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

FILIPPE BRAGA NOGUEIRA

**Síntese de Filmes Automontados de
Poli(*o*-metoxianilina) e Nanopartículas de
Pentóxido de Vanádio Como Cátodos em
Baterias de íon-lítio em Líquido Iônico.**

Versão Corrigida da Dissertação

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
10/09/2012

FILIPPE BRAGA NOGUEIRA

**Síntese de Filmes Automontados de
Poli(*o*-metoxianilina) e Nanopartículas de
Pentóxido de Vanádio Como Cátodos em
Baterias de íon-lítio em Líquidos Iônicos.**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química*

Orientador : Prof . Dr . Roberto Manuel Torresi

São Paulo
2012

Dedico este trabalho a Weldon Nogueira e Suely Braga.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Roberto Manuel Torresi pela sua orientação e amizade durante esses dois anos em que fiz parte do seu grupo de pesquisa;

Agradeço à Profa. Susana I. de C. Torresi e a todos os outros professores do Instituto de Química que contribuíram de alguma maneira com a minha formação;

Agradeço a todos do Laboratório de Materiais Eletroativos pela amizade, pelo ótimo ambiente de trabalho e pelas discussões que tanto ajudaram no desenvolvimento deste trabalho;

Agradeço ao Prof. Érico Teixeira e ao Dr. Vinicius Gonçales pelo auxílio com as análises de MEV e MET;

Agradeço aos técnicos Márcio Nardelli e Flávio Machado pelo auxílio com as análises de DRX;

Agradeço às agências de fomento CAPES e CNPq pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho;

Agradeço aos meus pais e ao meu irmão pelo apoio incondicional.

RESUMO

Nogueira, F.B. **Síntese de Filmes Automontados de Poli(*o*-metoxianilina) e Nanopartículas de Pentóxido de Vanádio Como Cátodos em Baterias de íon-lítio em Líquido Iônico.** 2012. 77p / Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho utilizou a técnica de automontagem camada-por-camada para produzir eletrodos híbridos de poli(*o*-metoxianilina) e nanopartículas de pentóxido de vanádio. Foram obtidos filmes acusticamente rígidos, homogêneos com relação à massa depositada e com crescimento linear com o número de bicamadas depositadas. A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica, onde esse filme apresentou alta capacidade de intercalação/desintercalação de íons lítio e de forma reversível. A capacidade eletroquímica desse filme foi então comparada com filmes automontados de poli(dialildimetilamônio)/V₂O₅ e polialilamina/V₂O₅. O filme de Poli(dialildimetilamônio) apresentou um crescimento irregular com dissolução das nanopartículas, o que resultou em uma capacidade eletroquímica extremamente inferior ao filme de poli(*o*-metoxianilina). O filme de polialilamina apresentou uma deposição mais eficiente de V₂O₅ que o filme de poli(*o*-metoxianilina), entretanto essa maior quantidade de pentóxido de vanádio não refletiu em um aumento da capacidade do eletrodo. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostram que o filme de polialilamina é significativamente mais resistivo que o filme de poli(*o*-metoxianilina). Essa diminuição da condutividade, associada ao fato de que a poli(*o*-metoxianilina) também participa do processo de eletrointercalação, explicam seu melhor desempenho frente a intercalação de lítio. A difusão iônica do lítio nos filmes automontados foi estudada por varredura linear a diferentes velocidades, foi observado que o coeficiente de difusão no filme com polialilamina é uma ordem de grandeza menor que no filme de poli(*o*-metoxianilina). Por fim, o desempenho eletroquímico do filme de poli(*o*-metoxianilina)/V₂O₅ foi comparado no eletrólito composto por um líquido iônico hidrofóbico [bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio] com um solvente orgânico convencional (carbonato de propileno). O eletrodo se mostrou estável no líquido iônico, com maior capacidade específica e menor perda de capacidade. O desempenho superior ao eletrólito convencional está relacionado com a natureza iônica do líquido iônico e com a dissolução do filme em carbonato de propileno. Esses resultados, associados com o fato de que o líquido iônico estudado é compatível com ânodos de lítio metálico, indicam cátodos de poli(*o*-metoxianilina)/V₂O₅ em eletrólitos de (bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio) podem desenvolver baterias de lítio de alta capacidade, durabilidade e segurança.

Palavras-chave: Pentóxido de Vanádio, POMA, baterias de lítio, líquidos iônicos, camada-por-camada.

ABSTRACT

Nogueira, F.B. **Self Assembly of Poly(*o*-methoxyaniline) and Vanadium Pentoxide Nanoparticles as Cathodes for Lithium-ion Batteries in Ionic Liquid.** 2012. 77p / Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present work used layer-by-layer technique to assemble hybrid electrodes of poly(*o*-methoxyaniline) and vanadium pentoxide nanoparticles. The film obtained was acoustically rigid, with homogeneous mass deposition and linear growth over the bilayer deposition. The electrochemical characterization was performed by cyclic voltammetry and the film showed high capacity for lithium intercalation and high reversibility in the extraction process. This film's capacity was compared with self-assembled poly(diallyldimethylammonium)/V₂O₅ and polyallylamine/V₂O₅. In the poly(diallyldimethylammonium) film, dissolution of the nanoparticles was observed, which reflected on a very low electrochemical capacity. The deposition of vanadium pentoxide was more efficient in polyallylamine, but even with a higher amount of V₂O₅, this electrode presented a smaller electrochemical capacity than poly(*o*-methoxyaniline)/V₂O₅. Electrochemical impedance spectroscopy measurements showed that the film with polyallylamine was much more resistive than the film with poly(*o*-methoxyaniline). The smaller conductivity and the fact that poly(*o*-methoxyaniline) also participates in the electroinsertion processes explains the higher performance of poly(*o*-methoxyaniline)/V₂O₅ electrode. Linear sweep experiments with different scan rates were performed to study the chemical diffusion of lithium in the layer-by-layer films. It was observed that the diffusion coefficient in the polyallylamine film is ten times smaller than in the poly(*o*-methoxyaniline) film. The capacity poly(*o*-methoxyaniline)/V₂O₅ electrode was also compared in different electrolytes; a hydrophobic ionic liquid [1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide] and an organic solvent (propylene carbonate). In ionic liquid the film was stable, had higher capacity and better cyclability, which is related to the ionic nature of the electrolyte and the fact that in propylene carbonate, dissolution of the film was observed. These results, and the possibility of using metallic lithium as anode in [1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide], indicates the feasibility of using ionic liquids and poly(*o*-methoxyaniline)/V₂O₅ cathodes in safe, durable and high performance lithium batteries.

Keywords: Vanadium Pentoxide, POMA, lithium batteries, ionic liquids, layer-by-layer.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HEV – Veículo Elétrico Híbrido

OMT – Óxidos de Metais de Transição

V₂O₅ – Pentóxido de Vanádio

Li-SPE – Bateria de lítio com Eletrólito Polimérico Sólido

Li⁺ – Íons Lítio

PCE – Polímeros Condutores Eletrônicos

PANI – Polianilina

LBL – Técnica de Automontagem Camada-por-Camada

PDDA – Poli(dialildimetilamônio)

PAH – Polialilamina

PSS – Poliesturenossulfonato

POMA – Poli(*o*-metoxianilina)

PC – Carbonato de Propileno

PEO – Poli(óxido de etilento)

LI – Líquidos Iônicos

BMMI – Cátion 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio

Tf₂N – Ânion (bis(trifluorometanosulfonil)imideto

UV-Vis – Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

MCQ-D – Microbalança de Cristal a Quartzo com Monitoramento de Dissipação

CV – Voltametria cíclica

E – Potencial

I – Corrente

j – Densidade de Corrente

v – Velocidade de Varredura

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ITO – Óxido de Índio dopado com Estanho

MUA – Ácido Mercaptoundecanóico

MEVEC – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

DRX – Difração de Raios-X

METAR – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

D – Coeficiente de Difusão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de funcionamento de uma bateria de íon lítio. (adaptado da referência [1])	15
Figura 2. Representação das diferentes estruturas durante a intercalação de Li^+ no $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. (adaptado da referência [21]).	20
Figura 3. Esquema de deposição camada por camada.	23
Figura 4. Diferentes cátions e ânions que formam líquidos iônicos.	29
Figura 5. Estrutura química do $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.	31
Figura 6. Estrutura química dos polímeros PSS, PDDA, PAH e POMA.	32
Figura 7. LbL Robot 1.0 utilizado para confeccionar os filmes dos estudos eletroquímicos.	34
Figura 8. Espectro de UV-Vis da solução aquosa de POMA 1 g.L^{-1} .	37
Figura 9. Voltamograma cíclico de 20 bicamadas de POMA/PSS em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiTf_2N . $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$	38
Figura 10. a) Precursor $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ e suspensão de nanopartículas de V_2O_5 . b) Espectro de absorção da suspensão de V_2O_5 .	39
Figura 11. Difratoograma de raios-X das nanopartículas de V_2O_5 .	40
Figura 12. Imagens de alta resolução MET das nanopartículas de V_2O_5 .	41
Figura 13. Voltamograma cíclico de V_2O_5 <i>casting</i> em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiTf_2N . $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$	42
Figura 14. Espectros de absorbância de 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 e 40 bicamadas de POMA/ V_2O_5 . O encarte mostra a absorbância em 560 nm em função do número de bicamadas.	43
Figura 15. a) crescimento de 2,4,6,8,10,12,14,16,18 e 20 bicamadas de POMA/ V_2O_5 b) massa depositada em função do número de bicamadas.	45
Figura 16. Imagens de MEVEC de filmes de POMA/ V_2O_5 com a) 10 b) 20 e c) 40 bicamadas.	46
Figura 17. Imagens de alta resolução MET do filme LBL de POMA/ V_2O_5 .	47
Figura 18. Voltamogramas cíclicos do filme de POMA/ V_2O_5 contendo 20 bicamadas em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiTf_2N $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.	48
Figura 19. Voltamograma cíclico de 20 bicamadas de a) PAH/ V_2O_5 e b) PDDA/ V_2O_5 em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ M}$ de LiTf_2N . $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.	50

Figura 20. Voltamograma cíclico de (■) POMA/V₂O₅, (▒) PAH/V₂O₅ e (■) PDDA/V₂O₅ 51
em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ de LiTf₂N. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Figura 21. Gráficos de Δf e ΔD vs tempo para o crescimento de 20 bicamadas de a) 52
PAH/V₂O₅ e b) PDDA/V₂O₅.

Figura 22. Perfil potenciodinâmico de i/m vs E para os filmes de (■) PAH/V₂O₅ e (■) 54
POMA/V₂O₅ em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ LiTf₂N. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Figura 23. Capacidade específica dos filmes automontados de 20 bicamadas de (●) 54
POMA/V₂O₅ e (○) PAH/V₂O₅ em função do número de ciclos.

Figura 24. Ilustração do processo de eletrointercalação do íon lítio no filme LBL. 56
(adaptado da referência [26])

Figura 25. Circuito equivalente de Randles e a representação de Nyquist para esse circuito. 59

Figura 26. Diagramas de Nyquist dos filmes de 20 bicamadas de (●) PAH/V₂O₅ e (■) 60
POMA/V₂O₅. $E_{dc} = 3,6 \text{ V}$. [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ LiTf₂N.

Figura 27. Diagramas de Nyquist dos filmes de 20 bicamadas de (●) PAH/V₂O₅ e (■) 61
POMA/V₂O₅. $E_{dc} = 3,6 \text{ V}$. [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ LiTf₂N.

Figura 28. Varredura linear anódica para 20 bicamadas de a) PAH/V₂O₅ e b) POMA/V₂O₅ 63
em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ de LiTf₂N. Os encartes mostram a relação entre as
correntes de pico i_p e a raiz das velocidades de varredura $v^{0,5}$.

Figura 29. Relação entre a densidade de corrente de pico e a raiz da velocidade de 64
varredura (a) e a velocidade de varredura (b), para o filme de 20 bicamadas de
POMA/V₂O₅ em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ de LiTf₂N

Figura 30. Voltamograma cíclico do filme de POMA/V₂O₅ contendo 20 bicamadas em 66
carbonato de propileno + 0,5 mol.L⁻¹ de LiClO₄. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Figura 31. Capacidade específica do filme com 20 bicamadas de POMA/V₂O₅ em (●) 67
[BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ de LiTf₂N e em (○) carbonato de propileno + 0,5 mol.L⁻¹ de
LiClO₄ em função do número de ciclos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 As Baterias Secundárias de Lítio	13
1.2. Cátodos e Compostos de Intercalação	17
1.2.1 Pentóxido de Vanádio	19
1.3 Líquidos Iônicos	25
2. OBJETIVOS	30
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 Reagentes	31
3.2 Síntese da Poli(<i>o</i> -metoxianilina)	31
3.3 Preparação das Nanopartículas de Pentóxido de Vanádio	31
3.4 Preparação dos Filmes Automontados – LBL	32
3.5 Caracterizações e Equipamentos	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Síntese e Caracterização da Poli(<i>o</i> -metoxianilina)	36
4.2 Síntese e Caracterização das Nanopartículas de V_2O_5	38
4.3 Filmes de POMA/ V_2O_5 obtidos por LBL	42
4.4 Comparação da Capacidade Eletroquímica dos Filmes de PAH, PDDA, POMA e V_2O_5	49
4.5 Estudo da condutividade eletrônica dos filmes de PAH, POMA e V_2O_5	57
4.6 Estudo da Difusão Iônica nos Filmes de PAH, POMA, e V_2O_5	62
4.7 Comparação da atividade eletroquímica do filme de POMA/ V_2O_5 em diferentes eletrólitos	65
5. CONCLUSÕES	69
6. REFERÊNCIAS	72
7. SÚMULA CURRICULAR	76

1. INTRODUÇÃO

A alta demanda de energia é um dos grandes desafios científico-tecnológicos da atualidade. É de conhecimento geral que a economia energética está baseada na queima de combustíveis fósseis e seus derivados, isso representa uma ameaça socioeconômica, política e ambiental, já que essa excessiva dependência de uma única fonte de energia significa que o pequeno grupo de países exportadores de petróleo tem o domínio do mercado e do preço do barril de petróleo. Consequentemente, essa grande demanda de petróleo leva ao esgotamento do produto, o que contribui para o aumento do seu valor de mercado. Por fim, a queima dos combustíveis fósseis está relacionada ao aumento da poluição nas áreas urbanas e à emissão de CO₂ na atmosfera, o que é responsável por mudanças climáticas e problemas ecológicos que podem se tornar irreversíveis^{1,2}.

A diversificação das fontes de energia e o desenvolvimento de fontes energéticas renováveis se tornam cada vez mais imprescindíveis. Nesse contexto, sistemas estacionários de energia se destacam como uma das tecnologias mais avançadas para geração de energia renovável. As usinas de energia renovável (*Renewable Energy Plants* – REP) são usinas de energia eólica ou solar que armazenam e distribuem energia para a rede elétrica. Para essa finalidade, dispositivos eletroquímicos como baterias e supercapacitores são indispensáveis para a independência da REP. Dentre esses dispositivos, a bateria de íon lítio se destaca por diversos fatores, como uma maior capacidade de armazenar energia por peso e volume. Já existem usinas eólicas utilizando baterias de íon-lítio para estocar energia. A maior usina em funcionamento é a *Laurel Mountain Project* que se situa no estado norte-americano de West Virginia e distribui energia para 13 estados do oeste norte-americano^{3,4}.

Outra alternativa para a diminuição da queima de combustíveis fósseis é a troca dos automóveis que utilizam motores de combustão interna por veículos elétricos puros e veículos

elétricos híbridos (*Electric vehicles* – EV, *hybrid electric vehicles* – HEV). Essa idéia, na realidade, é muito antiga; os veículos elétricos foram inventados em 1984, antes mesmo dos veículos com motor a combustão interna⁵. Atualmente os motores elétricos são consideravelmente mais eficientes que os motores a combustão interna, além de serem mais silenciosos e menos poluentes.

Entretanto, uma das maiores limitações para a implementação desses veículos é a bateria como fonte de energia. A gasolina, fonte de energia na maioria dos motores a combustão interna, tem uma densidade de energia em torno de 12500 W.h/Kg, enquanto uma bateria convencional de chumbo-ácido apresenta apenas 25 W.h/Kg. Ademais, existem problemas de segurança associados à utilização de baterias como fonte de energia em dispositivos de grande porte.

Na maioria dos EVs e HEVs à venda no mercado, o módulo de baterias é composto por baterias de Níquel metal hidreto, como no Toyota Prius e o Honda Insight, entretanto essas baterias apresentam dificuldade de fornecer uma grande quantidade de carga quando o veículo necessita, como em ultrapassagens, devido a uma alta voltagem de corte (voltagem em que a descarga da célula é considerada completa de forma a evitar danos à bateria)⁵. Por conta disso, as baterias de íon-lítio se mostram uma alternativa interessante para utilização em veículos elétricos puros e híbridos.

Uma grande promessa para o avanço na tecnologia das baterias de lítio é o desenvolvimento das chamadas baterias de lítio-ar. Esses dispositivos não mais apresentam uma química de intercalação, como nas baterias de íon lítio, e sim uma química de conversão. Nessas baterias, o lítio reage diretamente com o oxigênio do ar ($2\text{Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$) o que gera com altíssima capacidade específica, da ordem de $1,2 \text{ A.h.g}^{-1}$, que é um valor impossível de se atingir com a química de intercalação de íons lítio. Entretanto, a aplicação das baterias de lítio-ar é limitada pela dificuldade de se desenvolver um dispositivo em que os eletrodos de lítio e de

oxigênio apresentem uma configuração segura. A contaminação com água, a obstrução dos sítios de Li_2O_2 , o uso de catalisadores de elevado custo e a escolha de um eletrólito adequado são os principais fatores a serem dominados nas baterias de lítio-ar¹.

A indústria das baterias de íon lítio encontra-se em grande expansão nas últimas décadas. Essas baterias são um sucesso tecnológico e científico; em 2011 foram vendidas aproximadamente 2 bilhões de células unitárias de baterias de Li^+ , foram publicados 1194 artigos científicos (pesquisa realizada no Web of Science para “*Lithium Batteries*” no título)⁷ e foram vendidos em torno de 1,5 bilhões de veículos HEV¹. O avanço na indústria das baterias de lítio é tão grande que estatísticas e dados podem se tornar rapidamente obsoletos.

Atualmente, as baterias de íon lítio dominam o mercado de dispositivos eletrônicos portáteis, como celulares, câmeras e computadores, o que explica o grande crescimento da indústria nos últimos anos. Entretanto, o alto custo de alguns componentes da bateria acoplado a problemas de segurança, pode evitar que a indústria de baterias de íon lítio mantenha o mesmo ritmo de crescimento nas próximas décadas. Por esse motivo, muita pesquisa científica está voltada para o desenvolvimento e teste de novos materiais de alta eficiência, segurança e menor custo para aplicação nesses dispositivos.

1.1 As Baterias Secundárias de Lítio

Baterias são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica. As baterias se dividem em primárias e secundárias, sendo elas descartáveis e recarregáveis respectivamente. Com uma rápida comparação com outros tipos de baterias, é fácil entender por que as baterias de íon lítio são tão populares. Estas apresentam maior tempo de vida, maior voltagem operacional e melhor energia específica, Tabela 1, além de ser a bateria com

menor impacto ambiental, apresentar uma pequena taxa de autodescarga e operar em uma larga faixa de temperatura.

Tabela 1. Comparação entre diferentes tipos de baterias secundárias. (adaptado da referência 5)

Bateria	Li-íon	Pb-ácido	Ni-Cd	Ni-MeH
Tempo de vida/ ciclos	500~1000	200~500	500	500
Voltagem operacional/ V	3,6	1,0	1,2	1,2
Energia específica/ W.h.Kg ⁻¹	100	30	60	70
Energia específica / W.h.L ⁻¹	240	100	155	190

Uma bateria contém três componentes principais: cátodo, ânodo e eletrólito. Na bateria de íon lítio o ânodo é a fonte de Li⁺, estes na descarga, difundem do ânodo e intercalam no cátodo por meio de um eletrólito contendo um sal de lítio dissolvido em solventes orgânicos apróticos. O fluxo de elétrons está associado à oxidação do eletrodo e a movimentação íon lítio.

Numa bateria é necessário que o ânodo e o cátodo estejam separados fisicamente para evitar um curto-circuito elétrico, por isso utiliza-se um separador poroso que permite a passagem de íons lítio. A Figura 1 apresenta um esquema de funcionamento dessas baterias. A diferença básica entre uma bateria de íon lítio e uma bateria de lítio é o ânodo utilizado, que na primeira é formado por um composto de intercalação e na segunda é formado por lítio metálico.

No estudo das baterias de lítio, observa-se que estas podem apresentar diversas configurações. Em umas das primeiras patentes sobre o assunto, registrada em 1970 por N. Watanabe e M. Fukuba⁷, foi desenvolvida uma célula de Li/(CF)_n que operava com uma voltagem em torno de 2,8 V. As primeiras baterias utilizando cátodos contendo compostos de intercalação também foram desenvolvidas na década de 1970. Em 1974, M. S. Whittingham, trabalhando na Exxon Research and Engineering Co., publicou o primeiro trabalho utilizando

Li_xTiS_2 como composto de intercalação em baterias contendo ânodo de lítio metálico⁸. Em 1977, a Sanyo Co. desenvolveu uma das primeiras baterias de lítio recarregáveis utilizando um cátodo de MnO_2 ⁹.

Na década seguinte, foram desenvolvidas as primeiras baterias primárias de lítio para utilização em dispositivos médicos, em 1982, R. Murphy e colaboradores desenvolveram baterias de lítio que foram utilizadas em desfibriladores cardíacos¹⁰. Nesses dispositivos, o cátodo utilizado era o composto $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ que, no processo de descarga, chegava a atingir uma capacidade de 300 mA.h.g^{-1} . Entretanto, esse processo era irreversível.

Figura 1. Esquema de funcionamento de uma bateria de íon lítio. (adaptado da referência [1])

Como foi discutido anteriormente, muito dos primeiros trabalhos de baterias de lítio utilizavam ânodos de lítio metálico. Este é o material mais promissor para utilização como ânodo nas baterias de lítio, o que se deve ao fato de que o Li é o metal mais leve da tabela periódica, além de apresentar alta massa específica e alta eletropositividade. Todos esses fatores fazem com que o lítio metálico como ânodo apresente uma elevada capacidade específica ($\sim 3800 \text{ mA.h.g}^{-1}$), muito superior aos materiais carbonáceos tipo grafite, que são utilizados nas baterias de íon lítio atualmente ($\sim 370 \text{ mA.h.g}^{-1}$)¹¹. Entretanto, a utilização de lítio metálico como eletrodo negativo

nas baterias é comprometida pela incompatibilidade do metal com o eletrólito, que durante os sucessivos ciclos de carga/descarga leva à formação irregular de dendritos no eletrodo e pode resultar em explosões devido à perda de contato elétrico e superaquecimento¹¹.

Uma alternativa estudada para esse problema foi a substituição do lítio metálico por ligas metálicas, como Li-Al. Em 1977, a Exxon Co. comercializou baterias de Li-Al como ânodo e TiS_2 como cátodo para dispositivos eletrônicos de pequeno porte, como relógios¹². As baterias utilizando ânodos com ligas metálicas de lítio, entretanto, apresentaram problemas de ciclabilidade relacionados a variações estruturais na intercalação/desintercalação de lítio e saíram rapidamente do mercado^{2, 11}.

A solução mais viável para os problemas exibidos nos ânodos das baterias de lítio foi desenvolvida inicialmente em 1978 por D. Murphy, em que se propôs a utilização de um composto de intercalação também no ânodo. A ideia proposta por D. Murphy foi demonstrada por B. Scrosati em 1980, que desenvolveu uma célula eletroquímica utilizando Li_xC_6 como ânodo¹³.

Essa tecnologia ficou conhecida como *rocking chair* (cadeira de balanço), pelo fato de o íon lítio intercalar e desintercalar tanto do ânodo como do cátodo, e é a mesma tecnologia utilizada nas baterias de Ni-MeH. O fato de o lítio se encontrar na sua forma iônica, ao invés da sua forma metálica, resolveu o problema da segurança relativo ao crescimento dendrítico no ânodo. Demorou aproximadamente uma década para essa tecnologia amadurecer, e as primeiras baterias de íon-lítio serem lançadas no mercado em grande escala pela Sony Co. em junho de 1991¹⁴.

O potencial da bateria de lítio é a diferença entre o potencial químico do íon lítio no ânodo e no cátodo, e o potencial químico está relacionado ao potencial elétrico, $\Delta G = -n.\Delta E.F$. Dessa forma, a utilização de compostos carbonáceos no ânodo diminui o potencial

da bateria (com relação ao lítio metálico) e, como foi dito anteriormente, a capacidade específica do grafite é uma ordem de grandeza menor que a capacidade específica do lítio metálico. Para compensar essas desvantagens do ânodo utilizado, muita pesquisa tem sido realizada no sentido de desenvolver materiais para cátodos de forma a aumentar o potencial, a capacidade específica, a ciclabilidade da bateria.

1.2 Cátodos e Compostos de Intercalação

Algumas características são essenciais para a utilização de um material como cátodo em baterias secundárias de lítio:

- O material deve conter um sítio passível de oxidação/redução;
- O material deve reagir com o íon lítio de forma reversível;
- A estrutura do material não deve se alterar durante o processo de intercalação/desintercalação;
- A energia de reação do material com o íon lítio deve ser alta;
- O processo de intercalação/desintercalação deve ocorrer de forma rápida (especialmente para aplicações em veículos elétricos);
- Boa condutividade elétrica de forma a facilitar o fluxo de elétrons;
- Baixo custo de produção, capacidade de reciclagem e pouco impacto ambiental.

O primeiro composto de intercalação a ser utilizado como cátodo em baterias de lítio foi o Li_xTiS_2 . Outros calcogenetos metálicos também foram estudados, como TaS_2 e Na_xTaS_2 ². De início, a utilização do dissulfeto de titânio parecia bastante promissora, pois esse material suporta altas densidades de corrente, é o mais leve dos dicalcogenetos metálicos e apresenta apenas uma fase durante toda a intercalação de Li^+ ($0 \leq x \leq 1$)¹⁵, o que dá reversibilidade ao processo de eletrointercalação¹¹. Entretanto, algumas desvantagens fizeram com que esse material deixasse de ser um candidato à utilização como cátodo em baterias de íon-lítio, entre elas: elevado custo de

produção de um material de alta pureza, densidade energética relativamente baixa, curva de descarga inclinada, sensibilidade à umidade e intercalação do solvente na estrutura lamelar¹⁶.

O próximo passo no estudo de cátodos para baterias de lítio foi a substituição de sulfetos metálicos de estrutura lamelar por óxidos de metais de transição (OMT) de estrutura tridimensional. Isso se deve ao maior potencial de intercalação e capacidade oxidante dos óxidos, o que está relacionado à maior polarização da ligação metal-oxigênio¹¹.

Diversos óxidos de metais de transição foram estudados para aplicação como cátodo ao longo dos anos. O primeiro OMT a se destacar, e é o que foi utilizado nas primeiras baterias de íon lítio desenvolvida pela Sony², foi o dióxido de cobalto CoO_2 . Diferente do TiS_2 , o dióxido de cobalto apresenta uma transição de fase durante o processo eletrointercalação. Em seu estado descarregado (CoO_2) os átomos de oxigênio apresentam uma estrutura hexagonal de face centrada, enquanto ao intercalar Li^+ (LiCoO_2) a estrutura dos átomos de oxigênio é cúbica de face centrada².

O dióxido de cobalto apresenta boas qualidades para utilização como cátodos em baterias de lítio. Os processos de intercalação/desintercalação ocorrem em um potencial em torno de 4 V vs Li/Li^+ , podendo alcançar uma densidade energética de até 400 W.h.L^{-1} e uma capacidade específica em torno de 170 mA.h.g^{-1} com alta ciclabilidade². Entretanto as maiores desvantagens desse material são alto custo, alta toxicidade, limitação de corrente por questões de segurança (superaquecimento) e o fato de que as reservas de cobalto são escassas.

Essas desvantagens do dióxido de cobalto, especialmente o elevado custo e os problemas de segurança, restringem a aplicação de baterias de íon-lítio para pequenos dispositivos eletrônicos, como celulares, câmeras e laptops. Para utilização em dispositivos de grande porte, como em veículos elétricos, o estudo de novos compostos de intercalação de menor custo, alta capacidade e potência se faz necessário.

1.2.1 Pentóxido de Vanádio

Os óxidos de vanádio são materiais extremamente interessantes para aplicações eletroquímicas, especialmente pelos vários estados de oxidação do vanádio nessas moléculas: V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} e V^{5+} . Esses óxidos têm sido muito estudados visando à aplicação em cátodos de baterias de lítio ao longo do tempo. Um dos primeiros materiais estudados foi o V_6O_{13} ^{16,17}, em que o vanádio apresenta valência parcialmente reduzida e consegue reagir até $1/Li/V^2$. O V_6O_{13} apresenta um processo de intercalação de Li^+ , em que a estrutura do óxido está baseada em octaedros distorcidos de VO_6 , o que aumenta os possíveis sítios hospedeiros do íon lítio¹⁸. Entretanto o V_6O_{13} apresenta uma baixa voltagem operacional, o que faz com que esse material seja um ótimo candidato para baterias de lítio com eletrólito polimérico sólido (Li-SPE), que não pode utilizar altas voltagens devido à baixa estabilidade termodinâmica do eletrólito.

Para utilização em baterias de íon lítio convencionais, no entanto, o óxido de vanádio mais promissor é o pentóxido de vanádio (V_2O_5). Este apresenta uma estrutura lamelar ortorrômbica formada por fitas paralelas de V_2O_5 , que é especialmente interessante para intercalação reversível de íon lítio, Figura 2, por apresentar estabilidade da estrutura frente a esse processo. Além da estrutura, boas qualidades eletroquímicas, como alta densidade energética (600 - 1500 W.h.Kg⁻¹), alta capacidade específica (250 - 442 mA.h.g⁻¹) e alto potencial redox (3 - 4 V *vs* Li/Li⁺) dão suporte à aplicação tecnológica do pentóxido de vanádio^{19,20}. Por fim, esse material tem um menor custo quando comparado a outros materiais utilizados nas baterias de íon lítio atualmente, como MnO_2 e CoO_2 .

A intercalação de lítio na estrutura do pentóxido de vanádio é descrita na Equação 1. Devido à alta energia da ligação V-O, o processo de oxirredução do composto ocorre sem variação na fórmula estrutural do mesmo, de forma que a compensação de cargas ocorre com a intercalação/desintercalação reversível do íon lítio na rede hospedeira.

A capacidade eletroquímica desse material está intrinsecamente relacionada às mudanças estruturais que ocorrem no mesmo durante a intercalação de íons. As fases α , ϵ e δ são encontradas durante a intercalação de um mol de lítio, onde para $x < 0,1$ se encontra a fase α , para $0,3 < x < 0,7$ se encontra a fase ϵ e a fase δ pura aparece entre 0,9 e 1,0²¹. Para intercalações acima de um mol de lítio, a fase δ muda irreversivelmente para a fase γ acima de $x = 1,3$ ²². Por fim, para intercalações extremas encontra-se a fase ω para $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, que apresenta uma cristalização fraca de simetria cúbica ou tetragonal²¹. Entretanto, o diagrama de fases para intercalações acima de um mol ainda é muito discutível, devido à possibilidade de uma mudança de composição do material para Li_xVO_2 e Li_xVO_4 , ao invés das fases γ e ω ^{21,23}.

Figura 2. Representação das diferentes estruturas durante a intercalação de Li^+ no $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.
(adaptado da referência [21])

Apesar das boas qualidades do pentóxido de vanádio como cátodo em baterias de lítio, a lenta difusão dos íons lítio na matriz hospedeira e a condutividade eletrônica moderada são grandes limitantes para a aplicação desse material²⁴. O coeficiente de difusão do íon lítio no V_2O_5 pode variar ordens de grandeza, entre 10^{-9} e $10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, dependendo do material e da quantidade de lítio inserido. A lenta difusão dos íons lítio na matriz de pentóxido de vanádio faz com que, muitas vezes, só se observe a intercalação de lítio até $\text{Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$, o que diminui bastante a capacidade teórica do material. Duas possíveis maneiras de superar essas dificuldades são:

sintetizar nanopartículas de pentóxido de vanádio e sintetizar compostos híbridos de pentóxido de vanádio e polímeros condutores eletrônicos (PCE).

A utilização de nanomateriais em cátodos de baterias de íon lítio é bastante promissora, e deve-se ao fato desses materiais apresentarem uma área superficial extremamente maior que os materiais convencionais. Essa propriedade faz com que o caminho difusional que o Li^+ tem que percorrer seja menor, facilitando a intercalação do íon²⁴. Além disso, os nanomateriais ajudam a manter a integridade e reter a carga do eletrodo com os sucessivos ciclos de carga/descarga²⁵. J.-M. Tarascon e colaboradores reportam nanomateriais de diferentes óxidos de metais de transição que conservam 100% da carga inicial após cem ciclos de carga/descarga²⁵.

A utilização de compostos híbridos de polímeros condutores eletrônicos e pentóxido de vanádio visa principalmente aumentar a condutividade eletrônica do eletrodo; o que facilita fluxo de elétrons, aumenta a mobilidade do íon lítio e acelera os processos de carga e descarga. Nos eletrodos híbridos, os polímeros também participam dos processos de oxidação/redução, o que aumenta a capacidade específica do cátodo.

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) e seus derivados são definitivamente os materiais mais estudados para aplicação em baterias de lítio. Estes se destacam pela facilidade de síntese, pelo baixo custo, pela boa estabilidade química, pela alta eficiência coulômbica e pela alta ciclabilidade²⁶. Por esses motivos, em 1987, foram comercializadas baterias secundárias de lítio utilizando PANI como eletrodos²⁷, em que a carga é armazenada durante a dopagem da polianilina e a descarga se dá pelo processo inverso²⁶. Todavia, essas baterias só ficaram no mercado por cinco anos.

A PANI apresenta estados contínuos de oxidação, variando entre os estados isolantes, leucoesmeraldina (PANI totalmente reduzida), pernigranilina (PANI totalmente oxidada) e o estado de oxidação em que a PANI é condutora, esmeraldina (PANI parcialmente oxidada). A

condução eletrônica ocorre quando os nitrogênios ($-N=$) são protonados formando bandas de condução polarônica²⁸.

Existem diversas maneiras de se obter compostos híbridos de pentóxido de vanádio e polímeros condutores. Uma possibilidade muito estudada é a polimerização de monômeros, tipo anilina e pirrol, pelo pentóxido de vanádio, em que os centros V^{5+} são reduzidos e o monômero é oxidado^{29,30}. Entretanto, a diminuição de sítios de vanádio (V) limita a capacidade do material de intercalar íons lítio, pois diminui a condutividade eletrônica do pentóxido de vanádio.

Outras técnicas para sintetizar compostos híbridos são: métodos sol-gel, síntese template, síntese via úmida (micela reversa), deposição química de vapor (CVD), *dip-coating*, *spin-coating*, entre outras. Das diversas técnicas, a automontagem camada-por-camada (*layer-by-layer* LBL) tem se destacado muito nos últimos anos. Atualmente, a técnica de LBL está sendo amplamente disseminada e teve um grande crescimento de publicações nos últimos 20 anos. Entre os fatores que justificam esse crescimento da técnica, pode-se destacar: um procedimento sintético simples, um baixo custo de fabricação, a produção filmes finos com alta organização, a boa estabilidade química e a formação de multicamadas que interagem fortemente³¹.

Outra grande vantagem da deposição eletrostática camada-por-camada é que vários materiais podem ser utilizados para arquitetar filmes automontados, como polieletrólitos³², moléculas com grupos iônicos em suas terminações, enzimas³³, proteínas³⁴, vírus³⁵, DNA³⁶ e dispersões de nanopartículas³⁷. Essa diversidade faz com que filmes depositados por LBL sejam estudados para as mais diversas aplicações, como por exemplo, em baterias de lítio.

Na técnica de automontagem um substrato planar com densidade de carga, positiva ou negativa, é imerso em uma solução com densidade de carga oposta. Esta se encontra em altas concentrações, o que faz com que uma monocamada do polieletrólito, ou outro material, se deposite junto com alguns resíduos iônicos, e, dessa forma, a carga do substrato é revertida. Em

seguida o substrato é imerso em uma solução de lavagem, de mesmo pH que a solução inicial, para garantir que apenas a monocamada atraída eletrostaticamente permaneça no substrato. Por fim o substrato é imerso em uma solução com densidade de carga oposta e o procedimento de lavagem é repetido. Ao realizar sucessivos ciclos de imersão e lavagem os filmes automontados são produzidos com quantas multicamadas forem desejadas. O esquema de deposição LBL está demonstrado na Figura 3.

Figura 3. Esquema de deposição camada por camada.

Alguns fatores que governam o crescimento dos filmes automontados são: estrutura do polieletrólito, concentração do polieletrólito, pH do meio e força iônica da solução. Modular a densidade de carga nas soluções utilizadas altera a morfologia, composição e tempo de saturação do substrato. Adicionando sais às soluções de polieletrólitos, aumentando a força iônica, as cargas da estrutura polimérica são blindadas, o que resulta em bicamadas mais grossas e maiores taxas de crescimento³¹.

Em relação à espontaneidade termodinâmica do processo, existe uma competição entre a diminuição da entropia quando se adsorve uma molécula carregada em um substrato e o aumento da entropia quando se libera contra-íons em solução. Para que o processo de deposição LBL seja favorável, o aumento da entropia relacionada à liberação do contra-íon deve ser maior que o

aumento na energia por tirar uma molécula carregada livre em solução e “prender” a mesma em um substrato.

A técnica de LBL está sendo muito estudada nos últimos anos para produzir filmes com possível aplicação tanto em ânodos³⁸ como em cátodos³⁹ de baterias de íon lítio. Nesses estudos, os filmes são arquitetados com óxidos de metais de transição e diferentes polieletrólitos. A maioria dos eletrólitos poliméricos utilizados em filmes LBL são isolantes; cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA), cloreto de polialilamina (PAH) e poliestirenosulfonato de sódio (PSS). Visando à aplicação de filmes LBL em baterias de íon lítio, a utilização desses polímeros isolantes pode comprometer a condutividade do eletrodo.

Foi observado que, para filmes de PDDA com óxido de manganês, chega um momento da deposição em que a massa de polímero depositada não acompanha um aumento da carga do filme, ou seja, se adiciona massa ao eletrodo, mas a capacidade do mesmo de intercalar íons lítio não aumenta³⁹. Uma possibilidade para contornar esse problema é a substituição do polímero isolante por um polímero condutor, como, por exemplo, a poli(*o*-metoxianilina) (POMA). A POMA é um polímero derivado de polianilina que possui um grupamento alcóxido ($-\text{OCH}_3$) polar, que faz com que o polímero seja hidrossolúvel, possibilitando a utilização da POMA como polieletrólito em filmes LBL²⁸.

Tendo em vista o que foi discutido, um cátodo para baterias de íon lítio utilizando poli(*o*-metoxianilina) e nanopartículas de pentóxido de vanádio parece um material promissor para eletrointercalação de lítio, em que se espera um efeito sinérgico das propriedades de ambos os materiais.

1.3 Líquidos Iônicos

Além dos ânodos e cátodos, o terceiro componente principal da bateria é o eletrólito. A escolha da solução que vai separar os dois eletrodos pode parecer simples, entretanto diferentes eletrólitos podem gerar baterias com propriedades diferentes e, por isso, são de suma importância no estudo de baterias em geral.

Nas atuais baterias de íon lítio, o eletrólito empregado é uma mistura de solventes orgânicos, como carbonato de propileno (PC), dietilcarbonato e dimetilcarbonato. Para que ocorra a eletrointercalação do íon lítio, é preciso que haja um sal de lítio dissolvido no eletrólito. Entre os sais mais comuns tem-se o LiPF_6 , LiClO_4 , LiBOB e LiTf_2N . Desses sais, o hexafluorofosfato de lítio é o mais comumente empregado, devido à sua alta solubilidade que está relacionada à baixa energia reticular do composto.

A escolha de ambos o solvente e o sal de lítio é crucial para o funcionamento seguro e alto desempenho da bateria. Entretanto, alguns aspectos da interação entre o eletrólito e o eletrodo permanecem desconhecidos, como, por exemplo, o motivo pelo qual o carbonato de etileno forma uma camada passiva na interface, que evita reações indesejáveis do eletrólito, enquanto o carbonato de propileno é incompatível com essa camada passiva¹¹.

Fica claro que a escolha do eletrólito está intimamente relacionada à segurança da bateria. Os eletrólitos mais comuns (LiPF_6 -carbonatos) apresentam sérios problemas quanto à baixa estabilidade química em altas voltagens, à elevada volatilidade e inflamabilidade e ao fato de serem nocivos ao meio ambiente¹. Esses problemas, em especial a inflamabilidade, impossibilitam a utilização de baterias de íon lítio em dispositivos de grande porte, como veículos elétricos, pois em casos de curto-circuito e aquecimentos, locais os solventes podem entrar em combustão causando explosões.

Devido aos problemas de segurança dos eletrólitos líquidos, foram propostos sistemas de baterias de íon lítio completamente livres ou parcialmente livres de solventes orgânicos. Nos sistemas parcialmente livres, eletrólitos típicos de carbonatos–LiPF₆ são “presos” em matrizes híbridas sólido-líquido utilizando polímeros como poliacrilonitrila (PAN) e fluoreto de polivinilideno (PVDF), formando os chamados eletrólitos poliméricos em gel¹. Os sistemas completamente livres de solventes orgânicos são constituídos de poli(óxido de etileno) (PEO) e um sal de lítio dissolvido na matriz polimérica, formando os chamados eletrólitos sólidos poliméricos.

Os eletrólitos a base de PEO apresentam boas propriedades de transporte de Li⁺ e estabilidade química, que são requisitos básicos para aplicação como eletrólito. Esses eletrólitos também apresentam boa flexibilidade, o que facilita a confecção de baterias com diferentes geometrias. Por fim, eletrólitos tipo PEO-sal de lítio são compatíveis com ânodos de lítio metálico, o que aumenta bastante a energia específica da bateria. Infelizmente os eletrólitos sólidos poliméricos só apresentam condutividade iônica satisfatória acima de 60°C, no qual o PEO se encontra em um estado amorfo⁴⁰. Uma solução muito investigada é a adição de plastificantes líquidos que diminui a temperatura operacional dos eletrólitos PEO-sal de lítio; entretanto a adição de líquidos diminuem a processabilidade mecânica e a estabilidade frente ao ânodo de lítio metálico do eletrólito⁴⁰. Esses problemas são os grandes empecilhos para o desenvolvimento de eletrólitos sólidos.

Na busca de eletrólitos alternativos para utilização em baterias de íon lítio, e se possível baterias de lítio, uma nova classe de materiais chama bastante atenção, os líquidos iônicos (LI). Na realidade, líquidos iônicos são conhecidos desde 1914, com a síntese do nitrato de trietilamônio por Paul Walden⁴¹. Em 1948, foram descobertos líquidos iônicos utilizando como ânions compostos cloroaluminatos, entretanto a pesquisa com esses líquidos iônicos avançou

pouco devido a sua instabilidade com relação à água. Somente em 1992, com a descoberta dos líquidos iônicos contendo cátions da família imidazólio, que são estáveis ao ar e água, é que esses materiais começaram a ser intensivamente investigados nas mais diversas aplicações, tais quais: síntese orgânica, polimerizações, surfactantes, cromatografia líquida, catálise bifásica, supercapacitores, eletrodeposição, células a combustível e baterias^{42,43,44}.

Uma definição simples dos líquidos iônicos é que estes são sais que se encontram no estado de agregação líquido à temperatura ambiente, ou tipicamente abaixo da temperatura de ebulição da água. Esses sais são líquidos, pois as interações eletrostáticas entre o cátion e o ânion são mais fracas que comparadas às de compostos iônicos clássicos (*e.g.* NaCl). As interações eletrostáticas são fracas, devido à composição dos líquidos iônicos: cátions volumosos e ânions também volumosos, assimétricos e com carga deslocalizada. Como a força elétrica está associada às cargas e com o inverso da distância entre elas, os líquidos iônicos têm pouca tendência a formar retículos cristalinos¹.

A diversa gama de aplicações dos líquidos iônicos está relacionada às propriedades únicas destes materiais⁴¹. São elas:

- Alta estabilidade química e térmica;
- Larga janela eletroquímica;
- Alta solubilidade;
- Volatilidade negligenciável;
- Não é inflamável;
- Não apresenta problemas ambientais;
- Propriedades moduláveis;
- Alta polaridade;
- Viscosidade moderada;

– Alta condutividade.

Para aplicações em baterias secundárias de lítio, a não inflamabilidade dos líquidos iônicos reduz o risco de explosões associado ao uso de solventes orgânicos, o que pode viabilizar a ampla utilização dessas baterias em veículos elétricos. A alta condutividade e estabilidade química permitem a utilização de materiais com elevado potencial redox e aplicação de altas correntes.

Outra característica singular dos líquidos iônicos é a grande variedade de cátions e ânions que podem ser utilizados, Figura 4. As propriedades físico-químicas, viscosidade, condutividade, janela eletroquímica, entre outras, variam muito com a estrutura dos cátions e ânions utilizados. Dessa forma, podem ser projetados líquidos iônicos visando a uma aplicação específica.

Dentre as diversas combinações de ânions e cátions que formam líquidos iônicos, o (bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio [BMMI][Tf₂N] se destaca por apresentar resultados bastante promissores. O ânion [Tf₂N] confere ao LI viscosidade moderada ($\eta = 93 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ a 25°C)⁴⁵, alta condutividade ($\sigma = 1,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C)⁴⁵ e boa ciclabilidade para células que usam lítio metálico como ânodo. Por outro lado, o cátion [BMMI] permite a utilização de lítio metálico como ânodo, pois a ausência de um próton ácido (grupo metila no carbono C2) inibe a oxidação do lítio e redução do anel imidazólio⁴⁵. Ademais, esse líquido iônico apresenta uma janela eletroquímica ampla (4,3 V)⁴⁵ e consegue dissolver grandes quantidades de sais de lítio de baixa energia reticular (LiTf₂N), apesar de não apresentar pares de elétrons livres em sua estrutura. Ambas características são imprescindíveis para aplicação em baterias de lítio.

Figura 4. Diferentes cátions e ânions que formam líquidos iônicos.

Atualmente, poucos trabalhos relatam a utilização de líquidos iônicos como eletrólitos em baterias de lítio e íon lítio com cátodos de pentóxido de vanádio. Em um dos trabalhos mais completos sobre o assunto, S-L. Chou e colaboradores mostraram que diversos nanomateriais de V₂O₅ (nanofitas, nanobastões, nanofios) apresentaram melhor desempenho, em relação à ciclabilidade, em líquido iônico ([C₃mpyr][NTf₂]) que em solventes convencionais (carbonato de etileno e dimetilcarbonato)⁴⁶. Após 50 ciclos, o filme fino de pentóxido de vanádio apresentou uma capacidade específica de 270 mA.h.g⁻¹ sem a dissolução do filme no líquido iônico nem perdas significativas de capacidade. No solvente convencional, Chou e colaboradores reportam que a membrana separadora da bateria, após 50 ciclos, encontra-se amarelada devido à dissolução do pentóxido de vanádio⁴⁶.

Tendo em vista os diferentes trabalhos encontrados na literatura que relatam resultados promissores pentóxido de vanádio como cátodos, tanto em baterias de íon lítio, como em baterias de lítio, utilizando nanomateriais, polímeros condutores eletrônicos e líquidos iônicos à temperatura ambiente como eletrólitos; estudos aplicando esse composto de intercalação, visando melhorar o desempenho das baterias secundárias de lítio são de extrema importância e interesse científico.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de cátodos nanoestruturados de V_2O_5 e POMA pela técnica de deposição eletrostática camada-por-camada, com o intuito de aprimorar as propriedades de armazenamento de energia do eletrodo, melhorar a condutividade do material e minimizar a perda de carga com a ciclagem do eletrodo.

Também foi objetivo deste trabalho a aplicação do líquido iônico [BMMI][Tf₂N] como eletrólito para baterias de íon-lítio, em que se pretende melhorar a segurança do dispositivo, possibilitar a utilização de lítio metálico como ânodo (maior carga específica) e aprimorar a ciclabilidade do eletrodo de POMA/ V_2O_5 .

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados no presente trabalho sem maiores purificações: ácido clorídrico (Synth), peroxidissulfato de amônio (Alddrich), ácido oxálico (Synth, 99,5%), pentóxido de vanádio (Sigma-Alddrich, 98%), cloreto de poli(dialildimetilamônio) (Alddrich), cloreto de polialilamina (Alddrich) e poliestirenosulfonato de sódio (Alddrich). A *o*-anisidina (Alddrich, >99%) foi destilada uma ou duas vezes (até ficar incolor) e utilizada em seguida. O líquido iônico (bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio (ion-li-tec) e o sal Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de lítio (Alddrich) foram guardados em atmosfera inerte, câmara de argônio, e foram somente utilizados nessa condição.

Figura 5. Estrutura química do [BMMI][Tf₂N].

Todas as soluções aquosas deste trabalho foram preparadas com água deionizada ultra pura obtida pelo sistema Elga UHQ.

3.2 Síntese da Poli(*o*-metoxianilina)

A reação de polimerização da *o*-anisidina realizada foi a polimerização clássica via oxidação química do monômero descrita na literatura^{47,28}. A proporção de monômero para oxidante foi de 4:1, em meio aquoso ácido (HCl 1,0 mol.L⁻¹), utilizando como oxidante o peroxidissulfato de amônio. A reação ficou sob agitação por 2 horas a 0°C. Após esse tempo, o

precipitado polimérico foi filtrado e lavado com uma solução ácida, HCl 1,0 M, e seco em um dessecador.

3.3 Preparação das Nanopartículas de Pentóxido de Vanádio

As nanopartículas de pentóxido de vanádio foram obtidas com um método muito similar ao descrito por Zhang et al⁴⁸. Em mais detalhes, foi realizada a redução do pentóxido de vanádio com ácido oxálico em meio aquoso com aquecimento de 80 °C, formando o precursor $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)$. Essa solução foi seca em uma estufa a vácuo até se obter o pó de oxalato de vanádio. Este foi oxidado via térmica até 350 °C utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e uma rampa de resfriamento de 10 °C/min. A suspensão dessas nanopartículas foi obtida utilizando uma sonda de platina (Sonic-Vibracell).

3.4 Preparação dos Filmes Automontados – LBL

Ao longo deste trabalho foram preparados filmes automontados de PDDA/ V_2O_5 , PAH/ V_2O_5 , POMA/ V_2O_5 e POMA/PSS. As estruturas químicas dos polieletrólitos utilizados estão apresentadas na Figura 5. As soluções de PDDA, PAH, POMA e PSS utilizadas como poliânion e policátion (PSS) foram de concentração 1 g.L⁻¹, enquanto a suspensão de V_2O_5 utilizada como policátion foi de concentração 0,27 g.L⁻¹. A deposição eletrostática foi realizada de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.

Figura 6. Estrutura química dos polímeros PSS, PDDA, PAH e POMA.

Inicialmente, o substrato foi imerso na solução policatiônica (PAH, PDDA ou POMA) por 10 minutos e, após esse tempo, o substrato foi lavado com uma solução aquosa de mesmo pH (3 para PAH e POMA e 12 para PDDA) e seco com gás N₂ puro. Em seguida o substrato foi imerso na solução de densidade de carga negativa (V₂O₅ ou PSS) por 30 minutos para o pentóxido de vanádio e por 10 minutos para o polímero, e então lavado e seco. A etapa de lavagem e secagem é muito importante para remover as moléculas fracamente adsorvidas no substrato de forma a melhorar a ordenação molecular do filme.

Foram utilizados três diferentes substratos no desenvolvimento deste trabalho, um para cada diferente técnica aplicada. Nos estudos de crescimento do filme automontado por UV-Vis, se utilizou um eletrodo de ITO 15 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ (Delta Technologies Limited), *indium tin oxide*, por ser transparente e apresentar densidade de carga negativa. O eletrodo foi limpo em um banho de ultrassom por 5 min com acetona antes das medidas de UV-Vis.

Nos estudos de crescimento do filme automontado por MCQ-D se utilizou um sensor de quartzo revestido com ouro QSX-301 (Q-Sense). Antes das medidas, o eletrodo foi limpo em um banho de peróxido de hidrogênio, água e hidróxido de amônio, e em seguida foi limpo por 10 min em uma câmara UV ozônio pro cleaner (Bio Force).

Nos estudos eletroquímicos, voltametria cíclica e impedância eletroquímica, utilizou-se um eletrodo de ouro comercial (BAS) com área superficial de 0,02 cm². Para as medidas eletroquímicas e de microbalança, os eletrodos de ouro foram tratados com uma solução etanólica 5 mol.L⁻¹ de ácido mercaptoundecanóico (MUA) por seis horas. O tratamento com MUA é feito para funcionalizar a superfície do ouro, em que o enxofre do ácido se liga covalentemente ao ouro, deixando um grupamento carboxila livre na outra extremidade da molécula, o que fornece a densidade de carga necessária para iniciar a deposição eletrostática.

Todos os filmes LBL utilizados nos estudos eletroquímicos foram preparados em um equipamento desenvolvido pelo nosso grupo chamado de LbL robot 1.0, Figura 7. Esse equipamento permite a imersão em diferentes soluções controlando o tempo e a secagem, e auxilia na reprodutibilidade do método.

Figura 7. LbL Robot 1.0 utilizado para confeccionar os filmes dos estudos eletroquímicos.

3.5 Caracterizações e Equipamentos

Os espectros de ultravioleta-visível (UV-Vis) foram registrados em um espectrômetro HEWLETT PACKARD 8453. Para se obter espectros de filmes automontados, o próprio substrato ITO foi utilizado como cubeta, tendo um caminho ótico de 0,7 mm.

Para acompanhar o crescimento das multicamadas pela massa depositada em cada ciclo, foi utilizada uma microbalança de cristal a quartzo com monitoramento da dissipação (MCQ-D), modelo E4 Q-SENSE. A deposição LBL na microbalança foi realizada utilizando a célula chamada de *open module* com um sensor de quartzo revestido com ouro de 14 mm de diâmetro. Durante a deposição a temperatura foi mantida em 25 °C.

Na voltametria cíclica e na espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30. A célula eletroquímica utilizada foi de compartimento único com capacidade de 5 mL. Foi utilizado o sistema convencional de três

eletrodos, em que os eletrodos de trabalho foram os filmes LBL depositados em substrato de ouro, o eletrodo auxiliar foi uma placa de platina (5 cm^2) e o eletrodo de referência foi um fio de lítio metálico. Todas as medidas eletroquímicas foram registradas em atmosfera inerte de argônio. Dentro da *dry box* as quantidades de O_2 e H_2O estiveram sempre menores que 0,1 ppm.

A morfologia dos filmes obtidos por deposição eletrostática foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEVEC), modelo JSM-7401F JOEL. Medidas de difração de Raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) foram realizadas para caracterizar as nanopartículas de V_2O_5 . As medidas de DRX foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – USP e as medidas de METAR foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e Caracterização da Poli(*o*-metoxianilina)

A polianilina e seus derivados são sem dúvidas os polímeros condutores eletrônicos mais investigados na literatura. Os PCEs derivados de anilina apresentam em geral elevada estabilidade química, facilidade de polimerização, boa reversibilidade nos processos de dopagem e alta condutividade. A polianilina e seus derivados podem ser obtidos via oxidação química ou eletroquímica, sendo que no primeiro caso se obtêm uma grande quantidade de polímero sólido, enquanto no segundo caso se forma um filme fino do polímero na superfície de um eletrodo inerte. Para aplicação em filmes camada-por-camada é necessário realizar a polimerização via oxidação química para preparar uma solução do polímero com densidade de carga.

Existem diversas formas de polimerizar quimicamente a anilina, que geram polímeros com características diferentes. Os principais parâmetros de síntese são pH do meio, temperatura de síntese, tempo de reação e proporção entre monômero e oxidante. A polimerização realizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em meio de HCl 1,0 mol.L⁻¹ a 0°C foi descrita em detalhes por MacDiarmid e colaboradores. Nessa polimerização, o primeiro passo é a oxidação da anilina formando um íon radical no nitrogênio amino que é independente do pH do meio. Em meio ácido, a polimerização segue com um acoplamento preferencial na posição para, e o crescimento da cadeia ocorre por substituição eletrofílica aromática. O polímero resultante, em meio ácido, apresenta estrutura de acoplamento do tipo cabeça-cauda^{28,49}. Por esse método se obtém uma poli(*o*-metoxianilina) de elevada pureza e alto peso molecular ($M_w \sim 30800$ g/mol)⁴⁹.

A caracterização da POMA obtida foi realizada por UV-Vis e voltametria cíclica. O espectro de UV-Vis foi retirado de uma solução de 1 g.L⁻¹ do polímero, mesma solução que seria utilizada na confecção dos filmes LBL, Figura 8. Para realizar o estudo voltamétrico da POMA foi confeccionado um filme automontado de POMA e PSS contendo vinte bicamadas, Figura 9.

Como o poliestirenosulfonato é um polímero não condutor, este não participa dos processos redox no eletrodo, e toda a resposta eletroquímica está associada à POMA.

Figura 8. Espectro de UV-Vis da solução aquosa de POMA 1 g.L⁻¹.

Duas bandas de absorção são observadas no espectro apresentado na Figura 8. A primeira banda de absorção, em $\lambda_{\text{máx}} = 311$ nm, é atribuída à transição π - π^* dos segmentos benzênicos, enquanto a segunda banda de absorção, em $\lambda_{\text{máx}} = 520$ nm, é atribuída à transição do exciton molecular associado às transferências de cargas nos segmentos benzênicos e quinóides^{46,49}.

Na voltametria apresentada na Figura 9 se observa que a corrente registrada vai aumentando com a ciclagem até o décimo quinto ciclo. Esse comportamento é típico de líquidos iônicos, em que a molhabilidade do filme vai aumentando com a ciclagem, o que resulta em um aumento da carga. No voltamograma são observados dois picos redox, o primeiro par, em 2,26 e 2,36 V, está relacionado à conversão dos estados de oxidação leucoesmeraldina e esmeraldina. O segundo par, em 2,72 e 2,90 V, está associado à conversão dos estados de oxidação esmeraldina e pernigranilina.

Figura 9. Voltamograma cíclico de 20 bicamadas de POMA/PSS em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ de LiTf₂N. $\nu = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

4.2 Síntese e Caracterização das Nanopartículas de V₂O₅

As nanopartículas de pentóxido de vanádio foram preparadas pela oxidação térmica do precursor oxalato de vanádio, de acordo com as equações (2) e (3). A síntese parte do próprio pentóxido de vanádio que é reduzido quimicamente com ácido oxálico, formando pequenos núcleos de V⁴⁺. Quando o precursor é submetido a um tratamento térmico, os núcleos V⁴⁺ se oxidam e parte orgânica do precursor se decompõe.

Na Figura 10 estão apresentadas as soluções de oxalato de vanádio, com uma coloração azul característica dos íons V⁴⁺ e de pentóxido de vanádio com uma coloração amarela característica dos íons V⁵⁺. No espectro de absorção da suspensão de nanopartículas de V₂O₅,

10b, não se observa nenhuma banda de excitação, apenas uma alta absorção em comprimentos de onda baixos relacionado ao estado de oxidação do vanádio.

Figura 10. a) Precursor $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ e suspensão de nanopartículas de V_2O_5 . b) Espectro de absorção da suspensão de V_2O_5 .

As nanopartículas de pentóxido de vanádio foram analisadas por difração de raio-X com o intuito de estudar a estrutura do óxido obtido, a análise foi realizada com o pó de V_2O_5 obtido após o tratamento térmico na estufa a 350°C . O difratograma apresentado na Figura 11 tem todos os picos identificados de acordo com a ficha JCPDS 00-041-1426. O material apresenta uma

elevada cristalinidade e picos estreitos, o que está relacionado ao tamanho das nanopartículas. De acordo com o padrão cristalográfico comparado, o pentóxido de vanádio obtido cristaliza na célula unitária ortorrômbica, com parâmetros de rede calculados: $a = 11,516 \text{ \AA}$, $b = 3,5656 \text{ \AA}$ e $c = 4,3727 \text{ \AA}$.

Figura 11. Difratoograma de raios-X das nanopartículas de V₂O₅.

O espaçamento interlamelar entre as camadas de óxido pode ser calculado pela relação de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, utilizando o primeiro pico referente ao plano (2,0,0)⁵⁰. O espaçamento encontrado foi de 0,56 nm; é neste sítio que ocorre a intercalação do íon lítio. Esse valor é muito próximo do espaçamento obtido por Cao e colaboradores (0,58 nm)⁵⁰. Entretanto, é provável que a interação com entre o V₂O₅ e a POMA altere o espaçamento interlamelar do material.

Para estudar o tamanho das nanopartículas, uma suspensão aquosa de concentração 0,27 g.L⁻¹ foi preparada, em seguida se depositou por *casting* uma gota da suspensão em uma grade de

amostras para realizar o METAR. Algumas das imagens obtidas por essa análise estão apresentadas na Figura 12.

Os resultados obtidos mostram que as nanopartículas se apresentaram em formas esféricas e em formas alongadas com um baixo grau de aglomeração. O tamanho das nanopartículas esféricas está em torno de 5 nm, enquanto as nanopartículas em forma de bastão apresentam 15 nm de largura e 45 nm de comprimento. As figuras à direita apresentam imagens de HAADF (high-angle annular dark-field) das figuras à esquerda, nelas o que apresenta um brilho intenso tem composição química de vanádio. Dessa forma, pode-se comprovar que a estrutura cristalina observada nas nanopartículas, realmente representa a ordenação dos átomos de vanádio.

Figura 12. Imagens de alta resolução MET das nanopartículas de V₂O₅.

Da mesma forma, uma gota da suspensão de V₂O₅ com concentração 0,27 g.L⁻¹ foi depositada por *casting* em um eletrodo comercial de ouro com 0,02 cm² de raio. O estudo eletroquímico das nanopartículas também foi realizado em líquido iônico [BMMI][Tf₂N]

contendo sal de lítio em atmosfera inerte de argônio. No voltamograma apresentado na Figura 13, observa-se a oxidação-redução do par V^{5+}/V^{4+} com a intercalação/desintercalação reversível de íons Li^+ responsável pelo processo de compensação de carga na estrutura do vanádio sem alterações estruturais irreversíveis.

Figura 13. Voltamograma cíclico de V_2O_5 *casting* em $[BMMI][Tf_2N]$ + 0,1 mol.L⁻¹ de $LiTf_2N$.
 $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

4.3 Filmes de POMA/ V_2O_5 obtidos por LBL

Normalmente, a primeira técnica empregada para estudar o crescimento de filmes LBL é espectroscopia de absorção no UV-Vis. Esta avalia se o filme está realmente crescendo e permite identificar espécies que compõem o filme. Em alguns casos, quando se tem ideia exata do tamanho dos componentes e se admite que o substrato esteja completamente recoberto, é possível associar a variação na absorbância com a massa depositada⁵¹.

A Figura 14 apresenta os espectros de UV-Vis referentes ao crescimento de 40 bicamadas de POMA/ V_2O_5 . Os espectros foram registrados após cada ciclo de deposição, entretanto para melhor visualização, estão apresentados em múltiplos de quatro medidas. É possível observar que

a absorbância do filme aumenta com a quantidade de material depositado. A partir de vinte bicamadas fica visível uma banda com $\lambda_{\text{máx}} = 560 \text{ nm}$ relacionada à excitação dos grupos amino e imino na cadeia polimérica da POMA. Essa banda fica mais bem definida com o aumento da quantidade de POMA no filme. A absorbância em 560 nm mostra um crescimento linear do filme com o número de bicamadas depositadas. É notado também um aumento na absorbância em torno de 400 nm, região em que o pentóxido de vanádio apresenta forte absorção.

Figura 14. Espectros de absorbância de 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 e 40 bicamadas de POMA/ V_2O_5 . O encarte mostra a absorbância em 560 nm em função do número de bicamadas.

Em seguida o crescimento do filme LBL de POMA/ V_2O_5 foi acompanhado por microbalança a cristal de quartzo com monitoramento de dissipação. O experimento de MCQ-D é muito importante para se determinar a massa total do filme, e a massa dos componentes no filme, e assim normalizar a capacidade eletroquímica dos materiais pela massa depositada.

No experimento de MCQ-D o sensor é formado por um disco fino de quartzo prensado entre dois eletrodos, normalmente de ouro. Ao aplicar uma diferença de potencial AC nos eletrodos, o sensor de quartzo passa a oscilar com uma frequência de ressonância característica.

Ao se depositar um material na superfície do sensor o quartzo passa a oscilar com uma frequência de ressonância menor, e essa variação de frequência pode ser relacionada à massa depositada pela equação de Sauerbrey⁵².

$$\Delta f = \frac{-2\Delta m f_0^2}{A(\rho_q \mu_q)^{1/2}} \quad (4)$$

em que: f_0 é a frequência fundamental do quartzo; A é a área piezoelétrica ativa do quartzo; μ_q é o módulo de cisalhamento ρ_q é a densidade do quartzo; Δf e Δm são as variações de frequência e massa. Se a densidade efetiva da camada depositada for conhecida, é também possível obter a espessura do filme pela equação de Sauerbrey.

Entretanto, a equação de Sauerbrey só é válida para filmes acusticamente rígidos. Para filmes viscoelásticos a equação subestima a massa depositada, e por isso se faz necessário o monitoramento da dissipação. O aparelho de MCQ-D mede a frequência e a dissipação do cristal de quartzo oscilando livremente após a excitação. A dissipação, ou amortecimento, é a soma de todas as perdas de energia no sistema por ciclo de oscilação. Filmes rígidos dissipam menos, enquanto filmes viscoelásticos têm maior variação na dissipação⁵³.

Com o monitoramento da dissipação é possível ter certeza que o filme é rígido e não viscoelástico, e, dessa forma, pode-se utilizar a equação de Sauerbrey para calcular a massa pela variação de frequência. No caso do filme ser viscoelástico pode se utilizar o modelo de Voight para ajustar os dados obtidos, que fornece a massa exata depositada e a espessura do filme⁵³.

Na análise do filme automontado por MCQ-D cada patamar mostrado no gráfico 15a representa duas bicamadas depositadas. Em cada um destes patamares é mostrada a frequência fundamental e a 3ª, 5ª, 7ª, 9ª, 11ª e 13ª frequência harmônica. Cada frequência harmônica mede uma variação de frequência diferente que está relacionada à deposição de massa em diferentes posições do sensor de quartzo. A sobreposição dos harmônicos é um indicativo de que o filme

está homogeneamente depositado no substrato (em relação à massa) e de que o filme é pouco viscoelástico.

Figura 15. a) crescimento de 2,4,6,8,10,12,14,16,18 e 20 bicamadas de POMA/ V_2O_5 b) massa depositada em função do número de bicamadas.

Quanto à variação de dissipação, é possível observar que esta é muito pequena em relação ao número de bicamadas depositadas, $5,5 \times 10^{-6}$, o que corresponde a 3% da variação total de frequência. Uma variação de dissipação abaixo de 5% da variação total de frequência indica um filme pouco viscoelástico. Como o ΔD é muito pequeno é possível afirmar que o filme depositado é acusticamente rígido e dessa forma calcular a massa depositada a partir da equação de Sauerbrey de forma confiável. Estes cálculos mostraram uma relação linear ($r^2 = 0,994$),

Figura 15b, entre a massa depositada pelo número de bicamadas depositadas, e uma média de 240 ng/cm^2 por bicamada depositada.

O experimento de MCQ-D é muito importante para determinar a massa total do filme depositado, pois a capacidade de intercalar íons lítio pela massa total de filme é uma característica importante do filme. Por outro lado, a técnica permite determinar a massa de cada componente do filme (polímero e vanádio) e, dessa forma, é possível calcular a capacidade específica do filme. Essa análise será discutida mais adiante.

A análise da morfologia dos filmes automontados foi realizada por MEVEC e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16. Imagens de MEVEC de filmes de POMA/ V_2O_5 com a) 10 b) 20 e c) 40 bicamadas.

É possível observar o aumento gradativo do recobrimento do substrato com o número de bicamadas. Nas imagens estão apresentados filmes com 10, 20 e 40 bicamadas de POMA/V₂O₅, na primeira imagem o filme ainda não está completamente recoberto, enquanto no filme de 40 bicamadas se observa um depósito bastante homogêneo. O aspecto do filme é de nanopartículas aglomeradas com o polímero enovelado entre as diferentes bicamadas.

A morfologia do filme LBL também foi estudada por microscopia eletrônica de alta resolução. Para tanto, foi depositado um filme de duas bicamadas POMA/V₂O₅ em uma grade de nitreto de silício, com o mesmo procedimento de deposição, lavagem e secagem. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 17, nestas é possível observar as nanopartículas de V₂O₅ de forma esféricas e alongadas. Acredita-se que a POMA esteja em volta das nanopartículas de vanádio, entretanto não é possível observar o polímero com clareza.

Figura 17. Imagens de alta resolução MET do filme LBL de POMA/V₂O₅.

As imagens apresentadas na Figura 17 foram obtidas com a mesma suspensão utilizada para caracterizar as nanopartículas, Figura 12. Comparando as imagens do filme LBL e das nanopartículas dispersas de pentóxido de vanádio pode-se observar que as nanopartículas encontram-se aglomeradas no filme LBL. Isto se deve às interações eletrostáticas com o polímero que faz com que as nanopartículas se aglomerem de forma diferente.

A caracterização eletroquímica do filme automontado foi inicialmente realizada por voltametria cíclica utilizando como solvente o líquido iônico [BMMI][Tf₂N] em atmosfera inerte de argônio. A Figura 18 mostra os 20 primeiros ciclos do voltamograma para um filme LBL contendo vinte bicamadas de POMA/V₂O₅.

Figura 18. Voltamogramas cíclicos do filme de POMA/V₂O₅ contendo 20 bicamadas em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ de LiTf₂N $\nu = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Novamente, o aumento da carga com a ciclagem do filme está relacionado à alta viscosidade do eletrólito e o aumento da molhabilidade do líquido iônico, ademais a acomodação da estrutura do filme com os sucessivos ciclos de intercalação e desintercalação de íons lítio também deve ser levada em consideração.

No voltamograma obtido apresenta dois picos de redução e oxidação bem definidos em 2,80 V e 2,92 V respectivamente. Esses potenciais redox são relativamente altos, o que está relacionado à densidade de energia que a bateria vai gerir.

Em outros trabalhos com compostos híbridos de polianilina e pentóxido de vanádio encontrados na literatura, se discute que a oxirredução do vanádio e a interconversão entre os estados de oxidação da polianilina ocorrem simultaneamente, sendo a conversão entre os estados esmeraldina e leucoesmeraldina a reação predominante da PANI em um eletrólito sem presença de água^{26,54}.

A alta reversibilidade apresentada no voltamograma e os picos bem definidos são bastante interessante para aplicação do filme em cátodos de baterias de lítio (a razão entre a carga de oxidação e a carga de redução é igual a 0,999 para o vigésimo ciclo). Isso significa que o material sofreu transições estruturais reversíveis durante a intercalação de íons lítio, o que é especialmente interessante tendo em vista a janela de potencial aplicada 2,2 – 3,8 V, na qual materiais maciços de pentóxido de vanádio apresentam variações estruturais irreversíveis e consequente diminuição na capacidade do filme^{48,55}. Esta é uma das vantagens do nanomaterial, pois a maior área superficial do mesmo diminui o caminho difusional do íon lítio, o que auxilia na cinética dos processos de intercalação e desintercalação.

4.4 Comparação da Capacidade Eletroquímica dos Filmes de PAH, PDDA, POMA e V₂O₅.

O cloreto de polialilamina e o cloreto de poli(dialildimetilamônio) são polieletrólitos convencionais bastante utilizados no estudo de filmes LBL contendo óxidos de metais de transição visando à aplicação em cátodos de baterias de lítio. Sua alta solubilidade aquosa e sua alta densidade de carga auxiliam na deposição de uma grande quantidade de OMT o que aumenta a capacidade de intercalar Li⁺ do filme. Entretanto, é esperado que a deposição de um material

isolante dificulte a condutividade eletrônica, além de adicionar massa ao eletrodo sem aumento na capacidade eletroquímica do mesmo.

Visando entender as diferenças e comparar a capacidade eletroquímica frente a intercalação de lítio, foram confeccionados filmes de PAH/V₂O₅ e PDDA/V₂O₅ nas mesmas condições experimentais (concentração e tempo de deposição) contendo vinte bicamadas. As voltametrias cíclicas obtidas, no mesmo eletrólito, para esses filmes LBL estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19. Voltamograma cíclico de 20 bicamadas de a) PAH/V₂O₅ e b) PDDA/V₂O₅ em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 M de LiTf₂N. $\nu = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

O mesmo comportamento de aumento da carga devido à molhabilidade do eletrólito e acomodação do filme é observado, sendo que mais acentuado para o filme de PAH. Neste é possível observar dois picos de redução e oxidação em 2,9 V e 3,0 V. No filme de PDDA só se observa um pico de oxidação, em 3,1 V e pode-se notar que a quantidade de lítio intercalado na varredura negativa de potencial não é a mesma quantidade de lítio extraído na varredura positiva de potencial.

Comparando as capacidades eletroquímicas dos filmes de PAH, PDDA, POMA e V₂O₅, Figura 20, se observa que o filme contendo o polímero condutor é extremamente superior ao filme de PDDA e superior ao filme de PAH quanto à intercalação de íons lítio. Além disso, os

picos referentes à oxirredução do vanádio aparecem mais bem definidos e menos separados no filme de POMA que no filme de PAH, o que de certa forma está relacionado a uma maior reversibilidade nos processos de intercalação de íon lítio no filme de POMA.

Figura 20. Voltamograma cíclico de (-) POMA/V₂O₅, (-) PAH/V₂O₅ e (-) PDDA/V₂O₅ em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ de LiTf₂N. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Entretanto, para realizar uma comparação mais adequada entre os materiais estudados é necessário normalizar a corrente pela massa do filme, pois é possível que o filme de POMA contenha maior quantidade de pentóxido de vanádio depositado que os outros filmes, e por isso apresenta melhor desempenho.

Os filmes de PAH/V₂O₅ e PDDA/V₂O₅ foram então crescidos em um quartzo revestido com ouro e funcionalizado com MUA. Os gráficos de Δf e ΔD vs tempo para a deposição de vinte bicamadas estão apresentados na Figura 21 para os dois filmes automontados. Novamente os gráficos de MCQ-D estão apresentados de forma que cada patamar contém a deposição de duas bicamadas e as diferentes frequências harmônicas.

A primeira coisa a se comentar sobre os resultados obtidos na microbalança é que o filme contendo PDDA apresentou um crescimento muito irregular com constantes deposições e dissoluções do filme. No final, um filme LBL é formado, mas a variação de frequência é muito

pequena comparada com os outros filmes estudados. A massa não pode ser estimada com confiança, pois a menor sobreposição das frequências harmônicas indica um filme mais viscoelástico.

Figura 21. Gráficos de Δf e ΔD vs tempo para o crescimento de 20 bicamadas de a) PAH/V₂O₅ e b) PDDA/V₂O₅.

O crescimento irregular do filme de PDDA pode ser explicado pelo pH das soluções utilizadas na deposição eletrostática, pois o PDDA precisa estar em um ambiente alcalino para apresentar densidade de carga positiva, enquanto o pentóxido de vanádio apresenta densidade de carga negativa em meio ácido. Em meio alcalino, o pentóxido de vanádio pode formar íons vanadato, o que explica a perda de massa no filme quando o V₂O₅ é depositado em PDDA. Por esse motivo, o filme de 20 bicamadas de PDDA apresentou um péssimo desempenho frente à intercalação de lítio, Figura 19b. Sendo assim, o filme LBL contendo PDDA foi abandonado neste trabalho.

O filme de PAH/V₂O₅, Figura 21a, apresentou um crescimento bem comportado e eficiente. A variação da frequência com as bicamadas depositadas é bem linear, as diferentes frequências harmônicas estão sobrepostas e a variação de dissipação ($22 \cdot 10^{-6}$) é bem pequena com relação à variação de frequência (667 Hz), aproximadamente 3,8 %. Esses resultados atestam a rigidez acústica do filme, o que permite a utilização da equação de Sauerbrey para se obter a massa depositada.

A composição do filme de PAH/V₂O₅ em comparação com o filme de POMA/V₂O₅ está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição em massa dos filmes com 20 bicamadas de PAH/V₂O₅ e POMA/V₂O₅.

Filme	Policación	V ₂ O ₅	Massa Total	Massa por bicamada
PAH/V ₂ O ₅	1,18 µg.cm ⁻²	8,95 µg.cm ⁻²	10,13 µg.cm ⁻²	0,51 µg.cm ⁻²
POMA/V ₂ O ₅	3,74 µg.cm ⁻²	1,06 µg.cm ⁻²	4,80 µg.cm ⁻²	0,24 µg.cm ⁻²

A partir dos dados obtidos na microbalança, pode-se concluir que a deposição de vanádio é muito mais eficiente sobre o PAH que sobre a POMA, a quantidade de vanádio depositada é aproximadamente nove vezes maior no filme de PAH. Comparando a estrutura dos dois polímeros, Figura 6, os dois polieletrólitos têm sua carga positiva oriunda do nitrogênio e as duas soluções utilizadas na deposição são de concentração 1 g/L⁻¹. Ambos os polieletrólitos apresentam também o mesmo contra-íon cloreto, dessa forma o ganho entrópico da liberação do contra-íon em solução é o mesmo. Entretanto, observando as estruturas dos polímeros pode-se observar que PAH a mesma carga positiva que a POMA com uma massa de unidade monomérica menor.

A partir da massa total dos filmes, foi realizado um perfil potenciodinâmico da corrente por massa em função do potencial para ambos os filmes estudados. Pelo resultado apresentado na Figura 22, observa-se que apesar da deposição mais eficiente do pentóxido de vanádio no PAH, o filme contendo POMA apresentou uma quantidade maior de íons lítio inserido por massa de eletrodo. Esse resultado é muito importante tendo em vista uma aplicação do filme como cátodo em baterias de lítio, que originaria baterias com maior densidade de energia gravimétrica.

Figura 22. Perfil potenciodinâmico de i/m vs E para os filmes de (●) PAH/V₂O₅ e (■) POMA/V₂O₅ em [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ LiTf₂N. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Em seguida, a massa dos filmes foi utilizada para calcular a capacidade específica dos mesmos. Para realizar esse cálculo, foi feita a integração dos gráficos de corrente vs tempo dos voltamogramas apresentados nas Figuras 18 e 19a, e a essa carga foi dividida pela massa obtida na microbalança. Dessa forma, se obteve a capacidade específica em A.s.g^{-1} , que foi transformada para unidades mais usuais, mA.h.g^{-1} .

Figura 23. Capacidade específica dos filmes automontados de 20 bicamadas de (●) POMA/V₂O₅ e (○) PAH/V₂O₅ em função do número de ciclos.

A capacidade específica teórica do pentóxido de vanádio pode ser calculada pela Equação 1 utilizando a lei de Faraday. Para 1 mol de lítio intercalado, a capacidade teórica é de 147,4

mA.h.g⁻¹, para 2 mols de lítio, a capacidade é de 294,75 mA.h.g⁻¹ e para 3 mols de lítio 442 mA.h.g⁻¹. Se somente a massa de V₂O₅ for utilizada no calculo da capacidade específica do filme de 20 bicamadas de POMA/V₂O₅, o valor obtido será de 855 mA.h.g⁻¹. Esta é muito maior que a capacidade específica teórica para 3 mols de lítio intercalado, e pela reversibilidade apresentada no voltamograma da Figura 18, a intercalação de uma quantidade tão grande de lítio é pouco provável.

Dessa forma, fica claro que a POMA tem uma participação muito importante nos processos de eletrointercalação que dão origem a capacidade do filme. O processo de compensação de cargas envolvido na oxirredução da POMA ocorre pela dopagem dos ânions na matriz polimérica, sendo descrito pela seguinte equação:

Utilizando a massa total do filme, se obtém um valor de capacidade específica de 190 mA.h.g⁻¹, que é um valor relativamente alto, além de ser uma capacidade constante e reversível por 20 ciclos. Esse valor de capacidade está entre um e dois mols de lítio inseridos, entretanto não é possível determinar a quantidade de lítio que é intercalada devido à participação do polímero na atividade eletroquímica do filme.

Comparando os filmes de POMA e PAH, as capacidades específicas sem mantêm nos vinte ciclos analisados. No filme de POMA, 100 % da carga inicial é mantida após 20 ciclos de carga/descarga. Para o filme de PAH, a capacidade específica do filme continua aumentando durante os 20 ciclos estudados, mas tende a estabilizar em 24 mA.h.g⁻¹. Esse valor indica a intercalação de uma quantidade muito pequena de íons lítio, muito menor que no filme de POMA.

Apesar de apresentar aproximadamente 9 vezes mais pentóxido de vanádio, o filme de PAH apresenta uma capacidade específica 8 vezes menor. Isso indica que não adianta o filme apresentar uma quantidade grande de sítios disponíveis para intercalação de lítio, se o filme é formado por um material que dificulta o acesso do cátion à matriz hospedeira. Para auxiliar nessa discussão foi montado um modelo do processo de eletrointercalação do íon lítio no filme LBL, Figura 24.

No processo de descarga da bateria, os elétrons fluem do contato elétrico para o filme automontado, e para manter a eletro-neutralidade no eletrodo cátions são inseridos e ânions são expulsos da estrutura do filme. No processo de carga da bateria, os elétrons são transferidos do filme para o contato elétrico, e concomitantemente ocorre a intercalação de ânions e expulsão de cátions. Para garantir a eficiência do processo de eletrointercalação é preciso que o filme esteja eletricamente conectado para auxiliar na transferência de elétrons. Dessa forma, é explicada a capacidade específica tão inferior do filme de PAH/ V_2O_5 em relação do filme de POMA/ V_2O_5 apresentado na Figura 23.

Figura 24. Ilustração do processo de eletrointercalação do íon lítio no filme LBL. (adaptado da referência [26])

No primeiro trabalho reportado na literatura de inserção de polianilina em V_2O_5 xerogel formando compostos híbridos, Kanatzidis, M. G. e colaboradores demonstram que a polianilina aumenta drasticamente a condutividade do material, além de aumentar o espaçamento interlamelar do pentóxido de vanádio⁵⁶. Nesses compósitos, a polianilina muda

significativamente o transporte de carga, oferecendo uma condutividade eletrônica alternativa à condutividade do óxido⁵⁷.

Outro efeito importante são as interações do tipo ligação de hidrogênio entre os grupos amino da POMA e os oxigênios dos grupos vanadila (V-O) do pentóxido de vanádio; essas interações melhoram a conectividade eletrônica do filme e aumentam a área interfacial entre os dois componentes⁵⁸. A ligação covalente entre o vanádio e o oxigênio dos grupos vanadila possui uma elevada densidade eletrônica, e por isso dificulta a difusão do íon lítio no pentóxido de vanádio. A interação de hidrogênio entre os grupos amino da POMA e os oxigênios do grupo vanadila é também responsável por uma “blindagem” na eletronegatividade da ligação entre vanádio e oxigênio no V_2O_5 , o que facilita a mobilidade iônica e diminui a dissipação de energia nos processos de eletrointercalação. Entretanto essa interação também ocorre no filme de PAH/ V_2O_5 ⁵⁹.

A perda de carga com a ciclagem do eletrodo é um dos maiores empecilhos para a aplicação do pentóxido de vanádio como cátodo em baterias de lítio¹⁹. As variações volumétricas que ocorrem durante a intercalação/desintercalação de íon lítio e a elevada tensão mecânica são os principais fatores para a perda de carga na ciclagem do eletrodo⁶⁰. A inclusão da POMA no filme automontado diminui a tensão mecânica do filme, pois substitui as moléculas de água que interagem fracamente com a matriz do óxido. Além disso, o polímero condutor aumenta o contato elétrico das partículas de óxido, dificultando o rompimento que ocorre com a expansão volumétrica da matriz do óxido durante a entrada de íon lítio.

Todo esse conjunto de interações da POMA com o pentóxido de vanádio age de forma sinérgica no sentido de melhorar a ciclabilidade do eletrodo.

4.5 Estudo da Condutividade Eletrônica dos Filmes de PAH, POMA e V_2O_5

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, também conhecida como impedância AC, é uma técnica poderosa na elucidação de sistemas e processos eletroquímicos. Esta é uma técnica não destrutiva, pois aplica uma perturbação AC de baixa amplitude, necessária para se manter uma relação linear entre potencial e corrente. Dessa forma, a técnica de EIE permite o estudo de processos no seio da solução e na interface eletrodo/eletrólito, além de analisar fenômenos de relaxação⁶¹. Quando se aplica uma larga faixa de frequência da perturbação senoidal de potencial, é possível distinguir processos físico-químicos que estão ocorrendo no sistema.

A impedância nada mais é que um fasor em que o ângulo de fase é a defasagem entre a corrente e o potencial e o tamanho do vetor é o módulo da impedância. O módulo da impedância é representado por uma projeção no eixo X (parte real da impedância – Z') e uma projeção no eixo Y (parte imaginária da impedância – Z''). A representação mais comum das medidas de impedância é o gráfico de Nyquist em que se plota - Z'' vs Z' . A Figura 25 apresenta uma representação de Nyquist para um sistema eletroquímico em que se separa a transferência de carga e o controle cinético da reação.

O circuito elétrico apresentado é o circuito de Randles, em que o significado físico-químico dos componentes é: R_e – resistência do eletrólito, C_{dc} – capacitância da dupla camada elétrica, R_{tc} – cinética de transferência de carga e W – impedância de Warburg, que manifesta o controle difusional do transporte de massa. Todos esses componentes do circuito elétrico são facilmente obtidos a partir do diagrama Nyquist.

No diagrama de Nyquist apresentado na Figura 25, o controle cinético e o controle difusional do processo eletroquímico estão separados. O semicírculo em altas frequências está relacionado à transferência de carga na dupla camada elétrica e a relação linear de Z' e Z'' em baixas frequências indica um processo controlado por difusão. Quando o transporte de massa é

controlado por uma difusão semi-infinita se observa uma linha reta com inclinação de 45° , quando o transporte de massa é controlado por uma difusão finita se observa uma reta com inclinação de 90° ⁶¹.

Para a intercalação de lítio em um filme fino, a Figura 25 apresenta três regiões distintas: a região A representa a resistência do eletrólito; a região B a migração de íons lítio através da superfície do filme, a transferência de carga através da interface e uma capacitância relativa a essa interface e a região C representa a difusão dos íons lítio no filme. Em mais baixas frequências ocorre o acúmulo de íons lítio na superfície do filme ⁶².

Figura 25. Circuito equivalente de Randles e a representação de Nyquist para esse circuito.

Para estudar se a diferença na capacidade específica dos filmes de POMA e PAH é um problema somente de condutividade nos filmes automontados, foram realizados estudos dos mesmos filmes com 20 bicamadas em líquido iônico por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os resultados apresentados na Figura 26 mostram os diagramas de Nyquist para os filmes LBL de PAH/V₂O₅ e POMA/V₂O₅. Foi aplicado um potencial $E_{dc} = 3,6 \text{ V vs Li/Li}^+$, uma amplitude AC de 5 mV sobre esse potencial, e uma varredura de frequência de 10 kHz até 10 mHz.

A diferença da condutividade nos filmes de PAH e POMA fica muito clara com os espectros de impedância. O filme com PAH é extremamente mais resistivo que o filme contendo POMA, e essa alta resistividade compromete os processos de intercalação de lítio no eletrodo, de acordo com os voltamogramas obtidos.

Figura 26. Diagramas de Nyquist dos filmes de 20 bicamadas de (●) PAH/V₂O₅ e (■) POMA/V₂O₅. $E_{dc} = 3,6 \text{ V}$. [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ LiTf₂N.

Em um filme contendo apenas pentóxido de vanádio, a condutividade eletrônica ocorre quando se aplica um campo elétrico aos polarons pequenos portadores de carga. Todos os filmes de V₂O₅ apresentam certa fração não estequiométrica de íons V⁴⁺ devido às vacâncias de oxigênio. Esses filmes se comportam como semicondutores, em que a condutividade é controlada por saltos eletrônicos dos polarons entre íons metálicos de diferentes estados de oxidação (e.g. V⁴⁺ e V⁵⁺)⁶³.

A medida que os núcleos V^{4+} se aproximam dos núcleos de V^{5+} ocorre a transferência de carga. A condutividade eletrônica nos filmes de pentóxido de vanádio é prejudicada pela separação desses núcleos⁶⁴. No filme de PAH/ V_2O_5 , o problema de condutividade é claro, pois 88% do filme é composto por V_2O_5 e os outros 12% são de uma material que prejudica mais ainda a condutividade do filme. No filme de POMA/ V_2O_5 , o polímero condutor conecta os íons V^{4+}/V^{5+} isolados eletricamente, tornando-os eletricamente ativos.

Os espectros de EIE também foram retirados em diferentes estados de descarga do eletrodo, a Figura 27 apresenta os resultados obtidos para $E_{dc} = 2,4$ V com as mesmas condições experimentais.

Figura 27. Diagramas de Nyquist dos filmes de 20 bicamadas de (●) PAH/ V_2O_5 e (■) POMA/ V_2O_5 . $E_{dc} = 2,4$ V. [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ LiTf₂N.

A resistividade de ambos os filmes caem no potencial em que o filme está reduzido, pois no potencial de oxidação (3,6 V) há uma diminuição no número de portadores de carga do V_2O_5 . Em 2,4 V, o filme de PAH apresenta novamente menor condutividade em comparação ao filme de POMA, indicando que o polímero intrinsecamente condutor oferece um caminho eletrônico mais compacto com as nanopartículas do óxido e menos resistivo que o filme de PAH.

Em ambos os filmes se observa um comportamento de controle difusional do processo, entretanto no filme de POMA/V₂O₅ esse comportamento é muito mais evidente, devido à reta em baixas frequências com inclinação próxima a 45°. No filme de PAH se observa arco relativo ao controle cinético dos processos de intercalação de íon lítio, e uma tendência em baixas frequências de um controle difusional (em mais baixas frequências se observaria uma reta relativa à difusão semi-infinita do íon lítio).

Os resultados obtidos de EIE obtidos em 2,4 V podem ser ajustados ao circuito de Randles, Figura 25, para se associar os elementos do circuito com os processos eletroquímicos que estão ocorrendo. Os valores encontrados para a resistência de transferência de carga foram 8,8 kΩ.cm² para o filme de POMA/V₂O₅ e 131 kΩ.cm² para o filme de PAH/V₂O₅. Essa maior condutividade no filme de POMA é extremamente interessante para uma aplicação do filme como cátodos, pois indica que o polímero condutor facilita o acesso dos elétrons aos sítios de vanádio, que é mais difícil nos filme de PAH.

Os valores de resistência de transferência de carga podem ser diretamente relacionados à densidade de corrente de troca (j_0) pela equação $j_0 = RT/FR_{ct}$ ⁶¹. Os valores encontrados são 3 μA.cm⁻² para o filme de POMA/V₂O₅ e 0,2 μA.cm⁻² para o filme de PAH/V₂O₅. Isso indica que a cinética de intercalação de lítio, durante os processos de compensação de carga, é significativamente mais rápida no filme contendo POMA que no filme contendo PAH.

4.6 Estudo da Difusão Iônica nos Filmes de PAH, POMA e V₂O₅

Para estudar a difusão iônica nos filmes de LBL de POMA/V₂O₅ e PAH/V₂O₅ foram realizadas varreduras lineares a diferentes velocidades. A escolha da técnica de varredura linear ao invés da voltametria cíclica ocorreu para se estudar se havia efeito de memória nos filmes automontados. Foram realizadas varreduras positivas de potencial com as seguintes velocidades

de varredura: 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2,5; 5; 10, 15 e 20 mV/s. Entretanto as varreduras negativas de potencial foram realizadas com 1 mV/s em todos os casos, com o intuito de avaliar se era sempre possível extrair diferentes quantidades e Li^+ dos filmes.

As varreduras negativas de potencial (sempre a 1 mV/s) do filme de POMA/ V_2O_5 , para as diferentes velocidades de varredura na oxidação, apresentaram cargas muito próximas, indicando que não há efeito de memória no filme. Para o filme de PAH/ V_2O_5 esse comportamento não foi observado, indicando que uma parte do Li^+ inserido continuava no filme após a varredura de redução.

Figura 28. Varredura linear para 20 bicamadas de a) PAH/ V_2O_5 e b) POMA/ V_2O_5 em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiTf_2N . O encarte na figura (a) mostra a relação entre as correntes de pico i_p e a raiz das velocidades de varredura $v^{0,5}$.

No filme LBL de PAH, 28a, se observa um pico de oxidação bem definido somente até $v = 1 \text{ mV/s}$. Em velocidades de varredura mais alta, ocorre um deslocamento significativo do potencial de pico anódico o que torna difícil a determinação do valor de i_p . Esses resultados indicam que a intercalação de lítio no filme de POMA/ V_2O_5 é mais rápida e mais reversível, sem efeito de memória.

Os resultados apresentados na Figura 28b mostram que para o filme de POMA, a corrente de pico aumenta com para maiores velocidades de varredura sem que haja deslocamento no

potencial de pico até 20 mV/s. Ao estudar a relação entre a corrente de pico e a velocidade de varredura se observa um efeito interessante, Figura 29. Para baixas velocidades de varredura, a corrente de pico é varia linearmente com a raiz de v , enquanto para altas velocidades de varredura, a corrente de pico varia linearmente com v . Isso indica que ao aumentar a velocidade de intercalação de íons lítio, o processo de difusão passa de um regime semi-infinito, em que o Li^+ tem tempo para percorrer toda a espessura do filme, para um regime finito, em que se observa um comportamento mais capacitivo e a transferência de carga ocorre apenas na superfície do filme.

Figura 29. Relação entre a densidade de corrente de pico e a raiz da velocidade de varredura (a) e a velocidade de varredura (b), para o filme de 20 bicamadas de POMA/ V_2O_5 em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiTf_2N

O coeficiente de difusão químico do íon lítio nos filmes foi avaliado pela equação de Randles e Sevcik, equação (6), em que: n é número de moles de elétrons envolvidos na reação; A é a área do eletrodo e C_{Li} é a concentração de lítio.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} A C_{\text{Li}} \quad (6)$$

A partir dos gráficos de i_p vs $v^{0.5}$, mostrados na Figura 28a e 29, foram determinados os coeficientes de difusão do Li^+ nos filmes de PAH/ V_2O_5 ($1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) e de POMA/ V_2O_5 ($1,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). No caso do filme de PAH, somente foram utilizadas as baixas velocidades de

varredura para determinar o coeficiente de difusão, tendo em vista que para altos valores de v o filme se comporta irreversivelmente.

Os resultados obtidos mostram que a difusão iônica do Li^+ é prejudicada com a utilização do PAH na confecção do filme automontado, e indicam uma maior velocidade de difusão no filme contendo POMA. Esses resultados estão de acordo com os experimentos de EIE realizados, onde o controle difusional no filme de PAH ocorre em mais baixas frequências.

A difusão iônica do lítio em compostos de pentóxido de vanádio está intimamente relacionada ao método de preparação do material. Os valores encontrados para o coeficiente de difusão do íon lítio é razoável, tendo em vista a grande variação dos dados encontrados na literatura^{24,25,48,54,59,65}. Nazar, L. F. e colaboradores encontraram um coeficiente de difusão 10 vezes maior para um compósito de PANI polimerizada na presença de V_2O_5 em comparação ao V_2O_5 puro⁵⁴. Esta é a mesma diferença encontrada no presente trabalho para o filme LBL contendo POMA e o filme LBL contendo PAH.

4.7 Comparação da Atividade Eletroquímica do Filme de POMA/ V_2O_5 em Diferentes Eletrólitos

Até o presente momento, todos os estudos de intercalação de íon lítio neste trabalho foram realizados no líquido iônico hidrofóbico $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, pois como já foi discutido, existe muito interesse na substituição dos eletrólitos convencionais por novos eletrólitos. Os líquidos iônicos se apresentam como uma nova e promissora classe de materiais para essa aplicação, visto que não são inflamáveis, apresentam alta condutividade e alguns, como é o caso do $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, permitem a utilização do lítio metálico como ânodo, o que aumenta em uma ordem de grandeza a capacidade do eletrodo.

Dentre os filmes automontados estudados, o que apresentou melhor resultado frente à intercalação de lítio foi o filme de 20 bicamadas de POMA/ V_2O_5 . Este foi então submetido a sucessivos ciclos de carga/descarga em uma solução de carbonato de propileno + $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de

LiClO₄. A comparação entre os resultados obtidos em líquido iônico e em eletrólito convencional está apresentada na Figura 30.

Figura 30. Voltamograma cíclico do filme de POMA/V₂O₅ contendo 20 bicamadas em carbonato de propileno + 0,5 mol.L⁻¹ de LiClO₄. $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

O voltamograma apresentado na Figura 29 apresenta os vinte primeiros ciclos de oxidação e redução do filme automontado. No voltamograma em carbonato de propileno, se observam dois picos de oxirredução em 2,82 V e 3,12 V, os picos estão mais separados e menos definidos, em relação aos resultados obtidos em líquido iônico. Isso já é um indicativo que a reversibilidade nos processos de eletrointercalação foi deteriorada com a utilização do solvente orgânico.

O perfil do voltamograma é oposto a todos os resultados obtidos para os filmes LBL neste trabalho. Em carbonato de propileno, a carga diminui com a ciclagem do filme, enquanto em líquido iônico, sempre foi observado um aumento da carga independente do filme estudado. Essa diminuição na carga está relacionada à dissolução do filme no solvente orgânico, entretanto não ocorre a dissolução total do filme, pois a carga se estabiliza após alguns ciclos.

Novamente a massa do filme obtida por MCQ-D foi utilizada para calcular a capacidade específica do filme de POMA/V₂O₅ nos diferentes eletrólitos estudados. Esses resultados estão apresentados na Figura 31.

Figura 31. Capacidade específica do filme com 20 bicamadas de POMA/V₂O₅ em (●) [BMMI][Tf₂N] + 0,1 mol.L⁻¹ de LiTf₂N e em (○) carbonato de propileno + 0,5 mol.L⁻¹ de LiClO₄ em função do número de ciclos.

A capacidade específica do filme LBL segue em direções opostas nos diferentes eletrólitos estudados. Nos primeiros ciclos, a capacidade do filme aumenta em líquido iônico devido ao aumento da molhabilidade do filme, enquanto em carbonato de propileno a capacidade do filme diminui. Entretanto, pode-se observar que no primeiro ciclo de intercalação/desintercalação de Li⁺ a capacidade do filme em líquido iônico (190 mA.h.g⁻¹) é bem maior que em carbonato de propileno (35,5 mA.h.g⁻¹). Após vinte ciclos de carga e descarga o filme mantém 100% da carga inicial em líquido iônico, e em carbonato de propileno o filme mantém 62,5 % da carga inicial.

Existem pouco trabalhos que utilizam cátodos de pentóxido de vanádio em líquidos iônicos na literatura^{66,67}, e somente um que faz uma comparação entre a atividade do material em líquido iônico e em eletrólitos convencionais⁴⁵. No trabalho realizado por S-L. Chou e colaboradores, o aumento da capacidade do filme em líquido iônico é explicado pela formação de uma interface eletrodo/eletrólito mais estável que no solvente convencional, além disso, é observada a dissolução do pentóxido de vanádio no solvente orgânico⁴⁵.

No caso do filme LBL de POMA/V₂O₅, a dissolução do filme ocorre, pois após a voltametria o eletrólito fica com a coloração característica do polímero. Entretanto o filme não perde a conectividade elétrica, e mantém uma capacidade específica de 22,11 mA.h.g⁻¹ após cem ciclos. A grande diferença na capacidade inicial pode estar relacionada à dissolução do filme entre o momento que o eletrodo é imerso na cela eletroquímica e o início da voltametria. Além disso, líquido iônico é formado essencialmente de íons, o que auxilia nas propriedades de transporte do íon lítio em solução.

A maior capacidade do eletrodo em líquido iônico, a maior ciclabilidade, a alta reversibilidade, a estabilidade frente ao lítio metálico e a não inflamabilidade do eletrólito fazem que o [BMMI][Tf₂N] seja um ótimo candidato para aplicação como eletrólito nas baterias de lítio e íon lítio de alta performance, segurança e alta durabilidade.

5. CONCLUSÕES

A tecnologia das baterias secundárias de lítio cresceu formidavelmente nos últimos vinte anos, e a tendência é que esse crescimento continue devido à demanda cada vez mais alta de energia limpa e eficiente. Entretanto, para manter o ritmo do crescimento dessa tecnologia muita pesquisa científica se faz necessária no sentido de estudar, desenvolver e aplicar novos componentes para a bateria.

No presente trabalho o eletrólito utilizado foi um líquido iônico hidrofóbico, aprótico, de viscosidade moderada, alta condutividade e não inflamável, o [BMMI][Tf₂N]. A aplicação desse líquido iônico em baterias de lítio representa um aumento na segurança da bateria com a diminuição do risco de explosões, em contraste com os solventes orgânicos inflamáveis atualmente empregados nas baterias de íon lítio. Ademais, esse líquido iônico é compatível com a utilização de ânodos de lítio metálico, que é o melhor ânodo possível (em termos de capacidade específica) para uma bateria de lítio.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que o líquido iônico estudado conferiu maior capacidade específica aos cátodos investigados que o solvente convencional. Isso pode ser explicado pela natureza iônica do eletrólito, pela maior estabilidade química do cátodo e pela formação de uma interface sólido/líquido mais favorável em comparação com o carbonato de propileno. A ciclabilidade do eletrodo também foi aprimorada no líquido iônico, que manteve 100 % da carga inicial após vinte ciclos de oxidação e redução do filme.

Nesse trabalho, foram estudados como cátodos filmes automontados de nanopartículas de pentóxido de vanádio com diferentes polieletrólitos. As nanopartículas obtidas de pentóxido de vanádio, apesar de apresentarem formas distintas, apresentaram tamanho médio na escala nanométrica, o que é interessante por encurtar o caminho difusional do íon lítio, melhorando assim a cinética de intercalação do cátion no eletrodo.

Os polímeros estudados como polycations para formar filmes com as nanopartículas de pentóxido de vanádio foram poli(dialildimetilamônio) (PDDA), polialilamina (PAH) e poli(*o*-metoxianlina) (POMA). O filme automontado de PDDA/V₂O₅ apresentou um crescimento não uniforme, por causa do meio alcalino do polieletrólito. Dessa forma, o desempenho eletroquímico desse filme foi comprometido devido à dissolução do filme.

Os filmes LBL de PAH/V₂O₅ e POMA/V₂O₅ obtidos nesse trabalho, apresentaram um crescimento linear com relação aos ciclos de deposição. Obtiveram-se filmes acusticamente rígidos e homogêneos com relação à massa depositada. Esses filmes foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica, e os resultados obtidos mostram que a capacidade de intercalar íon lítio dos filmes está intimamente relacionada à natureza do polieletrólito.

Apesar do filme de PAH/V₂O₅ apresentar uma massa de pentóxido de vanádio nove vezes maior que o filme de POMA/V₂O₅, a capacidade específica do último é extremamente superior. A maior capacidade do filme com POMA é explicada pelo fato do polímero ser condutor, que interage sinergicamente com o pentóxido de vanádio oferecendo uma condutividade eletrônica alternativa. Outro fator importante são as propriedades eletroquímicas da POMA, esta também participa dos processos de eletrointercalação, sendo que os ânions são os responsáveis pela eletro-neutralidade nos processos de compensação de carga.

Os resultados de EIE obtidos indicam que o filme automontado de PAH/V₂O₅ apresentou uma enorme deficiência na condutividade eletrônica quando comparado com o filme automontado de POMA/V₂O₅. Mesmo apresentando maior massa de V₂O₅, o filme com PAH se comporta como se as nanopartículas estivessem separadas eletricamente, o que compromete a intercalação/desintercalação de íons lítio do filme e compromete assim a capacidade eletroquímica do material.

Os resultados de varredura linear a diferentes velocidades mostram um deslocamento no pico de oxidação no filme de PAH/V₂O₅, o que não é observado no filme contendo POMA. O coeficiente de difusão encontrado para o filme de POMA/V₂O₅ foi dez vezes maior que o coeficiente de difusão no filme contendo PAH. Isso indica que o polímero condutor também auxilia na condução iônica do filme.

O PAH pode ser dito como um polieletrólito convencional nos filmes automontados, visto que o primeiro trabalho reportado na literatura sobre camada-por-camada estudava um filme de PAH/PSS. Existem diversos trabalhos utilizando PAH, PDDA e outros polieletrólitos isolantes para formar materiais híbridos com compostos inorgânicos. Entretanto, os resultados obtidos no nesse trabalho indicam que a capacidade eletroquímica desses filmes pode ser aprimorada com a substituição dos polieletrólitos por um polímero condutor eletrônico, como a POMA.

Sendo assim, este trabalho mostra que o método de deposição eletrostática camada-por-camada pode ser empregado para desenvolver materiais híbridos com potencial aplicação como cátodos em baterias de lítio e íon lítio utilizando líquidos iônicos como eletrólitos.

6. REFERÊNCIAS

- [1] B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources* (2010) 195, 2419.
- [2] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews* (2004) 104, 4271.
- [3] <http://www.forbes.com/sites/uciliawang/2011/10/27/worlds-largest-lithium-ion-battery-farm/> - acessado em 24/05/2012.
- [4] <http://www.aesenergystorage.com/projects.html> - acessado em 24/05/2012.
- [5] S. Soylu, *Electric Vehicles – The Benefits and Barriers*, 1ª edição, Intech, Rijeka – Croatia, 2011.
- [6] <http://apps.webofknowledge.com/summary>. Acessado em 24/05/2012.
- [7] N. Watanabe, M. Fukuba, U.S. Patent 3,536,532, (1970).
- [8] M. S. Whittingham, *Materials Research Bulletin* (1974) 9, 1981.
- [9] H. Ikeda, T. Saito, H. Tamaru, *Denki Kagaku* (1977) 45, 314.
- [10] C. Liang, C. C., Bolster, M. E., Murphy, R. M., U.S. Patents 4,310,609 e 4,391,729, (1982).
- [11] J-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* (2001) 414, 359.
- [12] B. M. L. Rao, R. W. Francis, H. A. Christopher, *Journal of the Electrochemical Society* (1977) 124, 1490.
- [13] M. Lazzari, B. Scrosati, *Journal of the Electrochemical Society* (1980) 127, 773.
- [14] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batteries Solar Cells* (1990) 9, 209.
- [15] M. S. Whittingham, *Journal of the Electrochemical Society* (1976) 123, 315.
- [16] G. Pistoia, *Journal of Power Sources* (1983) 9, 307.
- [17] K. M. Abraham, J. L. Goldman and M. D. Dempsey, *Journal of the Electrochemical Society* (1981) 128, 2493.
- [18] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo, J. N. Carides, *Journal of the Electrochemical Society* (1976) 126, 497.

- [19] R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, J. Perichon, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1991) 314, 81.
- [20] D. B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B. B. Owens, W. H. Smyrl, *Journal of the Electrochemical Society* (1996) 143, 2099.
- [21] R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, *Chemical Reviews* (2010) 110, 1278.
- [22] R. Baddour-Hadjean, A. Marzouk, J. P. Pereira-Ramos, *Journal of Raman Spectroscopy* (2012) 43, 153.
- [23] P. Rozier, J. M. Savariaut, J. Galy, *Solid State Ionics*, (1997) 98, 133.
- [24] Y. Wang, K. Takahashi, K. Lee, G. Cao, *Advanced Functional Materials* (2006) 16, 1133.
- [25] P. Poizot, S. Laurelle, S. Grugeon, L. Dupont, J-M. Tarascon, *Nature* (2000) 407, 496.
- [26] L. Shao, J-W. Jeon, J. L. Lutkenhaus, *Chemistry of Materials* (2012) 24, 181.
- [27] T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Kawagoe, *Nippon Kagaku Kaishi* (1990) 1.
- [28] L. H. C Mattoso, *Química Nova* (1996) 19, 388.
- [29] C. -G. Wu, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y. J. Liu, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis, *Chemistry of Materials* (1996) 8, 1992.
- [30] N. Ballav, M. Biswas, *Journal of Applied Polymer Science* (2005) 96, 1483.
- [31] G. Decher, *Science* (1997) 277, 1233.
- [32] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* (1992) 210, 831.
- [33] M. Ferreira, P. A. Fiorito, N. O. Oliveira, S. I. C. de Torresi, *Biosensors & Bioelectronics* (2004) 19, 1611.
- [34] G. Ladam, P. Schaaf, F. J. G. Cuisinier, G. Decher, J. C. Voegel, *Langmuir*, (2001) 17, 878.
- [35] Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, H. Mohwald, A. Mikhailov, B. Mtchedlishvily, E. Morgunova, B. Vainshtein, *Langmuir* (1994) 10, 4232.
- [36] Y. Lvov, G. Decher, G. Sukhorukov, *Macromolecules* (1993) 26, 5396.

- [37] S. Srivastava, N. A. Kotov, *Accounts of Chemical Research* (2008) 41, 1831.
- [38] J. Z. Wang, N. Du, H. Zhang, J. X. Yu, D. R. Yang, *Materials Research Bulletin* (2011) 46, 2378.
- [39] T. M. Benedetti, F. F. C. Bazito, E. A. Ponzio, R. M. Torresi, *Langmuir* (2008) 24, 3602.
- [40] F. Croce, G. B. Appetechi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* (1998) 394, 456.
- [41] M. Armand, F. Endres, D. R. Macfarlane, B. Scrosati, *Nature Materials* (2009) 8, 621.
- [42] A. Farnicola, B. Scrosati, H. Ohno, *Ionics* (2006) 12, 95.
- [43] Alexander Kokorin, *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, 1^a edição, Intech, Rijeka – Croatia, 2011.
- [44] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chemical Communications* (1992) 13, 965.
- [45] F. F. C. Bazito, Y. Kawano, R. M. Torresi, *Electrochimica Acta* (2007) 52, 6427.
- [46] S-L. Chou, J-Z. Wang, J-Z. Sun, D. Wexler, M. Forsyth, H-K. Liu, D. R. MacFarlane, S-X. Dou, *Chemistry of Materials* (2008) 29, 7044.
- [47] L. H. C Mattoso, S. K. Manohar, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Journal of Polymer Science: Part A* (1995) 33, 1227.
- [48] S. Zhan, Y. Wei, X. Bie, C. Wang, F. Du, G. Chen, F. Hu, *Journal of Alloys and Compounds* (2010) 502, 92.
- [49] L. H. C Mattoso, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synthetic Metals* (1994) 68, 1.
- [50] A-M. Cao, J-S. Hu, H-P. Liang, L-J. Wan, *Angewandte Chemie* (2005) 44, 4391.
- [51] T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, G. Decher, *Chemistry of Materials* (2001) 13, 4661.
- [52] G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik* (1959) 155, 206.
- [53] M. V. Voinova, M. Rodahl, M. Jonson, B. Kasemo, *Physica Scripta*. (1999) 59, 391.

- [54] F. Leroux, G. Goward, P. W. Power, F. L. Nazar, *Journal of the Electrochemical Society* (1997) 144, 3886.
- [55] F. J. Anaissi, G. J. F. Demets, H. E. Toma, *Electrochemistry Communications* (1999) 1, 332.
- [56] M. G. Kanatzidis, C. G. Wu, O. H. Marcy, R. C. Kannewurf, *Journal of the American Chemical Society* (1989) 11, 4139.
- [57] P. R. Somani, R. Marimuthu, A. B. Mandele, *Polymer* (2001) 7, 2991.
- [58] C. G. Wu, D. C. DeGroot, O. H. Marcy, L. J. Schindler, C. R. Kannewurf, Y. J. Liu, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis, *Chemistry of Materials* (1996) 8, 1992.
- [59] N. A. Galiote, M. N. L. Camargo, R. M. Iost, F. Crespilho, F. Huguenin, *Langmuir* (2011) 27, 12209.
- [60] A. Talledo, C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* (1995) 77, 4655.
- [61] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications* 2^a edição, John Wiley & Sons, USA, 2001.
- [62] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochimica Acta* (1999) 45, 67.
- [63] G.P. Triberis, *Journal of Non-Crystaljine Solids* (1988) 104, 135.
- [64] I. G. Austin, N. F. Mott, *Advances in Physics* (2001) 50, 757.
- [65] Y. Wang, G. Cao, *Chemistry of Materials*, (2006) 18, 2787.
- [66] W. G. Menezes, D. M. Reis, T. M. Benedetti, M. M. Oliveira, J. F. Soares, R. M. Torresi, A. J. G. Zarbin, *Journal of Colloid and Interface Science* (2009) 337, 586.
- [67] S. Y. Chewa, J. Snub, J. Wanga, H. Liua, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochimica Acta* (2008) 53, 6460.

7. SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Filipe Braga Nogueira

Recife, 21 de abril de 1988, Pernambuco – Brasil.

EDUCAÇÃO

Colégio Equipe, Recife – PE, 2005.

Graduação: Bacharel em Química. Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife – PE, 2010.

Pós Graduação: Mestrado em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo – SP, 2012.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Estágio no programa de apoio ao ensino para a disciplina QFL – 2636 – Eletroquímica e Eletroanalítica, IQUSP, 2012

Estágio no programa de apoio ao ensino para a disciplina QFL – 0137 – Química Geral e Inorgânica, IQUSP, 2012.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CAPES, 2010-2011

Bolsista de Mestrado, CNPq, 2011-2012.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Nogueira, F. B.; Torresi, R. M. *Caracterização Eletroquímica de Filmes Automontados de Poli(o-metoxianilina) e V₂O₅ Como Cátodos em Baterias de Íon Lítio em Líquido Iônico*. XVIII Brazilian Symposium of Electrochemistry and Electroanalytical. **2011**. Bento Gonçalves, RS, Brasil.

Córdoba de Torresi, S. I.; Minadeo, M. A. de O. S.; Gonçalves, V. R.; Nogueira, F. B.; Matsubara, E. Y.; Rosolén, J. M. *Wiring Glucose Oxidase Enzymes with CNTs and Conducting Polymers for Direct Electronic Transfer*. 10th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. **2012**. Perth, Austrália.

Nogueira, F. B.; Torresi, R. M. *QCM-D Acoplada à Voltametria Cíclica no Estudo de Filmes LBL de PAH, PDDA, POMA e V₂O₅*. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2012**. Águas de Lindóia, SP, Brasil.

Gonçales, V.; Minadeo, M.; Nogueira, F.; Matsubara, E. Rosolén, J. M.; Córdoba de Torresi, S. *Carbon Micro/Nanostructures for Third Generation Biosensors*. 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. **2012**. Praga, República Tcheca.

Nogueira, F. B.; Torresi, R. M. *Self-Assembly of Poly(o-methoxyaniline)/V₂O₅ Nanoparticles and Electrochemical Studies in a Room-Temperature Ionic Liquid*. 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. **2012**. Praga, República Tcheca.