Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Desenvolvimento e estudo eletroquímico de eletrodos híbridos do tipo *nonwoven* de nanotubos de carbono e MnO_2 para bateria de íons lítio e supercapacitor”

Décio Batista de Freitas Neto

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2018

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Desenvolvimento e estudo eletroquímico de eletrodos híbridos do tipo *nonwoven* de nanotubos de carbono e MnO_2 para bateria de íons lítio e supercapacitor”

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

Décio Batista de Freitas Neto

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Rosolen

RIBEIRÃO PRETO – SP

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Freitas Neto, Décio Batista

“Desenvolvimento e estudo eletroquímico de eletrodos híbridos do tipo *nonwoven* de nanotubos de carbono e MnO₂ para bateria de íons lítio e supercapacitor”

. Ribeirão Preto – SP.

Ribeirão Preto, 2018.

90 p.: il.; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP– Área de concentração: Química.

Orientador: Rosolen, José Maurício.

1.Compósito híbrido. 2. *Binder-free/metal-free. Nonwoven.*
3.Eletrodos. 4. Baterias. 5. Lítio. 6. Supercapacitor.

*“Timoneiro nunca fui
Que eu não sou de velejar...
E quando alguém me pergunta
Como se faz pra nadar
Explico que eu não navego
Quem me navega é o mar”*

Paulinho da Viola

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo incentivo e apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Maurício Rosolen pela dedicação, disponibilidade e ensinamentos, e por sempre ter acreditado em meu potencial e trabalho.

À Elaine Yoshiko Matsubara pela ajuda fundamental nas atividades de laboratório.

Aos meus colegas de mestrado que me ajudaram muito durante esses 2 anos e que me fizeram sentir bem recebido, em especial ao Vanderlei Lima e João Bonaldo.

A Lâmia, Dias e demais funcionários da secretaria, sempre dispostos a ajudar.

Ao departamento de Física da Universidade de Camerino (Professor Roberto Gunella e Dr. Rahul Parmar) pela realização de várias análises estruturais apresentadas no presente trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro que foi de grande valia para a realização desse trabalho (processo nº 2017/04759-2).

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado que possibilitou a realização desse trabalho.

Nome: FREITAS NETO, Décio Batista de

Título: Desenvolvimento e estudo eletroquímico de eletrodos híbridos do tipo *nonwoven* de nanotubos de carbono e MnO₂ para bateria de íons lítio e supercapacitor

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____
Instituição _____
Julgamento _____

Prof.^a Dr.^a _____
Instituição _____
Julgamento _____

Prof.^a Dr.^a _____
Instituição _____
Julgamento _____

Prof.^a Dr.^a _____
Instituição _____
Julgamento _____

RESUMO

FREITAS NETO, Décio Batista de. **Desenvolvimento e estudo eletroquímico de eletrodos híbridos do tipo *nonwoven* de nanotubos de carbono e MnO_2 para bateria de íons lítio e supercapacitor**. 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

O presente trabalho está relacionado com o desenvolvimento e análise do desempenho eletroquímico de eletrodos compósitos do tipo *nonwoven* também chamados de *free-standing binder/metal-free electrodes*, em eletrólito líquido orgânico que contem íons de lítio. Os eletrodos de excelente resistência mecânica, livre de metais e binder, e que podem conter vários miligramas de material eletroativo por cm^3 , são constituídos por substratos de fibras de carbono derivado de poliacrilonitrila, e a carga eletroativa composta por nanotubos de carbono de parede múltipla (NTC) e nanotubos de MnO_2 (NT). Foram utilizados dois tipos de substrato (denominados aqui de feltro e tecido de carbono) de diferentes condutividades eletrônicas e geometrias tridimensionais. O recobrimento das fibras de carbono dos *nonwovens* com NTC foi realizado por decomposição química de vapor (CVD) mantendo-se constante as variáveis operacionais, o que resultou em NTC do mesmo tipo para todas as amostras e um bom controle da massa depositada. O MnO_2 foi incorporado por eletrodeposição em eletrólito aquoso, esse método garantiu um bom controle de massa eletrodepositada de NT. Os eletrodos obtidos foram caracterizados estruturalmente empregando-se microscopia de varredura (MEV), difração de raios-X e microscopia Raman. Para análise de desempenho eletroquímico e mecanismo de armazenagem/conversão de energia nos eletrodos empregadas as técnicas de voltametria e cronopotenciometria cíclicas. Os resultados mostram que os eletrodos compósitos são híbridos, podem atuar como capacitores e eletrodos de baterias de íons lítio. As metodologias aplicadas se mostram extremamente reprodutíveis reprodutivas e controláveis. Depedendo das composições e combinações foi possível obter capacidades específicas associadas com armazenagem/estocagem de lítio em altas densidades de corrente (A/g) na janela de potencial de 0,005 - 3,5V vs Li/Li⁺ (por exemplo, 800 mA·h/g em 1 A/g, taxa C-rate = 1,25C, 400 mA·h/g em 2,66A/g, taxa C-rate = 5C). A eficiência faradaica para o primeiro ciclo carga/descarga variou entre 83% e 54%, dependendo da

quantidade de MnO_2 e da corrente aplicada. Foi observado que é possível melhorar ainda mais os resultados com adição de outros constituintes, como por exemplo, a adição de partículas de prata (<1 % em peso). Neste caso os eletrodos forneceram eficiência faradaica de 83%, 1.100 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ em 1,7A/g, em taxa C-rate = 1,66C e 550 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ em 2,8A/g em taxa C-rate = 5C). Em termos de capacitância os compósitos também se mostram muito positivos. Valores de capacitância da ordem de 180F/g foram facilmente obtidos em tempos de descarga de 58s e num intervalo de potencial em relação ao Li/Li^+ ($\sim 3,05 \text{ V vs H}_2/\text{H}^+$) de 1,4 a 3,8V vs Li/Li^+ , o que permite gerar densidade de energia e potência da ordem de 63 $\text{W}\cdot\text{h/kg}$ e 3,6 kW/kg respectivamente. Os eletrodos estudados podem atuar como eletrodo em baterias de íons lítio e em dispositivos de capacitores, o que significa que pode ser útil para o desenvolvimento de sistemas híbridos de armazenamento/conversão de energia, particularmente, de sistemas híbridos bipolar bateria-supercapacitor.

Palavras-chave: Compósito híbrido. *Binder-free/metal-free*. *Nonwoven*. Eletrodos. Baterias. Lítio. Supercapacitor.

ABSTRACT

FREITAS NETO, Décio Batista de. **Development and electrochemical study of hybrid nonwoven electrodes of carbon nanotubes and MnO₂ for lithium ion battery and supercapacitor**. 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

The present work is correlated with the development and electrochemical analysis of a nonwoven kind of electrode, also called as free-standing binder/metal-free electrodes, into lithium-ion liquid organic electrolyte, whereas the constituents are the substrate made of carbon fiber derived from carbonization of polyacrylonitrile, and the electroactive material which are defective multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and MnO₂ nanotubes. Two types of nonwoven substrates (here denominated felt and cloth) with different electronic conductivity and three-dimensional geometry were employed. MWCNT coating of the nonwoven carbon fibers was achieved with chemical vapor decomposition (CVD) of methanol at same growth conditions, which resulted in electrodes with same type of MWCNT and a good control of the deposited mass. MnO₂ was incorporated by electrodeposition in aqueous electrolyte and this methodology was found appropriate to provide electrodes with same MnO₂ NT loading, although the structural phase of MnO₂ was affected by nonwoven substrate type. The robust electrodes able to support several milligrams of electroactive material per cm³ obtained were structurally characterized using scanning electron microscopy (SEM, TEM), X-ray diffraction and Raman microscopy. It was employed cyclic voltammetry at different scan rate and chronopotentiometry (discharge/charge curves at galvanostatic conditions) aiming the understanding of the electrochemical performance and mechanism of energy storage/conversion of MnO₂/MWCNT coated nonwoven electrodes. The results show that the composite electrode is hybrid, can act like capacitor or lithium ion battery electrode. It can provide very high specific capacity associated with storage/extraction of Li same in elevated gravimetric current density of A/g in the potential window of 0.005-3.5V vs Li/Li⁺ (e.g 800 mA·h/g at 1 A/g, rate = 1,25C, 400 mA·h/g at 2,66A/g, rate = 5C). The Faradic efficiency measure during the first charge/discharge cycle was between 83% to 54% depending on amount of MnO₂ constituent and applied current. It was also observed a gain in the electrochemical

performance of MnO₂/MWCNT coated nonwoven electrode with Ag nanoparticles addition (about 1% wt). With presence of Ag constituent into the composites nonwovens it was found for instance 83% of Faradic efficiency at 1st discharge/charge cycle, 1,100 mA·h/g at 1,7A/g rate = 1,66C and 550 mA·h/g at 2,8A/g rate = 5C. In terms of capacitance the nonwoven were able to provide values like 180 F/g during 58s in high voltage window (1.4-3.8V vs Li/Li⁺) which correspond to energy and power density of 63 W·h/kg e 3.6 kW/kg, respectively. The electrodes developed in the present study could therefore act both as an electrode for Li intercalation and for capacitors devices, which means that it can be useful for the development of hybrid energy storage/conversion systems, particularly, bipolar battery-supercapacitor hybrid single.

Keywords: Hybrid composite. Binder-free/metal-free. Nonwoven. Electrode. Battery. Lithium. Supercapacitor.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	24
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS E CARACTERIZAÇÃO	26
2.1 Preparação dos eletrodos compósitos.	26
2.2 <i>Coating</i> de NTC.....	27
2.3 Decoração com óxido de manganês	28
2.4 Incorporação com partículas de prata	28
2.5 Caracterização estrutural.....	29
2.6 Substratos <i>nonwoven</i> : feltro e tecido de carbono.....	29
2.7 Análise morfológica dos eletrodos.....	32
3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA FRENTE A INTERCALAÇÃO DE LÍTIO.....	43
3.1 Substrato – Feltro	47
3.2 Eletrodos F-NTC.....	50
3.3 Eletrodos F-Mn	53
3.4 Eletrodos F-NTC-Mn	56
3.6 Substrato - Tecido	62
3.7 Eletrodos T-NTC.....	64
3.8 Eletrodos T-Mn	66
3.8 Eletrodos T-NTC-Mn	69
3.8 Eletrodos T-NTC-Mn-Ag.....	75
4. CONCLUSÕES.....	81
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

1. INTRODUÇÃO

Tendo em vista que a demanda energética mundial cresce a cada dia e que este padrão de crescimento deverá se manter nas próximas décadas, muitos desafios ainda se fazem presentes para o constante aprimoramento tecnológico dos dispositivos de armazenamento/conversão de energia. Inseridas nesse contexto, as baterias vêm buscando se consolidar como alternativa viável para os mais diversos nichos tecnológicos e, para tanto, priorizando linhas de pesquisa que promovam a resolução de novos impasses técnicos, que surgem à medida que a tecnologia avança como um todo, e visem a redução da relação custo/benefício, ou seja, que busquem produzir baterias de baixo custo e cujo desempenho seja cada vez melhor. Para que isso ocorra, estão sendo investigadas uma série de novas alternativas que preconizam a resolução dos empecilhos que limitam a performance e aumentam os custos das baterias^{1,2}.

O avanço tecnológico das baterias está intrinsecamente ligado ao desenvolvimento econômico de várias cadeias produtivas (eletrônicos portáteis, transportes, robótica, *smartgrids*, etc.). As baterias de íons lítio (BIL) atraem enorme interesse devido aos seus elevados valores de densidade de energia volumétrica ($W \cdot h/L$) e gravimétrica ($W \cdot h/kg$) em comparação com outros tipos de baterias, tal como mostrado na figura 1, em que se comparam as BILs com baterias do tipo níquel-cádmio (*Ni-Cd*), hidreto metálico de níquel (*Ni-MH*) e baterias de chumbo ácido (*Lead Acid*).

Figura 1 Diagrama comparativo entre baterias secundárias em função das energias volumétricas e gravimétricas.

Além disso, as BILs possuem longa vida útil e uma baixa tendência de auto descarga. Por reunir esse conjunto de características as BILs têm-se mostrado uma alternativa atraente para setores que demandam dispositivos de armazenamento/conversão de energia com menor peso possível e alta mobilidade como carros elétricos e/ou híbridos, e eletrônicos portáteis^{3,4}. O interesse por BIL tem aumentado consideravelmente nestes nichos tecnológicos, porém o seu desempenho ainda deve ser consideravelmente aprimorado para que atenda a demanda das novas tecnologias, que exigem baterias cada vez mais potentes. Por esta razão a iniciativa privada e grupos de pesquisa continuam trabalhando no sentido de desenvolver novos materiais que tornem as baterias de intercalação ainda mais competitivas e eficientes.

Este trabalho propõe uma nova metodologia de produção de eletrodos, em contraponto a metodologia típica comercial. Nesta metodologia que propomos o *coating* é feito em substratos de fibras de carbono denominados de *nonwovens*. Iremos nos referir a esses eletrodos de maneira genérica como eletrodos *nonwoven*, em contraponto ao que chamamos aqui de eletrodos *binder*, que são os eletrodos produzidos pela engenharia típica, que utiliza aglomerantes *binder* e coletores de corrente.

Uma BIL tipicamente comercial possui eletrodos compostos por óxidos metálicos litiados no cátodo, carbono (grafita) no ânodo, compostos orgânicos aglomerantes denominados de *binder*, folhas metálicas compostas por Al e Cu como coletores de corrente e suporte do cátodo e ânodo, além de solventes ou polímeros orgânicos e sais de Li no eletrólito⁵. O funcionamento ocorre por reações reversíveis de inserção/desinserção de íons lítio nos materiais eletródicos eletroativos presentes no ânodo e no cátodo. A reação de extração de íons lítio do cátodo é acompanhada pela saída de elétrons do cátodo para o ânodo via circuito externo. Este processo não é espontâneo sendo necessária a utilização de uma fonte de energia elétrica externa para sua realização (etapa de carregamento da bateria). A reação inversa é o processo de descarga, na qual há reações de oxidação no ânodo, e os íons lítio são extraídos à medida que os elétrons fluem espontaneamente no circuito externo realizando trabalho. Assim, esses dispositivos produzem energia elétrica a partir da

energia química armazenada⁵. A Figura 2 mostra um desenho esquemático de uma BIL.

Figura 2 Representação esquemática de uma bateria de íons lítio. Ânodo (grafita) e cátodo (LiCoO_2) separados por um eletrólito não-aquoso.

Fonte: BRUCE, SCROSATI e TARASCON (2008)

A melhora da performance das BILs passa por alguns pontos chaves como a substituição dos materiais eletroativos já comercialmente consolidados (grafita no ânodo e óxido de cobalto litiado no cátodo) por novos materiais que permitam a montagem de um dispositivo com maiores densidades volumétricas e gravimétricas de energia. Novos materiais vêm sendo investigados como alternativa à grafita como material eletroativo anódico por possuírem valores de capacidade específica muito superior ao da grafita (capacidade específica teórica de $372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$). Nas BILs a capacidade específica pode ser incrementada pelo aumento de capacidade de um dos seus eletrodos. Como os materiais catódicos são bem mais caros o foco de desenvolvimento tem sido sempre em materiais anódicos com o destaque para o uso de carbonos que são materiais que podem ser renováveis. A figura 3 mostra uma comparação entre os vários tipos de materiais anódicos que tem sido estudado, situando-os de acordo com seus valores de capacidade específica (dados no gráfico em $\text{A}\cdot\text{h/kg}$) em diferentes potenciais⁴.

Como pode ser observado outro atrativo do uso de materiais de carbono no ânodo de baterias aparece associada com a sua variação de potencial com a

concentração de lítio que se aproxima muito ao do lítio metálico, incrementando assim a densidade de potência das baterias.

Figura 3 Comparação entre materiais anódicos com valores de capacidade específica em relação ao potencial vs Li/Li^+ .

Fonte: GORIPARTI *et.al.* (2014)

A tabela a seguir lista as capacidades específicas teóricas de alguns materiais anódicos de carbono e de outros que também despertam interesse para a construção de BIL.

Tabela 1 Capacidade específica de materiais anódicos.

Material	Capacidade Específica (mA·h/g)
Nanotubos de carbono	1.100
Nanofibras de carbono	450
Grafeno	960
Carbono poroso	800 – 1.100
SiO	1.600
Si	4.200
Óxidos de Metais de Transição	500 – 1.000

Fonte: GORIPARTI *et.al.* (2014)

Muitas dessas alternativas parecem muito atraentes *a priori*, porém existem grandes empecilhos para a implementação desses materiais na indústria como a grande variação volumétrica durante a intercalação/desintercalação dos íons de lítio (que diminui a vida útil do eletrodo devido ao stress mecânico gerado). Por exemplo, Si e SiO₂ sofrem uma grande variação volumétrica relacionadas à intercalação/desintercalação dos íons lítio, o que provoca perda de capacidade específica e de eficiência faradaica ao longo dos ciclos de carga/descarga. Na tentativa de solucionar este problema têm-se trabalhado no sentido de criar uma estrutura do tipo *core-shell* em que as partículas de Si são revestidas por nanoestruturas visando a redução desta perda de capacidade (*fading capacity*)⁷. Porém, a síntese de estruturas *core-shell* capazes de suportar elevadas densidades de corrente gravimétricas é tecnicamente muito complexa e de alto custo. Baixa condutividade eletrônica dos óxidos como SiO₂ e MnO₂, que exige o uso de outras nanoestruturas condutoras, o que implica em aumento do custo de produção. Outro fator é a baixa eficiência faradaica associada com a eletrodecomposição dos eletrólitos orgânicos devido à grande janela de potencial que pode ser atingido pelos eletrodos. Normalmente eletrólitos como carbonato de propileno com LiClO₄ se decompõe quando o eletrodo está com potencial abaixo de 1V ou acima de 4,8V vs Li/Li⁺⁸.

Portanto, como em qualquer ramo tecnológico, a investigação seguida da implementação de novos materiais não deve se restringir à análise de apenas um quesito (capacidade específica teórica, por exemplo) e sim preconizar uma análise ampla dos vários fatores envolvidos na engenharia de construção das BILs. Para mitigar os problemas e para melhorar o desempenho das baterias de intercalação como a de íons lítio podemos dividir as ações em duas linhas pesquisas, a primeira concentra-se no desenvolvimento de novos materiais eletroativos e a segunda a investigação de eletrólitos. No caso dos eletrólitos há várias linhas de pesquisas que se destacam, uma que visa produzir eletrólitos poliméricos com maior condutividade e outra que se concentra no desenvolvimento de eletrólitos sólidos^{9,10}. Nesta frente de pesquisa também são estudados vários aditivos para os eletrólitos orgânicos líquidos no sentido de diminuir a inflamabilidade dos mesmos e melhorar a interação eletrólito/eletrodos^{10,11}. Eletrólitos gel também tem sido desenvolvidos e vários líquidos iônicos também foram estudados. A substituição por eletrólitos puramente

poliméricos ou sólidos ainda está em desenvolvimento, porque estes apresentam o problema de não penetram em todos os poros dos eletrodos com *binder* e possuem baixa condutividade iônica em temperatura ambiente, relativamente baixa o que explica porque estes são normalmente interessantes somente para baterias com baixo valor de capacidade (eletrodos tipo filme finos usados em baterias de baixa capacidade).^{8,9,10,11}

Quanto aos materiais eletroativos, o desenvolvimento de eletrodos nanoestruturados vem sendo uma das soluções adotadas por pesquisadores na tentativa de sanear algumas limitações, produzindo novos materiais em escala nanométrica. Foi demonstrado que a redução de tamanho de partícula para a nanoescala (<100 nm) pode mudar a estrutura do cristal e modificar o mecanismo de expansão volumétrica durante a inserção/desinserção de íons lítio, conforme demonstrado recentemente para nanofios de silício e germânio¹². Para os materiais eletroativos de carbono, a grafite destaca-se, pois quando submetida a processos de moagem adequados resulta em eletrodos *binder* cujo valor capacidade específica se aproxima consideravelmente ao valor teórico máximo, com eficiência Faradaica de aproximadamente 80% no primeiro ciclo de carga/descarga. Os demais carbonáceos (nanotubos de carbono, grafeno, fibra de carbono, etc.) apresentam baixa eficiência Faradaica (< 70 %). e/ou elevado custo de produção.

Nos últimos anos tem crescido o interesse no desenvolvimento de materiais compósitos baseados em nanoestruturas de carbono em conjunto com outros materiais eletroativos já conhecidos na literatura¹³. Existem vários trabalhos com materiais compósitos cujo desempenho vem superando o dos materiais micrométricos tradicionais^{14,15}. Os NTCs e o grafeno destacam-se porque quando combinados com outras nanoestruturas permitem que estas tenham uma dispersão uniforme, e podem produzir efeitos de sinergismos derivados de acoplamentos galvânicos que resulta em elevados valores de capacidade específica como tem sido proposto recentemente¹⁶. Por esta razão grafeno e NTC tem despertado o interesse das indústrias como aditivos de condutividade eletrônica dos eletrodos catódicos e como constituinte de supercapacitores cuja janela de potencial de trabalho está situada acima de 1V vs Li⁺/Li, na qual eletrólitos orgânicos não sofrem eletrodecomposição.^{8,9}

Os NTCs são nanoestruturas de carbono unidimensionais formadas por folhas de grafeno enroladas cilindricamente e que podem ser classificados como de parede única (SWCNT, sigla em inglês), quando constituído por apenas um cilindro de grafeno, e de paredes múltiplas (MWCNT, sigla em inglês) quando três ou mais folhas de grafeno estão arranjados na forma de cilindros concêntricos. Os NTCs vem sendo investigados tanto como material anódico puro quanto em eletrodos compósitos. A fim de melhorar a capacidade de armazenamento de lítio e a vida útil nas baterias, os NTCs vem sendo combinados com uma variedade de materiais nanoestruturados, como nanopartículas de metais (Si, Ge, Sn, Sn e Sb) ou óxidos metálicos (M_xO_y , $M = Fe, Mn, Ni, Mo, Mo, Cu, Cr$)^{17,18,19}. Fan *et al.* observaram que o revestimento uniforme de Fe_3O_4 em NTCs alinhados por pulverização por *magnetron* produz um eletrodo compósito com uma capacidade superior a 800 mA·h/g com 100 ciclos de descarga de carga¹⁷. Mahanthy *et al.* investigou o composto MoS_2 /MWCNTs e observou que este material híbrido apresentou capacidade específica de 1.030 mA·h/g no 60º ciclo¹⁸.

O segundo constituinte escolhido para o desenvolvimento do presente trabalho é o óxido de manganês, um material tradicionalmente catódico que intercala íons lítio normalmente dentro da janela de potencial de 3 – 1,5V vs Li/Li^+ , ou anódico 4 – 0,01V vs Li/Li^+ ²¹. Este óxido é um dos principais materiais de interesse em dispositivos de armazenagem/conversão de energia como baterias e supercapacitores devido às suas características eletroquímicas (capacidade específica teórica de 1.232 mA·h/g), propriedades catalíticas de interesse para eletrorredução do oxigênio^{20,21}, além não agredir o meio-ambiente e ser de baixo custo. É um material catódico que intercala lítio normalmente no intervalo de 1,5 - 3V vs Li/Li^+ e que também pode atuar como um excelente material para capacitores. O MnO_2 possui estruturas em túneis e camadas que podem apresentar diferentes morfologias, podendo formar distintas fases cristalográficas α , β , γ e δ a depender do arranjo das unidades octaédricas MnO_6 ²², que compartilham vértices e/ou arestas como mostrado na figura seguinte:

Figura 4 Representação esquemática das fases cristalográficas α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂ e δ -MnO₂

Fonte: DEVARAJ e MUNICHANDRAIAH (2008)

Tabela 2 Dimensões dos túneis das diferentes fases cristalográficas do MnO₂

Fase Cristalográfica	Túnel	distância (Å)
α	(1x1)(2x2)	1,89 ; 4,86
β	(1x1)	1,89
γ	(1x1)(1x2)	1,89 ; 2,43
δ	distância entre camadas	7

Fonte: DEVARAJ e MUNICHANDRAIAH (2008)

Os distintos arranjos das unidades octaédricas MnO₆ resultam estruturas em diferentes fases com estruturas porosas em túnel e camada, cujos sítios passíveis de intercalação de cátions possuem diferentes magnitudes como mostrado na tabela 2. A fase alfa possui túneis quadrados com duas dimensões distintas, sendo o menor com tamanho de uma aresta do octaedro (1x1) e a maior com o tamanho de duas arestas (2x2). A fase beta possui apenas túneis quadrados com dimensões de

uma aresta (1x1). A fase gama possui dois tipos de túneis, sendo um túnel quadrado com dimensão de uma aresta e um túnel retangular com dimensões de 1 e 2 arestas (1x2). A fase delta possui estrutura de camadas, sem que haja túneis nessas camadas²².

Por esse motivo, a fase cristalográfica influencia diretamente na propriedade do óxido de intercalação/desintercalação de cátions²² e, consequentemente, nas respostas eletroquímicas do compósito estudado. Diferentes caminhos de síntese geram materiais com diferentes propriedades, como variação no tamanho de partículas e defeitos estruturais, proporcionando novos materiais com distintas propriedades catalíticas e eletroquímicas

Eletrodos compósitos para baterias contendo óxido de manganês obtidos via síntese hidrotermal, química ou eletroquímica são largamente investigados em baterias de íons Li, Na, pilhas alcalinas e supercapacitores^{20,23,24,25}. O óxido de manganês também tem sido investigado combinado com NTC também como cátodo ou como eletrodo de supercapacitores. Nestes estudos o NTC tem sido apontado como suporte que contribui para uma dispersão de nanopartículas de óxido de manganês (eletrodos com elevada área superficial) e também como um constituinte que facilita o transporte de carga no eletrodo²⁶. As partículas de óxido podem assumir diversas morfologias (cubos, nanotubos quadrados, bastões, flores, etc) com diferentes tipos de porosidade. Foram investigados também compósitos de nanotubos de MnO₂ preenchidos com NTC (estrutura coaxiais) para BILs cujo valor de capacidade específica na região (janela de potencial) anódica atinge valores de 500 mA·h/g em uma corrente gravimétrica de 0,05A/g²⁶. Para um nanocompósito do tipo partícula esférica de MnO₂ e NTC sintetizado via hidrotermal foi observada capacidade específica de 801 mA·h/g a uma corrente gravimétrica de 0,2 A/g, com eficiência faradaica de 57% para o primeiro ciclo de carga/descarga²⁷. Outro eletrodo compósito MnO₂/NTC sintetizado por método hidrotermal foi investigado como cátodo²² e apresentou uma capacidade reversível de somente 150 mA·h/g a uma corrente gravimétrica de 0,3 A/g. Como podemos notar, a combinação NTC e óxido de manganês como compósitos nanoestruturas vem sendo alvo de pesquisas no campo de dispositivos de energia. O presente trabalho pretende estudá-los neste nicho, porém como já mencionado, propondo uma nova metodologia de produção de

eletrodo que dispensa o uso de aglomerante *binder* e coletores de corrente metálicos.

A metodologia tradicional de construção de eletrodos anódicos envolve o uso de aglomerantes chamados *binder*. Essa metodologia apresenta um considerável problema quando se utilizam nanomateriais como os NTC, que tendem a se aglomerar durante o processo de preparação de eletrodos, e este fato acaba dificultando a penetração do eletrólito e o contato direto deste com toda massa eletroativa contida no eletrodo, o que prejudica a obtenção de capacidades específicas próximas aos valores teóricos máximos. Ademais, a elevada área superficial dos nanomateriais está relacionada com o consumo de carga Faradaica associada com a decomposição do eletrólito no processo de carregamento da bateria, o que exige uma maior quantidade de massa de material catódica na bateria.

Por outro lado, nanoestruturas de carbono também tem se mostrado muito interessantes para o desenvolvimento de eletrodos que dispensam a utilização de aglomerantes *binder* e de coletores de corrente, denominados de eletrodos *binder/metal-free* (EBMF), ou seja, uma linha de pesquisa que tem como objetivo incrementar o desenvolvimento de vários tipos de baterias pelas seguintes razões:

- Redução do peso total dos dispositivos devido a eliminação do metal e *binder*;
- Pode ser usado com vários tipos de eletrólitos (sólido, líquido, polimérico, gel, líquido iônico) sem o risco de corrosão, já que não contém componentes metálicos (coletores de corrente);
- Pode ser concebido com várias geometrias 3D, de tal modo a aproveitar toda massa de material eletroativo (facilmente exposto ao eletrólito);
- A ausência de *binder* e interface metal/material eletroativo agregado se mostra mais adequada para suportar o *stress* mecânico gerado pelo carregamento da dupla camada elétrica e, no caso das baterias de intercalação, pela variação volumétrica durante inserção/desinserção de íons lítio nos materiais eletroativos;
- Uma vez que toda massa de material eletroativo pode ser exposta ao eletrólito, é mais fácil de obter eletrodos com porosidade apropriada

para melhor exploração das propriedades capacitivas e de capacidade específica. Isso não ocorre em eletrodos *binder* de bateria pois estes são normalmente produzidos com materiais não porosos, enquanto que para um capacitor é necessário criar a porosidade adequada para aumentar a massa de material exposta ao eletrólito;

- Podem ser facilmente reciclados;
- Permitem que se trabalhe com uma gama maior de nanomateriais, pois o problema de agregação da nanopartículas pode ser mais facilmente evitado. As técnicas de *coating* em eletrodos *binder* promovem a agregação de nanopartículas gerando *networks* com baixa porosidade ou com total fechamento de poros.

Os principais tipos de EBMF são do tipo *nonwovens* de fibra de carbono, *carbon papers* produzidos com fibras de carbono ou nanotubos de carbono, grafeno, entre outros. Para os *nonwovens* de fibra de carbono, a tecnologia é comprovadamente escalonável, ou seja, pode ser aplicada com sucesso em diferentes escalas, o que é interessante já que se visa aplicação em processos industriais.

Em geral, os eletrodos EBMF são compósitos que podem ser preparados combinando-se, por exemplo, substratos de materiais carbonáceos, NTC e nanopartículas (NPs) de óxidos^{28,29,30}. Alguns destes têm mostrado comportamento híbrido, quer dizer, as interações eletrônicas entre os constituintes podem gerar respostas eletroquímicas que não são observadas quando estes não estão combinados, e comportamento hierárquicos porque cada componente tem um papel único no resultado final da combinação. Por exemplo, em eletrodos *nonwoven* do tipo fibras de carbono com *coating* de NTC se mostram excelentes para a investigação de acoplamentos galvânicos entre nanoestruturas de carbono e outro nanomateriais. Nestes, a fibra de carbono (substrato) atua como um suporte 3D não eletroativo para intercalação porque estas estão cobertas por NTC. A matriz resultante é extremamente condutora de elétrons além de ser responsável pelo controle da arquitetura em escala macrométrica do eletrodo.

Os *nonwovens* com fibra de carbono cobertas com NTC tem sido uma linha de pesquisa pioneira desenvolvida na USP-RP (grupo de pesquisa no qual o presente trabalho está inserido) desde 2000, pesquisa que também envolveu o

estudo de *nonwovens* com fibras de carbono cobertas com diamante policristalino. Por outro lado, *nonwovens* do tipo *core-shell* tem sido uma outra opção também interessante porque os materiais eletroativos podem ficar protegidos dos eletrólitos no interior das fibras. Os eletrodos tipo *core-shell* não suportam correntes elevadas uma vez que as partículas estão envolvidas por uma barreira de carbono, diferentemente dos *nonwovens* que usam material eletroativo na superfície das fibras, mas são interessantes para o desenvolvimento de cátodos contendo enxofre e ânodos a base de ligas metálicas. Estes podem apresentar certa fragilidade mecânica quando carbonizados.^{7,31,32}

O interesse por eletrodos EBMF é cada vez maior³³ e alguns trabalhos demonstram resultados interessantes tanto do ponto de vista da ciclabilidade quanto pelos valores de capacidade específica observados. WANG *et.al.*³⁴ estudaram eletrodos EBMF híbridos do tipo *core-shell* de nanopartículas de Si e nanofibras de carbono sintetizados por técnica de *electrospinning* e observaram valores de capacidade específica de 870 mA·h/g (em densidade de corrente de 0,1 A/g) após 100 ciclos). Essa combinação de nanoestruturas também foi testada³⁵ sendo observados valores de capacidade reversíveis de 514 mA·h/g (em corrente gravimétrica de 5 A/g). Outro exemplo de EBMF do tipo *core-shell* é o composto constituído por uma *network* de aerogel de grafeno e nanopartículas de SnO₂. Neste caso foram observados valores de capacidade específica de 900 mA·h/g (em densidade de corrente de 0,1 A/g) após 100 ciclos³⁶.

Levando-se em conta o grande interesse crescente por eletrodos do tipo *nonwoven*, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e estudar a resposta eletroquímica de um eletrodo compósito EBMF cujos constituintes são substratos tridimensionais de fibra de carbono, nanotubos de carbono do tipo parede múltipla e óxido de manganês (carga eletroativa). Particular atenção foi dada ao fato de produzir eletrodo onde toda a massa de materiais eletroativos é exposta ao eletrólito baseados em *nonwovens* de fibra de carbono com diferentes geometrias 3D. Foram utilizados dois tipos de substratos, que possuem diferentes temperaturas de carbonização e arquitetura de fibra. O feltro possui uma estrutura de macroporos maiores do que a do tecido. As fibras do feltro possuem uma trama que é uma sobreposição desordenada das fibras de poliácrlonitrila submetidas à pirólise, enquanto que o tecido possui uma trama com sobreposição ordenada. Durante o

processo de pirólise, ambos foram submetidos a temperaturas onde já se inicia um processo de grafitação (acima de 1500°C), segundo os fabricantes, razão pela qual os mesmos apresentam baixa resistência elétrica. Ambos possuem a características favoráveis o fato de serem leves e de fácil manipulação. O tecido possui espessura inferior a 1 mm, enquanto o feltro tem cerca de 2 – 3 mm de espessura.

Os substratos *nonwoven* podem ser submetidos a vários tratamentos químicos, térmicos e eletroquímicos^{33,37}, além de possuírem um baixo custo agregado, principalmente os feltros de carbono. Ambos materiais (tecido e feltro) são muito versáteis e podem ser produzidos em vários formatos, espessuras e porosidade. Como já mencionado, os *nonwovens* submetidos ao *coating* de NTC são interessantes para o estudo e desenvolvimento de compósitos envolvendo a combinação de nanoestruturas de carbono com outros nanomateriais. A *network* com os NTC é controlada pela metodologia de crescimento dos NTC tal que podem ser produzidas várias arquiteturas de forma muito reprodutível. Este tipo de substrato é pouco investigado na literatura se comparado com os eletrodos *binder*, de tal forma que o comportamento eletroquímico dos mesmos ainda não é totalmente conhecido.

A Figura 5 mostra microscopia eletrônica de varredura de um feltro de carbono com *coating* de NTC, publicado em 2006 pelo grupo de pesquisa em que este trabalho está inserido para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos compósitos que também gerou pedido de patente junto a FAPESP³³.

Figura 5 Microscopia eletrônica de varredura do feltro de carbono (substrato) com *coating* de nanotubos de carbono. Ampliação de 400x (a) e 10.000x (b).

Fonte: ROSOLEN, MATSUBARA, MARCHESIN e LALA (2006)

Por fim, no presente trabalho foram desenvolvidos e estudados eletrodos *nonwovens* usando dois constituintes (NTC e MnO_2) relativamente bem investigados como eletrodos *binder*, mas cujo desempenho na forma de eletrodo EBMF *nonwoven* é consideravelmente desconhecido.

2. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS E CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção serão apresentadas as informações sobre a preparação dos eletrodos compósitos do tipo *nonwoven* desenvolvidos no presente trabalho além de várias caracterizações analíticas usando técnicas físico-químicas.

2.1 Preparação dos eletrodos compósitos.

O processo de preparação dos eletrodos *nonwoven* é simples, reprodutível e envolve basicamente uma etapa de *coating* dos dois tipos de substratos comerciais de fibra de carbono com NTC e, posteriormente, eletrodeposição do óxido de manganês. Todas as etapas podem ser escalonadas e os eletrodos podem ter vários cm^2 de área geométrica. A Figura 6 resume a sequência de tarefas realizadas no desenvolvimento dos eletrodos.

Figura 6 Etapas de preparação dos eletrodos

Fonte: Próprio autor.

2.2 Coating de NTC

A primeira etapa consistiu no recobrimento (*coating*) das fibras de carbono com NTC através do método CVD³⁷ (*chemical vapor deposition*). Foram usados dois tipos de substratos, que aqui denominaremos de feltro e tecido. A metodologia CVD é muito usada para a produção de material particulado de NTC, grafeno, assim como para o *coating* de superfícies com nanoestruturas. No presente trabalho, o reator e as condições de crescimento foram previamente desenvolvidas no grupo de pesquisa no qual este trabalho está inserido ao longo de vários anos de trabalho na área. O precursor de carbono utilizado foi o metanol e as partículas catalisadoras foram obtidas por decomposição de sais de acetatos de cobalto e manganês depositados por impregnação química nos substratos de carbono³⁷. A impregnação química consiste na mistura sólida de acetato de cobalto (II) hexahidratado (98,5%) e de acetato de manganês (II) tetra hidratado (97%) na proporção 1:1 em massa. A mistura foi dissolvida em um volume de etanol tal que a concentração final da solução fosse 0,01g de catalisador para cada 1 ml de etanol, e foi deixada em agitação magnética por 30 minutos. Depois, discos de feltro (ou tecido) de carbono de 7 mm de diâmetro e massa de 14 ± 2 mg para os feltros e de 4 ± 1 mg para os tecidos foram imersos em 2 mL desta solução durante 3 horas com agitação a cada 30 minutos. Passadas as 3 horas, as amostras foram secas em estufa a 80°C por 8 horas. Uma vez secas as amostras de feltro (ou tecido) impregnadas com catalisador foram submetidas ao processo de CVD, no qual foram colocadas em um forno tubular horizontal e submetidas a uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto até atingir a temperatura de 650°C, quando a atmosfera de nitrogênio puro (num fluxo de 150 cm³/minuto) foi incrementada com vapor de metanol (aquecido a 65°C) por 15 minutos. Após esses 15 minutos o vapor de metanol foi cortado e as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de nitrogênio constante (150 cm³/min). As partículas de cobalto e manganês (catalisadores) que se localizam nas extremidades dos NTC depositados sobre as fibras foram removidas por lavagem em ácido HCl (98%) por 15 minutos a frio. Após a lavagem com ácido, foram realizadas lavagens sucessivas com água deionizada até que o pH neutro fosse atingido. Após a remoção das partículas dos catalisadores, obtivemos o substrato recoberto com NTC. Os eletrodos compósitos com apenas *coating* de NTC são aqui denominados de F-NTC e T-NTC.

2.3 Decoração com óxido de manganês

Para realizarmos a decoração das paredes de NTC com nanopartículas (NP) de óxido que recobrem as fibras de carbono dos *nonwovens* foi adotada uma metodologia eletroquímica. A decoração de NTC com nanomateriais também pode ser realizada por método químico ou CVD, metodologias que são usadas para material particulado NTC-NP para eletrodos *binder*. Entretanto, as metodologias CVD ou químicas não permitem um controle rigoroso da quantidade de material que pode ser incorporado e isto representa um grande problema para baterias de intercalação, onde a massa de material eletroativo tem grande importância para a resposta da bateria. Além disso, a eletrodeposição em meio aquoso em eletrodos *binder* de NTC é de baixo rendimento em massa, devido à baixa percolação de eletrólitos aquosos dentro dos eletrodos *binder*.

No presente trabalho as decorações de MnO_2 realizadas foram conduzidas nos eletrodos *nonwovens* com e sem *coating* de NTC usando metodologias baseadas em deposições galvanostáticas já bem estudadas na literatura^{38,39,40}. As amostras foram mergulhadas em solução de acetato de manganês 0,25 M (eletrólito) e aplicou-se sobre elas uma corrente cujo valor variou (para cada amostra) entre o intervalo 0,1 - 2 mA. Em seguida, os diferentes eletrodos obtidos foram lavados com água deionizada e secos em estufa a 100°C durante 12 horas. Os eletrodos compósitos contendo NTC e óxido são aqui denominados de F-NTC-Mn e T-NTC-Mn. Os eletrodos sem *coating* de NTC submetidos à eletrodeposição são denominados de F-Mn e T-Mn.

2.4 Incorporação com partículas de prata

Alguns eletrodos foram decorados com prata pela simples imersão em solução aquosa de AgNO_3 0,01M por 20 minutos^{16,41}, lavados com água deionizada e secos por 8 horas em estufa a 80°C. A incorporação de Ag nos eletrodos com *coating* NTC foi aplicada pois estudos¹⁶ têm sugerido que a presença de nanopartículas de Ag pode incrementar a capacidade específica dos NTC e melhorar também a eficiência Faradaica, que reflete a decomposição de eletrólito ocorrida durante a polarização do eletrodo.¹⁶

2.5 Caracterização estrutural

Inicialmente foram analisadas duas propriedades dos substratos, realizando-se medidas da resistência elétrica com um ohmímetro e análise da hidrofobicidade através do ângulo de contato. A morfologia e a composição dos diferentes eletrodos compósitos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um sistema de detecção de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSD), raios X (DRX) e espectroscopia Raman utilizando um laser de 532nm (verde) em diferentes magnificações (5x, 20x e 50x) realizada no departamento de Física da Universidade de Camerino.

2.6 Substratos *nonwoven*: feltro e tecido de carbono

Os substratos denominados *nonwovens* utilizados neste trabalho são compostos por fibras de carbono (obtidas a partir de fibras de poliacrilonitrila submetidas à pirólise) e são de dois tipos:

- Feltro, cuja trama é a sobreposição desordenada de fibras de carbono;
- Tecido, que consiste numa sobreposição ordenada de fibras de carbono.

Figura 7 Feltro de carbono utilizado como substrato.

Fonte: Próprio autor.

Figura 8 Imagem de microscópio ótico do feltro

Fonte: ROSOLEN, MATSUBARA, MARCHESIN, LALA (2006).

Figura 9 Imagem do tecido de carbono utilizado como substrato cortado em discos de 7mm para montagem da cela eletroquímica.

Fonte: Próprio autor.

Figura 10 Imagem de microscopia eletrônica de varredura (field emission gun – FEG) do tecido de carbono utilizado como substrato.

Fonte: ROSOLEN, MATSUBARA, MARCHESIN, LALA (2006).

Ambos os materiais possuem condutividade eletrônica que permite o uso dos mesmos como eletrodos e elevado grau de hidrofobicidade. Para realização da

medida de resistência elétrica montou-se uma cela eletroquímica contendo apenas o feltro ou tecido, e mediu-se a resistência utilizando-se um ohmímetro. Através do teste de ângulo de contato observou-se que ambos, feltro e tecido, possuem baixíssima afinidade com a água, sendo o ângulo de contato médio mostrado na Figura 11 de 116° para o feltro de carbono e 123° para o tecido de carbono. O diâmetro das fibras dos feltros está na faixa de 20 micrômetros, enquanto que no caso do tecido as fibras são um pouco menores (diâmetro da ordem 15 micrômetros). A diferença de condutividade pode ser atribuída principalmente a temperatura de carbonização que foi aplicado nos materiais. No caso dos feltros 2000°C, enquanto que no caso dos tecidos não foi possível obter a especificação do fabricante e a geometria da trama. O tipo de estrutura depende diretamente da metodologia de preparo dos *nonwovens*, que pode ser muito diversificada (por exemplo, *electrospinning* e centrifugação).

Tabela 3 Resistência elétrica dos substratos *nonwovens*, dos substratos com *coating* de NTC e dos substratos com *coating* de NTC e decorados com óxido

Substrato	Espessura (mm)	Resistência (Ω)
feltro	2	5
feltro/NTC	2	0,9
feltro/NTC/MnO₂	2	1,2
tecido	<1	10
tecido/NTC	<1	5
tecido/NTC/MnO₂	<1	5,7

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 11 Imagem de microscópio ótico do teste de ângulo de contato. Feltro (à esquerda) e tecido (à direita).

Fonte: Próprio autor.

MATSUBARA demonstrou que o uso do metanol no CVD permite tornar hidrofílicos os eletrodos *nonwovens* cobertos por NTC³⁷, o que os torna facilmente molháveis no eletrólito usado para eletrodeposição de óxido.

2.7 Análise morfológica dos eletrodos

Para avaliar os depósitos de NTC e a decoração com óxido de manganês quando a forma e aspecto microestrutural, foram realizadas várias análises de microscopia de varredura eletrônica. Para os eletrodos compósitos sem o *coating* de NTC (aqui denominados de F-Mn e T-Mn), imagens iniciais de MEV com baixa resolução permitiu inferir que o óxido recobre as fibras do substrato na forma de nanofios (*nanowires*) como mostrado nas figuras 12 e 13. Encontram-se na literatura relatos da utilização deste óxido na forma de nanofios em dispositivos de conversão de energia^{42,43,44}. WEST *et. al.* investigou a performance de nanofios de óxido de manganês eletrodepositados em membranas de alumina como cátodos *binder/metal-free* para BILs e obteve valores de capacidade específica de, aproximadamente, 300 mA·h/g em densidade de corrente de 0,1 mA/cm².

Figura 12 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Feltro-Mn com ampliação de 2.000 vezes (esquerda) e 10.000 (direita).

Fonte: Próprio autor.

Figura 13 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Tecido-MnO₂ com ampliação de 10.000 vezes (esquerda) e 50.000 (direita).

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 14 é possível ver de forma bem clara que as estruturas observadas em alta magnificação são nanoestruturas tubulares de óxido de manganês com canal central aberto com um diâmetro na faixa de 15-40 nm. A área específica ativa de nanotubos de MnO₂ no eletrodo deveria ser assim bastante elevada. Nas análises SEM também é possível notar que todas as fibras de carbono têm sua superfície bem recobertas por uma grande quantidade de nanotubos de MnO₂ e de maneira homogênea.

Figura 14. Imagem MEV em alta resolução onde é possível ver a formação de estrutura nanométrica tubular formada nos eletrodos sem o *coating* de NTC.

Fonte: Próprio autor.

Para determinar a fase cristalográfica dos nanotubos de MnO_2 obtidos foram coletados difratogramas de raios-X das amostras (figuras abaixo) primeiramente de 10° a 70° e depois de 30° a 70° com menor passo e maior tempo de integração com o objetivo de se obter uma curva com maior quantidade de dados. Os difratogramas são mostrados nas figuras a seguir.

Figura 15 Difratogramas dos eletrodos compósitos F-Mn.

Fonte: Próprio autor

Figura 16 Difratogramas de eletrodos compósitos T-Mn.

Fonte: Próprio autor

Os difratogramas apresentam picos principais em 2θ igual $25,8^\circ$ e $43,7^\circ$ referentes à estrutura de carbono das fibras que compõem os substratos e ambos os picos são não estão bem definidos devido à baixa cristalinidade dessas estruturas. Os sinais referentes ao óxido de manganês⁴⁵ (Figura 17) estão com baixa intensidade e foram encobertos pelos sinais do carbono dos substratos. A análise do difratograma não é conclusiva para determinar a fase cristalográfica dos óxidos de manganês, porém essa análise é feita através dos espectros Raman obtidos mais à frente.

Figura 17 Picos de reflexão de difração de raios-X para compósito grafeno/MnO₂ em que óxido está presente em várias fases.

Fonte: OZCAN, GULLER, CETINKAYA e AKBULUT (2017)

Para os eletrodos compósitos **F-NTC** e **F-NTC-Mn** foram realizados estudos nos quais a eletrodeposição de óxido de manganês foi realizada controlando-se a intensidade da corrente e o tempo de deposição. Para a determinação da morfologia e da composição foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) com um sistema de detecção de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSD). Na Tabela 4 é apresentada a relação de parâmetros de algumas das várias amostras preparadas, na qual é possível ver a quantidade de NTC e Mn_xO_y nos eletrodos **F-NTC-Mn**. Na figura 18 é mostrado como o depósito de nanotubos de óxido de manganês encontravam-se sobre o *coating* de NTC. A massa de óxido de

manganes em relação a massa de NTC e óxido é de 42% (figura 18) e como pode ser observado existem várias partículas aglomeradas em algumas regiões do eletrodo enquanto outras regiões estão descobertas. A partir das imagens no modo SE não é possível obter muitas informações sobre a deposição do óxido de manganês. Por outro lado, o modo retroespalhado permitiu identificar regiões mais claras que são relacionadas a NPs de óxido de Mn, confirmando que as NPs estão presentes em grande parte nas fibras de carbono situadas na superfície do eletrodo.

Tabela 4 Composição em massa dos eletrodos F-NTC-Mn e as porcentagens (leva-se em consideração NP eletroativas).

Amostra	feltro (mg)	NTC (mg)	%NTC	Mn _y O _x (mg)	%Mn _y O _x	Tempo de eletrodeposição (min.)	Corrente aplicada (mA)
F-CNT-Mn-0.5-0.5	16.70	1.5	75	0.5	25	30	0.5
F-CNT-Mn-1-0.5	18.78	1.5	62	1.1	38	60	0.5
F-CNT-Mn-3-0.5	17.30	1.4	31	3.1	69	180	0.5

Fonte: Próprio autor

Figura 18 Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra F-NTC-Mn: (esquerda) imagens usando detector de elétrons secundários (SE) e (direita) com detector de elétrons retroespalhados (BSD), com ampliação (esquerda) de 50 e 10.000 e (direita) de 50 e 400.

Fonte: Próprio autor

Na Figura 19 é mostrado o espectro EDS típico dos vários depósitos que foram feitos. Pelo EDS a proporção de manganês e oxigênio nas partículas de óxido são respectivamente 33% e 66%.

Figura 19 Análise típica de EDS de amostras de F-NTC-Mn

Fonte: Próprio autor

Na Figura 20 são mostrados padrões de raios-X das amostras da Tabela 4. Para a fase β - MnO_2 as reflexões de Bragg são esperadas em 28.8° (110) 37.3° (101), 54.4° (111) enquanto que para os NTC os principais picos ocorrem em $2\theta = 26.5^\circ$ e 44.7° ⁴⁶. Entretanto, nos padrões coletados para o compósito F-NTC-Mn3 existe um pequeno pico que pode estar associado à fase cristalográfica alfa do MnO_2 (reflexão 211) (padrão cor azul referente a amostra com concentração mais elevada de óxido de manganês).

Figura 20 Padrões de difração de raios-X dos compósitos Feltro (preto), Feltro-NTC (vermelho) F-NTC-Mn0.5 (verde), F-NTC-Mn3 (azul)

Fonte: Próprio autor

Com o intuito de determinar o tipo de fase estrutural nas amostras foram também coletados espectros Raman no comprimento de onda 532nm (verde). Nas Figuras 21 e 22 são mostrados típicos espectros Raman de óxidos de manganês e de óxido de manganês na forma de compósito com grafeno onde é possível ver claramente que a técnica é bastante eficiente para determinação da fase estrutural local do MnO_2 .^{45,47}

Figura 21 Espectros Raman para o óxido de managânês de diferentes fases cristalográficas.

Fonte: GAO, FJELLVAG e NORBY (2009)

Figure 22 Espectro Raman de eletrodos catódicos grafeno/ α -MnO₂, grafeno/ β -MnO₂ e grafeno/ γ -MnO₂

Fonte: OZCAN, GULLER, CETINKAYA e AKBULUT (2017)

Os espectros da Figura 23 são referentes à amostra F-NTC-Mn e apresentam picos de intensidades (141 cm⁻¹, 159 cm⁻¹, 212 cm⁻¹, 256 cm⁻¹, 348 cm⁻¹, 379 cm⁻¹, 546 cm⁻¹, 597 cm⁻¹, 648 cm⁻¹). Comparando estes picos com a literatura⁴⁷, o óxido de manganês obtido aparente ser uma mistura das fases alfa e gama. O Raman também mostra sinais associados com a fibra de carbono e nanotubos de carbono na região de 1.300 – 3.600 cm⁻¹ o que dificulta a análise associada com o sinal de nanotubos de carbono.

Figura 23 Espectros Raman para eletrodos compósitos F-NTC-Mn (A) varredura até 3.600 cm⁻¹ (B) picos localizados nos intervalos 0 a 1.000 cm⁻¹, e 1.000 a 3.600 cm⁻¹.

(A)

(B)

Fonte: Próprio autor.

Para eletrodos tipo T-NTC-Mn os picos apresentados indicam que foi obtido óxido na fase beta, pois o pico mais intenso da amostra acontece em 644 cm⁻¹, que segundo a literatura⁴⁷ está relacionado com a fase beta.

Figura 24 Espectros Raman para eletrodos compostos T-NTC-Mn (A) varredura até 3.600 cm⁻¹ (B) picos localizados nos intervalos 0 a 1.000 cm⁻¹, e 1.000 a 3.600 cm⁻¹.

(A)

(B)

Fonte: Próprio autor.

Foram analisadas também amostras do tipo F-Mn e T-Mn (eletrods sem *coating* de NTC). Os espectros da figura 25 são referentes à amostra F-Mn e apresenta pico de maior intensidade em 644 cm^{-1} , que está relacionado à fase beta pura⁴⁷. O espectro da figura 26 é referente aos eletrodos de T-Mn e apresenta também um pico de alta intensidade em 644 cm^{-1} , porém também apresenta picos em 137 cm^{-1} , 252 cm^{-1} , 349 cm^{-1} e 547 cm^{-1} , o indica uma mistura das fases alfa e beta.

Figura 25 Espectros Raman para eletrodos compósitos F-Mn (A) varredura de 0 até 3.600 cm^{-1} (B) picos localizados nos intervalos 0 a 1.000 cm^{-1} .

Fonte: Próprio autor.

Figura 26 Espectros Raman para eletrodos compósitos T-Mn (A) varredura até 3.600 cm^{-1} (B) picos localizados nos intervalos 0 a 1.000 cm^{-1} .

Fonte: Próprio autor.

Com base nas análises Raman, infere-se que a fase predominantemente formada nas amostras é do tipo beta. De fato, é conhecido na literatura que o

precursor de manganês aparece como a principal variável de controle de síntese do óxido de manganês. O uso de acetato ou permangato possibilita produzir estruturas tubulares cilíndricas, quadradas (acetato) ou bastões, nanofios, assim como a presença de substâncias como o $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ (glicose). Em autoclave e, dependendo do precursor, tem sido possível a obtenção de óxidos em estruturas de nanofios, espetos, estruturas cilíndricas na fase beta, enquanto nanocubos e nanobastões são obtidos na fase alfa.⁴⁷

Do ponto de vista de inserção de íons lítio, existem divergências na literatura sobre quais das duas fases seria a mais apropriada. A fase beta tem sido apontada como não muito promissora para intercalação de Li, enquanto a alfa é mais apropriada. Recentemente tem sido apontado que a fase beta pode ser excelente para intercalação de lítio⁴⁶ quando a estrutura formada possui porosidades ou deformações e também pode apresentar elevada capacitância ~285 F/g).

Figura 27. Estrutura da fase cristalográfica beta do óxido de manganês. Oxigênio representado por esferas vermelhas, manganês por esferas azuis e esferas verdes representando o lítio. Nesta estrutura o Li pode ter dois caminhos de migração e/ou difusão no interior da estrutura. Na figura são apresentados os vários sítios de intercalação que são ocupados dependendo do potencial do eletrodo (sítio 1 ~3,7V, sítio 4 ~ 2,5V, sítio 2 ~2 V, sítio 3 ~ 0,25V vs Li/Li⁺)

Fonte: DAWSON e TANAKA (2016)

3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA FRENTE A INTERCALAÇÃO DE LÍTIO

Para avaliarmos o potencial tecnológico dos eletrodos *nonwovens* para eventual aplicação em baterias de íons lítio foi realizado um conjunto de caracterizações eletroquímicas dos eletrodos preparados conforme descrito no capítulo anterior.

As caracterizações eletroquímicas realizadas permitem avaliar a cinética de inserção, capacidade específica reversível, capacitância, perda de capacidade dos eletrodos em relação ao número de ciclos (*“fading capacity”*), ou seja, os parâmetros mais relevantes para o desenvolvimento de baterias de intercalação.

Os eletrodos preparados foram caracterizados em celas eletroquímicas de três eletrodos, utilizando-se lítio metálico como eletrodo de referência e contra-eletrodo. Os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodos ficam bem próximos, sendo usado entre os eles separadores do tipo membranas de polipropileno (*Celgard 2400*). Estes separadores são membranas microporosas com características hidrofóbicas que atuam como um isolamento elétrico entre os eletrodos permitindo, entretanto, a penetração do eletrólito orgânico e a difusão iônica. Os experimentos foram realizados em celas eletroquímicas construídas em PVC e aço inoxidável, sendo completamente vedadas após fechamento pelo uso de anéis *O-rings*. Um esquema da montagem das celas eletroquímicas é mostrado na figura a seguir.

Figura 28 Diagrama esquemático da montagem da cela eletroquímica utilizada na caracterização dos eletrodos preparados com separador.

Fonte: Próprio autor.

Algumas celas eletroquímicas (testes com o substrato feltro) foram montadas sem a utilização de separador. Nessas celas o ânodo e o cátodo ficam separados apenas pelo eletrólito com uma distância de 5mm entre eles. Nos demais testes foram usados separadores (figura 28) na qual a resistência ôhmica da célula é menor, o que significa que as correntes que podem ser aplicadas nos eletrodos podem ser mais elevadas do que no caso da célula líquida (figura 29).

Figura 29 Diagrama esquemático da montagem da cela eletroquímica utilizada na caracterização dos eletrodos preparados sem separador.

Fonte: Próprio autor.

Os testes eletroquímicos e montagem das células eletroquímicas foi realizada dentro de câmaras secas do tipo glove-box (*Glove Box – Mbraum, Lab Master 100*) com atmosfera de argônio e umidade menor que 5 ppm, já que são utilizados eletrodos de lítio metálico, de alta reatividade em atmosfera.

A montagem da cela eletroquímica com a alternância dos eletrodos e separadores envolve ainda a adição de um eletrólito que é suportado ou imobilizado pela estrutura microporosa dos separadores e eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi o hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6 – 1 mol/L) dissolvido em solventes orgânicos de elevada estabilidade termodinâmica e cinética frente aos potenciais de oxidação e redução dos eletrodos: etileno carbonato (EC) e carbonato dimetileno (DMC), usados em mistura na dissolução do sal do eletrólito na proporção 1:1 (*Selectpur - Merck*).

Para as caracterizações eletroquímicas dos eletrodos foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica (VC) e ciclos de carga/descarga (CG – curvas-

cronopotenciométricas). A voltametria cíclica é uma das técnicas mais convencionais de caracterização eletroquímica. Utilizada na eletroquímica de estado sólido esta técnica permite a observação dos processos de oxidação e redução (desinserção e inserção de íons lítio, respectivamente) que ocorrem nos sítios localizados no interior da estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo. Esta técnica permite a determinação dos potenciais das reações de inserção/desinserção e um estudo dos mecanismos envolvidos. Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato *PAR 362 – EG&G Instruments*. Os experimentos foram registrados utilizando um sistema de aquisição de dados baseados na plataforma *Labview-PC* desenvolvido em nosso grupo de pesquisa.

Os experimentos de carga/descarga (cronopotenciometria cíclica) foram utilizados para caracterizar os eletrodos obtendo-se parâmetros como a capacidade específica, a reversibilidade e a ciclabilidade dos mesmos em função do número de ciclos de inserção e desinserção de íons lítio (carga e descarga).

Esta técnica é utilizada na caracterização eletroquímica em condições galvanostáticas, ou seja, utilizando uma corrente constante. O experimento consiste em se aplicar uma corrente constante à cela eletroquímica dentro de limite pré-estabelecidos de potencial, promovendo assim processos cíclicos de oxidação e redução dos eletrodos (inserção e desinserção de íons lítio). Controlando-se a faixa de potencial durante os ciclos é possível controlar a quantidade de lítio inserido/extraído nos eletrodos.

O valor da capacidade específica (dado em mA·h/g) das etapas de carga e descarga é calculado multiplicando-se o tempo decorrido para a ocorrência do processo (em horas) pelo valor de corrente aplicada (em mA) e dividindo pelo valor da massa do material eletroquimicamente ativo presente no eletrodo (em gramas), como mostrado na equação 1. Outro parâmetro relevante nos testes de carga e descarga é a corrente gravimétrica (dada em A/g) que é dada pela equação 2 e consiste na razão entre a corrente aplicada dada em amperes (carga ou descarga) e a massa total de material eletroativo dada em gramas presente naquele eletrodo.

$$C_{esp} = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (1)$$

$$I_g = \frac{I}{m} \quad (2)$$

O parâmetro denominado taxa C-rate é calculado fazendo-se a normalização da expressão $C_{ap}/\Delta t$, onde C_{ap} é a capacidade fornecida pelo eletrodo na descarga e Δt o intervalo no qual foi fornecido o valor de C_{ap} . Quando Δt é fracionado se aplica a normalização deixando no denominador o valor igual a 1. Desta forma uma rate 2C, significa que foi gasto ½ h para se fazer a descarga da bateria.

A capacitância específica (dada em F/g) dos eletrodos pode ser calculada de duas maneiras, a primeira em condições galvanostáticas em sistema de 3 eletrodos (lítio metálico como referência), que é dada pela equação 3 que é a multiplicação do valor da corrente (A) pelo inverso do coeficiente angular de curva potencial (V) *versus* tempo (segundos) dividida pela massa eletroativa do material capacitivo (gramas).

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (3)$$

$$C = \frac{1}{mv(V_b - V_a)} \int_{V_a}^{V_b} I dV \quad (4)$$

Em ciclovoltagem a uma velocidade de varredura v (mV/s) em uma janela de potencial entre V_a (limite inferior) e V_b (limite superior), capacitância específica pode ser calculada segundo a equação 4, em m é massa do material eletroativo e I é a corrente elétrica, que é função do potencial V . No caso de voltametrias

retangulares (capacitância pura), I é constante e, portanto, basta-se dividir o valor da corrente (mA) pela velocidade de varredura v (mV/s) e dividir pela massa m (g) para determinar a capacitância específica.

Para sistemas de 3 eletrodos é possível calcular as densidades de energia E (W·h/Kg) e potência P (W/kg) segundo as seguintes equações 5 e 6, em que ΔV é o intervalo de potencial do teste. É importante ressaltar que há a necessidade de se ajustar as unidades, já que a capacitância específica é dada em função da massa em gramas e a densidade energia é dada em função da massa em quilogramas. Além disso, é necessária a conversão da unidade de tempo de segundos para horas para que se tenha densidade de energia dada em W·h/kg.

:

$$E = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad (5)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (6)$$

A seguir começaremos a apresentar os resultados dos testes eletroquímicos para cada tipo de eletrodo *nonwoven* trabalhado.

3.1 Substrato – Feltro

O primeiro estudo de caracterização eletroquímica foi conduzido sobre as matrizes sem qualquer tipo de *coating* de NTC ou MnO₂ para verificação se há intercalação de íons lítio no substrato e, assim, termos uma idéia do papel do feltro na intercalação.

A Figura 30 mostra o comportamento dos substratos feltro nas várias condições eletroquímicas. Na voltametria observam-se um pico anódico e um catódico que são associados a decomposição do eletrólito que tende a diminuir a

medida que o numero de ciclos aumenta. De fato, no segundo ciclo podemos observar um pico anódico mais intenso. Como é esperado, para os ânodos na presença de eletrólito de íons lítio em valores abaixo de 1.0V vs Li/Li⁺ ocorre a formação de uma camada isolante associada a decomposição do eletrólito⁴⁸. Esta camada denominada de *solid state interface* (SEI) permite a difusão de íons ao mesmo tempo que impede a transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito⁴⁹. Também podemos observar que o feltro é um substrato onde existe uma carga capacitiva (Figura 30) que em 2mV/s fornece cerca de somente 2 µF/g.

Também é visível a influência da resistência no comportamento voltamétrico que deveria gerar um curva voltametria com o formato retangular na região capacitiva. A resistência ôhmica de uma célula acaba distorcendo o formato retangular típico de um capacitor puro. A resistência da célula gera uma corrente que acaba se acoplando com à corrente capacitiva e corrente faradaica quando existente. Por esta razão, normalmente se extrai um valor de capacitância estimado de voltametrias que contém a distorção como na figura 30A (imagem da direita) no potencial de equilíbrio pois deveria ser a região onde este acoplamento complexo é minimizado.⁵⁰

A capacidade específica de intercalação de lítio do feltro possui valores pouco expressivos, cerca de 40 mA·h/g, um valor muito baixo e que indica que o mesmo não possui uma estrutura com quantidade relevante de sítios para inserção/extração de lítio. Tal fato é esperado uma vez que as paredes da fibra de carbono são compostas por planos de grafeno onde nem sempre é possível a acomodação de lítio. As fibras podem ser maciças, ocas, porosas, dependendo do precursor e tipo de tratamento térmico aplicado na carbonização. No caso da grafita, a intercalação ocorre porque a transferência de carga entre a camada de grafeno e os íons de lítio acaba favorecendo a inserção devido ao enfraquecimento das forças de van der Waals com consequente aumento da distância interplanar⁴⁸, diferentemente de planos de grafeno com ligações fortes como no caso de estruturas típicas de carbono vítreo e outras. Além do mais, fibras submetidas a elevado tratamento térmico como é o caso dos *nonwovens* empregados no presente projeto costumam apresentar baixa porosidade que poderiam atuar como sítios para estocagem de lítio e/ou canal de inserção deste para o interior da mesma. Baixa porosidade e

condutividade elevada também explicam porque a capacitância também é muito baixa.

Figura 30 Caracterização eletroquímica da substratos feltro sem *coating* de NTC (massa do eletrodo = 14,50mg). (A) Voltametria cíclica com varredura dos 2 primeiros ciclos a 1mV/s em janela de potencial de 0,005 - 3,8V e varredura em diferentes velocidades em janela de potencial de 2 - 4V (B) Curvas de carga e descarga de eletrodos em função do tempo de carga/descarga e da capacidade específica a 0,04A/g (C) capacidade específica *versus* número de ciclo a 0,04A/g.

(A)

(B)

(C)

Fonte: Próprio autor.

3.2 Eletrodos F-NTC

Para avaliar a capacidade específica dos eletrodos de feltro com *coating* de NTC (denominados de F-NTC) com 10% de NTC em peso da massa total foi realizada cronopotenciometria cíclica (curvas de carga/descarga) em diferentes correntes gravimétricas, como mostrado a figura 31. Estes testes foram realizados com uma célula líquida e o tempo de crescimento usado para incorporação de NTC foi de 30 minutos, tempo que influencia o comprimento dos tubos existentes no *coating* de NTC³⁷.

Como pode ser observado o F-NTC apresenta valores de capacidade específica entre 600 e 200 mA·h/g nos valores de corrente gravimétrica usados. Estes eletrodos foram montados com um espaçamento entre o ânodo e o cátodo de 5mm, que é causa da capacidade específica cair muito rapidamente com o incremento da corrente. A figura 32 mostra relação entre o valor de capacidade específica (com eficiência faradaica de 100%) e a corrente gravimétrica aplicada, que é uma reta, sugerindo assim que o decaimento da capacidade com a corrente se deve ao incremento da queda-ôhmica associada com a parte resistiva da célula. Na faixa de correntes aplicada a difusão de íons de lítio no interior dos materiais eletroativos não está sendo desta forma um limitante, pois caso contrário a curva da figura 32 não seria uma reta. Durante o primeiro ciclo de carga/descarga observa-se uma eficiência faradaica de 75 % que é associada com a formação de uma interface sólido-eletrólito (SEI) que conduz íons Li, porém não conduz elétrons que ocorre toda vez que eletrodos atingem potenciais abaixo de 1V (vs Li/Li⁺)^{48,49}.

Figura 31 Intercalação de Li no feltro de carbono, em diferentes correntes gravimétricas em uma célula sem separador.

Fonte: Próprio autor.

Figura 32 Capacidade específica vs corrente gravimétrica para os eletrodos F-NTC.

Fonte: Próprio autor.

Foram realizadas ciclovoltametrias em diferentes velocidades de varredura e em diferentes faixas de potencial para outros eletrodos do tipo F-NTC (15% em massa de NTC) para se avaliar as respostas eletroquímicas dos mesmo.

Figura 33 Caracterização eletroquímica da substratos feltro com *coating* de NTC (massa do eletrodo = 19,98mg, 15% de NTC em massa). (A) Voltametria cíclica com varredura dos 2 primeiros ciclos a 1mV/s em janela de potencial de 0,005 - 3,5V e varredura em diferentes velocidades em janela de potencial de 2 - 4V (B) Curvas de carga e descarga de eletrodos em função do tempo de carga/descarga e da capacidade específica a 0,5A/g e (C) capacidade específica *versus* número de ciclo a 0,5A/g.

(A)

(B)

(C)

Fonte: Próprio autor.

A presença de *coating* de NTC claramente promove um aumento das correntes dos picos anódico do voltamogramas que são associadas com a extração de lítio cuja intercalação na velocidade de varredura de 1mV/s se processa mais nos sítios superficiais do material. Também se observa um ganho na capacitância do eletrodo que atinge um valor de ~10 F/g (2mV/s) valor que é desprezível do ponto de vista tecnológico.

Por outro lado as capacidades específicas do eletrodo do tipo F-NTC (15% em massa de NTC) são bastante promissoras aproximadamente 530 mA·h/g à uma corrente gravimétrica de 0,5A/g, como mostrado Figura 33C onde a célula eletroquímica continha separador.

Nanotubos de carbono são materiais cuja capacidade específica frente ao Li e capacitância como observado é normalmente baixa por ser um material muito condutivido e com baixa concentração de mesoporos. Em geral possuem uma eficiência Faradaica no primeiro ciclo relativamente grande porque a curvatura dos planos de grafeno e a área superficial normalmente acima de 150 m²/g acabam consumindo muita carga catódica na decomposição do eletrólito. Por outro lado, as capacidades de NTC podem atingir valores muito diferentes que podem ser maiores que 1.000 mA·h/g. Essas variações são diretamente dependentes da estrutura, quantidade de defeitos estruturais, funcionalizações e impurezas⁵¹.

A intercalação ou estocagem de lítio em NTC pode ocorrer entre os feixes, nos planos de NTC de paredes múltiplas, nos defeitos estruturais e no canal central. A quantidade de lítio que pode entrar no interior do canal central é também difícil de

determinar teoricamente porque pode ocorrer a formação de super estruturas a depender do espaçamento. Na prática existe muito espaço para intercalar nos NTC e estes serão ocupados enquanto existirem elétrons para satisfazer a carga positiva dos ions que são inseridos.

No presente cálculo de capacidade foi levado em conta a massa eletroativa de NTC, uma vez que estes recobrem a superfície das fibras de tal forma que os sitios eventualmente disponíveis para intercalação associados com a fibra acabam sendo reduzidos ou extintos, tornando a contribuição de 40 mA·h/g ainda menor.

3.3 Eletrodos F-Mn

Para podermos avaliar melhor o papel que os NTC têm sobre a eventual capacitância do MnO_2 no compósito *nonwoven* F-NTC-Mn e, vice-versa que o mesmo tem sobre a capacitância do NTC, também foram realizados estudos no feltro sem *coating* mas com nanotubos de MnO_2 fase beta que é normalmente citada na literatura como mais interessante para capacitores. Na figura 34 podemos visualizar que a voltametria do MnO_2 sobre o feltro apresenta um pico catódico em 3.5 e 2.5V vs Li/Li^+ e anódicos em aproximadamente 3,25 e 3,9V vs Li/Li^+ que na verdade se revela como um processo de pseudo-intercalação (sítios mais superficiais) uma vez que estes picos tendem a se manter mesmo em velocidades de varreduras mais elevadas onde não seria possível observar intercalação de lítio pois a difusão de lítio em óxidos é um processo lento 10^{-10} a 10^{-14} cm^2/s , ou seja, um processo difícil de ser observado em velocidades de varreduras tão elevadas como da figura 34. Processos deste tipo são chamados de pseudo-capacitivos e de fato quando observamos curva de descarga em condições galvanostáticas o perfil não é de um capacitor. Curiosamente, quando comparamos estas voltametrias com a voltametria do F-NTC-Mn observamos que a resposta do eletrodo passa a ter mais a forma de um capacitor. Estes picos associados com processo Faradaicos são extintos, sugerindo que os NTC parecem interferir no processo de formação de dupla-camada elétrica no MnO_2 .

Por outro lado, na presença do NTC estas reações Faradaicas de superfície de pseudo-intercalação de lítio ocorrendo através da dupla-camada elétrica acabam ganhando cinética e gerando uma resposta voltamétrica típica de capacitor (capacitância constante com o potencial). Então no caso do eletrodo F-NTC-Mn, a

região capacitiva passa a ter uma contribuição pseudo-capacitiva do MnO_2 , o que corrobora a baixa capacidade específica catódica observada para o eletrodo. Caso essa pseudo-intercalação de lítio fosse uma reação efetiva de intercalação, a capacidade específica do lítio no MnO_2 na região catódica deveria ser bem maior do que os modestos $16 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ no F-NTC-Mn e $50 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ do F-Mn.

Figura 34 Caracterização eletroquímica da substratos felto decorado com óxido de manganês sem *coating* de NTC (massa do eletrodo = $16,11 \text{ mg}$ com $5\% \text{ p/p}$ em óxido) (A) Voltametria cíclica com os 2 primeiros ciclos a 1 mV/s em janela de potencial de $1,5 - 4,2 \text{ V}$ e varredura em diferentes velocidades em janela de potencial de $1,5 - 4 \text{ V}$ (B) capacitância e capacitância específica em função do potencial calculados com as voltametrias de B (C) Curvas de variação do potencial em função do tempo para testes de carga e descarga de eletrodos a $0,5 \text{ A/g}$ (D) Curvas de variação do pontencial em função da capacidade específica para testes de carga e descarga de eletrodos a $0,5 \text{ A/g}$ (E) capacidade específica *versus* número de ciclo a $0,5 \text{ A/g}$.

(A)

(B)

(C)

(D)

(E)

Fonte: Próprio autor.

Os dados mostram claramente que a fase beta atua predominantemente como capacitor. Embora esta fase do óxido tenha capacidade de intercalar lítio, a capacidade específica de interação possui valor muito baixo na faixa de corrente aplicada. Note que a curva de carga/descarga apresenta um potencial que tem dois perfis um mais associado com dupla-camada elétrica (1,5 - 3V vs Li/Li^+ na recarga) e outro que esta associado com uma pseudo capacitancia (3 - 4,25V vs Li/Li^+ recarga).

3.4 Eletrodos F-NTC-Mn

No caso dos eletrodos com *coating* decorados com óxido de manganês (denominados aqui de F-NTC-Mn) o controle da massa incorporados na eletrodeposição foi realizado controlando-se a intensidade da corrente e o tempo de deposição.

As respostas eletroquímicas do eletrodo estão no conjunto de figuras abaixo:

Figura 35 Caracterização eletroquímica da substratos feltro com *coating* de NTC e decorado com óxido de manganês (massa do eletrodo = 19,20mg 15% p/p em NTC e 3% p/p em óxido). (A) Voltametria cíclica com os 2 primeiros ciclos a 1mV/s em janela de potencial de 0,005 - 3,8V e varredura em diferentes velocidades em janela de potencial de 2 - 3,8V (B) Curvas de carga e descarga de eletrodos em função do tempo de carga/descarga e da capacidade específica a 0,5A/g em janela de potencial de 1,5 - 4V (C) capacidade específica *versus* número de ciclo a 0,5A/g na mesma janela de potencial. A massa de material ativo usada para o calculo foi a massa de óxido mais a massa de NTC.

(A)

(B)

(C)

Fonte: Próprio autor.

A Figura 35 (A) mostra uma voltametria (velocidade de varredura de 1mV/s) da amostra F-NTC-Mn no intervalo de potencial de 0,005 - 3,8V vs Li/Li⁺, onde fica evidente que o constituinte que mais contribui para intercalação de lítio é o NTC. Como mencionado anteriormente, a fase beta do óxido (que é o caso do nanotubos de MnO₂ observados nas amostras) quando não possui elevada porosidade não é favorável para intercalação de íons lítio. Como demonstrado por simulação⁴⁶, os sítios eventualmente disponíveis para a armazenagem de lítio com cinética mais elevada seriam aqueles associados com picos voltamétricos acima de 2,0V vs Li/Li⁺. De fato, no caso do F-Mn é possível ver os picos associados com estes sítios. Por outro lado quando o constituinte NTC esta presente a voltametria passa ter um comportamento capacitivo (figura 35A), ou seja, os picos redox observados na figura 34B desaparecem.

Para se avaliar a intercalação de íons lítio no óxido, foram realizados testes de CG em faixas de potencial acima de 1,5V vs Li/Li⁺ (faixa de potencial de possível intercalação da fase beta de MnO₂⁴¹) em corrente gravimétrica de 0,1A/g. Como mostrado a figuras 35 (B) e (C), o valor de capacidade obtido foi de 16mA·h/g, que é um valor muito baixo, indicando que não há intercalação de íons lítio nas NPs de óxido de manganês. A grande eficiência faradaica de 91% confirma o fato esperado de que a formação da camada de SEI só ocorre de forma significativa em potenciais abaixo do limite inferior da janela de 1,5 a 3,8V vs Li/Li⁺ estabelecida.

Foram realizados mais testes de carga e descarga para estes eletrodos com diferentes composição em massa. Na tabela 5 é apresentada a relação de parâmetros de decorção de algumas das várias amostras preparadas onde é possível ver a relação em massa dos componente NTC e óxido.

Tabela 5 Composição em massa dos eletrodos F-NTC-Mn e as porcentagens (leva-se em consideração NP eletroativas).

Amostra	feltro (mg)	NTC (mg)	%NTC	MnO ₂ (mg)	%MnO ₂	Tempo de eletrodeposição (min.)	Corrente aplicada (mA)
F-NTC-Mn-0.5	16.70	1,5	75	0,5	25	30	0,5
F-NTC-Mn-1	18.78	1,5	62	1,1	42	60	0,5
F-NTC-Mn-3	17.30	1,4	31	3,1	69	180	0,5
F-NTC-Mn-6	17,40	2,1	25	6,2	75	360	0,5

Fonte: Próprio autor.

Nas figuras 36, 37 e 38 são mostrados os valores de capacidade específica dos eletrodos de F-NTC-Mn, preparados com cargas eletroativas diferentes, uma com 0,5 mg de MnO₂ denominada F-NTC-Mn0,5 (25% de MnO₂ em relação à massa eletroativa total), a segunda com 3,1 mg de MnO₂ denominada F-NTC-Mn3 (69% de MnO₂ em relação à massa eletroativa total) e a última com 6,2 mg de MnO₂ denominada F-NTC-Mn6 (75% de MnO₂ em relação à massa eletroativa total). Estas curvas são obtidos durante vários dias, pois devido a massa do eletrodo e capacidade que os mesmos podem atingir mesmo em elevadas rate cada ciclo de carga/descarga pode levar várias horas.

Para o caso da amostra com menor concentração de óxido de manganês observam-se valores de capacidade específica situados entre 1100 e 530 mA·h/g, enquanto o eletrodo com concentração mediana de óxido fornece 900 e 280 mA·h/g. Entretanto, a eficiência faradaica dos eletrodos é baixa (78% e 56% respectivamente para F-NTC-Mn0,5 e F-NTC-Mn3) no primeiro ciclo de carga/descarga e não se estabiliza já no primeiro ciclo como ocorreu no caso do eletrodo F-NTC. O eletrodo com maior concentração de óxido forneceu valores de capacidade específica situados entre 600 e 100 mA·h/g, com eficiência faradaica de 53%. Para todos são necessários alguns ciclos para atingir > 99% como ocorreu no caso do eletrodo F-NTC. Tal fato demonstra que a adição de óxido incrementa o valores de capacidade específica do F-NTC mesmo que a fase de MnO₂ não tenha aparentemente grande capacidade de intercalação com parece estar ocorrendo. Outro fato observado é uma redução expressiva na eficiência Faradaica a medida que concentração de MnO₂ é elevada.

As razões que explicam estas variações podem estar associadas com a distribuição das NP de óxido sobre o *coating* de NTC. Uma concentração mais baixa de óxido promove deixo uma fração maior de massa de nanotubos de carbono disponível para intercalação, enquanto grande concentração de fase beta acaba diminuindo a capacidade específica do compósito non woven uma vez que esta fase não é considerada como positiva para intercalação de lítio.

Figura 36 Capacidade específica x número de ciclos de eletrodos F-NTC-Mn_{0,5} em diferentes correntes gravimétricas.

Fonte: Próprio autor.

Figura 37 Capacidade específica vs número de ciclos de eletrodos F-NTC-Mn₃ em diferentes correntes gravimétricas.

Fonte: Próprio autor.

Figura 38 Capacidade específica vs número de ciclos de eletrodos F-NTC-Mn6 em diferentes correntes gravimétricas.

Fonte: Próprio autor.

Na figura 39 são mostradas as curvas de potencial *versus* capacidade específica dos vários eletrodos *nonwoven* do tipo F-NTC e F-NTC-Mn. Claramente se observa uma mudança no perfil de carga/descarga a medida que se aumenta a concentração de óxido de manganês aumenta (veja tabela 4) no compósito. Em torno de 500 mV vs Li/Li⁺ e mais abaixo deste valor é possível ver que a voltagem do eletrodo apresenta modificação, indicando que a presença do óxido modifica drasticamente somente a região onde é esperada a armazenagem de Li nos NTCs. Curiosamente não se observa a presença de algum efeito relevante na região de potencial entre 3 e 2 V vs Li/Li⁺ que é onde normalmente o óxido de manganês intercala os íons de Li. De fato, é esperado a intercalação de Li na fase beta do óxido de manganês em dois estágios entre 3,5 e 2,7 V vs Li/Li⁺ dependendo da queda-ôhmica. Entretanto, dependendo do grau de cristalização poderia ser possível intercalar íons lítio abaixo de 0.5V, embora seja muito pouco favorável. Na figura 39 é ilustrado novamente o valor do potencial que a fase beta do óxido de manganês deveria ter em função do tipo de sitio estrutural que pode estar presente no interior da sua estrutura⁴⁶. Segundo Saito na prática o sitio 1 é o mais favorável para intercalação de lítio, mas dependendo do tipo de partícula ou fronteira de grãos pode ocorrer distorções nos demais sítios tornando-os ativos. Estruturas mesoporosas ou nanométricas deveriam incrementar a capacidade de intercalação do óxido de

mangans, diferentemente das estruturas mais organizadas. É importante ressaltar que os eletrodos contendo feltro foram testados em células que não tinham separador razão pela qual as correntes não puderam ser tão altas com as aplicadas nos tecidos como veremos mais adiante.

Figura 39 F-NTC (superior esquerda), F-NTC-Mn-0.5 com 25% de óxido (superior direita), F-NTC-Mn-1 com 42% de óxido (inferior esquerda), F-NTC-Mn-3 com 69% de óxido (inferior direita).

Fonte: Próprio autor.

Figura 40 Faixa de voltagem para ocupação de diferentes sítios de intercalação de Li do óxido de manganês fase beta. Note que o sitio com menor espaço (3) poderia ser ocupado abaixo de 0.5V.

Fonte: DAWSON e TANAKA (2016).

3.6 Substrato - Tecido

Para podermos entender o papel da arquitetura da matriz 3D micrométrica usada na produção dos *nonwoven*-NTC-Mn foi também investigado outro tipo de substrato para verificarmos o quanto o mesmo poderia interferir no desenvolvimento dos *nonwovens*, uma vez que este tipo de tecnologia é ainda pouco explorada. No caso do tecido a trama de fibras e NTC é mais compactada em função da espessura, o que acaba gerando um número de cavidades menor do que caso do feltro que são mais espessos. O ordenamento das fibras de carbono no tecido favorece a produção de eletrodos com menor espessura e, consequentemente, células eletroquímicas com menor espessura. Como mostrado anteriormente, há também diferenças na questão de resistividade entre os substratos, sendo o feltro um pouco menos resistivo que no caso do tecido. O *coating* de NTC diminui a resistência ôhmica dos tecidos. No entanto, deve ser considerado que a estrutura eletrônica dos NTC também é afetada pelo tipo de substrato, em que o nível de Fermi pode na verdade ser modulado pela interação substrato-NTC como conhecido na literatura⁵².

Na figura 41 é interessante verificar que o tecido tem também uma capacidade muito baixa, que decresce com o aumento do número de ciclos e se estabiliza após o 5º ciclo de carga/descarga. O comportamento do substrato tecido sem *coating* de NTC é diferente do observado anteriormente para o feltro sem *coating*. Na resposta eletroquímica o pico anódico do voltamograma ocorre em

potenciais mais elevados e a região capacitiva também gera valores de corrente muito baixos como no caso do feltro. A capacidade específica de intercalação do tecido é também bastante baixa, ou seja, aproximadamente 25 mA·h/g valor que é ainda menor do que no caso da matriz feltro.

Estas diferenças refletem a questão de diferenças nos tratamentos térmicos aplicados para as fibras assim como a questão da resistência da células. Nos tecidos foram usados separadores diferentemente do caso dos *nonwovens* a base de feltro.

Figura 41 Caracterização eletroquímica da substratos tecido sem *coating* de NTC (massa do eletrodo = 4,54mg). (A) Voltametria cíclica com os 2 primeiros ciclos a 1mV/s em janela de potencial de 0,005 – 3,8V e varredura em diferentes velocidades em janela de potencial de 2 - 4V (B) Curvas de carga e descarga de eletrodos em função do tempo de carga/descarga e da capacidade específica a 0,04A/g e (C) capacidade específica *versus* número de ciclo a 0,04A/g.

(A)

(B)

(C)

Fonte: Próprio autor.

3.7 Eletrodos T-NTC

Na figura 42 podemos observar os efeitos dos *coating* de NTC sobre o tecido. Como esperado a resposta do eletrodo resultante é controlado pelos NTC. As capacidades específicas são similares as do F-NTC quando as densidades de corrente também são próximas, o que mostra que como esperado toda a massa de NTC é exposta ao eletrólito, onde a massa de NTC é maior no caso do feltro do que no caso do tecido pois o eletrodo feltro é mais espesso. Em termos de capacitância o tecido com NTC apresenta também um valor muito baixo porque apesar da geometria favorável do eletrodo que expõe toda massa de NTC ao eletrólito, carbonos de alta condutividade eletrônica como NTC só apresentam elevada densidade de carga como por exemplo 200 – 250 F/g se tiverem estrutura poroso muito grande como no caso do carvão ativado e o eletrólito é aquoso.

Figura 42 Caracterização eletroquímica da substratos tecido com *coating* de NTC (massa do eletrodo = 4,71mg com 8% p/p em NTC). (A) Voltametria cíclica com os 2 primeiros ciclos a 1mV/s em janela de potencial de 0,005 – 3,8V vs Li/Li⁺ e capacitância específica em função do potencial em diferentes velocidades de varredura em janela de potencial de 2 - 4V vs Li/Li⁺ (B) Curvas de carga e descarga de eletrodos em função do tempo de carga/descarga e da capacidade específica a 1,1A/g (C) Curvas de carga e descarga de eletrodos em função do tempo de carga/descarga e da capacidade específica a 2,3A/g (D) curva de capacidade específica vs número de ciclos para as correntes gravimétricas das figuras B e C (medidas realizadas após os ciclos voltamétricos).

(A)

(B)

(C)

(D)

Fonte: Próprio autor.

Portanto, ambas as matrizes micrométricas de fibra de carbono que definem a arquitetura macroscópica dos eletrodos *nonwoven* usadas na preparação dos eletrodos acabam atuando principalmente como um suporte condutor para *network* que se forma com o *coating* de NTC, eletrodos robustos do ponto de vista mecânico e com condutividade eletrônica relativamente adequada para suportar elevadas densidade de corrente gravimétrica ou correntes nominais.

Figura 43 Capacidade específica vs número de ciclos de eletrodo de tecido-NTC (9% em NTC) de carbono em diferentes correntes gravimétricas.

Fonte: Próprio autor.

3.8 Eletrodos T-Mn

Também foram realizados testes eletroquímicos do tecido sem *coating* de NTC mas recoberto com nanotubos de MnO_2 e novamente observamos que efetivamente a fase MnO_2 é apropriada para exploração capacitiva. Como no caso do feltro-Mn a parte capacitiva contém picos associados a uma provável pseudo-capacitância, picos que tendem a desaparecer quando o MnO_2 está conectado a uma superfície muito mais condutora do NTC do que no caso de uma fibra de carbono (veja mais adiante os perfis voltamétricos dos *nonwoven* (T-NTC-Mn)). Porém fica evidente também que o substrato tem influência no comportamento capacitivo, o que é esperado porque estas possuem condutividade eletrônica diferente. Verifica-se que a capacitância do eletrodo T-Mn é muito similar a do F-Mn como esperado, embora o comportamento dos picos redox com o incremento da velocidade de

varredura seja diferente. Podemos considerar que nos casos do T-Mn e F-Mn os compósitos estão operando mais com um material catódico porque estão recobertos com uma fase estrutural que não é favorável a intercalação nesta faixa de potencial e no rate que foi aplicado. Veja que o perfil de voltagem também não é de capacitor e sim de um eletrodo que intercala lítio. Com o óxido é isolante também fica evidente que existe uma queda-ôhmica razoável na densidade de corrente aplicadas. A taxa rate também aplicado para avaliar o eletrodo não é tão baixo, um *rate* de 25C, que é bastante elevado para o caso de baterias. Porém, para o desenvolvimento de eletrodos para dispositivos híbridos é importante realizar mais testes em valores *rates* muito elevados, porque somente assim poderá ser possível entender qual é o papel de cada um dos constituintes quando dois eletrodos passam a ser acoplados.

Figura 44 Caracterização eletroquímica da substratos felto decorado com óxido de manganês sem *coating* de NTC (massa do eletrodo = 4,54mg com 5% p/p em óxido) (A) Voltametria cíclica com os 2 primeiros ciclos a 1mV/s em janela de potencial de 1,5- 4,2V e varredura em diferentes velocidades em janela de potencial de 1.5 - 4V (B) capacitância e capacitância específica em função do potencial calculados com as voltametrias de B (C) Curvas de variação do potencial em função do tempo para testes de carga e descarga de eletrodos a 0,5A/g (D) Curvas de variação do potencial em função da capacidade específica para testes de carga e descarga de eletrodos a 0,5A/g (E) capacidade específica *versus* número de ciclo a 0,5A/g.

(C)

(D)

(E)

Fonte: Próprio autor.

Na verdade, se a taxa *rate* for reduzida, este composto T-Mn deverá atingir valores de capacidade acima de 100 mA·h/g e desta forma poderia ser combinado com o T-NTC-Mn para fazer um dispositivo tipo baterias de íons lítio. Com relação a capacitância do T-Mn, é difícil uma avaliação mais precisa porque, semelhantemente ao F-Mn, não se trata de um eletrodo que esteja fornecendo uma

pseudo-capacitância. Quando aplicamos *rate* muito elevados, observa-se que no eletrodo F-Mn, juntamente ao comportamento capacitivo, existem picos associados com processos Faradaicos que ocorrem mais na superfície e não no *bulk* do MnO₂.

3.8 Eletrodos T-NTC-Mn

Na figura 45 é mostrado o comportamento de um tecido-NTC-Mn (45% de óxido de manganês em relação a massa total do compósito). Os mesmos testes foram realizados com os eletrodos de tecido contendo NTC e que foram submetidos à eletrodeposição de óxido de Mn (denominados aqui de T-NTC-Mn). Inicialmente, a performance eletroquímica do eletrodo foi avaliada na corrente gravimétrica de 1 A·g⁻¹ durante 25 ciclos, ou seja, um valor bastante elevado para um eletrodo e muito acima do que no caso dos feltros porque neste caso as células foram montadas de tal modo que a distância entre eletrodo de trabalho e contra-eletrodo é definida pelo separador.

Com a decoração da matriz *nonwoven* tecido-NTC com nanotubos de óxido de manganês o que observamos novamente são ganhos de desempenho tanto na parte de capacidade específica associada com a intercalação de lítio quanto na capacitância do eletrodo.

Na figura 45 são mostrados os vários ensaios eletroquímicos com tecido-NTC-Mn onde novamente podemos observar que a resposta voltamétrica, perfil de potencial versus capacidade ou tempo é controlado predominantemente pelos NTC, enquanto a região capacitiva está fortemente afetada pelos nanotubos MnO₂.

Figura 45 Caracterização eletroquímica da substratos tecido com *coating* de NTC e decorado com óxido de manganês (massa do eletrodo = 5,17mg 15% p/p em NTC e 5%p/p em óxido de manganês). (A) Voltametria cíclica com os 2 primeiros ciclos a 1mV/s em janela de potencial de 0,005 - 3,8V vs Li/Li⁺ e capacitância específica de voltametrias em diferentes velocidades de varredura em janela de potencial de 2 – 3,8V vs Li/Li⁺ (B) Curvas de carga e descarga de eletrodos em função do tempo de carga/descarga e da capacidade específica a 4,55A/g em janela de potencial de 1,4 - 4V vs Li/Li⁺ (C) capacidade específica *versus* número de ciclo a 4,55A/g na mesma janela de potencial.

(A)

(B)

(C)

Fonte: Próprio autor.

Podemos observar que o eletrodo também pode atuar como cátodo, porém fornecendo uma capacidade específica maior do que o T-Mn, também com o *rate* 50C, ou seja, um baixíssimo tempo de descarga/carga de capacitor. Quando o NTC está presente neste *rate* o eletrodo passa a trabalhar como um capacitor pois os picos redox observados na voltametria do T-Mn desaparecem. Certamente, se o *rate* for reduzido teremos um eletrodo que poderá atuar também como cátodo atingindo valores de capacidade específica adequados para se desenvolver um dispositivo de baterias totalmente a base de *nonwovens*.

Esta capacidade de se converter em bateria e capacitor nesta faixa de potencial é relevante porque mostra que o eletrodo pode atuar como bateria ou como capacitor dependendo da corrente que se exige do mesmo. Na faixa de potencial típica de materiais anódicos, o eletrodo T-NTC-Mn se mostra muito positivo também. Na Figura 46 se observa um expressivo ganho na capacidade específica de inserção de íons lítio associada do *nonwoven*.

Figura 46 Capacidade específica vs número de ciclos de eletrodo de T-NTC-Mn-c (45% de óxido de Mn em relação a massa total e a massa eletroativa) em corrente gravimétrica de 1 A/g.

Fonte: Próprio autor.

O eletrodo com 45% de MnO_2 (em relação a massa total eletroativa NTC + MnO_2) capacidade da ordem de 750 mA·h/g e uma eficiência faradaica já bem próxima de 100% no terceiro ciclo de carga/descarga, um valor maior do que observado para os NTC na mesma densidade gravimétrica.

O próximo passo foi submeter um eletrodo do tipo T-NTC-Mn (% de MnO_2) à ciclos de carga e descarga variando-se a densidade de corrente gravimétrica (figura 47 e 49). Nos primeiros ciclos trabalhou-se com densidade de corrente de 1 A/g, aumentando para 1,33 A/g, chegando até um valor realmente grande de 2,66 A/g (figura 47). A figura mostra que o eletrodo é capaz de fornecer 400 mA·h/g em um valor de corrente gravimétrica que dificilmente pode ser alcançado por eletrodos do tipo *binder*. Esse mesmo raciocínio foi adotado para uma segunda amostra (Figura 49), com a qual trabalhou-se inicialmente com densidade de corrente de 1 A/g, aumentando para 1,42 A/g, chegando até 2,85 A/g tal que é possível ver que a metodologia aplicada consegue reproduzir relativamente os eletrodos do tipo

nonwoven onde se aplica *coating* de NTC e eletrodeposição de NP de óxido. Por outro lado, neste tipo de célula onde a queda-ôhmica foi reduzida é possível ver que a capacidade já não segue uma linearidade com a corrente (Figura 48 e 50) o que sugere dificuldade no transporte de íons lítio nos sítios disponíveis para armazenagem.

Figura 47 Capacidade específica x número de ciclos de eletrodo de T-NTC-Mn-a em diferentes correntes gravimétricas.

Fonte: Próprio autor.

Figura 48 Capacidade específica vs corrente gravimétrica aplicada no eletrodo para o teste figura 47.

Fonte: Próprio autor.

Figura 49 Capacidade específica vs número de ciclos de eletrodo de T-NTC-Mn-b em diferentes correntes gravimétricas.

Fonte: Próprio autor.

Figura 50 Capacidade específica vs corrente gravimétrica aplicada no eletrodo para o teste mostrado na figura 49.

Fonte: Próprio autor.

Os valores de capacidade específica obtidos para os eletrodos T-NTC-Mn demonstra o bom desempenho em relação a intercalação de lítio. Com relação a capacitância os valores foram da ordem de 180 F/g em condições galvanostáticas (veja detalhes em tabela mais a frente).

Outro fato é que pequenos aumentos a corrente gravimétrica afetam a eficiência Faradaica do primeiro ciclo de carga/descarga. A eletrodecomposição do eletrólito é um processo que compete com a intercalação por elétrons. Correntes muito elevadas estão nos eletrodos *nonwovens* investigados reduzindo a eficiência da eletrodecomposição e formação da SEI, razão pela qual a eficiência Faradaica

diminuiu um pouco com o aumento da corrente gravimétrica aplicada no primeiro ciclo (veja tabelas 10 e 11).

Na figura 51 apresentamos um gráfico de *Ragone*⁵³ que normalmente é usado para avaliação de desempenho de dispositivos (dois eletrodos). Porém ela nos ajuda a entender como não é tarefa simples conseguir fazer um eletrodo ou dispositivo que tenha elevada potência como supercapacitores (da ordem de dezenas e/ou centenas de kW/kg) e densidade de energia como de baterias (da ordem de centenas de kW·h/kg). Como pode ser observado os eletrodos estão com valores bastante positivos, embora somente a montagem de um dispositivo com ambos os eletrodos poderá dizer realmente quanto de capacitância o presente material pode fornecer e as densidade de energias e potência. Também deve ser levado em conta que nosso eletrodo está com uma faixa de voltagem muito maior do que as fornecidas para capacitores aquosos cujo limite não é maior que 2,0V vs Li/Li⁺. Medidas conduzidas em meio aquoso na prática acabam gerando dados superestimados do ponto de vista prático porque voltagens abaixo de 1,0V vs Li/Li⁺ não são úteis para circuitos eletrônicos. Nossos eletrodos podem fornecer (tabela 9) densidade de energia de 63 W·h/kg e 3,6 KW/Kg, ou seja, está superando a densidade de energia de uma bateria de chumbo-ácido, por exemplo. Porém, somente com a montagem de dispositivos nos quais com os eletrodos desenvolvidos é que poderemos confirmar este excelente resultado.

Figura 51 Comparação entre alguns tipos de baterias em relação densidade de energia ($\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$) e densidade de potência (W/kg)

Fonte: GALLAY (2018)

3.8 Eletrodos T-NTC-Mn-Ag

Além dos estudos realizados com eletrodos do tipo T-NTC-Mn foi iniciado estudos onde um terceiro componente eletroativo para intercalação de Li e para a formação da SEI também encontra-se presente no eletrodo. Inicialmente foram submetidos a testes de car;descarga eletrodos contendo óxido de Mn e partículas de prata (denominados de T-NTC-Mn-Ag) com duas correntes gravimétricas inicialmente.

Na tabela 6 são dados as porcentagens dos constituintes para cada um dos eletrodos investigados onde a prata também foi incorporada.

Tabela 6 Parâmetros de interesse para os eletrodos T-NTC- Mn-Ag (curvas de carga/descarga das Figuras 52 e 53)

amostra	massa eletroativa (mg)	%NTC	%MnO ₂	%Ag	Eficiência Faradaica (%)	Corrente Gravimétrica (A/g)	Capacidade Específica (mA·h/g)
T-NTC-Mn-Ag-a	0,35	54	29	17	83		Figura 49
T-NTC-Mn-Ag-a	0,53	43	45	12	52		Figura 50

Fonte: Próprio autor.

Na figura 52 é possível ver eletrodos ainda mais competitivos do que os anteriores. As partículas de Ag (ou óxido de prata) intercala Li e pode também afetar a formação da SEI¹⁶. Normalmente sua contribuição ocorre abaixo de 500mV e sua capacidade específica é da ordem de 820 mA·h/g. De forma muito interessante é possível ver que o Ag é benéfico como constituinte, embora sua influência na eficiência Faradaica dependa muita da quantidade total de Ag no eletrodo.

Figura 52 Capacidade específica vs número de ciclos de eletrodo de T-NTC-Mn-Ag-a em diferentes correntes gravimétricas

Fonte: Próprio autor.

Em elevados valores de corrente gravimétrica aplicados observaram-se valores de capacidade específica muito promissores: 1.100 mA·h/g após o décimo ciclo em corrente gravimétrica de 1,7 A/g e 550 mA·h/g em corrente gravimétrica de 2,8 A/g.

Outro experimento de carga/descarga foi conduzido sobre outro eletrodo preparado de forma similar, mas com mais variações de corrente gravimétrica e concentrações diferentes de constituintes também em uma segunda amostra (figura 53) e novamente as capacidades específicas obtidas foram: 900, 600, 440, 250, 400 e 500 mA·h/g nas densidades de corrente 0,38; 1,3; 1,9; 3,8; 1,9 e 1,1 A/g, respectivamente. Esses resultados indicam a excelente reversibilidade deste eletrodo e mostra que esta nova forma de projetar eletrodos para baterias de íons lítio é promissora. Na metodologia tradicional átomos são combinados para produzir materiais eletroativos, aqui nanomateriais são combinados para produzir materiais eletroativos onde um dos componentes é oriundo de uma fonte de matéria prima renovável de baixo custo como metanol.

Figura 53 Capacidade específica vs número de ciclos de eletrodo de T-NTC-Mn-Ag-b em diferentes correntes gravimétricas

Fonte: Próprio autor.

Não obstante os bons valores de capacidade específica o resultado mais animador é que estes eletrodos ternários tem uma eficiência faradaica próxima de 90% no primeiro ciclo, o que significa que eles são realmente competitivos para o desenvolvimento de um futuro dispositivo. As partículas de Ag parecem estarem promovendo uma aceleração de formação da SEI, fato que já foi observado por exemplo no caso de grafite decorada com Ag¹⁶.

Porém, apesar dos ganhos de valores, se verifica uma certa instabilidade no número de ciclos com Ag diferentemente do eletrodo T-NTC-Mn com o número de ciclos. Embora possa passar despercebido estes testes levam vários dias ou semanas, o que significa que os eletrodos são submetidos a um longo número de ciclos. A estabilidade de um eletrodo pode depender de muito fatores. O eletrólito pode eventualmente mudar de concentração afetando a resistência da célula. Também pode ocorrer problemas relacionados aos próprios materiais eletroativos, a causa exata destas pequenas flutuações são complexas de serem explicadas com os dados obtidos. Fica evidente que não houve despredimento do material eletroativo nos ensaios de alta corrente gravimétrica e longa duração no quais *stress* mecânico dos eletrodos é muito elevado devido ao carregamento da dupla-camada elétrica e intercalação de lítio. Caso isto tivesse ocorrido teríamos observado uma morte do eletrodo. No caso de eletrodos *binder* de Ag isto ocorre, diferentemente do caso do non-woven que usa o mesmo como constituinte.

As respostas eletroquímicas do T-NTC-Mn-Ag em diferentes velocidades de varredura são mostradas na figura 54, onde é possível ver que o eletrodo apresenta valores ainda maiores de capacitância (por volta de 200 F/g).

Figura 54 Caracterização eletroquímica da substrato tecido com *coating* de NTC e decorado com óxido de manganês e prata (massa do eletrodo = 4,59mg 54% p/p de NTC, 29%p/p de óxido de manganês e 17% p/p de prata). (A) Capacitância específica em função do potencial para voltamogramas cíclicos obtidos nas velocidades de varredura de 1 mV/s, 2 mV/s, 5 mV/s e 10 mV/s na janela de potencial de 2 até 4V vs Li/Li⁺. (B) Curvas de carga e descarga de eletrodos em função do tempo de carga/descarga e da capacidade específica a 1,33A/g em janela de potencial de 2- 4V vs Li/Li⁺ (C) capacidade específica *versus* número de ciclo a 1,33A/g na mesma janela de potencial.

(A)

(B)

(C)

Fonte: Próprio autor.

Finalmente, na figura 55 observamos que primeiramente o perfil de voltagem na região anódica do eletrodo T-NTC é completamente diferente do caso F-NTC. A presença do óxido de manganês novamente pouco altera o perfil de voltagem do T-NTC o que está de acordo com o fato de que este parece atuar mais como um capacitor do que como bateria. No caso do T-NTC parece que formação da SEI consome muito mais carga do que no caso do F-NTC. Porém quando se adiciona a prata a resposta de potencial tem um decaimento até 600 mV, diferentemente do caso T-NTC e T-NTC-Mn.

As razões que explicam efetivamente a origem destes ganhos de capacidade serão discutidas no próximo relatório, uma vez que existem ainda alguns experimentos para serem conduzidos e é importante a microscopia dos vários eletrodos.

Figura 55 Potencial vs Capacidade Específica para primeiro ciclo de carga/descarga para eletrodos T-NTC, T-NTC-Mn, T-NTC-Mn-Ag a 1 A/g.

Fonte: Próprio autor.

Finalmente nas tabelas 9 e 10 é destacado os desempenhos dos vários eletrodos estudados. Nas tabelas 7 e 8 apresentamos informações referentes a capacitância, densidade de energia, potência. Foram especificados valores oriundos das voltametrias e de curvas de carga/descarga para a avaliação das mesmas. No caso dos eletrodos F-Mn e T-Mn como existe contribuição Faradaica a estimativa realizada próxima do potencial de nascimento do eletrodo. Estes valores também são aproximados para a curva galvanostática já que a mesma não é uma reta (Fig.

44). Portanto, estes valores visam somente nos dar uma ideia de como deveria ser as capacitâncias destes materiais caso não tivéssemos um processo redox envolvidos uma vez que estes funcionam como catodo de baterias (intercalam lítio). Já no caso dos eletrodos T-NTC-Mn, F-NTC-Mn, T-NTC-Mn-Ag já podem atuar como capacitor na faixa de 1.4 a 4.0V. Porém fica evidente que os eletrodos em condições galvanostáticas vão funcionar como capacitores somente em alta densidade de correntes. Se observarmos as voltametrias que no caso destes já não possuem os picos redox como dos eletrodos T-Mn e F-Mn os valores ficam na faixa de 120 -180 F/g. Nos eletrodos da tabela 6 a quantidade de Ag presente é muito maior na primeira linha pois temos massas eletroativas diferentes, que acabam refletindo áreas superficiais de material eletroativo disponíveis para a formação da SEI também diferentes. Já nas tabelas 9 e 10 é possível ver valores de capacidade específica muito positivos para os eletrodos que dificilmente são alcançados com a quantidade de material eletroativo usado e com a tecnologia baseada em folhas, telas de metal e *binders* poliméricos.

4. CONCLUSÕES

A produção atual de baterias e supercapacitores é predominantemente baseada em eletrodos *binder*, eletrodo que são preparados com alguns miligramas de material eletroativo por cm² com folhas extremamente finas de metais. Esta tecnologia já atingiu os seus limites de exploração, limitando a gama de materiais particulados que ainda poderiam ser eventualmente testados. Na tecnologia atual nanomateriais que poderiam abrir novas perspectivas encontrou muita dificuldade de uso porque sofrem compactação na preparação dos eletrodos. O *binder* e eletrólito também podem criar problemas para alguns tipos de eletrólito como os líquidos iônicos e limitam a ciclabilidade dos eletrodos. No caso de eletrólitos sólidos ou poliméricos os eletrodos as dificuldades e limitações aumentam. Por outro lado, a demanda por dispositivos energéticos que promovam tração mecânica com alta potência e durabilidade força o surgimento de novas tecnologias. A proposta de uso de *nonwovens* tem se mostrado interessante na literatura como alternativas de exploração assim como a combinação de nanoestruturas de carbono com outros materiais. Entretanto, existe muito ainda a ser feito porque há ainda uma

discrepância entre o que se vê nas publicações acadêmicas e as tecnologias implementadas na indústria. A área de baterias e supercapacitores é uma indústria em que as propriedades dos materiais precisam ser muito bem controladas. No caso deste trabalho foi dado um passo importante para o desenvolvimento de futuros dispositivos híbridos do tipo bateria-supercapacitor, baterias e supercapacitores, assim como para o desenvolvimento de várias outras combinações que podem ser construídas, onde a manipulação dos constituintes pode ser feita usando a eletroquímica de síntese, técnica que tem alta precisão e é muito escalonável para aplicação em indústrias. Os eletrodos obtidos têm boa reprodutibilidade, são robustos e tem custo interessante de produção. Por exemplo, o custo do metro quadrado dos feltros e tecidos aqui utilizados está na ordem de alguns dólares, ou seja, consideravelmente mais baratos do que folhas de cobre, que é o coletor de corrente utilizado nas BILs. A matriz *nonwoven* pode ser feita partindo-se de variados tipos de precursores, incluindo materiais renováveis. Além disso, o *coating* de NTC com CVD é muito reprodutivo, assim como a decoração eletroquímica. A conversão de fonte de carbono para NTC é muito eficiente pelo CVD e catalisadores usados (sais de Mn e Co) podem ser reciclados. Os eletrodos têm elevada estabilidade térmica e mecânica, além de boa condutividade eletrônica. Quando comparado com outros trabalhos de eletrodos do tipo *nonwoven* fica claro que estamos partindo de substratos de fibra de carbono que são usadas em peças aeroespaciais, diferentemente de *nonwovens* publicados na literatura do tipo *core-shell* que tem baixa estabilidade mecânica ou que são difíceis de serem escalonados. Com a metodologia aplicada é possível fazer uma manipulação de nanomateriais para levar a estruturas híbridas abrindo grandes perspectivas para novos tipos de dispositivos com desempenho superior.

Como pode ser observado nas tabelas 9 e 10, as densidades gravimétricas que usamos para investigar os eletrodos são razoáveis assim como as correntes que foram aplicadas. Graças a este trabalho poderemos avançar na tarefa de construir dispositivos com tecnologia inovadora desenvolvida no nosso grupo, com grande potencial para a criação de dispositivos híbridos, novos processos de produção de dispositivos de armazenagem e conversão de energia.

Tabela 7 Estimativas de capacitância para os vários eletrodos investigados do tipo *nonwoven*.

		Ciclovoltametrias			Testes de carga/descarga				
Tempo de descarga (s)	Velocidade de Varredura (mV/s)	Janela de Potencial (V)	Capacitância Específica (F/g)	amostra	Capacitância Específica (F/g)	Janela de Potencial (V)	Corrente (mA)	Corrente Gravimétrica (A/g)	Tempo de descarga (s)
270	10	1,5 - 4,2	83	F-Mn	69	1,4 - 4,2	0,20	1,3	158
135	20		55						
54	50		30						
180	10	2,0 - 3,8	88	F-NTC-Mn	36	1,4 - 4,0	0,46	0,5	120
90	20		72						
36	50		54						
270	10	1,5 - 4,2	180	T-Mn	24	1,4 - 4,2	0,20	0,6	145
135	20		90						
54	50		50						
180	10	2,0 - 3,8	120	T-NTC-Mn	178	1,4 - 4,0	0,46	4,6	58
90	20		95						
36	50		75						
400	5	2,0 - 4,0	160	T-NTC-Mn-Ag	36	2,0 - 4,0	0,20	1,3	36
200	10		175						

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 Estimativas de densidade de energia e potência para os vários eletrodos investigados do tipo *nonwoven*.

	Ciclovoltametrias			Testes de carga/descarga	
Velocidade de Varredura (mV/s)	Densidade de Potência (W/kg)	Densidade de Energia (Wh/kg)	amostra	Densidade de Energia (Wh/kg)	Densidade de Potência (W/Kg)
10	1.121	84	F-Mn	38	1.269
20	1.485	56			
50	2.025	30			
10	792	40	F-NTC-Mn	15	441
20	1.296	32			
50	2.430	24			
10	2.430	182	T-Mn	5	511
20	2.430	91			
50	3.375	51			
10	1.080	54	T-NTC-Mn	63	3.581
20	1.710	43			
50	3.375	34			
5	800	89	T-NTC-Mn-Ag	7	720
10	1.750	97			

Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 Valores de capacidade específica frente a intercalação de Li para os vários eletrodos *nonwoven* de feltro investigados no presente trabalho.

Tipo de eletrodo	substrato (%)	NTC (%)	Mn _x O _y (%)	Compostos contendo prata (%)	Eficiência Faradaica 1º ciclo (%)	Corrente Gravimétrica (A/g)	Capacidade Específica (mA·h/g)	C (h)	OBS:
FELTRO (sem separador)	100	-	-	-	48	0,04	43	1,1	
F-Mn (com separador)	95	-	5 (100)	-	95	1,30	50	0,04	janela de potencial 1,4 - 4,2V
F-NTC (sem separador)	90	10 (100)	-	-	75	0,05	600	12,0	testes realizados com mesma amostra
				-		0,10	500	5,0	
				-		0,25	400	1,6	
				-		0,50	200	0,4	
				-		0,10	600	6,0	
	85	15 (100)	-	-	60	0,50	530	1,1	
	82	15 (83)	3 (17)	-	91	0,50	16	0,03	janela de potencial 1,4 - 4V
F-NTC-Mn (sem separador)	88	9 (75)	3 (25)	-	78	0,05	1100	22,0	testes realizados com mesma amostra
				-		0,10	973	9,7	
				-		0,25	800	3,2	
				-		0,50	530	1,1	
				-		0,10	970	9,7	
	77	7 (30)	16 (70)	-	56	0,05	900	18,0	testes realizados com mesma amostra
				-		0,10	810	8,1	
				-		0,25	300	1,2	
				-		0,10	805	8,1	
				-		0,05	600	12,0	
	64	9 (25)	27 (75)	-	53	0,10	300	3,0	testes realizados com mesma amostra
				-		0,25	100	0,4	
				-		0,10	300	3,0	
				-		0,10	300	3,0	
F-NTC-Mn-Ag (com separador)	85	10 (66)	5 (34)	<1 (<1)	73	0,50	550	1,1	testes realizados com mesma amostra
						1,30	220	0,17	
						2,70	105	0,04	
						1,30	225	0,17	

Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 Valores de capacidade específica frente a intercalação de Li para os vários eletrodos *nonwoven* de tecido investigados no presente trabalho.

Tipo de eletrodo	substrato (%)	NTC (%)	Mn _x O _y (%)	Compostos contendo prata (%)	Eficiência Faradaica 1º ciclo (%)	Corrente Gravimétrica (A/g)	Capacidade Específica (mA·h/g)	C (h)	
TECIDO (com separador)	100			-	87	0,04	25	0,6	
T-Mn (com separador)	97		3 (100)	-	80	0,60	25	0,04	janela de potencial 1,4 - 4,2V
T-NTC (com separador)	90	10 (100)	-	-	CG após CV	1,10	340	0,3	testes realizados com mesma amostra
				-		2,3	218	0,1	
	91	9 (100)	-	-	60	0,67	580	0,9	testes realizados com mesma amostra
				-		1,33	390	0,3	
				-		0,67	580	0,9	
				-					
T-NTC-Mn (com separador)	85	15 (75)	5 (25)	-	77	4,6	60	0,01	janela de potencial 1,4 - 4V
	86	8 (55)	6 (45)	-	64	1	800	0,8	testes realizados com mesma amostra
				-		1,33	622	0,5	
				-		2,66	400	0,2	
	87	8 (57)	5 (43)	-	54	1	780	0,8	testes realizados com mesma amostra
				-		1,42	500	0,4	
				-		2,85	380	0,1	
	86	8 (55)	6 (45)	-	53	1	750	0,8	
	T-NTC-Mn-Ag (com separador)	92	5 (54)	2 (29)	1 (17)	83	1,3	30	0,02
1,7							1100	0,6	testes realizados com mesma amostra
2,8							550	0,2	
91		4 (43)	5 (45)	<1 (12)	52	0,38	900	2,4	testes realizados com mesma amostra
						1,3	600	0,5	
						1,9	440	0,2	
						3,8	250	0,1	
					1,9	400	0,2		
					1,1	500	0,5		

Fonte: Próprio autor.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – NYKVIST, B; NILSSON, M. **Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles.** *Nature Climate Change*. Vol. 5, p. 329 - 332, 2015;
- 2 – SCHIPPER, F.; AURBACH, D. **A Brief Review: Past, Present and Future of Lithium Ion Batteries,** *Russian Journal of Electrochemistry*. Vol. 52, nº 12, p. 1095 - 1121, 2016;
- 3 – LANDI, B.J.; GANTER, M.J.; CRESS, C.D.; DILEO, R.A.; RAFFAELE, R.P. **Carbon nanotubes for lithium ion batteries.** *Energy & Environmental Science*. Vol. 2, nº 6, p. 549 - 712, 2009;
- 4 – GORIPARTI, S.; MIELE, E.; ANGELIS, F.; FABRIZIO, E.D.; ZACCARIA, R.P.; CAPIGLIA, C. **Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,** *Journal of Power Sources Electrochemistry*. Vol. 257, p. 421 - 443, 2014;
- 5 - MIRANDA, D.; COSTA, C.M.; LANCEROS-MENDEZ, S. **Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 739, p. 97-110, 2015;
- 6 - BRUCE, P. D.; SCROSATI, B.; TARASCON, J-M. **Nanomaterials for Rechargeable Lithium.** *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 47, p. 2930-2946, 2008;
- 7 – LI, Z.; JIANG, YAN, J.; YUAN, L.; YI, Z.; WU, C.; LUI, Y.; STRASSER, P.; HUANG, Y.; **A highly ordered Meso-Microporous Carbon-Supporter Sulfur-Smaller Sulfur Core-Shell Structured Cathode for Li-S Batteries.** *ACS Nano*, Vol. 8, nº 9, p. 9295-9303, 2014;
- 8 – LI, Q.; CHEN, J.; FAN, L.; KONG, X.; LU, Y. **Progress in Electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond.** *Green Energy & Environment*, Vol. 1, p.18-42, 2016;
- 9 – CROY, J. R.; ABOUIMRANE, A.; ZHANG, Z.; **Next-generation lithium-ion batteries: the promise of near-term advancements.** *MRS BULLETIN*, Vol. 39, p. 407-415, 2014;
- 10 - USHKOVA, O.V.; YAROSLATSEVA, T.V.; DOBROVOLSKY, Y. A. **New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review).** *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol.53, p. 677-699, 2017;
- 11 - KERMAN, K.; LUNTZ, A.; VISWANATHAN V.; CHIANG, Y-M.; CHEN, Z. **Review – Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries.** *Journal of Electrochemical Society Chemistry*, Vol. 164, p. A1731-A1744, 2017;

- 12 - CHAN, C.K.; ZHANG, X.F.; CUI, Y. A. **High Capacity Li Ion Battery Anodes Using Ge Nanowires.** *Nano Letters*, Vol. 8, p. 307-309, 2007;
- 13 - NITTA, N.; WU, F.; LEE, J-T. **Li-ion battery materials: present and future.** *Materials Today*, Vol. 18, n. 5, 2015;
- 14 - BRUCE, P. D.; SCROSATI, B.; TARASCON, J-M. **Nanomaterials for Rechargeable Lithium.** *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 47, p. 2930-2946, 2008;
- 15 - AN, H.; MIKE, J.; SMITH, K.A.; SWANK, L.; LIN Y.H.; PESEK, S.; VERDUZCO, R.; LUTKENHAUS, J.L. **Highly Flexible Self-Assembled V2O5 Cathodes Enabled by Conducting Diblock Copolymers.** *Scientific reports*, Vol. 5, 2015;
- 16 – MATSUBARA. E.Y.; TAKAHASHI, G.H.; MACEDO, N.G.; GUNNELLA, R.; ROSOLEN, J.M.; **Electronic enhancement of hybrid specific capacity of carbon nanotube/bone charcoal composite with Ag nanoparticle decoration** *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 765, p. 58 - 64, 2016;
- 17 - FAN, S.; JIANG, K.; WANG, J.; WEI, Y.; WU Y.; **Conformal Fe3O4 Sheath on Aligned Carbon Nanotube Scaffolds as High-Performance Anodes for Lithium Ion Batteries.** *Nano Letters*, 2013;
- 18 - WANG, C.; WAN, W; HUANG, Y.; CHEN, J.; ZHOU, H.; ZHANG, X. **Hierarchical MoS2 nanosheets/active carbon fiber cloth as binder-free/metal-free and free-standing anodes for lithium batteries.** *Nanoscale*, 2012;
- 19 - LIU, B.; ZHANG, J.; WANG, X.; CHEN, G.; CHEN, D.; ZHOU, C.; SHEN, G. **Hierarchical Three-Dimensional ZnCo2O4 Nanowire Arrays/Carbon Cloth Anodes for a novel Class of High-Performance Flexible Lithium-ion Batteries.** *Nanolett*, Vol. 12, p. 3005-3011, 2012;
- 20 - CHEN, Y-C. *et. al.*; **Highly flexible supercapacitors with manganese oxide nanosheet/carbon cloth electrode.** *Electrochimica Acta*, Vol. 56, p. 7124 – 7130, 2011;
- 21 - REDDY, M.V.; SUBBA RAO, G.V.; CHOWDARI, B.V.R.; **Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li ion Batteries.** *Chemical Reviews*, Vol. 113, p. 5364 – 5457, 2013;
- 22 - DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N.; **Effect of Crystallographic Structure of MnO2 on its Electrochemical Capacitance Properties.** *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 112, p. 4406 – 4417, 2008;
- 23 – LI, H.; LI, X. NIE, Q.; LIAN, K.; QIAO. J.; **MnO2 Nanotubes Synthesized with One-Step Hydrothermal Method as Efficient Bi-functional Cathode Catalyst for a Rechargeable Zinc-air Battery.** *Advances in Engineering Research*, Vol. 29, p. 920 – 924, 2017;

- 24 - FIGUERA, B.A.M.; ANGELICA, R.S.; SCHELLER, T.; **Síntese e Caracterização do óxido hidróxido de manganês do tipo manganite (γ -MnOOH).** *Cerâmica*, Vol. 54, p. 193-197, 2016;
- 25 - LUO, S.; XU, S.; ZHANG, Y.; LIU, J.; WANG, S.; HE, P.; **Preparation of MnO₂ and MnO₂/carbon nanotubes nanocomposites with improved electrochemical performance for lithium ion batteries.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 20, n. 7, p. 2045-2053, 2016;
- 26 – REDDY, A.L.M.; SHAIJUMON, M.M.; GOWDA, S.R.; AJAYAN, P.M.; **Coaxial MnO₂/Carbon Nanotube Array Electrodes for High-Performance Lithium batteries.** *Nano Letters*, Vol. 9, n. 3, p. 1002-1006, 1009.
- 27 - XIA, H.; LAI, M.; LU, L.; **Nanoflaky MnO₂/carbon nanotube nanocomposites for lithium-ion batteries.** *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, p. 6896 – 6902, 2010;
- 28 - ZHANG, Y.; LI, Y.; XIA, X.; WANG, X.; GU, C.; TU, J. **High-energy cathode materials for Li-ion batteries: A review of recent developments.** *Science China Technological Sciences*. Vol. 58, nº 11, p. 1809 - 1828, 2015;
- 29 - IRISARRI, E.; PONROUCH, A.; PALACIN, M. R. **Review - Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries.** *Journal of The Electrochemical Society*. Vol. 162, nº 14, p.2476 - 2482, 2015;
- 30 - XU, G.; ZHENG, C.; ZHANG, Q.; HUANG, J.; ZHAO, M.; NIE, J.; WANG, X.; WEI, F.; **Binder-free/metal-free activated carbon/carbon nanotube paper electrodes for use in supercapacitors.** *Nano Research*. Vol. 4, nº 4, p. 870 - 881, 2011;
- 31 – TAN, G.; WU, F.; YUAN, Y.; CHEN, R.; ZHAO, T.; YAO, Y.; QIAN, J.; LIU, J.; YE, Y.; YASSAR, R.S.; LU, J.; AMINE, K.; **Freestanding three-dimensional core-shell nanoarrays for lithium-ion batteries.** *Nature Communications*, p.1-10, 2016;
- 32 - JIANG, T.; BU, F.; LIU, B.; HAO, G.; XU, Y.; **Fe₇Se₈@C core-shell nanoparticles encapsulated within a three-dimensional graphene composite as a high-performance flexible anode for lithium-ion batteries.** *New Journal of Chemistry*. Vol. 12, p. 1 - 3, 2013;
- 33 - ROSOLEN, J.M.; MATSUBARA, E.Y.; MARCHESIN, M.S.; LALA, S.M.; MONTORO, L.A.; TRONTO, S. **Carbon nanotube/felt composite electrodes without polymer binders.** *Journal of Power Sources*. Vol. 162, p. 620 - 628, 2006;
- 34 - WANG, M-S.; SONG, W-L.; WANG, J.; FAN, L-Z.; **Highly uniform silicon nanoparticle/porous carbon nanofiber hybrids towards free-standing high-performance anodes for lithium-ion batteries.** *Carbon*, Vol. 5, p. 337-345, 2015;
- 35 - WANG, M-S.; SONG, W-L.; FAN, L-Z. **Three-Dimensional Interconnected Network of Graphene-Wrapped Silicon/Carbon Nanofiber Hybrids for Binder-**

free/metal-free Anodes in Lithium Batteries. *Journal of the electrochemical society.* Vol. 2, p. 1699 - 1706, 2015;

36 - SENG, Z. *et. al.*; **Three-dimensional Graphene aerogels as binder-less, freestanding, elastic and high-performance electrodes for lithium-ion batteries.** *Scientific Reports*, Vol. 6, 2016;

37 - MATSUBARA, E.Y.; **Desenvolvimento e estudo físico-químico de compósitos de nanotubos de carbono** 2010. 66 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto;

38 - QIU, Y.; XU, P.; GUO, B.; CHENG, Z.; FAN, H.; YANG, M.; YANG, X.; LI, J.; **Electrodeposition of manganese dioxide film on activated carbon paper and its application in supercapacitors with high rate capability Li.** *Royal Society of Chemistry Advances.* Vol. 4, nº 109, 2014;

39 – CHENG, Q.; MA, J.; ZHANG, H.; SHINYA, N.; QIN, L.-C.; TANG, J.; **Electrodeposition of MnO₂ on Carbon Nanotube Thin Films as Flexible Electrodes for Supercapacitors.** *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol. 35, n. 2, p. 369-372, 2010;

40 - ZHAO, F.-Q.; YI, J.-H.; HONG, W.-L.; AN, T.; YANG, Y.-J.; **Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Carbon Nanotubes-Supported Metal or Metal Oxide.** *Energetic Nanomaterials.* p. 231 - 284, 2016;

41 - TAKAHASI, G.H.; **Desenvolvimento de material híbrido anódico para baterias de íons de Li baseado em carvão ativado e nanotubos de carbono decorados com prata.** 2015. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto;

42 - MORAES. I.R.; SILVA, W.J.; TRONTO, S.; ROSOLEN, J.M.; **Carbon fibers with cup-stacked-type structure: An advantageous support for Pt-Ru catalyst in methanol oxidation.** *Journal of Power Sources.* Vol. 106, p. 997 - 1002, 2006;

43 -WEST, W.C. *et. al.*; **Electrodeposited morphous manganese oxide nanowires arrays for high energy and power density electrodes.** *Journal of Power Sources.* Vol 126, p. 203 - 206, 2004;

44 - CAO, Y. *et. al.*; **Reversible Sodium Ion Insertion in Single Crystalline Manganese Oxide Nanowires with Long Cycle Life.** *Advanced Materials.* Vol. 23, p. 2155 - 3160, 2011;

45 - OZCAN, S.; GULLER, A.; CETINKAYA, T.; GULLER, M.O.; AKBULUT, H.; **Freestanding graphene/MnO₂ cathodes for Li-ion batteries.** *Journal of Nanotechnology.* Vol. 8, p. 1932 - 1938, 2017;

46 - DAWSON, J.A.; TANAKA, I.; **Li intercalation into a β -MnO₂ boundary.** *Energetic Nanomaterials.* p. 231 - 284, 2016;

- 47 - GAO, T.; FJELLVAG, H.; NORBY, P.; **A comparison study on Raman scattering properties of α - and β - MnO₂**. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 648, p. 235-239, 2009;
- 48 - OHZUKU, T.; IWAKOSHI, Y.; SAWAI, K.; **Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell**. *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 140, nº 9, p.2490 – 2498, 1993;
- 49 - AN, S.J.; LI, J.; DANIEL, C.; MOHANTY, D.; NAGPURE, S.; WOOD, D.L.; **The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling**. *Carbon*. Vol. 105, p. 52 - 76, 2016;
- 50 – BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2ed. Austin, Editora: JOHN WILEY & SONS, INC, 1976;
- 51 - MONTORO, L.A.; MATSUBARA, E.Y.; ROSOLEN, J. M.; **Lithium intercalation into single-walled carbon nanotubes network electrode: Storage mechanisms and impurity effects**. *Journal of Power Sources*. Vol. 257, p. 205 - 212, 2014;
- 52 - HU, C.; ZHAI, X.; LIU, L.; ZHAO, Y.; JIANG, L.;QU, L.; **Spontaneous reduction and assembly of graphene oxide into three-dimensional graphene network on arbitrary conductive substrates**. *Scientific Reports*, Vol 3, p. 1 - 10, 2013;
- 53 - GALLAY, R.; *Garmanage*. Disponível em
<https://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Energy_storage&B&Ragone&B&Ragone_FR&&id=psyitefg> Acesso em: 24 de Janeiro de 2018.