidos por EIE. Uma das estratégias consiste em escolher um modelo fisicoquímico (matemático) para o mecanismo da reação e os parâmetros cinéticos, deduzir a expressão da impedância e comparar com a experimental ²⁵⁸. Uma outra estratégia é atribuir componentes de um circuito elétrico (resistências, capacitâncias e indutâncias) aos processos eletroquímicos, construindo, assim, um

circuito que simule uma resposta de corrente semelhante àquela produzida pelo sistema eletroquímico sob investigação ²⁵⁷.

O método empregado nesta tese para o tratamento dos dados experimentais obtidos por EIE foi o tratamento matemático, por isso, à continuação, são apresentados uma breve descrição teórica e, imediatamente, os resultados e discussões.

Um dos modos usados para apresentar as medidas de impedância é o realizado através do gráfico de Nyquist, no qual se podem observar os valores da parte imaginária da impedância (Z_{img}), em função dos valores da parte real (Z_{real}). Se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, será possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências, dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências. Considerando um sistema eletrodo/filme/eletrolito, pode se esquematizar um diagrama de Nyquist ideal^{§§§§§} (esquema 20). Este apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências.

^{§§§§§} Entende-se, a modo de exemplo, por diagrama de Nyquist ideal ao gráfico no plano complexo (de Z_{img} versus Z_{real}) que apresente, claramente, o controle cinético e difusional, em decorrência que para diferentes sistemas pode acontecer que, devido aos valores relativos dos componentes R_{tc} , Z_w e C_d , só o semicírculo ou só a linha recta sejam observados. O significado físico-químico de R_{tc} , Z_w e C_d serão revelados após o esquema 20.

Esquema 20. Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox.

Na região de altas frequências, o efeito do relaxamento de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo, do qual se podem obter os valores de R_e , R_{tc} e C_d .

➤ R_e é a resistência não compensada (resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência) e pode ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real. Na segunda interseção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de $R_e + R_{tc}$.

➤ R_{tc} é a resistência de transferência de carga.

➤ C_d é a capacitância da dupla camada.

Como se pode observar no diagrama de Nyquist do esquema 20, a região de baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita, definida por uma reta cuja inclinação é geralmente igual a 1 (Warburg, Z_w^{*****}), e outra de difusão finita, na qual o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama de impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real. Essas duas regiões correspondem aos casos extremos em que $\omega \gg \frac{2D}{l^2}$, difusão semi-infinita, e $\omega \ll \frac{2D}{l^2}$, difusão finita. Sendo D o coeficiente de difusão e l a espessura do filme redox.

***** Z_w é uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das espécies eletroativas.

Para $\omega \gg \frac{2D}{l^2}$, os valores da impedância complexa Z_{img} são representados por uma reta inclinada de 45° em relação ao eixo real no diagrama Nyquist.

$$Z_{img} = |Z| \cos(\beta) - j|Z| \sin(\beta) = |Z| \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - j|Z| \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = \frac{|Z|}{\sqrt{2}} (1 - j) \quad (17)$$

$$|Z| = \left| \frac{V_o}{i_o S} \right| = \left| \left(\frac{V_M}{\sqrt{2} z F D^{1/2} S} \right) \left(\frac{dE}{dy} \right) \omega^{-1/2} \right| \quad (18)$$

onde V_M é o volume molar do material que compõe o filme e S a área do eletrodo.

Para $\omega \ll \frac{2D}{l^2}$, os valores de Z_{img} são representados por uma reta paralela ao eixo imaginário no diagrama Nyquist.

$$Z_{img} = |Z| \sin \beta = \left(\frac{V_M}{z F S \omega l} \right) \left(\frac{dE}{dy} \right) = \frac{1}{\omega C_L} \quad (19)$$

$$Z_{real} = |Z| \cos \beta = C_L = |Z| \frac{2k^2 l^2}{3S} = \left(\frac{V_M}{z F S} \right) \left(\frac{dE}{dy} \right) \left(\frac{l}{3D} \right) \quad (20)$$

no qual C_L e R_L são a capacidade e a resistência limite, os quais correspondem aos valores da resistência e da capacidade de transição do processo de difusão semi-infinita para finita.

Do quociente entre as equações 19 e 20, obtém-se a subsequente expressão:

$$3R_L C_L = \frac{l^2}{D} \quad (21)$$

Da interseção da reta vertical com o eixo real, é fornecido o valor correspondente à soma de $R_e + R_{tc} + R_L$, o que permite a determinação de R_L . O valor de C_L pode ser calculado através de um gráfico da parte imaginária da impedância em função do inverso da frequência angular (ω). Na região de saturação de carga, C_L é independente da frequência e é definido pela equação:

$$Z_{img} = \frac{1}{\omega C_L} \quad (22)$$

Desta maneira, pode-se calcular a constante de tempo das espécies envolvidas no processo de compensação de cargas, $\frac{L^2}{D}$.

3.5.5 Difusão finita e semi-infinita

Primeiramente, estudou-se o comportamento difusional das nanofibras frente a inserção de íons Li. Para isto, foram realizadas medidas de EIE nas seguintes amostras:

Material	Poço aquoso	Tempo de síntese / dias
V ₂ O ₅ (V ₂ O ₅ -sm)	sem micela	7
NF-V ₂ O ₅	15	7
NF-V ₂ O ₅	15	30
NF-V ₂ O ₅	15	1
NF-V ₂ O ₅	5	7
V ₂ O ₅ /Pani	sem micela	7
NF-V ₂ O ₅ /Pani	15	1
NF-V ₂ O ₅ /Pani	15	7
NF-V ₂ O ₅ /Pani	15	30
NF-V ₂ O ₅ /Pani	5	7
NF-V ₂ O ₅ /Pani	25	7

O diagrama de Nyquist do V₂O₅-sm é apresentado na figura xx. Nesse diagrama é possível visualizar um comportamento de difusão semi-inifinita. No entanto, os diagramas de Nyquist para os eletrodos das NF-V₂O₅ (anexo 2⁺⁺⁺⁺⁺), exibem dois tipos de comportamento difusional, tanto o de difusão finita, quanto o de difusão semi-infinita. A figura 88 apresenta, “a modo de exemplo”⁺⁺⁺⁺⁺, a

⁺⁺⁺⁺⁺ Os diagramas de Nyquist para o resto das NF-V₂O₅ é mostrado no anexo 2 devido a que o objetivo perseguido é analisar a mudança do modo difusional com a quantidade de Li⁺ inserido nos eletrodos, o que será revelado na tabela 11, a qual resume o comportamento das diferentes amostras estudadas.

⁺⁺⁺⁺⁺ “A modo de exemplo”: esta expressão indica que todas as nanofibras apresentaram a mesma

mudança de comportamento difusional como o potencial. Esses gráficos de Nyquist demonstram um comportamento de difusão finita até certo potencial de redução (em que a inserção de Li^+ é menor que 0,5 em x_{Li^+}). Nesses potenciais, pode ser contemplada uma linha vertical paralela ao eixo imaginário do plano complexo, no limite de baixas frequências. O diagrama de Nyquist tem uma mudança altamente marcada a maiores potências (em que a inserção de Li^+ é maior que 0,5 em x_{Li^+}). Nessa faixa de potencial, os diagramas são caracterizados por uma difusão semi-infinita.

V_2O_5 sem micela

Figura 88. Diagrama de Nyquist do V_2O_5 .

NF- V_2O_5 (w = 5; 7 dias)

mudança de comportamento difusional. Vale resaltar que esse comportamento se apresenta a diferentes potenciais nas diferentes amostras.

Figura 89. Diagrama de Nyquist do NF-V₂O₅ (w = 5; 7 dias).

O mesmo tipo de comportamento apresentado nas NF-V₂O₅ é observado para o V₂O₅/Pani (anexo 2) e nas NF-V₂O₅/Pani (anexo 2^{ssssss}). Verifica-se, no limite de baixas frequências, no diagrama de Nyquist, um comportamento de difusão finita, alcançando-se uma linha vertical paralela ao eixo imaginário do plano complexo. Tal tipo de comportamento foi notado para os potenciais nos quais a intercalação de Li⁺ é menor a 0,6 em x_{Li}⁺. Contudo, os valores de impedância, para baixas frequências e para maiores potenciais (intercalação de Li⁺ é maior a 0,6 em x_{Li}⁺), são caracterizadas por uma linha reta com um ângulo de fase de 45°. “A modo de exemplo”, apresenta-se a figura 90 correspondente ao diagrama de Nyquist para as NF-V₂O₅/Pani (w = 5, 1 dia)

NF-V₂O₅/Pani (w = 15; 1 dia)

^{ssssss} Os diagramas de Nyquist para o V₂O₅/Pani e o resto das NF-V₂O₅/Pani é mostrado no anexo 2 devido a que o objetivo perseguido é analisar a mudança do modo difusional com a quantidade de Li⁺ inserido nos eletrodos, o que será revelado na tabela 11, a qual resume o comportamento das diferentes amostras estudadas.

Figura 90. Diagrama de Nyquist do NF-V₂O₅/Pani (w = 15; 1 dia).

Pode ser observado, na tabela 11, que o comportamento de difusão semi-infinita nas NF-V₂O₅ começa para valores de x_{Li}^{+} menores que para as NF-V₂O₅/Pani. Uma análise qualitativa desses dados sugere que a difusão dos íons Li nas NF-V₂O₅/Pani ocorra com uma maior velocidade. A presença de Pani, além de diminuir a queda ôhmica, fornece um caminho condutor alternativo (quando o polímero se encontra envolvendo externamente as nanofibras) para unir as partículas isoladas do óxido, tornando-as eletroquimicamente ativas.

Material	Potenciais de difusão finita	Potenciais de difusão semi-infinita	Quantidade de Li ⁺ inserido até a transição (x_{Li}^{+})
V ₂ O ₅ (sem micela)	-	0,2 / -0,4	-
NF-V ₂ O ₅ (w = 15; 7 dias)	0,3 / -0,2	-0,3 / -0,4	0,5
NF-V ₂ O ₅ (w = 15; 30 dias)	0,3 / 0,0	-0,1 / -0,4	0,3
NF-V ₂ O ₅ (w = 15; 1 dia)	0,3 / -0,2	-0,3 / -0,4	0,6
NF-V ₂ O ₅ (w = 25; 7 dias)	0,3 / 0,1	0,0 / -0,4	0,3

V ₂ O ₅ /Pani (sem micela)	0,3 / 0,0	-0,1 / -0,4	0,3
NF-V ₂ O ₅ (w = 15; 1 dia)	0,3 / -0,2	-0,5	0,7
NF-V ₂ O ₅ (w = 15; 7 dias)	0,3 / -0,3	-0,4	0,9
NF-V ₂ O ₅ (w = 15; 30 dias)	0,3 / -0,2	-0,3 / -0,4	0,6
NF-V ₂ O ₅ (w = 5; 7 dias)	0,3 / -0,2	-0,3 / -0,4	0,8

Tabela 11. Potências de difusão finita e semi-infinita; e quantidade de Li⁺ (x_{Li⁺}) até o potencial de transição.

A figura 91 denota a relação da área das nanofibras com do x_{Li⁺}, inserido até a transição de difusão finita/semi-infinita. O aumento da área das nanofibras provoca uma diminuição da quantidade de Li⁺ inserido até a transição. Este tipo de comportamento é observado para ambos os casos, NF-V₂O₅ e NF-V₂O₅/Pani. Devido a estas observações, pode-se inferir que, quanto menor é a área das nanofibras, mais sítios ativos podem ser acessados.

Figura 91. Relação da área das nanofibras com a quantidade de Li^+ inserido até a transição de difusão finita/semi-infinita.

A primeira conclusão da análise dos diagramas Nyquist, para as diferentes amostras, foi de que as nanofibras, tanto de V_2O_5 , quanto de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$, mostraram que o processo de difusão finita começa em frequências mais altas do que no $\text{V}_2\text{O}_5\text{-sm}$. Além disso, o processo de difusão finita não é visualizado no $\text{V}_2\text{O}_5\text{-sm}$, ao contrário do resto das amostras, o que indica um processo de saturação de carga mais rápido nas nanofibras do que nos óxidos. O fato de que as NF- V_2O_5 apresentem somente uma difusão semi-infinita pode ser atribuído à presença de uma larga distribuição de comprimentos do caminho difusional, cujo efeito, nos resultados de EIE, é similar à influência da porosidade e da rugosidade da superfície dos eletrodos. Por outro lado, o aumento no fluxo de íons Li nas nanofibras pode ser atribuído a uma mobilidade iônica maior. Tal tipo de estrutura promove um aumento na quantidade de sítios ativos que podem ser acessados para um mesmo intervalo de tempo.

O processo de difusão semi-infinita foi visualizado nas NF- V_2O_5 , após a inserção de $x_{\text{Li}^+} \sim 0,5$. Entretanto, os nanohíbridos apresentam um comportamento de difusão finita numa ampla faixa de inserção de íons Li entre 0 e $\sim 0,7$, o que demonstra um processo de saturação de carga mais rápido. Esse acréscimo no fluxo dos íons Li^+ pode ser atribuído a uma mobilidade iônica maior, além do efeito produzido pela maior condutividade eletrônica, em decorrência da presença da Pani. Tais efeitos promovem um aumento na quantidade de sítios ativos, os quais podem ser acessados em um mesmo intervalo de tempo, aumentando a capacidade específica do cátodo. Esta dedução está de acordo com os dados apresentados na tabela 10, na qual é exposta as diferenças das capacidades específicas das NF- V_2O_5 e NF- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$.

Num comportamento ideal, extrapolando o semi-círculo na região de baixas frequências, a resistência eletrônica do material pode ser calculada. Portanto, numa análise qualitativa para baixos conteúdos de Li^+ inserido, pode-se observar, nos diagramas de Nyquist, que as nanofibras apresentam uma maior condutividade (mobilidade) eletrônica que o $\text{V}_2\text{O}_5\text{-sm}$, visto que nenhum semicírculo associado a um acoplamento $R_{\text{tc}}C_{\text{d}}$ paralelo do filme é visualizado nos diagramas das nanofibras (apenas um acoplamento associado à resistência da

solução eletrolítica e à sua capacidade geométrica). Este fato mostra a importância das nanoestruturas e dos híbridos para o desempenho do cátodo. Por um lado, a utilização de nanofibras como cátodos de baterias de íon Li traz, como consequência, uma mobilidade iônica maior e, por outro, a utilização de nanohíbridos diminui a resistência eletrônica entre as partículas, facilitando o acesso dos elétrons aos sítios de vanádio, uma vez que as cadeias deste polímero atuam como um caminho condutor alternativo na matriz inorgânica, unindo as partículas isoladas do óxido.

3.5.5 Dependência da Constante de Tempo com o tamanho das nanofibras.

O modelo fisicoquímico (matemático) será utilizado para estudar o comportamento eletroquímico das NF-V₂O₅ e NF-V₂O₅/Pani.

O fato da apresentação de tipos de comportamento difusional, para todas as nanofibras analisadas, impediu o cálculo direto do coeficiente de difusão (D).

Em relação ao comportamento de difusão finita, a partir da equação 21, é possível calcular a constante de tempo (τ^2/D), a qual proporcionará um resultado qualitativo para a análise da dependência da constante de tempo com o tamanho das nanofibras. A possibilidade do cálculo da constante de tempo traz a vantagem de um cálculo direto a partir dos dados de impedância, sem a utilização de parâmetros tais como dE/dx , V_M ou da área geométrica do eletrodo. Resultando assim, num valor real, sem suposições e/ou condições especiais.

Para as diferentes nanofibras, poder-se-ia aproximar o valor de l (espessura do filme homogêneo) mediante cálculos com a densidade do óxido de vanádio. Porém, o objetivo é direcionado à obtenção do coeficiente de difusão e a sua relação ao tamanho das nanofibras. Em tal situação, esta aproximação não é válida.

Para todas as nanofibras, e o V₂O₅/Pani, os valores de R_L e C_L , a fim de calcular τ^2/D foram alcançados da seguinte maneira (somente em potenciais de difusão finita):

(i) Da interseção da reta vertical com o eixo real, no diagrama de Nyquist, é obtido o valor correspondente à soma de $R_e + R_{tc} + R_L$, o que permite a determinação de R_L .

(ii) O valor de C_L é calculado através de um gráfico da parte imaginária da impedância em função do inverso da frequência angular (ω).

A modo de exemplo, é apresentado na figura 92 o comportamento de Z_{img} versus $1/\omega$ para as amostras de NF- V_2O_5 ($w = 5, 7$ dias) (figura 92a) e NF- V_2O_5 /Pani ($w = 5, 7$ dias) (figura 92b)

Figura 92. Gráfico de Z_{img} versus $1/\omega$ para obter os valores de R_L nas diferentes x_{Li^+} . (a) de NF- V_2O_5 ($w = 5, 7$ dias) e (b) NF- V_2O_5 /Pani ($w = 5, 7$ dias).

A figura 92 mostra o gráfico do logaritmo da constante de tempo em função de x_{Li^+} para as seguintes amostras: V_2O_5 -sm, NF- V_2O_5 ($w = 15, 1$ dia), NF- V_2O_5 ($w = 15, 7$ dias) e NF- V_2O_5 ($w = 15, 30$ dias). Vale ressaltar que a amostra de V_2O_5 -sm não apresenta difusão finita, porém, nas imagens 71a e 71b (MEV), é mostrada a formação de filmes homogêneos não nanoestruturados. Partindo desse resultado, é possível estimar a espessura do filme, empregando a seguinte equação^{*****}:

$$l = \frac{\delta m}{a} \quad (23)$$

sendo, l , a espessura do filme, δ a densidade do V_2O_5 ($1,5 \text{ g cm}^{-3}$ [259]), a a área do eletrodo ($0,096 \text{ cm}^2$) e m a massa do óxido ($22 \text{ }\mu\text{g}$).

***** Vale ressaltar que este é um cálculo estimativo da espessura do filme, e os resultados finais somente serviram para uma análise qualitativa dos dados.

Para a amostra de V_2O_5 -sm, a região de baixas frequências é caracterizada por uma linha reta com um ângulo de fase de 45° . A partir da equação 18 e da inclinação do módulo da impedância $|Z|$ em função do inverso da raiz quadrada da frequência angular (ω), foram determinados os coeficientes de difusão do V_2O_5 -sm. O valor de dE/dx ($\sim 6,5$ V) foi obtido na literatura ²²⁵, $V_M = 54$ $cm^3 mol^{-1}$ e S (área geométrica do eletrodo) = $0,096$ cm^2 . Depois de alcançados os valores D e l , é possível calcular ℓ^2/D para a mencionada amostra e a comparar à constante de tempo das NF- V_2O_5 .

A figura 93 demonstra os valores de ℓ^2/D , determinados para as nanofibras e estimados para o V_2O_5 -sm. Os valores da constante de tempo para o óxido de vanádio não nanoestruturado são muito superiores aos valores conseguidos para as nanofibras, o que indica que o uso de nanoestruturas melhora a cinética em estado sólido.

Ao se comparar os valores da constante de tempo para as diferentes nanofibras, NF- V_2O_5 ($w = 15$, 1 dia, área = 1.000 nm^2), NF- V_2O_5 ($w = 15$, 7 dias, área = 30.000 nm^2) e NF- V_2O_5 ($w = 15$, 30 dias, área = 100.000 nm^2), observa-se que o aumento de sua área tem influência no parâmetro ℓ^2/D .

Figura 93. Constante de tempo em função do grau de intercalação de Li^+ para (-▲-) V_2O_5 -sm, (-▲-) NF- V_2O_5 ($w = 15$, 1 dia), (-▲-) NF- V_2O_5 ($w = 15$, 7 dias) e (-▲-) NF- V_2O_5 ($w = 15$, 30 dias).

A figura 94 mostra o gráfico do logaritmo da constante de tempo em função de x_{Li^+} para as seguintes amostras: V_2O_5 /Pani-sm, NF- V_2O_5 /Pani ($w = 15$, 7 dias), NF- V_2O_5 /Pani ($w = 15$, 30 dias) e NF- V_2O_5 /Pani ($w = 5$, 7 dias). Os valores de t^2/D , determinados para as nanofibras, são da mesma ordem de magnitude que os obtidos para as V_2O_5 /Pani-sm, porém essa amostra apresenta valores maiores que os materiais nanoestruturados. Portanto, a utilização de nanofibras melhora a cinética de intercalação de íons Li, devido, basicamente, ao menor comprimento de caminho difusional do Li^+ , o que confirma um dos objetivos desta tese: a busca de novas rotas de síntese para o alcance de materiais nanoestruturados, a fim de uma melhora na difusão do Li^+ em sua estrutura.

Com a comparação dos valores da constante de tempo para as diferentes nanofibras, NF- V_2O_5 /Pani ($w = 15$, 7 dias, área = 1.500 nm^2), NF- V_2O_5 /Pani ($w = 5$, 7 dias, área = 15.000 nm^2) e NF- V_2O_5 /Pani ($w = 15$, 30 dias, área = 450.000 nm^2), verifica-se que o aumento da área das nanofibras não tem influência no parâmetro t^2/D . Esse fato é atribuído à lenta difusão de Li^+ no óxido.

Figura 94. Constante de tempo em função do grau de intercalação de Li^+ para (—●—) V_2O_5 /Pani-sm, (—●—) NF- V_2O_5 /Pani ($w = 15$, 7 dias), (—●—) NF- V_2O_5 /Pani ($w = 15$, 30 dias) e (—●—) NF- V_2O_5 /Pani ($w = 5$, 7 dias).

A figura 95 mostra a dependência da constante de tempo com a área. Quanto menor é a área das nanofibras, mais sítios ativos se encontrarão na superfície, por isso a constante de tempo é menor com áreas menores. Quando a área aumenta, traz, como consequência, o aumento dos sítios ativos no *bulk* da

nanoestrutura, o que diminui a mobilidade iônica dos íons Li, trazendo consigo um aumento de τ^2/D .

Figura 95. Constante de tempo *versus* do grau de intercalação de Li^+ , comparada com a (0) área das nanofibras. (—●—) NF- V_2O_5 /Pani (w = 15, 7 dias), (—●—) NF- V_2O_5 /Pani (w = 15, 30 dias) e (—●—) NF- V_2O_5 /Pani (w = 5, 7 dias).

Finalmente, foi realizado um estudo comparativo de diferentes amostras, V_2O_5 -sm, NF- V_2O_5 (w = 15, 1 dia), V_2O_5 /Pani-sm e V_2O_5 /Pani (w = 15, 7 dias), na intenção de comparar nanoestruturas com materiais não nanoestruturados e a vantagem de se utilizar nanohíbridos. Como pode ser verificado na figura 96, os materiais nanoestruturados demonstraram constantes de tempo inferiores com respeito aos materiais não nanoestruturados, em decorrência, basicamente, do menor comprimento do caminho difusional do Li^+ . Por outro lado, na comparação entre os materiais nanoestruturados, NF- V_2O_5 e NF- V_2O_5 /Pani, nota-se uma diferença no valor de τ^2/D . O menor valor alcançado para o híbrido NF- V_2O_5 /Pani está associado à natureza amorfa e à redução de interações eletrostáticas entre os íons Li e os átomos de oxigênio do V_2O_5 , devido à presença do polímero condutor^{147, 260}. Realmente, quando há um aumento na amorficidade, há uma tendência no aumento da mobilidade iônica, como relatado por Huguenin e col^{261, 262}.

Figura 96. Constante de tempo em função do grau de intercalação de Li^+ para (-▲-) V_2O_5 -sm, (-▲-) NF- V_2O_5 (w = 15, 1 dia), (-●-) V_2O_5 /Pani-sm e (-●-) V_2O_5 /Pani (w = 15, 7 dias).

Para V_2O_5 , os dados de EIE²⁶³ mostram, claramente, que a etapa limitante do processo global é o processo de difusão dos íons Li^+ dentro da matriz hospedeira. Com os resultados apresentados anteriormente, é demonstrado que nanoestruturas conjuntamente ao efeito sinérgico, entre o óxido de vanádio e a Pani, são fatores primordiais na cinética de estado sólido, visto que a utilização destes aumenta a difusão de Li^+ na matriz do híbrido.

3.5.6 Conclusões parciais.

- ✓ Demonstrou-se a viabilidade e o controle da síntese de NF- V_2O_5 e NF- V_2O_5 /Pani com uma inédita morfologia fibrilar, mediante a utilização de micelas reversas.
- ✓ Com o auxílio da técnica de raios X, observou-se o aumento da amorficidade do óxido de vanádio, quando este é sintetizado junto à Pani.
- ✓ As análises de microscopia eletrônica de varredura comprovaram o alcance das nanofibras. Com o auxílio desta técnica, foi possível demonstrar o mecanismo de síntese.
- ✓ Experimentos de FTIR e Raman comprovaram a presença da Pani nas nanofibras V_2O_5 /Pani de material.

- ✓ Experimentos de voltametria cíclica demonstraram as promissoras propriedades das NF-V₂O₅/Pani. Os valores das capacidades específicas, calculadas através dos primeiros ciclos voltamétricos, apresentaram, além de um maior valor, uma queda menos acentuada quando comparados aos valores obtidos das NF-V₂O₅.
- ✓ As medidas de EIE sugerem, de forma qualitativa, que a difusão dos íons Li nas NF-V₂O₅/Pani ocorra com uma maior velocidade, comparado às NF-V₂O₅. A presença de Pani nas nanofibras diminui a queda ôhmica e fornece um caminho condutor alternativo para unir as partículas isoladas do óxido, tornando-as eletroquimicamente ativas. Tal questão confirma um dos objetivos desta tese, no tocante à procura de novas rotas de síntese para a obtenção de materiais nanoestruturados a fim de melhorar a difusão do Li⁺ na estrutura.

CAPÍTULO 4

Conclusões

Através dos resultados apresentados neste trabalho, foi possível demonstrar, de maneira inequívoca, que é possível alcançar diferentes nanoestruturas de MnO_2 e V_2O_5 e nanocompósitos híbridos MnO_2/BCP e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$, eletroativos e com morfologias definidas.

Um dos principais méritos deste estudo foi a demonstração da viabilidade de controle da síntese de nanopartículas e nanofibras por micelas reversas. Estas apresentam as vantagens de controlar o tamanho e a forma das nanoestruturas. Desta maneira, é possível planificar a produção de uma nova nanoestrutura, utilizando MRs mediante a mudança de alguns parâmetros (poço aquoso e tempo de síntese).

Durante a primeira etapa desta tese, foram caracterizadas diferentes BPC, entre elas se destaca a Blenda $\text{Pani}(\text{CSA})/\text{PMMA}$, que mostrou uma alta capacidade específica e uma excelente estabilidade nos ciclos de carga/descarga. Além desses resultados, observou-se que o PMMA influencia diretamente o transporte de massa durante o processo redox do material, aumentando a participação de cátions em dito processo. Por outro lado, as BPC se mostraram altamente eficientes como matrizes para a dispersão, com homogeneidade, de nanopartículas. Isto indica que a blenda polimérica condutora é uma excelente matriz, que, além de outorgar resistência mecânica e condutividade eletrônica, evita a aglomeração das NPs. Esta alta eficiência na distribuição de NPs favorece a rápida difusão dos íons, indicando que as nanopartículas imobilizadas numa matriz polimérica condutora tornam o material mais acessível para a inserção de íons e elétrons.

No decorrer da segunda etapa, após a síntese de nanofibras, comprovou-se a diferença de estabilidade mecânica entre as nanofibras de V_2O_5 e $V_2O_5/Pani$, revelando que a presença do polímero na matriz inorgânica minimiza as variações nas propriedades mecânicas dessa matriz durante o processo de intercalação de íons Li^+ . As nanofibras de $V_2O_5/Pani$ apresentaram uma maior capacidade específica e uma cinética de intercalação mais rápida que as NF- V_2O_5 . A presença de Pani nas nanofibras diminui a queda ôhmica e fornece um caminho condutor alternativo para unir as partículas isoladas do óxido, tornando-as eletroquimicamente ativas. Foi demonstrado que a utilização de nanoestruturas, conjuntamente ao efeito sinérgico entre o óxido de vanádio e a Pani, é um fator primordial na cinética de estado sólido, visto que o emprego delas aumenta a difusão de Li^+ na matriz do híbrido.

De uma maneira geral, percebeu-se um sinergismo entre os materiais, isto é, a combinação de características positivas dos polímeros condutores eletrônicos junto às dos óxidos de metais de transição, geraram novos materiais com propriedades melhoradas quando comparados aos componentes originais.

CAPÍTULO 5

Referências bibliográficas

1. Iijima, S., *Nature* 1991, 354, (6348), 56-8.
2. Wang, C.; John Appleby, A.; Little, F. E., *J. Power Sources* 2001, 93, (1-2), 174-185.
3. Zhang, Y.; Wang, X.; Fu, D. G.; Liu, J. Z.; Lu, Z. H., *Chin. Chem. Lett.* 2000, 11, (4), 375-376.
4. Scrosati, B., *Electrochim. Acta* 2000, 45, (15-16), 2461-2466.
5. Morales, J.; Petkova, G.; Cruz, M.; Caballero, A., *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003, 7, (4), A75-A77.
6. Karayigitoglu, C.; Tata, M.; John, V. T.; McPherson, G. L., *Colloids Surf., A* 1994, 82, (2), 151-62.
7. Meldrum, F. C.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1995, 91, (4), 673-80.
8. Pileni, M. P.; Lisiecki, I., *Colloids Surf., A* 1993, 80, (1), 63-8.
9. Pellegrini, N.; Trbojević, R.; De Sanctis, O.; Kadono, K., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997, 8, (1/2/3), 1023-1028.
10. Barnaby, J. F., As uses grow, tiny materials. *New York Time* 3 november, 2003.
11. Thayer, A., *Chem. Eng. News* 2002, 17.
12. Gleiter, H., *Nanostruct. Mater.* 1992, 1, (1), 1-19.

13. Gleiter, H., *Nanostruct. Mater.* 1995, 6, (1-4), 3-14.
14. Raghu, T.; Sundaresan, R.; Ramakrishnan, P.; Rama Mohan, T. R., *Mater. Sci. Eng., A* 2001, A304-306, 438-441.
15. Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J., *Chem. Mater.* 1996, 8, (8), 1682-1701.
16. Dickey, F. H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1949, 35, 227-9.
17. Maia, D. J.; De Paoli, M.-A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Das Neves, S., *Quim. Nova* 2000, 23, (2), 204-215.
18. Zanchet, D. Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, 1999.
19. Fendler, J. H., *J. Dispersion Sci. Technol.* 1999, 20, (1 & 2), 13-25.
20. de Caro, D.; Agelou, V.; Duteil, A.; Chaudret, B.; Mazel, R.; Roucau, C.; Bradley, J. S., *New J. Chem.* 1995, 19, (12), 1265-74.
21. Heath, J. R.; Knobler, C. M.; Leff, D. V., *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, (2), 189-197.
22. Delamarche, E.; Michel, B.; Kang, H.; Gerber, C., *Langmuir* 1994, 10, (11), 4103-8.
23. Oliveira, M. M.; Ugarte, D.; Zanchet, D.; Zarbin, A. J. G., *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 292, (2), 429-435.
24. Zanchet, D.; Hall, B. D.; Ugarte, D., *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, (47), 11013-11018.
25. Zanchet, D.; Tolentino, H.; Martins Alves, M. C.; Alves, O. L.; Ugarte, D., *Chem. Phys. Lett.* 2000, 323, (1,2), 167-172.
26. Hench, L. L.; West, J. K., *Chem. Rev.* 1990, 90, (1), 33-72.
27. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C., *Prog. Solid State Chem.* 1988, 18, (4), 259-341.
28. Pillai, V.; Kumar, P.; Hou, M. J.; Ayyub, P.; Shah, D. O., *Adv. Colloid Interface Sci.* 1995, 55, 241-69.

29. Pileni, M. P.; Editor, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry 65: Structure and Reactivity in Reverse Micelles*. 1989; p 379 pp.
30. Silber, J. J.; Biasutti, A.; Abuin, E.; Lissi, E., *Adv. Colloid Interface Sci.* 1999, 82, (1-3), 189-252.
31. Petit, C.; Pileni, M. P., *J. Magn. Magn. Mater.* 1997, 166, (1-2), 82-90.
32. Shervani, Z.; Ikushima, Y., *Colloids Surf., A* 2000, 164, (2-3), 307-313.
33. O'Connor, C. J.; Kolesnichenko, V.; Carpenter, E.; Sangregorio, C.; Zhou, W.; Kumbhar, A.; Sims, J.; Agnoli, F., *Synth. Met.* 2001, 122, (3), 547-557.
34. Giannelis, E. P., *Adv. Mater.* 1996, 8, (1), 29-35.
35. Gehr, R. J.; Boyd, R. W., *Chem. Mater.* 1996, 8, (8), 1807-1819.
36. Judeinstein, P.; Sanchez, C., *J. Mater. Chem.* 1996, 6, (4), 511-25.
37. Lira-Cantu, M.; Gomez-Romero, P., *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, (6), 2029-2033.
38. Lira-Cantu, M.; Gomez-Romero, P., *J. Solid State Chem.* 1999, 147, (2), 601-608.
39. Lira-Cantu, M.; Gomez-Romero, P., *Chem. Mater.* 1998, 10, (3), 698-704.
40. Shi, Z.; Zhang, L.; Zhu, G.; Yang, G.; Hua, J.; Ding, H.; Feng, S., *Chem. Mater.* 1999, 11, (12), 3565-3570.
41. Nakajima, H.; Matsubayashi, G.-e., *J. Mater. Chem.* 1995, 5, (1), 105-8.
42. Kanatzidis, M. G.; Marcy, H. O.; McCarthy, W. J.; Kannewurf, C. R.; Marks, T. J., *Solid State Ionics* 1989, 32-33, (Pt. I), 594-608.
43. Zhang, X.; Li, J.; Foran, B.; Lee, S.; Guo, H.-Y.; Hogan, T.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, (42), 10513-20.
44. Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P., *Chem. Mater.* 1996, 8, (11), 2628-2635.
45. Wypych, F.; Seefeld, N.; Denicolo, I., *Quim. Nova* 1997, 20, (4), 356-360.
46. Kerr, T. A.; Leroux, F.; Nazar, L. F., *Chem. Mater.* 1998, 10, (10), 2588-2591.

47. Nazar, L. F.; Goward, G.; Leroux, F.; Duncan, M.; Huang, H.; Kerr, T.; Gaubicher, J., *Int. J. Inorg. Mater.* 2001, 3, (3), 191-200.
48. Beleze, F. A.; Zarbin, A. J. G., *J. Braz. Chem. Soc.* 2001, 12, (4), 542-547.
49. Varela, H.; Huguenin, F.; Malta, M.; Torresi, R. M., *Quim. Nova* 2002, 25, (2), 287-299.
50. Malta, M.; Louarn, G.; Errien, N.; Torresi, R. M., *Electrochem. Commun.* 2003, 5, (12), 1011-1015.
51. Huguenin, F.; Torresi, R. M., *Quim. Nova* 2004, 27, (3), 393-398.
52. Canestraro, C. D.; Schnitzler, M. C.; Zarbin, A. J. G.; da Luz, M. G. E.; Roman, L. S., *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, (15), 5575-5578.
53. Menezes, W. G.; Camargo, P. H. C.; Oliveira, M. M.; Evans, D. J.; Soares, J. F.; Zarbin, A. J. G., *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 299, (1), 291-296.
54. Castro, E. G.; Zarbin, A. J. G.; Galembeck, A., *J. Non-Cryst. Solids* 2005, 351, (49-51), 3704-3708.
55. Oliveira, M. M.; Zanchet, D.; Ugarte, D.; Zarbin, A. J. G., *Prog. Colloid Polym. Sci.* 2004, 128, 126-130.
56. Bershtein, V. A.; Egorova, L. M.; Yakushev, P. N.; Pissis, P.; Sysel, P.; Brozova, L., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002, 40, (10), 1056-1069.
57. Godovsky, D. Y., *Adv. Polym. Sci.* 2000, 153, (Biopolymers, PVA Hydrogels Anionic Polymerisation Nanocomposites), 163-205.
58. Bauer, G.; Pittner, F.; Schalkhammer, T., *Mikrochim. Acta* 1999, 131, (1-2), 107-114.
59. Sheeney-Haj-Ichia, L.; Sharabi, G.; Willner, I., *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, (1), 27-32.
60. Selvan, S. T.; Hayakawa, T.; Nogami, M.; Moeller, M., *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, (35), 7441-7448.
61. Pardo-Yissar, V.; Bourenko, T.; Wasserman, J.; Willner, I., *Adv. Mater.* 2002, 14, (9), 670-673.
62. Gangopadhyay, R.; De, A., *Chem. Mater.* 2000, 12, (3), 608-622.

63. Wang, J.; White, W. B.; Adair, J. H., *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, (10), 4679-4685.
64. Min, M.; Machida, K.; Jang, J. H.; Naoi, K., *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, (2), A334-A338.
65. Gemeay, A. H.; Mansour, I. A.; El-Sharkawy, R. G.; Zaki, A. B., *Eur. Polym. J.* 2005, 41, (11), 2575-2583.
66. Kobayashi, T.; Inada, T.; Sonoyama, N.; Yamada, A.; Kanno, R., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005, 835, (Solid State Ionics--2004), 333-345.
67. Zarbin, A. J. G.; Maia, D. J.; De Paoli, M.-A.; Alves, O. L., *Synth. Met.* 1999, 102, (1-3), 1277-1278.
68. Zarbin, A. J. G.; De Paoli, M.-A.; Alves, O. L., *Synth. Met.* 1999, 99, (3), 227-235.
69. Frackowiak, E.; Khomenko, V.; Jurewicz, K.; Lota, K.; Beguin, F., *J. Power Sources* 2006, 153, (2), 413-418.
70. Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Delpeux, S.; Bertagna, V.; Beguin, F., *Carbon'01, An International Conference on Carbon, Lexington, KY, United States, July 14-19, 2001* 2001, 1066-1068.
71. De Paoli, M. A.; Menescal, R. K., *Quim. Nova* 1986, 9, (2), 133-40.
72. Hatano, M.; Kambara, S.; Shigeharu, O., *J. Polym. Sci.* 1961, 51, S26-S29.
73. Rodrigues, M. A.; De Paoli, M. A., *Synth. Met.* 1991, 43, (1-2), 2957-62.
74. Chiang, J. C.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* 1986, 13, (1-3), 193-205.
75. Angelopoulos, M.; Asturias, G. E.; Ermer, S. P.; Ray, A.; Scherr, E. M.; Macdiarmid, A. G.; Akhtar, M.; Kiss, Z.; Epstein, A. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1988, 160, 151-63.
76. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Faraday Discussions of the Chemical Society* 1989, 88, 317-32.
77. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Huang, W.; Humphrey, B. D.; Somasiri, N. L. D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985, 125, (1-4), 309-18.

78. Yonezawa, S.; Kanamura, K.; Takehara, Z., *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, (3), 629-33.
79. Mattoso, L. H. C., *Quim. Nova* 1996, 19, (4), 388-399.
80. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* 1995, 69, (1-3), 85-92.
81. Pyun, J.; Matyjaszewski, K., *Chem. Mater.* 2001, 13, (10), 3436-3448.
82. Ikkala, O. T.; Lindholm, T. M.; Ruohonen, H.; Selaentausta, M.; Vaekiparta, K., *Synth. Met.* 1995, 69, (1-3), 135-6.
83. Yang, C. Y.; Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J., *Synth. Met.* 1993, 53, (3), 293-301.
84. Ikkala, O. T.; Pietilae, L. O.; Passiniemi, P.; Vikki, T.; Oesterholm, H.; Ahjopalo, L.; Oesterholm, J. E., *Synth. Met.* 1997, 84, (1-3), 55-58.
85. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* 1994, 65, (2-3), 103-16.
86. Novak, P.; Mueller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O., *Chem. Rev.* 1997, 97, (1), 207-281.
87. Wang, P. C.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* 2001, 119, (1-3), 367-368.
88. Song, K. T.; Lee, J. Y.; Kim, H. D.; Kim, D. Y.; Kim, S. Y.; Kim, C. Y., *Synth. Met.* 2000, 110, (1), 57-63.
89. Sutton, S. J.; Vaughan, A. S., *Polymer* 1996, 37, (24), 5367-5374.
90. Lee, J. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y., *Synth. Met.* 1995, 74, (2), 103-6.
91. Goncalves, A. B.; Mangrich, A. S.; Zarbin, A. J. G., *Synth. Met.* 2000, 114, (2), 119-124.
92. Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J., *Synth. Met.* 1993, 57, (1), 3514-19.
93. Laska, J.; Zak, K.; Pron, A., *Synth. Met.* 1997, 84, (1-3), 117-118.
94. Ikkala, O. T.; Laakso, J.; Vaekiparta, K.; Virtanen, E.; Ruohonen, H.; Jaervinen, H.; Taka, T.; Passiniemi, P.; Oesterholm, J. E.; et al., *Synth. Met.* 1995, 69, (1-3), 97-100.
95. Faez, R.; Gazotti, W. A.; De Paoli, M.-A., *Polymer* 1999, 40, (20), 5497-5503.
96. Malmonge, L. F.; Mattoso, L. H. C., *Synth. Met.* 1995, 69, (1-3), 123-4.

97. Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J., *Synth. Met.* 1992, 48, (1), 91-7.
98. Andreatta, A.; Smith, P., *Synth. Met.* 1993, 55, (2-3), 1017-22.
99. Pron, A.; Nicolau, Y.; Genoud, F.; Nechtschein, M., *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, (8), 971-977.
100. Mantovani, G. L.; MacDiarmid, A. G.; Mattoso, L. H. C., *Synth. Met.* 1997, 84, (1-3), 73-74.
101. Fraysse, J.; Olinga, T.; Planes, J.; Pron, A.; Nechtschein, M., *Synth. Met.* 1999, 101, (1-3), 722-723.
102. Iyoda, T.; Ohtani, A.; Honda, K.; Shimidzu, T., *Macromolecules* 1990, 23, (7), 1971-6.
103. Pron, A.; Zagorska, M.; Nicolau, Y.; Genoud, F.; Nechtschein, M., *Synth. Met.* 1997, 84, (1-3), 89-90.
104. Pinho, M. S.; Gorelova, M. M.; Dezzoti, M.; Soares, B. G.; Pertsin, A. J., *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, (8), 1543-1549.
105. Di Pietro, B.; Patriarca, M.; Scrosati, B., *J. Power Sources* 1982, 8, (2-3), 289-99.
106. Armand, M. B., *NATO Conference Series VI: Materials Science* 1980, 2, (Mater. Adv. Batteries), 145-61.
107. Passerini, S.; Rosolen, J. M.; Scrosati, B., *J. Power Sources* 1993, 45, (3), 333-41.
108. Dalchiele, E. A.; Rosolen, J. M.; Decker, F., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 1996, 63, (5), 487-494.
109. Rosolen, J. M.; Decker, F., *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, (8), 2417-2421.
110. Besenhard, J. O.; Yang, J.; Winter, M., *J. Power Sources* 1997, 68, (1), 87-90.
111. Graetz, J.; Ahn, C. C.; Yazami, R.; Fultz, B., *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003, 6, (9), A194-A197.

112. Kulova, T. L.; Skundin, A. M.; Roginskaya, Y. E.; Chibirova, F. K., *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)* 2004, 40, (4), 432-439.
113. Mukaibo, H.; Momma, T.; Mohamedi, M.; Osaka, T., *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152, (3), A560-A565.
114. Liu, W.-R.; Guo, Z.-Z.; Young, W.-S.; Shieh, D.-T.; Wu, H.-C.; Yang, M.-H.; Wu, N.-L., *J. Power Sources* 2005, 140, (1), 139-144.
115. Tominaga, Y.; Asai, S.; Sumita, M.; Panero, S.; Scrosati, B., *J. Power Sources* 2005, 146, (1-2), 402-406.
116. Lala, S. M.; Montoro, L. A.; Rosolen, J. M., *J. Power Sources* 2003, 124, (1), 118-123.
117. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Nagayama, M.; Iwakoshi, Y.; Komori, H., *Electrochim. Acta* 1993, 38, (9), 1159-67.
118. Xia, Y.; Zhou, Y.; Yoshio, M., *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, (8), 2593-2600.
119. Huguenin, F.; Torresi, R. M., *J. Braz. Chem. Soc.* 2003, 14, (4), 536-543.
120. Montoro, L. A.; Rosolen, J. M., *Electrochim. Acta* 2004, 49, (19), 3243-3249.
121. Bullot, J.; Cordier, P.; Gallais, O.; Gauthier, M.; Livage, J., *J. Non-Cryst. Solids* 1984, 68, (1), 123-34.
122. Livage, J., *Chem. Mater.* 1991, 3, (4), 578-93.
123. Julien, C.; Nazri, G. A., *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* 2001, 10, 99-184.
124. Winter, M.; Brodd, R. J., *Chem. Rev.* 2004, 104, (10), 4245-4269.
125. Burke, A., *J. Power Sources* 2000, 91, (1), 37-50.
126. Kotz, R.; Carlen, M., *Electrochim. Acta* 2000, 45, (15-16), 2483-2498.
127. Gutmann, G., *J. Power Sources* 1999, 84, (2), 275-279.
128. Pang, S.-C.; Anderson, M. A.; Chapman, T. W., *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, (2), 444-450.
129. Lee, H. Y.; Goodenough, J. B., *J. Solid State Chem.* 1999, 144, (1), 220-223.

130. Catharino, S. C. R. Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
131. Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J., *J. Power Sources* 1997, 66, (1-2), 1-14.
132. Lin, C.; Ritter, J. A.; Popov, B. N., *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, (12), 4097-4103.
133. Zhang, Z.; Yang, B.; Deng, M.; Hu, Y., *Guisuanyan Xuebao* 2005, 33, (2), 164-169.
134. Nam, K.-W.; Kim, K.-B., *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, (1), A81-A88.
135. Khomenko, V.; Raymundo-Pinero, E.; Frackowiak, E.; Beguin, F., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 2006, 82, (4), 567-573.
136. Wang, X.; Wang, X.; Hou, T.; Li, J.; Huang, Q., *Huagong Xuebao* 2006, 57, (2), 442-447.
137. Zhou, H.; Li, D.; Hibino, M.; Honma, I., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, (5), 797-802.
138. Maia, D. J.; Alves, O. L.; De Paoli, M. A., *Synth. Met.* 1997, 90, (1), 37-40.
139. Kanatzidis, M. G.; Tonge, L. M.; Marks, T. J.; Marcy, H. O.; Kannewurf, C. R., *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, (12), 3797-9.
140. Kanatzidis, M. G.; Hubbard, M.; Tonge, L. M.; Marks, T. J.; Marcy, H. O.; Kannewurf, C. R., *Synth. Met.* 1989, 28, (1-2), C89-C95.
141. Liu, Y. J.; Schindler, J. L.; DeGroot, D. C.; Kannewurf, C. R.; Hirpo, W.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* 1996, 8, (2), 525-34.
142. Kuwabata, S.; Kisimoto, A.; Tanaka, T.; Yoneyama, H., *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, (1), 10-15.
143. Gemeay, A. H.; Nishiyama, H.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H., *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, (12), 4190-5.
144. Kanatzidis, M. G.; Wu, C. G.; Marcy, H. O.; Kannewurf, C. R., *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, (11), 4139-41.

145. Somani, P. R.; Marimuthu, R.; Mandale, A. B., *Polymer* 2001, 42, (7), 2991-3001.
146. Wu, C. G.; DeGroot, D. C.; Marcy, H. O.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Liu, Y. J.; Hirpo, W.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* 1996, 8, (8), 1992-2004.
147. Leroux, F.; Koene, B. E.; Nazar, L. F., *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, (9), L181-L183.
148. Huguenin, F.; Do Prado Gambardella, M. T.; Torresi, R. M.; De Torresi, S. I. C.; Buttry, D. A., *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, (7), 2437-2444.
149. Huguenin, F.; Giz, M. J.; Ticianelli, E. A.; Torresi, R. M., *J. Power Sources* 2001, 103, (1), 113-119.
150. Almeida, E. C.; Abbate, M.; Rosolen, J. M., *J. Power Sources* 2002, 112, (1), 290-293.
151. Oliveira, H. P.; Graeff, C. F. O.; Rosolen, J. M., *Mater. Res. Bull.* 1999, 34, (12/13), 1891-1903.
152. Leroux, F.; Goward, G.; Power, W. P.; Nazar, L. F., *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, (11), 3886-3895.
153. Ferreira, M.; Zucolotto, V.; Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Oliveira, O. N., Jr., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2002, 2, (1), 29-32.
154. Guerra, E. M.; Brunello, C. A.; Graeff, C. F. O.; Oliveira, H. P., *J. Solid State Chem.* 2002, 168, (1), 134-139.
155. Song, M.; Long, F., *Eur. Polym. J.* 1991, 27, (9), 983-6.
156. Ward, Y.; Mi, Y., *Polymer* 1999, 40, (9), 2465-2468.
157. Harris, M. C.; Bertolucci, M. D., *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy.* 1978; p 550 pp.
158. Pereira da Silva, J. E.; Cordoba de Torresi, S. I.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* 2001, 119, (1-3), 331-332.
159. Pereira da Silva, J. E. Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

160. Pereira da Silva, J. E.; De Faria, D. L. A.; Cordoba de Torresi, S. I.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* 2000, 33, (8), 3077-3083.
161. Pereira da Silva, J. E.; Temperini, M. L. A.; Cordoba de Torresi, S. I., *Synth. Met.* 2003, 135-136, 133-134.
162. Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1986, 82, (8), 2385-400.
163. Genies, E. M.; Hany, P.; Santier, C., *J. Appl. Electrochem.* 1988, 18, (5), 751-6.
164. Garcia, B.; Fusalba, F.; Belanger, D., *Can. J. Chem.* 1997, 75, (11), 1536-1541.
165. Desilvestro, J.; Scheifele, W.; Haas, O., *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, (10), 2727-36.
166. Cheng, F.; Tang, W.; Li, C.; Chen, J.; Liu, H.; Shen, P.; Dou, S., *Chem. Eur. J.* 2006, 12, (11), 3082-3088.
167. Lee, M.-H.; Luo, Y.-C.; Do, J.-S., *J. Power Sources* 2005, 146, (1-2), 340-344.
168. Sauerbrey, G., *Zeitschrift fuer Physik* 1959, 155, 206-22.
169. Cordoba-Torresi, S.; Gabrielli, C.; Keddarn, M.; Takenouti, H.; Torresi, R., *J. Electroanal. Chem.* 1990, 290, (1-2), 269-74.
170. Huguenin, F.; Girotto, E. M.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A., *J. Electroanal. Chem.* 2002, 536, (1-2), 37-45.
171. Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M., *Quim. Nova* 2000, 23, (5), 664-679.
172. Torresi, R. M.; Cordoba de Torresi, S. I.; Gabrielli, C.; Keddarn, M.; Takenouti, H., *Synth. Met.* 1993, 61, (3), 291-6.
173. Torresi, R. M.; Cordoba de Torresi, S. I.; Matencio, T.; De Paoli, M. A., *Synth. Met.* 1995, 72, (3), 283-7.
174. Varela, H.; Torresi, R. M., *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, (2), 665-670.
175. Barbero, C.; Miras, M. C.; Schnyder, B.; Haas, O.; Koetz, R., *J. Mater. Chem.* 1994, 4, (12), 1775-83.

176. Daifuku, H.; Kawagoe, T.; Yamamoto, N.; Ohsaka, T.; Oyama, N., *J. Electroanal. Chem.* 1989, 274, (1-2), 313-18.
177. Okabayashi, K.; Goto, F.; Abe, K.; Yoshida, T., *Synth. Met.* 1987, 18, (1-3), 365-70.
178. Varela, H.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A., *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, (11), 4217-4223.
179. Malinauskas, A.; Holze, R., *Electrochim. Acta* 1998, 43, (18), 2563-2575.
180. Ito, S.; Murata, K.; Teshima, S.; Aizawa, R.; Asako, Y.; Takahashi, K.; Hoffman, B. M., *Synth. Met.* 1998, 96, (2), 161-163.
181. Faul, I.; Knight, J., *Chemistry & Industry (London, United Kingdom)* 1989, (24), 820-5.
182. Luisi, P. L.; Giomini, M.; Pileni, M. P.; Robinson, B. H., *Biochimica et Biophysica Acta, Reviews on Biomembranes* 1988, 947, (1), 209-46.
183. Marchand, K. E.; Tarret, M.; Lechaire, J. P.; Normand, L.; Kasztelan, S.; Cseri, T., *Colloids Surf., A* 2003, 214, (1-3), 239-248.
184. Fletcher, P. D. I.; Robinson, B. H., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1981, 85, (10), 863-7.
185. Pileni, M. P.; Tanori, J., *Book of Abstracts, 213th ACS National Meeting, San Francisco, April 13-17 1997*, COLL-019.
186. Pileni, M. P., *Langmuir* 1997, 13, (13), 3266-3276.
187. Bernard, M. C.; Hugot-Le Goff, A.; Bich Vu, T.; de Torresi, S. C., *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, (11), 3065-70.
188. Buciuman, F.; Patcas, F.; Craciun, R.; Zahn, D. R. T., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, (1), 185-190.
189. Tsuji, M.; Tanaka, Y., *J. Mater. Res.* 2001, 16, (1), 108-114.
190. De Guzman, R. N.; Awaluddin, A.; Shen, Y.-F.; Tian, Z. R.; Suib, S. L.; Ching, S.; O'Young, C.-L., *Chem. Mater.* 1995, 7, (7), 1286-92.
191. Shen, Y. F.; Zenger, R. P.; DeGuzman, R. N.; Suib, S. L.; McCurdy, L.; Potter, D. I.; O'Young, C. L., *Science* 1993, 260, (5107), 511-15.

192. Poinsignon, C.; Amarilla, J. M.; Tedjar, F., *Solid State Ionics* 1994, 70-71, (1-4), 649-53.
193. Hwang, K. S.; Lee, C. W.; Yoon, T. H.; Son, Y. S., *J. Power Sources* 1999, 79, (2), 225-230.
194. Pistoia, G.; Antonini, A.; Zane, D.; Pasquali, M., *J. Power Sources* 1995, 56, (1), 37-43.
195. Kellerman, D. G.; Gorshkov, V. S., *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)* 2001, 37, (12), 1227-1236.
196. Chung, K. Y.; Kim, K.-B., *Electrochim. Acta* 2004, 49, (20), 3327-3337.
197. Thackeray, M. M., *Prog. Solid State Chem.* 1997, 25, (1-2), 1-71.
198. Julien, C. M.; Massot, M., *J. Power Sources* 2003, 119-121, 743-748.
199. Banov, B.; Momchilov, A.; Massot, M.; Julien, C. M., *Mater. Sci. Eng., B* 2003, B100, (1), 87-92.
200. Binnig, G.; Quate, C. F.; Geber, C., *Phys. Rev. Letters* 1986, 56, (9), 930.
201. Tomasetti, E.; Nysten, B.; Rouxhet, P. G.; Poleunis, C.; Bertrand, P.; Legras, R., *Surf. Interface Anal.* 1999, 27, (8), 735-742.
202. Piner, R. D.; Xu, T. T.; Fisher, F. T.; Qiao, Y.; Ruoff, R. S., *Langmuir* 2003, 19, (19), 7995-8001.
203. Tomasetti, E.; Legras, R.; Henri-Mazeaud, B.; Nysten, B., *Polymer* 2000, 41, (17), 6597-6602.
204. Mai, K.; Mader, E.; Mulhe, M., *Composites Part A* 1998, 29A, 1111-1119.
205. TOMASETTI, E.; LEGRAS, R.; NYSTEN, B., *Nanotechnology* 1998, 9, 305.
206. Altstaedt, V.; De Lucca Freitas, L.; Schubert, D. W.; Michler, G. H.; Ramsteiner, F.; Pukanszky, B.; Glas, L.; Williams, J. P.; Moore, D. R., *Pure Appl. Chem.* 2004, 76, (2), 389-413.
207. Bartolotta, A.; Carini, G.; D'Angelo, G.; Di Marco, G.; Gorodilov, Y.; Privalko, E. G.; Privalko, V. P.; Rekheta, B. N. A.; Tripodo, G., *J. Phys.: Condens. Matter* 2003, 15, (11), S987-S993.

208. Jamneala, T.; Madhavan, V.; Chen, W.; Crommie, M. F., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 2000, 61, (15), 9990-9993.
209. Conway, B. E.; Pell, W. G., *J. Solid State Electrochem.* 2003, 7, (9), 637-644.
210. Hu, C.-C.; Huang, Y.-H., *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, (7), 2465-2471.
211. Granqvist, C. G., *Appl. Phys. A* 1993, A57, (1), 19-24.
212. Burke, L. D.; Murphy, O. J., *J. Electroanal. Chem.* 1980, 109, (1-3), 373-7.
213. Kanoh, H.; Hirotsu, T.; Ooi, K., *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, (3), 905-7.
214. Cordoba de Torresi, S. I.; Gorenstein, A., *Electrochim. Acta* 1992, 37, (11), 2015-19.
215. Lee, C.-H.; Cahan, B.; Yeager, E., *J. Electrochem. Soc.* 1973, 120, (12), 1689-92.
216. Seike, T.; Nagai, J., *Solar Energy Materials* 1991, 22, (2-3), 107-17.
217. De Paoli, M. A.; Panero, S.; Paserini, S.; Scrosati, B., *Adv. Mater.* 1990, 2, (10), 480-2.
218. De Paoli, M. A.; Panero, S.; Prosperi, P.; Scrosati, B., *Electrochim. Acta* 1990, 35, (7), 1145-8.
219. Peres, R. C. D.; Juliano, V. F.; De Paoli, M. A.; Panero, S.; Scrosati, B., *Electrochim. Acta* 1993, 38, (7), 869-76.
220. Bernard, M. C.; Cordoba-Torresi, S.; Hugot-Le Goff, A., *Sol. Energy Mater.* 1992, 25, (3-4), 225-40.
221. Kuwabata, S.; Masui, S.; Tomiyori, H.; Yoneyama, H., *Electrochim. Acta* 2000, 46, (1), 91-97.
222. Wong, H. P.; Dave, B. C.; Leroux, F.; Harreld, J.; Dunn, B.; Nazar, L. F., *J. Mater. Chem.* 1998, 8, (4), 1019-1027.
223. Liu, Y. J.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, (7), 593-6.
224. Oliveira, H. P.; Graeff, C. F. O.; Brunello, C. A.; Guerra, E. M., *J. Non-Cryst. Solids* 2000, 273, (1-3), 193-197.

225. Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A., *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, (5), A546-A553.
226. Chaput, F.; Dunn, B.; Fuqua, P.; Salloux, K., *J. Non-Cryst. Solids* 1995, 188, (1,2), 11-18.
227. Livage, J., *Solid State Ionics* 1996, 86-88, (Pt. 2), 935-942.
228. Pinna, N.; Wild, U.; Urban, J.; Schlogl, R., *Adv. Mater.* 2003, 15, (4), 329-331.
229. Baddour, R.; Pereira-Ramos, J. P.; Messina, R.; Perichon, J., *J. Electroanal. Chem.* 1991, 314, (1-2), 81-101.
230. Temsamani, M. B.; Maeck, M.; El Hassani, I.; Hurwitz, H. D., *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, (18), 3335-3340.
231. Abello, L.; Husson, E.; Repelin, Y.; Lucazeau, G., *J. Sol. State Chem* 1985, 56, 379-89.
232. Pereira Da Silva, J. E.; Temperini, M. L. A.; Cordoba De Torresi, S. I., *Electrochim. Acta* 1999, 44, (12), 1887-1891.
233. Da Silva, J. E. P.; De Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A., *J. Braz. Chem. Soc.* 2000, 11, (1), 91-94.
234. Livage, J., *Coord. Chem. Rev.* 1999, 190-192, 391-403.
235. Ge, J. F.; Lu, F. J.; Ding, W., *Chin. Chem. Lett.* 2002, 13, (10), 993-996.
236. Ahedi, R. K.; Kotasthane, A. N.; Rao, B. S.; Manna, A.; Kulkarni, B. D., *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 236, (1), 47-51.
237. Goward, G. R.; Leroux, F.; Nazar, L. F., *Electrochim. Acta* 1998, 43, (10-11), 1307-1313.
238. Dugaev, V. K., *Phys. Status Solidi B* 2000, 219, (1), 31-37.
239. Owens, B. B.; Smyrl, W. H.; Xu, J. J., *J. Power Sources* 1999, 81-82, 150-155.
240. Cocciantelli, J. M.; Doumerc, J. P.; Pouchard, M.; Broussely, M.; Labat, J., *J. Power Sources* 1991, 34, (2), 103-11.

241. Tranchant, A.; Blengino, J. M.; Farcy, J.; Messina, R., *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, (5), 1243-8.
242. Anaissi, F. J.; Demets, G. J. F.; Toma, H. E., *Electrochem. Commun.* 1999, 1, (8), 332-335.
243. Spahr, M. E.; Stoschitzki-Bitterli, P.; Nesper, R.; Haas, O.; Novak, P., *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, (8), 2780-2783.
244. Wang, Y.; Cao, G., *Chem. Mater.* 2006, 18, (12), 2787-2804.
245. Buttry, D. A.; Ward, M. D., *Chem. Rev.* 1992, 92, (6), 1355-79.
246. Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P., *Adv. Mater.* 1998, 10, (10), 725-763.
247. Lee, K.; Wang, Y.; Cao, G., *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, (35), 16700-16704.
248. Li, M.; Schnablegger, H.; Mann, S., *Nature* 1999, 402, (6760), 393-395.
249. Hopwood, J. D.; Mann, S., *Chem. Mater.* 1997, 9, (8), 1819-1828.
250. Neuman, R. D.; Ibrahim, T. H., *Langmuir* 1999, 15, (1), 10-12.
251. Walsh, D.; Mann, S., *Nature* 1995, 377, (6547), 320-3.
252. Lin, H.-P.; Cheng, Y.-R.; Mou, C.-Y., *Chem. Mater.* 1998, 10, (12), 3772-3776.
253. Antonietti, M.; Breulmann, M.; Goltner, C. G.; Colfen, H.; Wong, K. K. W.; Walsh, D.; Mann, S., *Chem. Eur. J.* 1998, 4, (12), 2493-2500.
254. Li, M.; Mann, S., *Langmuir* 2000, 16, (17), 7088-7094.
255. Surca, A.; Orel, B.; Drazic, G.; Pihlar, B., *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, (1), 232-242.
256. Harreld, J.; Wong, H. P.; Dave, B. C.; Dunn, B.; Nazar, L. F., *J. Non-Cryst. Solids* 1998, 225, 319-324.
257. Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A., *Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações*. Coimbra, Almedina, 1996.
258. Vorotyntsev, M. A.; Daikhin, L. I.; Levi, M. D., *J. Electroanal. Chem.* 1994, 364, (1-2), 37-49.

259. Janauer, G. G.; Doble, A.; Guo, J.; Zavalij, P.; Whittingham, M. S., *Chem. Mater.* 1996, 8, (8), 2096-2101.
260. Passerini, S.; Smyrl, W. H.; Berrettoni, M.; Tossici, R.; Rosolen, M.; Marassi, R.; Decker, F., *Solid State Ionics* 1996, 90, (1-4), 5-14.
261. Huguenin, F.; Cavalcante, M. G.; Torresi, R. M., *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 296, (1,2), 107-114.
262. Huguenin, F.; Cavalcante, M. G.; Torresi, R. M., *Solid State Ionics* 1999, 126, (3,4), 259-267.
263. Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A.; Pereira da Silva, J. E.; Cordoba de Torresi, S. I., *Electrochim. Acta* 2001, 46, (23), 3555-3562.

CAPÍTULO 6

Anexos

6.1 Anexo 1.

A seguir estão exibidos os resultados de voltametria cíclica e os gráficos de capacidade de carga e descarga para as diferentes amostras apresentadas no Capítulo 3.5, seção 3.5.3 Influência do tamanho das nanofibras nas propriedades eletroquímicas.

1 – V_2O_5 -sm

(a) Voltamograma cíclico do V_2O_5 (sem micela). $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; Eletrólito: $0,5 \text{ molL}^{-1}$ LiClO_4 em ACN. Massa = $22 \text{ } \mu\text{gcm}^{-2}$ e (b) Capacidade específica de descarga (●) e carga (○) para V_2O_5 (sem micela).

2 - NF-V₂O₅ (w = 15; 7 dias).

(a) Voltamograma cíclico das NF-V₂O₅ (w =15; 1 semana). $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; Eletrólito: $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Massa = $75 \mu\text{gcm}^{-2}$, e (b) Capacidade específica de descarga (●) e carga (○) para NF-V₂O₅ (w=15; 7 dias).

3 - NF-V₂O₅ (w = 15; 30 dias).

(a) Voltamograma cíclico das NF-V₂O₅ (w =15; 30 dias). $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; Eletrólito: $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Massa = $42 \mu\text{gcm}^{-2}$, (b) Capacidade específica de descarga (●) e carga (○) para NF-V₂O₅ (w=15; 30 dias).

4 - NF-V₂O₅ (w = 15; 1 dia).

(a) Voltamograma cíclico das NF-V₂O₅ (w = 5; 1 semana). $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; Eletrólito: $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Massa = $40 \text{ } \mu\text{gcm}^{-2}$, e (b) Capacidade específica de descarga (●) e carga (○) para NF-V₂O₅ (w = 5; 1 semana).

5 - V₂O₅/Pani (sem micela).

Voltamograma cíclico do V₂O₅/Pani-sm. $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; Eletrólito: $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Massa = $22 \text{ } \mu\text{gcm}^{-2}$, e (b) Capacidade específica de descarga (●) e carga (○) para V₂O₅/Pani-sm.

6 - V_2O_5 /Pani (w = 15; 7 dias).

(a) Voltamograma cíclico das NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 7 dias). $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; Eletrólito: $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Massa = $150 \text{ } \mu\text{gcm}^{-2}$, e (b) Capacidade específica de descarga (●) e carga (○) para NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 7 dias).

7 - V_2O_5 /Pani (w = 15; 30 dias).

Voltamograma cíclico das NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 30 dias). $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; Eletrólito: $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Massa = $30 \text{ } \mu\text{gcm}^{-2}$, e (b) Capacidade específica de descarga (●) e carga (○) para NF- V_2O_5 /Pani (w = 15; 30 dias).

8 - $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$ ($w = 5$; 7 dias).

Voltamograma cíclico das NF- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$ ($w = 5$; 7 dias). $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; Eletrólito: $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em ACN. Massa = $40 \text{ } \mu\text{gcm}^{-2}$, e (b) Capacidade específica de descarga (●) e carga (○) para NF- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pani}$ ($w = 5$; 7 dias).

6.2 Anexo 2.

A seguir estão exibidos os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para as diferentes amostras apresentadas no Capítulo 3.5, seção 3.5.5 Difusão finita e semi-infinita.

1 - Diagrama de Nyquist das NF- V_2O_5 (w = 15; 7 dias).

2 - Diagrama de Nyquist das NF- V_2O_5 (w = 15; 30 dias).

3 - Diagrama de Nyquist das NF-V₂O₅ (w = 25; 7 dias).

4 - Diagrama de Nyquist do V₂O₅/Pani-sm.

5 - Diagrama de Nyquist das NF-V₂O₅/Pani (w = 15; 7 dias).

6 - Diagrama de Nyquist das NF-V₂O₅/Pani (w = 15; 30 dias).

7 - Diagrama de Nyquist das NF-V₂O₅/Pani (w = 5; 1 semana).

Curriculum Vitae

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Eduardo Ariel Ponzio

Sexo: masculino

Estado civil: casado

Filiação: Omar Eduardo Ponzio e Stella Maris De Gasperi

Nascimento: 04/10/1976, General Cabrera - Argentina

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2002-Atual **Pós-graduação:** Doutorando em Química (Área: Físico-Química).
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
Orientador: Roberto Manuel Torresi.

Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.

1995 - 2001 **Graduação:** Bacharel em Química.
Universidad Nacional de Rio Cuarto, UNRC, Argentina.

3 ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Universidade de São Paulo - USP

2003 – 2005 **Participação do programa PAE no Instituto de Química – USP**

02/2005 – 07/2005	Disciplinas ministradas 1. QFL 2636 Eletroquímica e Eletroanalítica.
08/2004 - 12/2004	Disciplinas ministradas 1. QFL 605 - Química geral.
02/2004 - 07/2004	Disciplinas ministradas 1. QFL 2636 Eletroquímica e Eletroanalítica.
07/2003 - 12/2003	Disciplinas ministradas 1. QFL 0605 Química Geral (Programa PAE).
02/2003 - 07/2003	Disciplinas ministradas 1. QFL 2636 Eletroquímica e Eletroanalítica

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS

10/2004 - 10/2004 Professor. Minicurso: "Síntese de nanopartículas em Micelas Reversas"

Universidad Nacional de Rio Cuarto - UNRC

1998 – 2002 Bolsista de iniciação Científica. Pesquisa e desenvolvimento

04/2001 - 03/2002	Adição nucleofílica a polímeros condutores.
--------------------------	--

02/2000 - 02/2001	Nanotecnologia, Atuadores Químicos.
02/1999 - 02/2000	Fisicoquímica de polímeros condutores.
04/1998 - 02/1999	Formação, propriedades e aplicações tecnológicas a polímeros condutores.

2000 – 2002 Monitor.

04/2001 - 03/2002	Disciplinas ministradas 1 Química Geral (laboratórios).
04/2000 - 03/2001	Disciplinas ministradas 1 Química Geral (laboratórios). 2. Química Orgânica (laboratórios).

2000 – 2001 Conselheiro Departamental em representação dos alunos

1999 – 2000 Membro titular da comissão de Segurança e Higiene no Laboratório.

4 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Trabalhos completos em anais de eventos

- 5 PONZIO, E. A.; BENEDETTI, T. M.; TORRESI, R. M. Estabilidade estrutural de nanofibras de V_2O_5 E $V_2O_5/PANI$, em relação à inserção de íons lítio. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2005. Londrina, PR, Brasil.
- 4 BENEDETTI, T. M.; PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. Estudo da influência do tamanho de nanofibras de V_2O_5 e $pani/V_2O_5$ no coeficiente de difusão de íons Li. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2005. Londrina, PR, Brasil.
- 3 PAIXÃO, T. R. L. C.; PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M.; BERTOTTI, M. Estudo eletroquímico do eletrodo de cobre em meio alcalino na presença e ausência de etanol utilizando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Teresópolis, RJ, Brasil. 2004.
- 2 PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M.; SILVA, J. E. P. da. Supercapacitores eletroquímicos baseados em nanocompósitos de MnO_2 e blendas poliméricas condutoras. XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Teresópolis, RJ, Brasil. 2004.
- 1 PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. Comportamento Eletroquímico de Blendas Condutoras de poli(anilina). XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2002. Araraquara, Brasil

4.2 Resumos simples em anais de eventos

- 11 BENEDETTI, T. M.; PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. Nanocompósitos de Polipirrol/ MnO_2 depositados pela técnica de automontagem camada por camada. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2005. Poços de

Caldas, Brasil.

- 10 PONZIO, E. A.; BENEDETTI, T. M.; TORRESI, R. M. Obtenção de PANI/V₂O₅ em escala nanométrica e sua caracterização por Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2005. Poços de Caldas, Brasil.
- 9 TORRESI, R. M.; BENEDETTI, T. M.; PONZIO, E. A. Conducting polymers and transition metal oxide nanocomposites as material for supercapacitors. Electrochemistry at Nano-scale: Structuring, Characterization and Theories - 2nd ISE Spring Meeting. 2004 Xiamen, China.
- 8 PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. Estrutura e transporte de íon-Li em nanocompósitos MnO₂/PANI. 27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino-americano de Química. 2004. Salvador, Brasil.
- 7 PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. Influencia do tamanho em supercapacitores de MnO₂ - MnO₂/PANI. 27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino-americano de Química. 2004. Salvador, Brasil.
- 6 PONZIO, E. A.; BENEDETTI, T. M.; TORRESI, R. M. Obtenção de nanocompósitos V₂O₅/PANI por micela reversa. 27A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRO DE QUÍMICA E XXVI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, 2004, Salvador, Brasil.
- 5 PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. MnO₂ nanostructures as cathode material for íon-li batteries. 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. 2003. São Pedro, Brasil.
- 4 PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. MnO₂ nanostructures as cathode material for íon-li batteries. Activity Report 2002 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. 2003.
- 3 PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. Síntese de MnO₂ por micela reversa. 26ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Calda, Brasil.
- 2 PONZIO, E. A.; BARBERO, C. Propiedades y aplicación de películas autosostenidas de polianilina. XXIII CONGRESO ARGENTINO DE QUIMICA, 2000, Corrientes, Argentina.
- 1 PONZIO, E. A.; BARBERO, C. Estudio de protonación de películas de polianilina. XI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUIMICA Y I CONGRESO DE FISICOQUIMICA DEL MERCOSUR, 1999, Santa Fe, Argentina.

4.3 Artigos completos publicados em periódicos

- 5 PONZIO, E. A., BENEDETTI, T. M., TORRESI, R. M., The effect of Li⁺ intercalation on the morphological stability of V₂O₅ and V₂O₅/Pani nanofibers. *Langmuir*, (2006), (*submitted*).
- 4 VIDOTTI, M.; PONZIO, E. A.; TORRESI, S. I. C. de. Sonochemically Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic

electrodes. *Electrochem. Commun.*, 8, (2006). 554-560.

- 3 PAIXÃO, T. R. L. C.; PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M.; BERTOTTI, M.; Studies on the oxidation of ethanol at copper anodes in alkaline medium by using an electrochemical quartz crystal microbalance. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, (2006), 374-381.
- 2 FIORITO, P. A.; GONÇALES, V. R.; PONZIO, E. A.; TORRESI, S. I. C. de. Synthesis, characterization and immobilization of Prussian blue nanoparticles. A potential tool for biosensing devices. *Chem. Commun.* 3, (2005), 366-368.
- 1 PONZIO, E. A.; ECHEVARRIA, R.; MORALES, G. M.; BARBERO, C. Removal of N-methylpyrrolidone hydrogen-bonded to polyaniline free-standing films by protonation-deprotonation cycles or thermal heating. *Polymer*, 50, (2001), 1180-1185.

4.4 Capítulos de livros publicados

- 1 BAZITO, F. F. C.; FIORITO, P. A.; PONZIO, E. A.; VIDOTTI, M. TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. de; Nanostructured arrays as suitable materials for batteries, sensor and electrochromic devices. In: NALWA, H. S. (Org.). Handbook of Organic Electronics and Photonics. Valencia, California, 2006. *in press*