Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Eleetroinserção de íons lítio em matrizes auto-organizadas de V_2O_5 ,
poli(etilenoimina) e nanopartículas de carbono

Ana Rita Martins dos Santos

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

2013

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Eleetroinserção de íons lítio em matrizes auto-organizadas de V_2O_5 ,
poli(etilenoimina) e nanopartículas de carbono

Ana Rita Martins dos Santos

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. Fritz Cavalcante Huguenin

RIBEIRÃO PRETO -SP

2013

Santos, Ana Rita Martins dos

Eletroinserção de íons lítio em matrizes auto-organizadas de V_2O_5 , poli(etilenoimina) e nanopartículas de carbono.

Ribeirão Preto, 2003.

95 p. : il. ; 30cm

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

Orientador: Huguenin, Fritz Cavalcante

1. V_2O_5 . 2. Eletrodo de inserção. 3. Método *layer-by-layer*. 4. Nanopartículas de carbono. 5. Baterias de íons-lítio.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: Ana Rita Martins dos Santos

Título: Eletroinserção de íons lítio em matrizes auto-organizadas de V_2O_5 , poli(etilenoimina) e nanopartículas de carbono.

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**

Aprovada em:

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Assinatura _____

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Assinatura _____

Prof. Dr. _____

Instituição _____

Assinatura _____

Dedico este trabalho aos meus pais:

Anacele e Romero (in memoriam).

Não há palavras que descrevam

O meu amor e a minha gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin pela oportunidade de realização deste trabalho, pela orientação e pelos ensinamentos disponibilizados.

À minha família, Rosangela (Didi), André, Juciane (Ju), Renato, Luciana e Marina, pelo suporte fundamental não só durante a realização deste trabalho, mas durante todos os momentos de dificuldades e vitórias; por terem sempre acreditado em mim e me incentivado a buscar o melhor em mim e para mim. Em especial à minha irmã, Didi, agradeço profundamente pelas conversas, pelos conselhos, pelas risadas espontâneas, pelo carinho de irmã, madrinha e mãe, pela fé, pela confiança, enfim, por tudo mais que não caberia aqui.

Às minhas primas: Célia Mara, Fabrícia, Flávia, Francele e Jane, pelo apoio durante o período da faculdade e durante o Mestrado, pelos fins de semana regados a muitas risadas e comidas, mesmo quando eu tinha provas, vários artigos para ler ou dados para tratar.

Às minhas *Amoras*: Aline, Analu, Carol e Cris e aos amigos: Aline T., Edson, Raquel E., Renan R., Tati e Vini, pelas conversas, conselhos, desabafos, pelo carinho com que olharam para minhas aflições, pelas crises de risos, por compartilharem comigo o verdadeiro significado da palavra *amizade*. Eu poderia escrever muito sobre nós, mas ficaria muito cansativo e não quero que meus avaliadores se cansem logo nos agradecimentos (risos). Ao Vini, em especial, por estar ao meu lado durante toda a graduação e pós-graduação, por ter me alertado que eu podia reprovar em *Introdução do Estudante à Universidade, à Profissão, etc.*, pelos laboratórios, principalmente aqueles às sextas-feiras (risos), por ouvir minhas preocupações com provas, por me ouvir (mesmo quando o que eu estava falando era algo “absurdo”), por ser sincero e sempre falar o que eu preciso ouvir.

Às alunas Ellen Diniz e Maiuí de Camargo pela companhia e ajuda durante os últimos dois anos.

Aos professores: Dr. Grégoire Jean-François Demets, Herenilton Paulino Oliveira, Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes, Marcelo Mulato, Dra. Rogéria Rocha Gonçalves pela disponibilização de espaço e/ou equipamentos em seus laboratórios. Em especial, ao Prof. Dr. Grégoire (Greg) pela gentil colaboração ao trabalho com ideias e opiniões de muita valia.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial aos técnicos: Ivana Aparecida Borin e Lourivaldo dos Santos Pereira e à técnica de laboratório do Prof. Mulato, Natália Biziak, pelos experimentos realizados.

À Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto e ao Departamento de Química, pela infraestrutura concedida.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação profissional e pessoal.

“É preciso força
pra sonhar e perceber
que a estrada vai além do que se vê.”

Marclo Camelo

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	1
LISTA DE TABELAS.....	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6

INTRODUÇÃO

1. MATERIAIS DE INTERCALAÇÃO.....	7
2. PENTÓXIDO DE VANÁDIO XEROGEL (V_2O_5).....	14
3. NANOPARTÍCULAS DE CARBONO (NpCs).....	21
4. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	25

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1. OBTENÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS	
A. DISPERSÃO COLOIDAL DE V_2O_5	30
B. DISPERSÃO COLOIDAL DAS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO (NpCs).....	30
C. DISPERSÃO COLOIDAL DO POLÍMERO POLI(ETILENOIMINA) (PEI).....	31
2. OBTENÇÃO DOS FILMES AUTO-ORGANIZADOS.....	31
3. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO V_2O_5	32
4. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO E DOS FILMES AUTO-ORGANIZADOS.....	32

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO (NpCs)	
A. FOTOLUMINESCÊNCIA.....	35
B. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	36
C. ESPALHAMENTO DE LUZ (DLS).....	37
D. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	38
2. CRESCIMENTO DOS FILMES AUTO-ORGANIZADOS.....	40
3. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO.....	41
4. ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLECTÂNCIA.....	44

5. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE V_2O_5	45
6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	48
7. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	49
8. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	51
9. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	54
10. CURVAS DE CARGA/DESCARGA	
A. INSERÇÃO E EXTRAÇÃO DE ÍONS LÍTIO.....	59
B. CAPACIDADE DE ARMAZENAMENTO DE CARGA.....	64
11. VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV).....	70
12. CICLABILIDADE.....	72
13. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS).....	73
14. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA ELETROCRÔMICA.....	76
15. CONCLUSÕES.....	80
16. REFERÊNCIAS.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um processo de eletroinserção de íons em matrizes hospedeiras. Adaptada de <i>Winter, M. et al. Advanced Materials</i> 1998 . ¹⁰	8
Figura 2. Representação esquemática de funcionamento de uma bateria de íons lítio. <i>Goodenough, J. B. et al. Journal of the American Chemical Society</i> 2013 . ¹⁴	9
Figura 3. Representação esquema de funcionamento de um dispositivo eletrocromico composto por dois eletrodos de intercalação. Adaptado de <i>Granqvist, C. G. et al. Applied Physics a-Materials Science & Processing</i> 2007 . ⁴	13
Figura 4. Representação das reações de hidrólise e condensação levando à formação do V ₂ O ₅ xerogel. Adaptado de <i>Livage, J. Chemistry of Materials</i> 1991 . ⁴²	17
Figura 5. (a) Estrutura do V ₂ O ₅ lamelar. Adaptado de <i>Benmoussa, M. et al. Thin Solid Films</i> 1995 . ⁴⁵ (b) Estrutura octaédrica do V ₂ O ₅ (pirâmide de base quadrada VO ₅). Adaptada de <i>Aldebert, P. et al. Materials Research Bulletin</i> 1981 . ⁴⁴	18
Figura 6. Representação esquemática do V ₂ O ₅ xerogel. Adaptado de <i>Huguenin, F. et al. Nanocomposites from V₂O₅ and Lithium Ion Batteries. In Nanoenergy - Nanotechnology Applied for Energy Production, Ed. Springer: 2013</i> . ¹³	19
Figura 7. Representação de alótropos de carbono. Retirada de <i>Kaskhedikar, N. A. et al. Advanced Materials</i> 2009 . ⁶¹	22
Figura 8. Caracterização óptica das nanopartículas de carbono através de irradiação com luz branca e luz ultravioleta. Adaptado de <i>Liu, H. et al. Angewandte Chemie International Edition</i> 2007 . ⁶⁶	24
Figura 9. Representação esquemática para a formação de nanocompósitos através do método camada-por-camada. Adaptado de <i>Crespilho, F. N. et al. Int. J. Electrochem. Sci.</i> 2006 . ⁷⁷	28
Figura 10. Representação do polímero poli(etilenoimina). Imagem do site Sigma-Aldrich [®]	29
Figura 11. Imagem capturada da solução aquosa de nanopartículas de carbono quando submetida à radiação eletromagnética na região do ultravioleta.	35
Figura 12. Estrutura química do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Imagem retirada do site Sigma-Aldrich [®]	36

Figura 13. Espectro FTIR das nanopartículas de carbono.....	37
Figura 14. Quantidade relativa de nanopartículas de carbono em solução aquosa em função do diâmetro.....	38
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de carbono dispersas em água e em poli(etilenoimina).....	39
Figura 16. Espectros Vis-IR próximo para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$. Gráficos inseridos mostram a variação da absorvância em 385 nm em função do número de bicamadas.....	41
Figura 17. Espectros Vis-IR próximo obtidos para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$. Gráfico inserido apresenta a variação do coeficiente de absorção em função da energia de transição eletrônica para os filmes descritos acima.....	42
Figura 18. Gráficos de $\alpha\epsilon^{1/2}$ versus ϵ obtidos para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/CNPs$	43
Figura 19. Espectros de reflectância especular obtidos para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/CNPs$	45
Figura 20. (a) Espectros Vis-IR próximo obtidos para as soluções-padrão de V_2O_5 com concentrações 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} e $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Gráfico inserido apresenta os valores de variação de absorção em 460 nm em função da concentração das soluções-padrão. (b) Espectros Vis-IR próximo obtidos para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	46
Figura 21. Padrões de difração de raios-X para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	49
Figura 22. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	50
Figura 23. Esquema apresentando a geometria empregada para uma sonda com quatro pontas colineares e equidistantes sobre uma amostra de dimensões semi-infinitas. Imagem adaptada de http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf	52
Figura 24. Variação do potencial em função da corrente para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	53
Figura 25. Espectros FTIR para V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	55
Figura 26. Estrutura esquemática representando a pirâmide de base quadrada VO_5	56

Figura 27. Imagem esquemática representando a interação existente entre os grupos amina do polímero poli(etilenoimina) e os grupos vanadila do V_2O_5	57
Figura 28. Curvas de carga/descarga em função da razão estequiométrica máxima ($x_{máx}$) de íons lítio inseridos na matriz de V_2O_5 ($Li_xV_2O_5$) para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	59
Figura 29. Variação das razões estequiométricas máximas ($x_{máx}$ em $Li_xV_2O_5$) em função das densidades de corrente aplicadas aos filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	60
Figura 30. Capacidades diferenciais (dx/dE) em função do potencial para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	62
Figura 31. Imagem esquemática representando os sítios de inserção de íons lítio da matriz V_2O_5 Adaptada de <i>Imamura, D. et al. Solid State Ionics</i> 2003 . ¹⁰²	63
Figura 32. Curvas de carga/descarga em função da carga máxima inserida ($q_{máx}$) para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	64
Figura 33. Variação das capacidades específicas gravimétricas (C_{esp}) em função das densidades de corrente aplicadas aos filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	66
Figura 34. Perfil potenciodinâmico para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	71
Figura 35. Carga de redução em função do número de ciclos de carga/descarga realizados sob uma densidade de corrente de $200 \mu A cm^{-2}$ para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	73
Figura 36. Diagramas de <i>Nyquist</i> para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	74
Figura 37. Variação da absorvância (ΔA) em função da carga inserida na matriz sob uma densidade de corrente de $30 \mu A cm^{-2}$ para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de matéria determinada através de espectrofotometria para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	47
Tabela 2. Valores de volume molar e densidade específica determinados para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	48
Tabela 3. Valores de $x_{máx}$ para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ sob as densidades de corrente de 30 e 200 $\mu A\ cm^{-2}$	60
Tabela 4. Variação das capacidades específicas volumétricas sob as densidades de corrente de 200 $\mu A\ cm^{-2}$ e 30 $\mu A\ cm^{-2}$ para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	65
Tabela 5. Variação das capacidades específicas gravimétricas sob as densidades de corrente de 200 $\mu A\ cm^{-2}$ e 30 $\mu A\ cm^{-2}$ para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$	67
Tabela 6. Desempenho eletroquímico de filmes finos compostos por materiais cujos mecanismos de reação são baseados em intercalação/deintercalação de íons lítio. Tabela adaptada de Zhou, Y.-N.et al. <i>Journal of Power Sources</i> 2013 . ¹⁰³	70
Tabela 7. Valores de R_{ct} (em $k\Omega\ cm^{-2}$) para os diferentes potenciais dc (E_{dc}) aplicados aos filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI , e $V_2O_5/PEI/CNPs$	75

RESUMO

Martins, A. R. **Eletroinserção de íons lítio em matrizes auto-organizadas de V_2O_5 , poli(etilenoimina) e nanopartículas de carbono.** 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto – São Paulo – Brasil.

Materiais auto-organizados constituídos de V_2O_5 xerogel, poli(etilenoimina) (PEI) e nanopartículas de carbono (NpCs) foram obtidos por meio da técnica camada-por-camada (LbL). A metodologia aplicada permitiu a obtenção de filmes finos com elevado controle de espessura além de permitir um crescimento linear dos filmes, denominados neste trabalho V_2O_5 /PEI e V_2O_5 /PEI/NpCs. Além disso, o desempenho eletroquímico dos materiais auto-organizados foi comparado a um eletrodo de V_2O_5 . Análises de FTIR mostraram que interações específicas entre os grupos amina do PEI e os grupos carboxila do V_2O_5 são responsáveis pelo crescimento do filme. Estas interações permitem a formação de um campo eletrostático capaz de blindar as interações entre os íons lítio e os oxigênios da vanadila ($V=O$) e, por consequência, são responsáveis pelo aumento na mobilidade iônica dos íons lítio no interior da matriz hospedeira e, portanto, um aumento na capacidade de armazenamento de carga. Resultados obtidos através de medidas de carga/descarga mostram que o V_2O_5 /PEI/NpCs apresenta uma melhor desempenho do que os demais materiais estudados neste trabalho. Estes resultados mostram que a capacidade específica do V_2O_5 /PEI/NpCs foi de 137 mA h g^{-1} para a menor densidade de corrente aplicada e aproximadamente 1,6 vezes maior do que os valores de capacidade específica para os outros materiais para a maior densidade de corrente aplicada. Além disso, estas medidas permitiram a observação de uma menor variação na razão estequiométrica máxima ($x_{\text{máx}}$) em função das densidades de corrente aplicadas para os filmes auto-organizados, fato este relacionado a uma maior mobilidade iônica dos íons lítio no interior dessas matrizes. Os resultados obtidos a partir de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostraram que a difusão dos íons lítio no interior das matrizes auto-organizadas é maior do que no caso do V_2O_5 , cujos valores do coeficiente de difusão foram de $1,64 \times 10^{-15}$, $1,21 \times 10^{-14}$ e $2,26 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para os filmes V_2O_5 , V_2O_5 /PEI e V_2O_5 /PEI/NpCs, respectivamente. Sendo assim, o polímero e as NpCs promoveram novos caminhos condutores e permitiram a conexão elétrica entre camadas isoladas da matriz V_2O_5 . Dessa forma, novos nanocompósitos foram obtidos visando demonstrar o método de auto-organização empregado para melhorar o transporte de carga em matrizes hospedeiras.

Palavras-chave: eletrodo de inserção; V_2O_5 xerogel, método *camada-por-camada*; nanopartículas de carbono, baterias de íons lítio.

ABSTRACT

Martins, A. R. **Electroinsertion of lithium ions in self-assembled matrices composed of V₂O₅, poly(ethyleneimine), and carbon nanoparticles.** 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto – São Paulo – Brasil.

Self-assembled materials constituted of V₂O₅ xerogel, poly (ethyleneimine) (PEI), and carbon nanoparticles (CNPs) were obtained by the layer-by-layer (LbL) technique. The applied methodology permitted the obtainment of thin films with high thickness control and also permitted a linear growth of the films, which will be named V₂O₅/PEI and V₂O₅/PEI/CNPs. Besides, the electrochemical performance of the self-assembled materials was compared to a V₂O₅ electrode. FTIR analyses showed that the specific interactions between the amine groups of PEI and the vanadyl groups of the V₂O₅ are responsible for the film growth. These interactions permitted the formation of an electrostatic shield capable of hindering the interactions between the lithium ions and the vanadyl oxygen atoms (V=O) and are consequently responsible for the enhancement on the ionic mobility of the lithium ions within the host matrix, leading to a higher energy storage capability. Results obtained by the charge/discharge measurements showed that V₂O₅/PEI/CNPs presents a better performance than the other materials studied for this research. These results demonstrated that the specific capacity of the V₂O₅/PEI/CNPs was 137 mA h g^{-1} under the lowest current density applied and approximately 1.6 times higher than the specific capacity values obtained for the other materials under the highest current density applied. Moreover, it was observed that the variation of the maximum stoichiometric ratio (x_{max}) as a function of the current density is lower for the self-assembled materials than for the V₂O₅ electrode, which can be related to the higher ionic mobility of the lithium ion within the self-assembled materials. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) data demonstrated that the diffusion of the lithium ions within the self-assembled materials is higher than within the V₂O₅ electrode, and the diffusion coefficients were 1.64×10^{-15} , 1.21×10^{-14} e $2.26 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for V₂O₅, V₂O₅/PEI and V₂O₅/PEI/CNPs, respectively. Thus, the polymer and the CNPs provided new conducting pathways and connected isolated V₂O₅ chains in the host matrix. Therefore, novel spontaneous nanocomposites were formed, aiming to demonstrate the self-assembled method adopted for improving charge transport within host matrices.

Key-words: insertion electrode; V₂O₅ xerogel, *layer-by-layer* method; carbon nanoparticles, lithium ion batteries.

Introdução

1. MATERIAIS DE INTERCALAÇÃO

Materiais de intercalação exibem uma vasta variedade de propriedades eletrônicas ^{1, 2, 3, 4}, cinéticas ^{5, 6, 7} e termodinâmicas ^{8, 9}. Além disso, os materiais de intercalação eletroativos são amplamente aplicáveis devido ao fato de as reações eletroquímicas de inserção – denominadas *eletroinserção* – serem normalmente controladas e possivelmente reversíveis. O termo eletroinserção refere-se à reação redox em estado sólido envolvendo a transferência eletroquímica de carga acoplada à inserção de íons, por exemplo, H^+ ou Li^+ , que migram e difundem através de uma solução eletrolítica até serem inseridos na estrutura de uma matriz sólida hospedeira, sendo essa um condutor misto: iônico e eletrônico (**Figura 1**). Uma das possíveis aplicações para materiais de intercalação é como componentes de eletrodos anódico/catódico em baterias recarregáveis. ^{10, 11}

Conceitualmente, baterias (primárias ou secundárias) são sistemas representativos de armazenamento e conversão de energia. Conforme demonstra a **Equação 1** (onde ΔG é a energia livre de Gibbs, n é número de elétrons, F é a constante de Faraday e ΔE é a força eletromotriz da célula), as baterias são responsáveis pela transformação de energia química em energia elétrica durante a etapa de descarga, e pela transformação de energia elétrica em energia química durante a etapa de carga. ^[12, 13, 14]. A **Equação 2** apresenta a definição físico-química da variação de potencial elétrico, também denominada força eletromotriz, sendo E'_c o potencial catódico e E'_a o potencial anódico.

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad \text{Equação 1}$$

$$\Delta E = E'_c - E'_a \quad \text{Equação 2}$$

Figura 1. Representação esquemática de um processo de eletroinserção de íons em matrizes hospedeiras. Adaptado de Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P. *Advanced Materials* **1998**, 10, (10), 725-763. ¹⁰

Uma bateria recarregável típica é composta por um ânodo (eletrodo negativo), uma solução eletrolítica, por onde os íons irão migrar e difundir, e um cátodo (eletrodo positivo). Fundamentalmente, durante a etapa de descarga, devido ao processo de oxidação da matriz anódica, elétrons são gerados e fluem através de um circuito externo, gerando trabalho elétrico, até chegarem à matriz catódica, onde são injetados. Esse processo promove a redução do material componente da matriz catódica desde a região de *bulk* até a interface eletrodo-solução eletrolítica, ocasionando na geração de um campo elétrico superficial na interface. Concomitantemente ao transporte eletrônico descrito acima, ainda devido ao processo de oxidação no eletrodo negativo, íons são extraídos da matriz anódica e migram e difundem através da solução eletrolítica, chegando, por fim, à interface solução eletrolítica-eletrodo (cátodo). Devido ao campo elétrico gerado na interface eletrodo-solução eletrolítica, com a finalidade de manter a

eletroneutralidade no componente catódico, os íons presentes na solução eletrolítica são, então, intercalados para o interior da matriz hospedeira. O par elétron-íon difunde para o interior da matriz hospedeira a fim de minimizar o gradiente de concentração na superfície do eletrodo, sendo este processo um dos principais fatores limitantes para compostos de eletroinserção. A **Figura 2** apresenta o processo descrito acima, bem como o processo de carga (processo inverso ao descrito) para uma bateria recarregável de íons lítio.

Figura 2. Representação esquemática de funcionamento de uma bateria de íons lítio. Adaptado de Goodenough, J. B.; Park, K.-S. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 1167. ¹⁴

A célula Cd/NiOOH, bem como outras células já conhecidas e comercializadas (Zn/MnO₂, H⁺/PbO₂), são exemplos de materiais de intercalação componentes de eletrodos de baterias recarregáveis em meio aquoso envolvendo a eletroinserção de íons H⁺ em hidretos metálicos ou óxidos metálicos (MnO₂, PbO₂) ($V \approx 1,5V$). ^{10, 15}

Entretanto, uma das limitações de baterias recarregáveis aquosas envolvendo a intercalação de íons H⁺ em hidretos metálicos reside no fato de a janela de potencial da reação H₂/H₂O (eletrodo anódico) ser pequena ($V \leq 1,5V$), levando os pesquisadores ao

estudo de baterias recarregáveis utilizando eletrólitos não-aquosos, visto que apresentam uma janela de potencial de aproximadamente 3V.^{10, 14, 15} Sais de lítio são solúveis em diversos solventes orgânicos como éteres e carbonatos, tornando-se fortes candidatos para a pesquisa e a aplicação em eletrodos de baterias recarregáveis envolvendo o mecanismo de eletroinserção. Outra motivação para o desenvolvimento de baterias de íons lítio se deve às propriedades do elemento lítio, por ser o metal mais leve ($MM = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$ e $\rho = 0,53 \text{ g cm}^{-3}$), permitindo a obtenção de eletrodos com menor quantidade em massa e/ou volume, e por sua eletropositividade, apresentando um potencial padrão de redução bastante negativo ($E_r^0 = -3,04V$ vs SHE).^{10, 15, 16, 17}

Em meados de 1970, os pesquisadores *Jean Rouxel* (França) e *Robert Schöllhorn* (Alemanha) estudavam a intercalação reversível de íons lítio em sulfetos e selenetos de metais de transição.¹⁸ Em 1972, junto à **Bell Telephone Lab. Incorporated**[®], *Broadhead* e colaboradores investigavam a intercalação de íons em matrizes de calcogênios, como o $NbSe_3$.^{12, 19, 20} Mais tarde, *Brian Steele* sugere a utilização de TiS_2 , por apresentar uma capacidade de reagir reversivelmente com íons lítio, levando ao início das pesquisas e do desenvolvimento de baterias recarregáveis de íons lítio.^{21, 14} Finalmente em 1976, em colaboração à **Exxon**[®], *Whittingham* apresenta resultados satisfatórios utilizando uma célula recarregável de TiS_2/Li ($V \approx 2,2V$), cujas reações anódica e catódica são apresentadas abaixo.^{22, 23} Entretanto, a dissolução e a deposição periódicas do lítio metálico durante os processos de ciclagem da bateria ocasionam em grandes mudanças estruturais e reações paralelas com a solução eletrolítica, levando à corrosão e formação de dendritos no lítio metálico, o que aumenta a possibilidade de ocorrência de curto-circuito na célula, aumentando o risco de consequências incendiárias e até mesmo explosivas.^{10, 24}

Rachid Yazami, através de estudos sobre a intercalação de íons lítio em grafite, observou que o processo inserção de íons lítio em carbono não ocasionava em dissolução e deposição periódicas no ânodo, sendo assim, a corrosão e a formação de dendritos no material anódico seriam evitadas, aumentando a segurança e a ciclagem da bateria.¹⁴ Entretanto, a substituição do material anódico levaria a um aumento no potencial do eletrodo negativo, diminuindo a voltagem da célula, e a uma diminuição nas capacidades de armazenamento e conversão de energia. Posteriormente, buscando uma alternativa para contornar o aumento no potencial do eletrodo negativo (E'_a), *Goodenough* propôs a utilização de materiais catódicos com maior potencial de redução (E'_c), como os óxidos de metais de transição do tipo LiMO_2 ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$). Posteriormente, *Mizushima e colaboradores* demonstraram que o material LiCoO_2 reagia reversivelmente à inserção/extração de íons lítio com um potencial de aproximadamente $4,0V$ vs Li^0 .^{25, 12, 14} Finalmente, em 1990, após estudos desenvolvidos por *Yoshino*, a empresa **Sony**® introduziu baterias recarregáveis de C/LiCoO_2 no mercado.^{26, 14} A **Figura 2** supracitada apresenta o mecanismo de funcionamento dessa bateria e abaixo estão representadas suas reações anódica e catódica.

Algumas das propriedades desejadas para baterias recarregáveis são: diferença de potencial (ΔE) bastante elevada ($\approx 3V$), alta densidade de carga específica (Ah kg^{-1}) e/ou alta densidade de carga (Ah L^{-1}), o que significa um número elevado de

transportadores de carga por massa e/ou volume de material, proporcionando uma alta densidade de energia específica ($Wh\ kg^{-1}$ e/ou $Wh\ L^{-1}$) e tempo de resposta baixo, *i.e.*, os processos de carga/descarga devem ocorrer rapidamente.^{10, 12, 13, 15, 16, 27} O desempenho desses dispositivos está intrinsecamente relacionado às propriedades dos materiais que compõe tanto o ânodo como o cátodo. O sistema C/LiCoO₂ tem sido amplamente utilizado por apresentar uma densidade de carga específica de aproximadamente $170\ Ah\ kg^{-1}$, levando a uma densidade de energia específica de aproximadamente $180\ Wh\ kg^{-1}$, uma diferença de potencial de aproximadamente $3,8V$ e um coeficiente de difusão de íons lítio no interior da matriz elevado ($\approx 5 \times 10^{-9}\ cm^2\ s^{-1}$). Entretanto, apesar do desempenho do sistema C/LiCoO₂, novos materiais catódicos têm sido investigados visando aplicação comercial devido à escassez, custo e toxicidade do cobalto.^[13]

Inicialmente o enfoque das pesquisas com relação a materiais de intercalação era majoritariamente com relação à aplicação em baterias de íons lítio. Entretanto, sabe-se que alguns materiais de intercalação apresentam propriedades ópticas interessantes para a aplicação em janelas inteligentes e dispositivos multicromáticos.^{2, 28, 29} Através do mesmo princípio de eletroinserção, alguns materiais de intercalação, como os óxidos de metais de transição, apresentam variação nos espectros eletromagnéticos de absorvância, reflectância ou transmitância. Em 1961, a partir de estudos sobre espectros de absorção e emissão de corantes orgânicos com duplas conjugadas em sua estrutura, *Platt* introduziu o termo eletrocromismo para designar compostos que apresentavam mudança de coloração quando submetidos a um campo elétrico externo.^[30] Posteriormente em 1968, *Deb* observou que certos óxidos de metais de transição apresentavam mudança em suas propriedades ópticas e fotoelétricas devido à alteração de seus estados de oxidação.³¹

O funcionamento de um dispositivo eletrocromico composto por materiais de intercalação é fundamentalmente semelhante ao descrito acima, para baterias. A **Figura 3** apresenta esquematicamente o funcionamento de um dispositivo eletrocromico composto por dois materiais de intercalação. Durante o processo de redução da matriz catódica, elétrons são injetados na banda de condução ou nos orbitais *LUMO* do material, concomitantemente à inserção de íons no interior da matriz hospedeira, promovendo uma alteração na distribuição eletrônica do material (quer seja ele um óxido de metal de transição ou um polímero orgânico com duplas conjugadas). Se o material apresentar propriedades eletrocromicas, a inserção do par elétron-íon na matriz ocasionará em uma alteração na coloração do material como consequência da alteração no seu estado de oxidação. ^{4, 3} *Huguenin et al.* apresentou diversos trabalhos sobre óxidos de metais de transição com propriedades eletrocromicas, dentre eles: WO_3 , V_2O_5 , TiO_2 . ^{2, 32, 33, 34}

Figura 3. Representação esquema de funcionamento de um dispositivo eletrocromico composto por dois eletrodos de intercalação. Adaptado de *Granqvist, C. G.; Niklasson, G. A.; Azens, A. Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2007**, 89, 29. ⁴

Para que os materiais de intercalação sejam aplicados como cátodos em baterias recarregáveis de íons lítio ou como contra-eletrodos em dispositivos eletrocromicos,

alguns requerimentos devem ser satisfeitos. O material deve conter um elemento que possa facilmente ser reduzido/oxidado e os estados de redução e oxidação do material devem apresentar diferença significativa na coloração (por exemplo, um metal de transição); a reação com o íon lítio deve ser reversível e ambos os processos de inserção e remoção devem ocorrer de maneira rápida, *i.e.*, a velocidade de difusão dos íons lítio no interior da matriz deve ser elevada; o material deve apresentar um potencial padrão de redução bastante positivo ($\geq 3V$), uma alta capacidade de intercalação e ser, preferencialmente, um bom condutor iônico e eletrônico. Além disso, o material também deve ser estável, ou seja, não apresentar mudanças de fase ou degradação com o decorrer dos processos de inserção/extração de íons, e deve ainda apresentar um baixo custo e uma baixa toxicidade.

2. PENTÓXIDO DE VANÁDIO XEROGEL (V_2O_5)

O pentóxido de vanádio xerogel (V_2O_5) é um material de intercalação atrativo para ser utilizado como cátodo em microbaterias recarregáveis de íons lítio e como contra-eletródo em dispositivos eletrocromicos devido às suas propriedades eletroquímica e cromogênica, respectivamente. Anteriormente aos estudos desenvolvidos com respeito ao V_2O_5 xerogel, a estrutura em camadas do V_2O_5 cristalino, bem como sua aplicação como material de intercalação já eram bastante conhecidas.

Conforme relatado pela literatura, a inserção de íons lítio na estrutura em camadas do V_2O_5 cristalino é bastante complexa e, em determinadas condições, pode levar o material a mudanças estruturais irreversíveis. Sabe-se que, primeiramente, com a inserção até 0,3 íons lítio ($Li_{0,3}V_2O_5$), a matriz V_2O_5 forma uma fase denominada α - $Li_xV_2O_5$. A fase ϵ - $Li_xV_2O_5$ é formada para $0,35 < x < 0,7$, ocasionando em uma

contração das lamelas do V_2O_5 . Prosseguindo à inserção de íons lítio, a fase $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ é formada para $0,75 < x < 1,0$. Essas mudanças de fase não afetam as ligações V–O da base quadrada da estrutura VO_5 e, portanto, são bastante reversíveis. As transformações irreversíveis ocorrem quando há a inserção de mais de um íon lítio por V_2O_5 , levando à formação da fase $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ e a uma maior contração das camadas de V_2O_5 e, como consequência, a uma mudança estrutural na matriz de V_2O_5 . Com a inserção de até 1,9 íons lítio na matriz de V_2O_5 , a fase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ é formada, ocasionando em uma alteração da estrutura octaédrica para a estrutura tetraédrica. Essas mudanças estruturais também podem ser acompanhadas observando-se os coeficientes de difusão dos íons lítio (D_{Li}) no interior da matriz, visto que há um decréscimo de $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ quando $0,4 \leq x \leq 0,7$ para $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ quando $x \approx 3$.^{35, 36, 37, 38, 39, 40, 41}

Entretanto, com o avanço das pesquisas com relação à síntese de óxidos de metais de transição e, em particular, com relação ao V_2O_5 , o método *sol-gel* passou a ser empregado como uma alternativa para a obtenção materiais com propriedades mais aperfeiçoadas.

O V_2O_5 xerogel é formado através de um processo denominado *sol-gel*, em que um determinado precursor inorgânico ou organometálico é submetido a sucessivas reações químicas de hidrólise e condensação.^[42, 43] Para a obtenção de *gels* de V_2O_5 , diversos métodos de síntese de têm sido propostos na literatura desde o final do século XIX. A primeira síntese de *gels* de V_2O_5 foi descrita por *Ditte* em 1885. Em 1922, *Ostermann* sintetizou *gels* de V_2O_5 diretamente do óxido, através da reação do V_2O_5 cristalino com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Mais tarde, em 1981, *Gharbi* obteve *gels* de V_2O_5 através da hidratação de V_2O_5 amorfo. No início do século XX, a síntese de *gels* de V_2O_5 através dos processos de hidrólise e condensação de alcóxidos de vanádio

(VO(OR)₃; R = Bu, *t*-Am) já havia sido publicada.⁴² Alcóxidos de vanádio são bastante reativos à hidrólise devido ao caráter eletrofílico do átomo vanádio (+ 0,4 < δ_V < +0,5) e também devido à possibilidade de até seis ligantes coordenados ao átomo de vanádio.^{13,}

42

O processo de hidrólise inicia-se quando o alcóxido metálico é exposto a um ambiente com excesso de água, levando à formação da espécie neutra VO(OH)₃ **(1)**. Posteriormente, a espécie VO(OH)₃ sofre ataques nucleofílicos por moléculas de água, levando a uma expansão na coordenação do átomo vanádio e à formação da espécie neutra [VO(OH)₃(OH₂)₂]⁰ **(2)**. Esse precursor apresenta estrutura octaédrica (vanádio hexacoordenado), sendo as moléculas de água coordenadas ao átomo de vanádio nos planos axial (direção *c*) e equatorial (direções *a* e *b*), *i.e.*, em direção oposta aos grupos vanadila (V=O) e hidroxila (OH), respectivamente (**Figura 4**). Devido ao fato de as ligações vanádio-oxigênio não serem equivalentes nas direções *a* e *b*, a formação do gel de V₂O₅ ocorre por meio de processos denominados olação **(3)** e oxolação **(4)**, em que íons metálicos são capazes de formar óxidos poliméricos em solução aquosa. No caso do V₂O₅, o processo de olação ocorre na direção H₂O – V – OH, por meio de ataques nucleofílicos sucessivos dos grupos OH, que possuem uma densidade de carga mais negativa, aos grupos H₂O próximos, que possuem uma densidade de carga mais positiva **(3)**. Posteriormente, de forma mais lenta, reações de oxolação convertem pontes ₂(OH)₁ instáveis em pontes ₃(O)₁ estáveis **(4)**. A **Figura 4** apresenta esquematicamente os processos **(1)**, **(2)**, **(3)** e **(4)**.^{13, 42}

Figura 4. Representação das reações de hidrólise e condensação levando à formação do V₂O₅ xerogel. Adaptado de *Livage, J. Chemistry of Materials* **1991**, 3, (4), 578-593.⁴²

Finalmente, em **(5)** tem-se a reação geral completa de hidrólise do alcóxido de vanádio, considerando a razão de hidrólise ($h = (\text{H}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5)$) completa ($h = 3$) e levando à formação do gel de V₂O₅ com coloração alaranjada. Gels de V₂O₅ com alta razão de hidrólise ($h \geq 100$) apresentam coloração avermelhada.⁴²

Após o processo de condensação, ilustrado em **(3)**, **(4)** e **(5)**, o gel de V₂O₅ apresenta uma estrutura lamelar em cadeia (**Figura 5a**), formada a partir de unidades octaédricas VO₅ (**Figura 5b**).^{44, 45}

Figura 5. (a) Estrutura do V₂O₅ lamelar. Adaptado de Benmoussa, M.; Ibnouelghazi, E.; Bennouna, A.; Ameziane, E. L. *Thin Solid Films* **1995**, 265, 22.⁴⁵ **(b)** Estrutura octaédrica do V₂O₅ (pirâmide de base quadrada VO₅). Adaptada de Aldebert, P.; Baffier, N.; Gharbi, N.; Livage, J. *Materials Research Bulletin* **1981**, 16, 669.⁴⁴

Medidas de microscopia eletrônica mostraram que o gel de V₂O₅ é constituído por cadeias (fitas) planas com dimensões de aproximadamente 10³ Å, 10² Å e 10 Å (comprimento $\times$ largura $\times$ espessura, respectivamente), conforme apresentado por Legendre *et al.*^{46, 47} Conforme proposto por diversos autores, o empilhamento no plano axial (direção *c*) apresenta uma amplitude entre os planos do óxido de 2,8 Å (**Figura 6**). Entretanto, devido à presença de moléculas de água ligadas axialmente aos átomos de vanádio e à formação de pontes de hidrogênio entre algumas moléculas de água e os grupos vanadila (V = O), as cadeias de V₂O₅ apresentam empilhamentos em relação ao substrato com distâncias entre os planos do óxido podendo variar em alguns *ångstroms*, sendo de *ca.* 11,55 Å no caso do V₂O₅•1,8H₂O, conforme demonstrado por Livage *et al*, dentre outros autores.^{42, 48, 49}

Figura 6. Representação esquemática do V_2O_5 xerogel. Acima: modelo estrutural de única camada. Abaixo: modelo estrutural de bicamada. Adaptado de *Huguenin, F., Martins, A.R., Torresi, R.M., Nanocomposites from V_2O_5 and Lithium Ion Batteries. In Nanoenergy - Nanotechnology Applied for Energy Production, de Souza, F. L. L., Edson Roberto, Ed. Springer: 2013; pp 153 - 177.*¹³

As propriedades elétricas de *gels* de V_2O_5 têm sido extensivamente investigadas devido à natureza semicondutora desse material. Entretanto, a condutividade do V_2O_5 pode variar significativamente, de 10^{-7} até $10^0 \Omega^{-1} cm^{-1}$, dependendo de parâmetros como método de preparo, precursores utilizados, tempo de envelhecimento do gel e espessura da amostra. Sabe-se que a condutividade do V_2O_5 tem caráter misto, *i.e.*, iônica e eletrônica, respectivamente devido ao caráter ácido dos grupos V–OH **(6)** e à redução parcial do V^{+5} em V^{+4} .^{50, 51}

O processo de eletroinserção de íons lítio em matrizes de V_2O_5 demonstra que a intercalação leva à redução eletroquímica do V_2O_5 conforme mostra a reação abaixo **(6)**.

O V_2O_5 apresenta propriedades eletroquímicas interessantes e já bastante descritas pela literatura como, por exemplo, um potencial de redução de *ca.* 3V (vs. Li/Li^+) e uma capacidade específica de *ca.* 250 Ah kg^{-1} (levando a uma densidade de potência específica de aproximadamente 600 Wh kg^{-1}), tornando-se um excelente candidato para a composição de cátodos em microbaterias de íons lítio e também um excelente candidato para o estudo conceitual e fundamental sobre a eletroinserção de íons lítio em matrizes compostas de V_2O_5 como o material eletroativo.³⁶

Conforme reportado na literatura, a intercalação de íons lítio em matrizes de V_2O_5 apresenta algumas limitações como a difusão lenta dos íons Li^+ no interior da matriz, possibilitando a intercalação reversível de aproximadamente um íon lítio por óxido ($\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ com $x \leq 1$), *i.e.*, levando somente à redução dos sítios V^{5+} em V^{4+} . Estudos reportam que os valores de coeficiente de difusão dos íons lítio no interior da matriz de V_2O_5 pode variar entre 10^{-9} e $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, dependendo da quantidade de íons lítio inseridos, levando os pesquisadores a buscarem alternativas para elevar tanto a velocidade de difusão dos íons lítio quanto à condutividade eletrônica do óxido.^{12, 41}

Diversas rotas sintéticas têm sido empregadas com o objetivo de obter novas estruturas e morfologias de materiais de V_2O_5 . Nanoesferas de V_2O_5 sintetizadas por *Yoshio et al.* demonstraram alta capacidade de carga (181 mAh g^{-1}) mesmo após 50 ciclos de carga/descarga.⁵⁴ Filmes finos de V_2O_5 foram obtidos através da técnica de *spin-coating*, permitindo a inserção de aproximadamente três íons lítio por óxido, otimização esta associada à natureza amorfa e à baixa anisotropia do material obtido. Em muitos casos, a adição de agentes condutores tem sido empregada com o objetivo aumentar a conexão elétrica entre as lamelas de V_2O_5 .^{55, 56} *Passerini et al.*, por

exemplo, adicionou carbono *vulcan* (*carbon black*) no estágio inicial de condensação do gel de V_2O_5 , possibilitando uma diminuição na anisotropia e um aumento no caráter amorfo do óxido, levando a um aumento na capacidade de carga do material.⁵⁷ *Zhu et al.* demonstrou a obtenção de nanocompósitos de óxido de vanádio e nanotubos de carbono ($VO_x/CNTs$) a partir de síntese hidrotermal com uma capacidade de carga de aproximadamente 188 mAh g^{-1} .⁵⁸ *Le et al.* demonstrou a obtenção de um material com alta porosidade, denominado V_2O_5 *aerogel*, através da secagem do gel V_2O_5 sob condições supercríticas. Devido à alta porosidade do material, uma redução no caminho difusional dos íons lítio e um aumento significativo na capacidade de carga específica (560 mAh g^{-1}) foram observados.^{59, 60}

O V_2O_5 xerogel pode sofrer mudanças estruturais devido à presença de solventes orgânicos. *Baddour et al.* relata sobre a intercalação de moléculas de carbonato de propileno na região interplanar do V_2O_5 , ocasionando em uma substituição das moléculas de água e resultando em um aumento da distância entre as camadas com empilhamento *001* (direção *c*).³⁶ Além disso, conforme anteriormente citado, mudanças estruturais também ocorrem devido à inserção de íons lítio na matriz de V_2O_5 , principalmente quando o material é submetido a diversos ciclos de carga/descarga, levando a uma diminuição significativa na capacidade específica de carga. Estes fatos são atribuídos a um estresse mecânico e a mudanças estruturais e dimensionais ocasionadas devido à expansão/contração das camadas como consequência da inserção/extração tanto do solvente quanto de íons na matriz hospedeira V_2O_5 .

3. NANOPARTÍCULAS DE CARBONO

O carbono é o elemento mais abundante na natureza, exibindo vários alótropos (sendo os mais abundantes o grafite e o diamante) e é o elemento básico através do qual

toda a química orgânica é construída. Mais recentemente, novas estruturas alotrópicas de carbono – fulerenos, nanotubos, nanobastões, nanopartículas – vêm sendo produzidas em laboratório e suas propriedades vêm sendo investigadas devido às diversas aplicações desses materiais. A **Figura 7** apresenta alguns desses alótropos de carbono.

Figura 7. Representação de alótropos de carbono a) fulereno C_{60} , b) nanotubos de carbono *single-walled* (SWNTs) e c) grafeno. Retirada de *Kaskhedikar, N. A.; Maier, J. Advanced Materials* **2009**, *21*, (25-26), 2664-2680.⁶¹

As diferenças entre esses novos alótropos de carbono são mais bem compreendidas em termos de suas estruturas e de suas propriedades. Em relação à estrutura e uma das propriedades dos alótropos de carbono, sabe-se que o diamante, por exemplo, composto somente por Csp^3 , é um isolante elétrico ($\epsilon_g \approx 5,85 \text{ eV}$) e o grafite, composto por Csp^2 , é um bom condutor eletrônico. Já com relação aos alótropos de carbono como os fulerenos, nanotubos, grafeno e até mesmo as nanopartículas, entretanto, é preciso fazer algumas considerações, visto que a composição estrutural desses materiais é majoritariamente uma mistura de carbono dos tipos sp^2 e sp^3 . Utilizando o grafite como modelo de “estrutura carbônica perfeita” e a partir de comparações com este, *Kaskhedikar* classifica vários alótropos de carbono de acordo com defeitos estruturais, denominando-os “estruturas carbônicas reais”. A denominação “defeitos” refere-se a rearranjos dimensionais, como falhas de empilhamento, poros e

vacâncias. A consideração desses defeitos é importante quando se trata de intercalação de íons lítio em matrizes carbônicas.⁶¹

Em 1841 *Schaffäult* foi o pioneiro em pesquisar e publicar trabalhos sobre compostos de intercalação à base de carbono.⁶¹ Entretanto, somente a partir da metade do século XX é que investigações sistemáticas começaram a ganhar força, quando pesquisadores buscavam alternativas para substituir o lítio metálico como ânodo em baterias, visto que a utilização deste levava à corrosão e formação de dendritos, podendo ocasionar em curto-circuito e explosões. Na busca por uma alternativa, materiais formados a partir de carbono-lítio surgiram e, em 1991, a empresa **Sony®** introduziu baterias recarregáveis no mercado utilizando uma liga de Li_xC_6 como material anódico (**Figura 2**).^{14, 26, 62} O Li_xC_6 – grafite litiado, como é geralmente chamado – pode ser considerado como o primeiro exemplo de armazenamento de lítio em compostos à base de carbono. O grafite é particularmente interessante devido à sua alta condutividade eletrônica (*in-plane*) como consequência das ligações π deslocalizadas, capazes de ocasionar uma diminuição no caminho difusional dos íons lítio, e à sua estrutura apropriada para a intercalação e, consequentemente, para a difusão de íons lítio. Além disso, o comprimento das ligações Csp^2 – Csp^2 são muito favoráveis para a formação de estruturas metaestáveis.^{10, 61, 62}

Vários trabalhos são encontrados na literatura principalmente com respeito a novas estruturas alotrópicas de carbono capazes de fornecer maior capacidade de armazenamento de carga, maior condutividade eletrônica, maior quantidade de sítios para a intercalação de íons lítio, etc. Essas estruturas são as anteriormente denominadas estruturas carbônicas reais, características por apresentarem uma mistura de Csp^2 e Csp^3

e são interessantes por apresentarem uma cinética de intercalação mais rápida.^{61, 62, 63, 64, 65}

Dentre os alótropos de carbono, as nanopartículas têm chamado atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades fotoluminescentes bastante estáveis, à baixa toxicidade em meio biológico e à excelente biocompatibilidade, sendo interessantes para aplicações biomédicas e em dispositivos óptico-eletrônicos.⁶⁶⁻⁷³ A **Figura 8** apresenta a propriedade fotoluminescente de nanopartículas de carbono.

Figura 8. Caracterização óptica das nanopartículas de carbono através de irradiação com luz branca e luz ultravioleta (312 nm). Adaptado de *Liu, H.; Ye, T.; Mao, C. Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, (34), 6473-6475.⁶⁶

Vários métodos de obtenção e caracterização das nanopartículas de carbono são relatados na literatura, visando suas propriedades fotoluminescentes. Além dessas propriedades, conforme relatado por *Pan et al.*, dentre outros autores, as nanopartículas de carbono apresentam em suas estruturas clusters de carbono sp^2 imersos em uma matriz carbônica sp^3 , indicando uma estrutura carbônica real (anteriormente citada). Sabe-se que, devido à estrutura carbônica mista (Csp^2-Csp^3), as nanopartículas de carbono, bem como outras estruturas alotrópicas de carbono semelhantes, apresentam condições apropriadas para uma condutividade eletrônica semelhante à do grafite.⁶⁹ *Yang et al.* relata que as nanopartículas de carbono sintetizadas por seu grupo

apresentam propriedades eletroquímico-luminescentes semelhantes às de *quantum-dots* de semicondutores até então apresentados na literatura (CdSe, CdTe e SiNCs).⁷²

A utilização de nanopartículas metálicas e/ou de alótropos de carbono como uma alternativa para elevar a condutividade eletrônica em nanocompósitos para eletrodos em baterias de íons lítio já tem sido abordada pela literatura. *Galiote et al.* utilizou nanopartículas de prata em materiais auto-organizados à base de V_2O_5 obtendo capacidades de carga elevadas ($\approx 157 \text{ mAh g}^{-1}$) e coeficiente de difusão da ordem de aproximadamente $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.²⁹ *Zhu et al.* analisou nanocompósitos de óxido de vanádio e nanotubos de carbono com elevada capacidade de carga ($\approx 190 \text{ mAh g}^{-1}$), preparados a partir de tratamento hidrotérmico.⁵⁸ Entretanto, a influência de estruturas carbônicas em materiais auto-organizados compostos por V_2O_5 nunca foi abordada pela literatura até então.

4. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Diversos materiais desenvolvidos em escala nanométrica têm apresentado muitas vantagens em suas aplicações. De fato, o tempo exigido para um determinado sistema químico desempenhar uma determinada função pode ser minimizado através da disposição de elétrons, íons e moléculas em um espaço reduzido. Além disso, interações físico-químicas negligenciáveis macroscopicamente podem se tornar decisivas em escala nanométrica, permitindo ou inibindo uma auto-organização a nível molecular. Sendo assim, o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica pode contribuir para a otimização de propriedades específicas, permitindo a utilização desses sistemas para as mais diversas aplicações nos campos da eletrônica, catálise, biotecnologia e eletroquímica de estado sólido.¹³

Muitos grupos de pesquisa têm trabalhado no desenvolvimento de materiais de intercalação nanoestruturados para a aplicação em baterias de íons lítio com o objetivo de obter melhor desempenho, tanto com relação à capacidade de carga e densidade de energia, quanto com relação ao potencial padrão de redução anódico e/ou catódico, ou ainda com relação à velocidade de difusão dos íons lítio no interior da matriz hospedeira. Sabe-se que em sistemas nanoestruturados, o caminho difusional percorrido pelos íons lítio é dramaticamente reduzido, de maneira que os íons lítio podem ser inseridos e extraídos da matriz hospedeira mais rapidamente.

Diversos trabalhos relatados na literatura descrevem alguns materiais nanoestruturados de óxido de vanádio como, por exemplo, nanobastões, nanotubos e nanoesferas, ou ainda nanocompósitos de óxido de vanádio e polímeros condutores e/ou estruturas carbônicas. Estes materiais têm apresentado propriedades de intercalação interessantes e um desempenho superior em comparação à matriz de V_2O_5 . Em 1999, *Spahr et al.* sintetizou e analisou nanotubos de V_2O_5 , obtendo uma capacidade de carga de 300 mAh g^{-1} , *i.e.*, quase o dobro da capacidade de carga apresentada por filmes de V_2O_5 . O aumento na área superficial eletroativa e uma diminuição no caminho difusional a ser percorrido pelos íons lítio são os fatores responsáveis pelo melhor desempenho deste material. Entretanto, após alguns ciclos, a capacidade de carga dos nanotubos de V_2O_5 apresentou um decaimento para 160 mAh g^{-1} (decréscimo de $\approx 53\%$ da capacidade de carga inicial), permanecendo constante. O decaimento drástico apresentado pelo material durante o processo de ciclagem é uma consequência da flexibilidade estrutural e fragilidade dos nanotubos de V_2O_5 .^{13, 74}

Recentemente, *Yoshio et al.* sintetizou nanoesferas de V_2O_5 a partir de um *template* polimérico, obtendo uma capacidade de carga inicial de 221 mAh g^{-1} . Após alguns ciclos, a nanoesferas de V_2O_5 apresentaram uma capacidade de carga de 181

mAh g^{-1} , indicando uma retenção de aproximadamente 93% da capacidade de carga inicial do material. Entretanto, as curvas de carga/descarga do material apresentaram platôs referentes a transições de fase do V_2O_5 , indicando a formação das fases $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$, $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ e $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$.⁵⁴

Várias metodologias para a fabricação de materiais nanoestruturados são apresentadas pela literatura como espalhamento (*sputtering*), evaporação térmica ou a vácuo, técnicas de recobrimento como *spin-coating* ou *dip-coating* e a metodologia camada-por-camada (*layer-by-layer* – *LbL*). *Sagiv et al.* obteve heteroestruturas orgânicas através da metodologia camada-por-camada, produzindo filmes auto-organizados orgânicos via adsorção covalente de moléculas com grupos funcionais específicos. Entretanto, para aplicação da técnica por *Sagiv*, fazia-se necessária afinidade química entre as moléculas a serem adsorvidas e a camada de moléculas previamente depositada.⁷⁵ Posteriormente, *Decher et al.* apresentou um aprimoramento da técnica, obtendo filmes auto-organizados via adsorção eletrostática de espécies químicas apresentando cargas opostas.⁷⁶ Fundamentalmente, a técnica de formação de filmes auto-organizados camada-por-camada atualmente baseia-se na adsorção física devido a interações eletrostáticas entre espécies apresentando cargas opostas (*polication* e *polianion*). Além disso, a deposição de multicamadas pode ser realizada através da imersão sequencial do substrato nas soluções do *polication*/*polianion* de forma alternada, submetendo o substrato com a camada recém-adsorvida a uma solução de lavagem e posterior secagem em fluxo de N_2 ou ao ar.⁷⁷ A **Figura 9** esquematiza a formação de filmes finos a partir da técnica *LbL*, evidenciando a utilização de polieletrólitos e/ou dispersões coloidais catiônica e aniônica.

Figura 9. Representação esquemática para a formação de nanocompósitos através do método camada-por-camada. Adaptado de *Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Nart, F. C. Int. J. Electrochem. Sci. 2006, 1, (5), 194-214.*⁷⁷

Conforme apresentado por *Crespilho et al.* a técnica LbL apresenta-se bastante versátil devido ao enorme leque de possibilidades com respeito à utilização de materiais, quer sejam substratos (vidros hidrofóbicos ou hidrofílicos, mica, silício, metais, quartzo ou polímeros), quer sejam os polieletrólitos (orgânicos, poliméricos, inorgânicos ou contendo componentes biológicos imobilizados, como proteínas, enzimas, DNA, etc.).⁷⁷ Além disso, a técnica LbL permite a obtenção de filmes auto-organizados com alto controle de espessura, rugosidade e porosidade, apresentando ainda um *upgrade* das propriedades sinérgicas devido ao íntimo contato entre os componentes.^{1, 2, 28, 29, 33, 34, 78-83} A técnica camada-por-camada foi aplicada ao trabalho apresentado nesta dissertação para a obtenção de filmes auto-organizados contendo V_2O_5 como material eletroativo, nanopartículas de carbono e o polímero poli(etilenoimina) (PEI).

A utilização de polímeros orgânicos em baterias de íons lítio tem sido empregada tanto para a composição dos materiais catódico e/ou anódico como para a composição da solução eletrolítica. Diversos trabalhos apresentados na literatura apresentam a utilização de polímeros condutores como o polipirrol, polianilina,

politiofeno para a formação de filmes auto-organizados contendo V_2O_5 como material eletroativo.^{80, 84-86} Dentre diversas possibilidades de escolha do polímero, a poli(etilenoimina) foi utilizada para a realização deste trabalho devido à sua carga residual positiva em pH ácido, devido aos grupos amina e amida presentes em sua estrutura, conforme apresentado na **Figura 10**, permitindo interações eletrostáticas específicas com as nanopartículas de carbono e com a matriz de V_2O_5 .

Figura 10. Representação do polímero poli(etilenoimina). Imagem do site *Sigma-Aldrich*[®].

Metodologia

Experimental

1. OBTENÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

a) Dispersão coloidal de V_2O_5

A solução de V_2O_5 xerogel foi sintetizada por meio da técnica sol-gel descrita previamente na literatura por *Wong et al.* ^[87] Primeiramente, 200 μL de triisopropóxido de vanadila, $VC_9H_{14}O_4$ (Gelest), foram adicionados a 100 mL de H_2O Milli-Q (Millipore). A solução resultante apresentando coloração amarela foi evaporada sob vácuo em evaporador rotatório (MA120) a 60 °C durante aproximadamente 2 horas, resultando, ao final, em uma solução apresentando coloração vermelha e com concentração final de 0,025 $mol L^{-1}$.

b) Dispersão coloidal das nanopartículas de carbono (NpCs)

As nanopartículas de carbono (NpCs) foram obtidas por meio da calcinação de EDTA-2Na, $C_{10}H_{16}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (Labsynth – Diadema, Brazil), conforme proposto por *Pan et al.* ^[69] Aproximadamente 0,5 g de EDTA-2Na foram calcinados a 400 °C durante 2 horas com uma rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} sob fluxo contínuo de N_2 em um forno tubular de quartzo EDG com controlador EDGCON 5P. O produto calcinado foi submetido a um processo de purificação através da dispersão das NpCs em acetona, ultrassonicação (Modelo LS-3D, LIMP-SONIC) por 10 min e posterior centrifugação (Modelo 80-2B, CENTRIBIO) a 3500 rpm. O processo de purificação é

necessário para a remoção de partículas maiores e menos solúveis e também de impurezas remanescentes da calcinação, como o Na_2CO_3 . Após processo de purificação, as NpCs foram dispersas em solução de HCl pH 2,0. A concentração final da dispersão de NpCs obtida foi de *ca.* $0,33 \text{ g L}^{-1}$, pH 2,0.

c) Dispersão coloidal do polímero poli(etilenoimina) (PEI)

A solução do polímero polietilenoimina (PEI) foi obtida através da diluição de uma solução estoque. A solução estoque foi preparada através da dissolução de *ca.* 1,4 g do polímero ($d = 1,08 \text{ g cm}^{-3}$; 50 % (w/v) – Aldrich) em 64 mL de HCl pH 2,0, resultando em uma solução estoque de concentração 10 g L^{-1} e pH 7,8. A solução de trabalho foi obtida através da diluição de 4 mL da solução estoque em HCl pH 2,0 para um volume final de 25 mL, resultando uma solução final com concentração final de $1,6 \text{ g L}^{-1}$.

2. OBTENÇÃO DOS FILMES AUTO-ORGANIZADOS

As camadas dos nanocompósitos auto-organizados foram obtidas por meio de interações eletrostáticas das cargas opostas dos compostos constituintes, sendo depositadas sobre substratos de vidro recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) com $r \leq 20 \text{ } \Omega$ (Flexitec – Curitiba, Brasil). As camadas dos materiais auto-organizados foram obtidas por meio da imersão alternada do substrato na dispersão de PEI ($1,6 \text{ g L}^{-1}$, pH 2,0) e, posteriormente, na dispersão de V_2O_5 xerogel ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0). O tempo de imersão utilizado para cada camada foi de 3 minutos e, após a deposição de cada camada, os substratos foram submetidos à lavagem em solução de HCl pH 2,0 durante 30 segundos e, por fim, secagem sob fluxo contínuo de N_2 em temperatura ambiente. As camadas dos materiais auto-organizados contendo NpCs

foram obtidas empregando-se a mesma metodologia, substituindo-se a dispersão polimérica pela mistura das dispersões de PEI e NpCs (1:1 v/v).

Para fins comparativos, um eletrodo contendo apenas V_2O_5 foi preparado através da deposição de 10 μL da dispersão de V_2O_5 xerogel sobre o substrato de FTO. A área geométrica dos filmes foi mantida em 1 cm^2 . Os filmes serão chamados V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ no decorrer do texto.

3. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO V_2O_5

A determinação espectrofotométrica de V_2O_5 nos materiais auto-organizados foi obtida por meio da formação de complexos de V_2O_5 e H_2O_2 em meio ácido (H_2SO_4), conforme proposto por *Almuaibed et al.* [88]. A curva de calibração foi obtida através da variação de absorvância na região azul do espectro eletromagnético visível ($\lambda = 460\text{ nm}$) em função da concentração de V_2O_5 (1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} e $5 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$) em 0,2 mol L^{-1} de H_2SO_4 e 3 mmol L^{-1} de H_2O_2 .

Os filmes auto-organizados foram mergulhados em uma solução de 3 mL contendo 0,2 mol L^{-1} de H_2SO_4 até a total dissolução (*ca.* 24 horas). Em seguida, à solução acidificada contendo os filmes dissolvidos, foi adicionado 3 mmol L^{-1} de H_2O_2 , levando a formação do complexo e permitindo, assim, a determinação da quantidade de V_2O_5 nos filmes auto-organizados.

4. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO E DOS FILMES AUTO-ORGANIZADOS

O diâmetro efetivo das NpCs foi determinado por meio da técnica de espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering – DLS*) em um aparelho

Zetsizer (300HSA), a partir da incidência de um feixe de laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) de 10 *mW* de potência com ângulo fixo de 90°. Medidas de microscopia de transmissão eletrônica (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) foram obtidas com a finalidade de caracterizar a morfologia e o tamanho das NpCs em um aparelho Joel (Jem 100 CX II), contendo como cátodo um filamento de tungstênio e apresentando aceleração de 100 *kV*. Medidas de espessura dos filmes foram obtidas mantendo-se valores de índice de refração fixos (1,90) para os materiais e obtendo-se espectros de franjas de interferência em um equipamento MIKROPACK NanoCalc 2000, acoplado a um espectrofotômetro de duplo canal (2048 pixel CCD), composto por uma fonte de luz de halogênio e uma fibra ótica FCTRIR400-2-ME-FR. As espessuras foram determinadas através do ajuste matemático entre o perfil dos espectros das franjas de interferência e o perfil experimental obtido. Medidas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento Spectrum RX I FTIR System (PerkinElmer®) com uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram depositadas em substrato de *Si (100)*, no caso dos filmes LbL e casting, e em pastilha de *KBr*, no caso da solução de nanopartículas de carbono. Medidas de difração de raio-X (DRX) dos filmes LbL e casting foram obtidos em um difratômetro D5005 (Siemens/Durker), utilizando-se uma radiação monocromática $\text{Cu K}\alpha$, com 2θ variando de 2 a 80°.

Medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30, utilizando-se uma rede de platina de 10 cm^2 como contra-eletródo, um eletródo Ag/Ag^+ em carbonato de propileno (PC) como eletródo quase-referência e uma solução eletrolítica de 0,5 mol L^{-1} de perclorato de lítio em carbonato de propileno (LiClO_4/PC). Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas entre 100 e 1 kHz, a 25 °C. Diversos potenciais *dc* foram aplicados com a imposição de 5 *mV* de amplitude *ac*. As medidas

espectroeletróquímicas foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro USB4000 (Ocean Optics Inc.) equipado com uma fonte de luz Tungstênio-Halogênio LS1 e fibras ópticas com fendas de $600\ \mu\text{m}$ de diâmetro e $2\ \text{m}$ de comprimento.

Resultados e Discussão

1. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO

A. FOTOLUMINESCÊNCIA

Conforme descrito na literatura, as nanopartículas de carbono (NpCs) emitem fotoluminescência quando submetidas à radiação eletromagnética. [66, 67, 69, 70, 73] Sendo assim, para verificar se houve a formação das nanopartículas, a amostra de NpCs sintetizada e solubilizada em água foi submetida à radiação eletromagnética na região do ultravioleta ($\lambda \approx 380 \text{ nm}$). A **Figura 11** mostra a imagem captada.

Figura 11. Imagem capturada da solução aquosa de nanopartículas de carbono (NpCs) quando submetida à radiação eletromagnética na região do UV ($\lambda \approx 380 \text{ nm}$). $[\text{NpCs}] = 0,16 \text{ g L}^{-1}$; pH 2,0.

Observa-se que as NpCs apresentam fluorescência azul bastante forte quando submetidas à radiação próxima a 380 nm, indicando que houve a formação das NpCs.

B. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Devido à pirólise incompleta do precursor EDTA-2Na para a formação das NpCs, átomos de H, N, O e Na podem remanescer em suas estruturas em pequenas proporções, conforme apresentado no trabalho de *Pan et al.*.⁶⁹ Além disso, o EDTA-2Na apresenta em sua estrutura (**Figura 12**) grupos carboxílicos (–COOH) relativamente estáveis, os quais podem remanescer na estrutura das NpCs após a pirólise do precursor realizada em baixas temperaturas.

Figura 12. Estrutura química do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Imagem retirada do site *Sigma-Aldrich*[®].

Visando identificar os grupos funcionais potencialmente presentes na estrutura das NpCs sintetizadas, a técnica de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada. A **Figura 13** apresenta o espectro FTIR para as NpCs solubilizadas em triclorometano (CHCl₃).

Figura 13. Espectro FTIR das nanopartículas de carbono (NpCs) solubilizadas em triclorometano (CHCl_3). Substrato de pastilha de KBr .

O pico observado próximo a 800 cm^{-1} refere-se aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ do esqueleto carbônico das NpCs. Resultados descritos na literatura retratam a formação de clusters de carbono sp^2 e sp^3 desordenados. O pico observado em 3000 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\text{C}-\text{H}$. A banda larga em 3500 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\text{O}-\text{H}$. Os picos entre $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ referem-se aos estiramentos $\text{C}-\text{OH}$ e à vibração do tipo torção do grupo $\text{O}-\text{H}$. Estes resultados indicam a existência de um grande número de grupos hidroxila ($-\text{OH}$) remanescentes da pirólise do precursor EDTA-2Na . A banda observada próxima a 1700 cm^{-1} é associada aos níveis vibracionais dos grupos carboxílico ($-\text{COOH}$).^{68, 70, 89} Conforme descrito na literatura e a partir de tais medidas, estes resultados indicam que o processo de pirólise do EDTA-2Na a baixas temperaturas mantém grupos polares ($-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$) covalentemente ligados à estrutura carbônica aumentam o caráter hidrofílico e a estabilidade das NpCs em solução aquosa.

A confirmação da presença de grupos hidroxila e carboxílico na estrutura carbônica das NpCs irá colaborar de forma significativa para a compreensão das interações possíveis entre as NpCs e o polímero, bem como a incorporação das NpCs à cadeia polimérica do PEI.

C. ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

A determinação do tamanho das NpCs, bem como a sua dispersividade em solução aquosa, foi realizada através de medidas de espalhamento dinâmico de luz, uma vez que a polidispersividade de partículas em solução influencia na morfologia do material utilizado para o preparo dos eletrodos e, como consequência, em suas propriedades eletroquímicas como transporte de carga, capacidade de armazenamento de carga e ciclabilidade.⁹⁰

A **Figura 14** apresenta a quantidade relativa de NpCs em função de seu diâmetro hidrodinâmico médio.

Figura 14. Quantidade relativa de nanopartículas de carbono (NpCs) em solução aquosa em função do diâmetro. [NpCs] = $0,16 \text{ g L}^{-1}$; pH 2,0.

Observa-se que a dispersão de partículas apresenta uma polidispersividade baixa, com uma distribuição de diâmetro hidrodinâmico médio entre 35 e 50 nm. A baixa polidispersividade de tamanho das NpCs é atribuída à grande quantidade de grupos hidroxila e carboxílico, levando à repulsões eletrostáticas entre as nanopartículas. Além disso, as partículas são recobertas por moléculas de água, o que leva a uma diminuição da energia superficial e previne sua coalescência.

D. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Medidas de microscopia de transmissão eletrônica foram obtidas com a finalidade de caracterizar a morfologia e o tamanho das NpCs. As **Figuras 15 a e b** apresentam as imagens das NpCs dispersas em água e em PEI, respectivamente.

Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de carbono (NpCs) dispersas em (a) água e (b) polietilenoimina (PEI). Ampliação: 200 *kx*.

Como é possível observar, ambas as NpCs dispersas em água ou em PEI formam agregados. As NpCs dispersas em PEI formam agregados menores e apresentam diferentes tamanhos (de 8 a 45 *nm*). De acordo com *Pan et al.*, as NpCs apresentam tamanho médio de *ca.* 7,5 *nm*.⁶⁹ Entretanto, o pH da solução contendo as NpCs influencia em algumas de suas propriedades como, por exemplo, na fotoluminescência e tamanho de partícula. Sendo assim, o pH ácido das dispersões de NpCs em água e em PEI provavelmente ocasionou na formação de agregados. Além disso, os resultados

obtidos neste trabalho sugerem que as NpCs são estabilizadas pelas cadeias do polímero, evitando uma maior agregação e também permitindo a incorporação em materiais auto-organizados.

2. CRESCIMENTO DOS FILMES AUTO-ORGANIZADOS

No caso de eletrodos de inserção de íons lítio preparados através da técnica camada-por-camada (LbL), características como a composição e a espessura das bicamadas devem ser controladas a fim de que a nanoarquitetura dos materiais seja mantida constante.^{77, 91, 92} Assim, para a investigação do processo de crescimento e formação dos filmes auto-organizados foram realizadas medidas de espectrofotometria de absorção na região do visível-infravermelho próximo em função do número de bicamadas depositadas.

A **Figura 16** apresenta os espectros visível-infravermelho próximo (Vis-IR) obtidos durante o crescimento dos filmes auto-organizados V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

De acordo com a literatura, a banda observada em 385 nm ($\approx 2,3\text{ eV}$) corresponde à transição eletrônica entre os orbitais $2p$ do oxigênio e $3d$ do vanádio ($O^{2p} \rightarrow V^{3d}$).⁹³ Os gráficos inseridos em (a) e (b) mostram os valores de absorvância máxima ($\lambda = 385\text{ nm}$) função do número de bicamadas. A metodologia LbL utilizada para o crescimento dos filmes auto-organizados permitiu um crescimento linear, levando a um alto controle de espessura e a uma distribuição uniforme de V_2O_5 .

Figura 16. Espectros Vis-IR para os filmes (a) V_2O_5/PEI e (b) $V_2O_5/PEI/NpCs$. Os gráficos inseridos em (a) e (b) mostram a variação da absorvância em $\lambda \approx 385 \text{ nm}$ em função do número de bicamadas.

Embora os valores máximos de absorvância obtidos em 385 nm (**Figura 16**) serem próximos para ambos os materiais auto-organizados (V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$), sabe-se que as nanopartículas de carbono contribuem para a absorção na região azul do espectro eletromagnético, impedindo uma análise comparativa com respeito a quantidade de V_2O_5 entre os filmes.⁷⁰ Conforme abordado posteriormente neste trabalho, medidas espectrofotométricas foram realizadas visando à determinação da quantidade de V_2O_5 nos filmes auto-organizados.

3. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO DOS FILMES V_2O_5 , V_2O_5/PEI E $V_2O_5/PEI/NpCs$

Em um estudo sobre absorção em filmes finos de V_2O_5 , *Bulot et al.* estabelece dois tipos de transição eletrônica: uma correspondente à transição entre os orbitais $2p$ do

oxigênio e $3d$ do vanádio, sendo essa uma transição com energia elevada ($\epsilon \geq 2,3$ eV), e outra relacionada à não-estequiometria do óxido, denominada transição de campo cristalino $d-d$ do íons V^{4+} . Sabe-se que as transições entre os orbitais $O^{2p} \rightarrow V^{3d}$ são proporcionais à densidade de estados da banda de condução do óxido de vanádio, e as transições de campo cristalino $d-d$ à quantidade de íons V^{4+} presentes na matriz de V_2O_5 .

Com o objetivo de avaliar os perfis de absorção dos filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$, medidas de variação de absorvância em função do comprimento de onda foram realizadas. Além disso, os perfis de absorção em função da energia de transição eletrônica (ϵ) também foram obtidos.

A **Figura 17** apresenta a variação de absorvância em função do comprimento de onda para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$. A partir da razão entre os valores de variação de absorvância e espessura dos filmes é possível obter o coeficiente de absorção (α). O gráfico inserido apresenta a variação do coeficiente de absorção em função da energia de transição eletrônica ($2p \rightarrow 3d$).

Figura 17. Espectros Vis-IR próximo obtidos para os filmes (■) V_2O_5 , (●) V_2O_5/PEI e (○) $V_2O_5/PEI/NpCs$. O gráfico inserido apresenta a variação do coeficiente de absorção (α) em função da energia de transição eletrônica (ϵ) para os filmes descritos acima.

Observa-se um máximo em 3,1 eV ($1,8 \text{ cm}^{-1}$) para o filme V_2O_5 e 3,2 eV ($0,6 \text{ cm}^{-1}$) para ambos os filmes $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$. Esses valores característicos dependem somente da transição $\text{O}^{2p} \rightarrow \text{V}^{3d}$, conforme citado acima, não sendo relacionados às quantidades de íons V^{4+} presentes nos filmes. Observa-se que os valores de coeficiente de absorção obtidos para os filmes auto-organizados são bem menores com relação ao valor obtido para o V_2O_5 . Esse fato pode ser explicado devido à presença do polímero que promove uma diminuição da quantidade de V_2O_5 por unidade de volume.

Ainda conforme descrito no trabalho de *Bullot et al.*, para semicondutores amorfos, como é o caso do V_2O_5 utilizado neste trabalho, o gráfico $(\alpha\varepsilon)^{1/2}$ versus ε permite a determinação dos valores de energia de *band gap* ótico (ε_g) por meio da extrapolação $(\alpha\varepsilon)^{1/2} = 0$.⁹³ A **Figura 18** apresenta o gráfico de $(\alpha\varepsilon)^{1/2}$ em função dos valores da energia de transição eletrônica (ε).

Figura 18. Gráficos de $\alpha\varepsilon^{1/2}$ versus ε obtidos para os filmes (■) V_2O_5 , (●) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$ e (○) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{CNPs}$.

Os valores de energia de *band gap* ótico (ε_g) obtidos foram de 2,65 eV para os filmes V_2O_5 e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$ e de 2,56 para o filme $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$. Observa-se que os valores de ε_g são muito próximos para os três materiais estudados neste trabalho,

indicando que a formação dos filmes auto-organizados com a inserção do polímero e de nanopartículas de carbono na estrutura dos nanocompósitos não afetam as propriedades óticas referentes à transição $O^{2p} \rightarrow V^{3d}$ do V_2O_5 .

4. ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLECTÂNCIA DOS FILMES V_2O_5 , V_2O_5/PEI E $V_2O_5/PEI/CNPs$

Conforme descrito por *Swanepoel*, diversos parâmetros óticos, tais como índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e espessura de filmes finos uniformes (d) podem ser determinados a partir de medidas espectrofotométricas. Os métodos propostos pela literatura caracterizam-se por relacionar espectros de transmitância (T), reflectância (R) ou absorvância (A) em função do espectro de comprimento de onda (λ), característicos por apresentarem efeitos de interferência, denominados *franjas de interferência*. Estes espectros com franjas de interferência apresentam uma série contínua de máximos e mínimos (interferências construtiva e destrutiva, respectivamente), cujos valores são empregados em algoritmos para a determinação dos parâmetros desejados (índice de refração, coeficiente de extinção e/ou espessura).^{94, 95}

Sabe-se que a espessura é necessária para o cálculo do coeficiente de difusão dos íons lítio (D_{Li^+}) no interior da matriz hospedeira⁹⁶, bem como a capacidade de carga dos filmes. Sendo assim, com a finalidade de se obter a espessura dos filmes por meio de padrões de franjas de interferência, medidas de reflectância especular foram realizadas. Por meio dos espectros obtidos os valores de espessura para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ foram estimados, sendo: 180, 113 e 164 nm, respectivamente.

A **Figura 19** apresenta os espectros de reflectância especular obtidos para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Figura 19. Espectros de reflectância especular obtidos para os filmes (■) V_2O_5 , (●) V_2O_5/PEI e (○) $V_2O_5/PEI/CNPs$; $n_0 = 2,00$, $n_1 = 1,85$ e $n_2 = 1,90$, sendo n_0 , n_1 e n_2 os índices de refração fixados para o vidro, a camada de óxido de estanho dopado com flúor e o filme analisado, respectivamente.

O maior valor de espessura, observado para o filme V_2O_5 , deve-se ao método de preparo da amostra. Com relação aos filmes auto-organizados, observa-se que a presença das nanopartículas de carbono leva a um aumento na espessura do filme, devido ao fato de as nanopartículas apresentarem um raio hidrodinâmico de 35 a 50 nm, conforme descrito acima. A influência das nanopartículas de carbono com relação ao comportamento eletroquímico dos materiais será investigada posteriormente.

5. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE V_2O_5 NOS FILMES V_2O_5/PEI E $V_2O_5/PEI/CNPs$

Baseado nos dados anteriormente descritos a respeito da quantidade de V_2O_5 presente nos filmes (**Figura 16**), a técnica de espectrofotometria de absorção na região do visível-infravermelho próximo (Vis-IR) foi utilizada com a finalidade de determinar a quantidade de V_2O_5 presente nos filmes auto-organizados.

Conforme proposto por *Almuaibed et al.*, complexos com absorção na região azul do espectro Vis-IR são formados à base de vanádio (V^{5+}) e H_2O_2 ($3,0 \text{ mmol L}^{-1}$) quando em meio ácido (H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$).⁸⁸

A **Figura 20a** apresenta os espectros Vis-IR obtidos a partir das soluções-padrão de V_2O_5 com concentrações de 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} e $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A curva de calibração foi obtida através dos valores de variação de absorção máxima ($\lambda = 460 \text{ nm}$) em função da concentração, como mostra o gráfico inserido na **Figura 20a**.

Figura 20. (a) Espectros Vis-IR obtidos para as soluções-padrão com concentrações 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} e $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O gráfico inserido apresenta os valores de variação de absorção em 460 nm em função da concentração das soluções-padrão. **(b)** Espectros Vis-IR obtidos para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Da curva de calibração tem-se que:

$$\Delta A_{460nm} = 549,87429[V_2O_5] + 0,00397 \quad R^2 = 0,99722$$

onde ΔA_{460nm} equivale aos valores de variação de absorção máxima ($\lambda = 460 \text{ nm}$), $[V_2O_5]$ equivale à concentração de V_2O_5 em mol L^{-1} e R^2 equivale ao erro quadrático obtido através da linearização da curva experimental. O valor correspondente ao coeficiente angular equivale à absortividade molar (ϵ) do complexo de V_2O_5 e H_2O_2 multiplicado pela massa molar do V_2O_5 , $\epsilon = 549,87429 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

A **Figura 20b** apresenta os espectros de absorção no Vis-IR referentes às soluções dos filmes dissolvidos, conforme descrito na metodologia experimental. Como é possível observar, as absorções das soluções dos filmes interpolam-se às absorções das soluções-padrão e, portanto, as absorções das soluções dos filmes estão dentro da linearidade da curva de calibração. Neste caso, a utilização da *Lei de Beer-Lambert* é aplicável. A **Tabela 1** apresenta os valores em quantidade de matéria obtidos para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Tabela 1. Quantidade de matéria determinada através de espectrofotometria para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

	Quantidade de V_2O_5 μg	Quantidade de V_2O_5 nmol
V_2O_5/PEI	36,4	200
$V_2O_5/PEI/NpCs$	24,0	132

Para o preparo do filme V_2O_5 , utilizado para comparação do comportamento eletroquímico do material eletroativo (V_2O_5) com relação aos materiais auto-organizados, tomou-se por base a quantidade de V_2O_5 (em nmol) do filme V_2O_5/PEI .

A **Tabela 2** apresenta os valores de volume molar e densidade específica para os filmes investigados, determinados através da obtenção dos valores de espessura obtidos

e anteriormente apresentados (**Tabela 1**) e com os valores de V_2O_5 presente em cada filme.

Tabela 2. Valores de volume molar e densidade específica determinados para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

	Volume molar <i>mmol cm⁻³</i>	Densidade específica <i>g cm⁻³</i>
V_2O_5	11	2,1
V_2O_5/PEI	15	2,8
$V_2O_5/PEI/NpCs$	10	1,9

Apesar de as quantidades de V_2O_5 serem aproximadamente iguais para os filmes V_2O_5 e V_2O_5/PEI , o volume molar e a densidade específica de ambos é bastante diferente. Esta diferença é associada à presença do polímero em matrizes hospedeiras auto-organizadas visto que o polímero é menos denso, principalmente acima da sua temperatura vítrea (300 K).^{97, 98}

6. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

A **Figura 21** apresenta o padrão de DRX para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$. O padrão de DRX corresponde ao empilhamento unidimensional das primeiras fitas do V_2O_5 xerogel perpendiculares ao substrato.⁴² Diferentemente dos resultados observados na literatura, um empilhamento unidimensional $00l$ característico para o V_2O_5 xerogel não é observado. Os resultados mostram apenas o pico correspondente ao plano $00l$ e a ausência dos harmônicos, indicando uma proporção predominante de uma fase amorfa do V_2O_5 xerogel produzido neste trabalho, provavelmente associada ao método de preparo adotado.

Figura 21. Padrões de DRX para (a) V_2O_5 , (b) V_2O_5/PEI , e (c) $V_2O_5/PEI/NpCs$ depositados sobre substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

7. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Neste trabalho, há o interesse em se avaliar o efeito de PEI e NpCs no transporte de íons lítio e na acessibilidade dos sítios eletroativos no interior das matrizes hospedeiras, tornando-se necessário a investigação sobre a morfologia dos materiais, uma vez que áreas superficiais grandes também podem facilitar o acesso dos íons inseridos aos sítios V_2O_5 . Sendo assim, morfologia e rugosidade superficiais foram investigadas e estimadas através da técnica de Microscopia de Força Atômica. Os filmes foram depositados em uma placa de $Si(100)$. A **Figura 22** apresenta as imagens obtidas para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Figura 22. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes (a) V_2O_5 , (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$, e (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$ depositados em substrato de $\text{Si } (100)$. Área explorada: $1 \mu\text{m}^2$.

A partir da **Figura 22** pode ser observado que a morfologia dos materiais auto-organizados é bastante similar. Entretanto, a morfologia do filme V_2O_5 difere um pouco

da morfologia dos materiais auto-organizados, provavelmente como consequência da presença do polímero. Nota-se que o tamanho dos agregados é maior para o filme V_2O_5 e os materiais auto-organizados apresentam uma distribuição mais ampla de tamanho de agregados, tornando a diferença entre os seus valores de Ra (rugosidade aritmética) pequena (5,58 nm para o V_2O_5 , 7,12 nm para o V_2O_5/PEI e 8,31 nm para o $V_2O_5/PEI/NpCs$). Portanto, as propriedades eletroquímicas e cromogênicas desses materiais dependem preferencialmente das propriedades do interior das matrizes hospedeiras, como a difusão dos íons lítio e o número de sítios eletroativos acessíveis.

8. CONDUTIVIDADE

As propriedades elétricas como resistividade (ρ) e condutividade (σ) estão incluídas entre as muitas propriedades físico-químicas de um material nanoestruturado, tanto para o esclarecimento do comportamento fundamental do material quanto para a obtenção, desenvolvimento e caracterização de novos materiais. A resistividade elétrica é uma grandeza física relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga sendo, ao contrário da resistência elétrica (R), uma propriedade intrínseca da matéria, *i.e.*, independente das dimensões do corpo estudado. A condutividade elétrica de um material é inversamente proporcional à resistividade elétrica, conforme apresentado pela *Equação 3*.⁹⁹

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 3}$$

A condutividade elétrica dos materiais auto-organizados foi determinada de forma indireta, medindo-se a resistividade elétrica dos filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$, através da utilização do método de quatro pontas colineares. A aplicação do método é feita através de quatro eletrodos dispostos linearmente, sendo os

dois eletrodos externos utilizados para as medidas de corrente e os dois eletrodos internos utilizados para as medidas de potencial (**Figura 23**). Para as medidas realizadas foi adotada a seguinte configuração: dois eletrodos internos para a aplicação de potenciais diversos (E) e dois eletrodos externos para as medidas de correntes (i) obtidas devido à aplicação de potencial.

Figura 23. Esquema apresentando a geometria empregada para uma sonda com quatro pontas colineares e equidistantes sobre uma amostra de dimensões semi-infinitas. Imagem adaptada de <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf>

Giroto et al. apresenta em um trabalho de divulgação na revista *Química Nova* algumas considerações teóricas e experimentais a respeito da obtenção de dados de resistividade elétrica. De maneira geral, sendo V a tensão a uma distância s de um eletrodo que transporta uma corrente i em um determinado material depositado sob um substrato de formato arbitrário e com geometria finita, a resistividade elétrica pode ser definida de acordo com a **Equação 4** abaixo, sendo F um fator de correção tabelado relacionado ao formato da amostra e às suas dimensões, ao substrato utilizado e ao arranjo das pontas.⁹⁹

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \quad \text{Equação 4}$$

Além disso, para amostras retangulares de comprimento e largura finitos e de espessura l e sendo $l < 0,4s$, como é o caso dos filmes utilizados neste trabalho ($A = 1$

cm^2 e l na ordem de nanômetros), a **Equação 4** pode ser simplificada, levando à **Equação 5** abaixo. Levando-se em consideração as condições acima apresentadas, para o caso das medidas obtidas neste experimento, o fator de correção tabelado é 4,5324.⁹⁹

$$\rho = \frac{V}{i} l F \quad \text{Equação 5}$$

A **Figura 24** apresenta a curva obtida através da variação do potencial aplicado (multiplicado pelo fator de correção F) e as respectivas respostas de corrente para os filmes $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$.

Figura 24. Variação do potencial em função da corrente para os filmes (a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$ e (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$.

A partir da linearização das curvas, obtêm-se as **Equações 6** e **7** abaixo para os materiais $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$, onde E equivale aos valores de variação do potencial aplicado, i equivale à corrente obtida como resposta à aplicação de potencial e R^2 equivale ao erro quadrático obtido através da linearização da curva experimental.:

$$E = 2,04 \times 10^5 i + 3,73 \quad R^2 = 0,99897 \quad \text{Equação 6}$$

$$E = 1,55 \times 10^5 i + 7,01 \quad R^2 = 0,99555 \quad \text{Equação 7}$$

O coeficiente angular das curvas obtidas representa o valor da resistividade elétrica (ρ) do material, *i.e.*, para os filmes $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$, os respectivos

valores de resistividade obtidos foram de $2,04 \times 10^5$ e $1,55 \times 10^5 \Omega cm^{-2}$, sendo assim, os valores de condutividade elétrica para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ foram de $4,90 \times 10^{-6}$ e $6,45 \times 10^{-6} S cm^{-1}$.

A condutividade eletrônica no V_2O_5 é uma consequência direta da quantidade de portadores de carga (*polarons*) presente no material, que apresentam a capacidade deslocarem-se dos íons V^{4+} para os íons V^{5+} quando submetidos a um campo elétrico externo.⁵¹ Entretanto, o material $V_2O_5/PEI/NpCs$, apesar de apresentar a menor quantidade de material eletroativo, conforme relatado anteriormente, apresenta uma condutividade eletrônica um pouco maior do que a do material V_2O_5/PEI . Estes resultados estão relacionados à presença de uma mistura de carbonos sp^2 e sp^3 na estrutura carbônica das nanopartículas de carbono, sugerindo que estas agem como conectores elétricos entre as lamelas da matriz de V_2O_5 , possibilitando um aumento na condutividade eletrônica do material.

9. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A **Figura 16** apresentada anteriormente mostrou o processo de crescimento dos filmes auto-organizados em função do número de bicamadas e das absorções na região do visível-infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Foi evidenciado o crescimento linear, o qual levou a um controle na auto-organização dos filmes, a um alto controle de espessura e a uma distribuição uniforme do material eletroativo (V_2O_5).

Visando compreender as interações entre os materiais componentes dos filmes, a técnica de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada. A **Figura 25** apresenta os espectros FTIR para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

As bandas em 498 e 752 cm^{-1} observadas para o filme V_2O_5 são associadas aos níveis vibracionais dos estiramentos simétrico e não-simétrico das ligações V-O-V e V-O respectivamente. Os átomos de oxigênio correspondem aos da pirâmide de base quadrada VO_5 (**Figura 26**).^{13, 84} No caso dos filmes auto-organizados, observam-se tais bandas em 495 e 750 cm^{-1} para o $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$ e 499 e 746 cm^{-1} para o $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$. Observa-se que não há um deslocamento significativo de tais bandas em comparação com as bandas referentes ao V_2O_5 . Sendo assim, a formação dos filmes auto-organizados com a inclusão do polímero PEI e de nanopartículas de carbono não alteram a ligação entre os átomos de vanádio e oxigênio no plano da pirâmide de base quadrada VO_5 .

Figura 25. Espectro FTIR para (a) V_2O_5 , (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$, e (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$ depositados sobre substrato de Si (100). O sinal * indica as bandas referentes aos modos vibracionais associadas ao Si 100.

Figura 26. Estrutura esquemática representando a pirâmide de base quadrada VO₅.

A banda observada em 1000 cm⁻¹ está associada aos modos vibracionais dos grupos vanadila (V=O). Para os materiais auto-organizados tal banda desloca-se para frequências mais baixas, situada em 965 cm⁻¹ para o filme V₂O₅/PEI e 968 cm⁻¹ para o filme V₂O₅/PEI/NpCs. A presença do polímero PEI nos filmes auto-organizados promove estes deslocamentos como uma consequência das interações específicas entre os nitrogênios dos grupos amina do polímero e os oxigênios dos grupos vanadila do V₂O₅ (**Figura 27**).^{13, 29, 84} Tais interações específicas promovem um aumento no comprimento da ligação V=O, o que leva a um deslocamento para frequências mais baixas. Estas interações específicas são responsáveis pelo crescimento dos materiais auto-organizados, como também influenciam no transporte de íons lítio dentro da matriz hospedeira, mostradas abaixo, devido à blindagem eletrostática relacionada às interações dos íons e o oxigênio do grupo vanadila, o qual apresenta uma maior densidade eletrônica no grupo VO₅. Este resultado demonstra que o sistema se auto-organiza a partir de sítios estratégicos para um melhor desempenho eletroquímico das matrizes hospedeiras.

Figura 27. Imagem esquemática representando a interação existente entre os grupos amina do polímero poli(etilenoimina) e os grupos vanadila do V_2O_5 .

Resultados descritos na literatura mostram o desaparecimento da banda referente ao modo vibracional dos grupos $V=O$ interagindo axialmente com moléculas de H_2O , localizada em 926 cm^{-1} para o filme V_2O_5 . Em contraste com tais resultados, para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$, o desaparecimento das bandas referentes a modo vibracional supracitado não é observado. Entretanto, é observado um deslocamento para frequências mais baixas (896 e 899 cm^{-1} para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$, respectivamente), indicando que o polímero não substitui completamente as moléculas de água presentes entre as camadas da matriz de V_2O_5 . A presença do polímero entre as camadas da matriz de V_2O_5 ocasiona em uma substituição parcial das moléculas de água, levando a um enfraquecimento das interações entre estas e a matriz de V_2O_5 , o que pode ser observado pela diminuição da frequência vibracional referente a tais modos vibracionais. De acordo com *Aldebert et al.* e *Baddour et al.*, moléculas de água fracamente ligadas à matriz de V_2O_5 são substituídas por moléculas do solvente da solução eletrolítica antes de medidas eletroquímicas.^{36, 100}

10.CURVAS DE CARGA/DESCARGA

A capacidade de armazenamento de carga é uma das propriedades consideradas importantes para eletrodos de intercalação, principalmente quando utilizados em dispositivos como microbaterias, sendo essa propriedade avaliada através de processos de eletro-inserção/deinserção de íons em matrizes hospedeiras. No caso de materiais,

cuja matriz hospedeira é constituída de óxidos de metais de transição, a quantidade de espécie iônica inserida está diretamente relacionada à capacidade do material eletroativo, *i.e.*, na capacidade em armazenar íons no interior de sua estrutura e elétrons em sua banda de condução.

Um método para avaliar a capacidade de armazenamento carga de um material é a partir da eletro-inserção/deinserção de íons em regime galvanostático, *i.e.*, através da aplicação de uma densidade de corrente. Sendo assim, pode-se compreender o processo de intercalação no V_2O_5 da seguinte forma: ao submeter a matriz hospedeira a uma densidade de corrente constante, elétrons são injetados na banda de condução do óxido metálico e, devido ao fato de a mobilidade eletrônica ser maior que a mobilidade iônica, tais elétrons difundem-se até os sítios eletroativos presentes na superfície do material. Os íons lítio presentes na solução eletrolítica são, então, intercalados para o interior da matriz hospedeira devido ao campo elétrico gerado na superfície eletrodo/solução eletrolítica, mantendo a eletroneutralidade no óxido metálico. O par elétron-íon difunde para o interior da matriz hospedeira a fim de minimizar o gradiente de concentração na superfície do eletrodo.

Em regimes galvanostáticos como o descrito acima, o processo de redução do material eletroativo e o processo de difusão dos íons lítio no interior da matriz hospedeira são avaliados através da análise da variação do potencial em função do tempo. Sendo assim, analisando-se o tempo total para que ocorram os processos de inserção/deinserção de íons, e considerando-se a densidade de corrente aplicada e a quantidade de material eletroativo nos eletrodos, é possível determinar a carga específica armazenada. Os limites de potencial para os processos de oxidação e redução foram de 1,0 e -1,1 V (*vs* Ag/Ag⁺ em CP), respectivamente. O limite de potencial para o processo de oxidação é suficientemente alto para remover os íons lítio das matrizes sem

a ocorrência de reações paralelas com a solução eletrolítica. O limite de potencial para o processo de redução é necessário para evitar reações eletroquímicas com o solvente da solução eletrolítica.

A. INSERÇÃO E EXTRAÇÃO DE ÍONS LÍTIO NOS FILMES V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$

A **Figura 28** apresenta as curvas de carga/descarga em função da razão estequiométrica máxima ($x_{máx}$ em $Li_xV_2O_5$) sob as densidades de corrente de 30, 80, 100, 150 e 200 $\mu A\ cm^{-2}$ e a **Figura 29** apresenta a variação das razões estequiométricas máximas ($x_{máx}$ em $Li_xV_2O_5$) em função das densidades de corrente aplicadas para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$, durante o processo de redução, i.e., inserção de íons lítio na matriz hospedeira.

Figura 28. Curvas de carga/descarga em função da razão estequiométrica máxima ($x_{máx}$) de íons lítio inseridos na matriz de V_2O_5 ($Li_xV_2O_5$) para os filmes (a) V_2O_5 , (b) V_2O_5/PEI e (c) $V_2O_5/PEI/NpCs$ sob as densidades de corrente de 30, 80, 100, 150 e 200 $\mu A\ cm^{-2}$.

Observa-se que a razão estequiométrica máxima ($x_{m\acute{a}x}$) aumenta com o decréscimo da densidade de corrente em decorrência da baixa mobilidade iônica e/ou alta resistência de transferência de carga (R_{ct}) na matriz de intercalação. Os valores de $x_{m\acute{a}x}$ para as densidades de corrente de 30 e 200 $\mu A\ cm^{-2}$ são apresentados na **Tabela 3** abaixo.

Figura 29. Variação das razões estequiométricas máximas ($x_{m\acute{a}x}$ em $Li_x V_2 O_5$) em função das densidades de corrente aplicadas aos filmes (■) $V_2 O_5$, (●) $V_2 O_5/PEI$ e (○) $V_2 O_5/PEI/NpCs$.

Tabela 3. Valores de $x_{m\acute{a}x}$ para os filmes $V_2 O_5$, $V_2 O_5/PEI$ e $V_2 O_5/PEI/NpCs$ sob as densidades de corrente de 30 e 200 $\mu A\ cm^{-2}$.

	30 $\mu A\ cm^{-2}$	200 $\mu A\ cm^{-2}$
$V_2 O_5$	0,92	0,33
$V_2 O_5/PEI$	0,60	0,38
$V_2 O_5/PEI/NpCs$	0,93	0,57

Através das curvas de carga/descarga (**Figura 28**), da curva de variação da razão estequiométrica máxima em função das densidades de corrente aplicadas (**Figura 29**) e da **Tabela 3** apresentadas acima, observa-se que, para densidades de corrente mais altas,

os valores de $x_{m\acute{a}x}$ para o filme $V_2O_5/PEI/NpCs$ são muito maiores do que os valores de $x_{m\acute{a}x}$ para os filmes V_2O_5 e V_2O_5/PEI . Sob a densidade de corrente de $200 \mu A cm^{-2}$, a quantidade de íons lítio inseridos no filme $V_2O_5/PEI/NpCs$ é aproximadamente 1,7 e 1,5 vezes maior em comparação às quantidades de íons lítio inseridos nos filmes V_2O_5 e V_2O_5/PEI , respectivamente. Para densidades de corrente mais baixas, comportamento semelhante é observado, visto que os valores de $x_{m\acute{a}x}$ para o filme $V_2O_5/PEI/NpCs$ ainda são muito maiores do que os valores de $x_{m\acute{a}x}$ para os filmes V_2O_5 e V_2O_5/PEI , exceto para a densidade de corrente mais baixa ($30 \mu A cm^{-2}$), em que os valores de $x_{m\acute{a}x}$ dos filmes $V_2O_5/PEI/NpCs$ e V_2O_5 se igualam. Com relação aos filmes auto-organizados, observa-se que o desempenho do filme V_2O_5/PEI é bastante inferior em comparação ao desempenho do filme $V_2O_5/PEI/NpCs$. Sabe-se que a presença do polímero pode estar associada a uma diminuição dos sítios eletroativos da matriz de V_2O_5 .

A partir da **Figura 29** observa-se também uma diferença entre as variações dos valores de $x_{m\acute{a}x}$ em função das densidades de corrente aplicadas para os materiais investigados. A variação dos valores de $x_{m\acute{a}x}$ para o filme V_2O_5 é maior em comparação com os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$, o que pode ser relacionado a uma mobilidade iônica mais baixa dos íons lítio no interior do filme V_2O_5 . Conforme anteriormente descrito a partir das medidas de FTIR (**Figura 25**), a presença do polímero nos filmes auto-organizados promove interações específicas entre os nitrogênios dos grupos amina do polímero e os oxigênios dos grupos vanadila ($V=O$) do V_2O_5 . Tais interações promovem uma blindagem eletrostática entre os íons lítio e os oxigênios dos grupos $V=O$, favorecendo um aumento na mobilidade iônica e, por consequência, ocasionando em um aumento na quantidade de íons lítio inseridos na matriz de intercalação.

A **Figura 30** apresenta as capacidades diferenciais (dx/dE), obtidas através das curvas de carga/descarga (**Figura 28**), em função do potencial para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ para as densidades de corrente de 30, 100 e 200 $\mu A\ cm^{-2}$.

Figura 30. Capacidades diferenciais (dx/dE) em função do potencial para os filmes (a) V_2O_5/PEI e (b) $V_2O_5/PEI/NpCs$ sob as densidades de corrente de (—) 200, (●) 100 e (□) 30 $\mu A\ cm^{-2}$.

De acordo com *Hibino e Kudo*, os quais investigaram a inserção de íons lítio em matrizes de V_2O_5 , há dois tipos diferentes de sítios de inserção na matriz: sítio de inserção *a*, próximo ao oxigênio da estrutura quadrado planar VO_5 e o sítio de inserção *b*, próximo ao oxigênio do grupo $V=O$, conforme demonstra a **Figura 31** abaixo.^{101, 102} Sendo assim, durante a inserção de íons lítio na matriz de V_2O_5 , dois picos são observados para ambos os materiais auto-organizados, relacionados aos sítios *a* e *b*, respectivamente.

Observa-se que, tanto para o filme V_2O_5/PEI quanto para o filme $V_2O_5/PEI/NpCs$, os picos referentes aos sítios de inserção *a* e *b* situam-se em $-0,31$ e

0,00 V, respectivamente. Sendo assim, a presença das nanopartículas de carbono não modifica os sítios de inserção de íons lítio na matriz de V_2O_5 .

Figura 31. Imagem esquemática representando os sítios de inserção de íons lítio da matriz V_2O_5 . Adaptada de *Imamura, D.; Miyayama, M. Solid State Ionics* **2003**, 161, (1-2), 173-180.¹⁰²

Sob a densidade de corrente de $30 \mu A cm^{-2}$ os picos são mais pronunciados devido à grande quantidade de íons lítio inseridos na matriz. Além disso, para o filme $V_2O_5/PEI/NpCs$ tais picos são mais pronunciados como consequência de uma alta conexão elétrica entre sítios isolados das cadeias da matriz V_2O_5 . A presença das nanopartículas de carbono na solução do polímero orgânico, o qual é um isolante elétrico, permite a conexão elétrica entre os sítios isolados, permitindo um maior acesso dos íons lítio aos sítios eletroativos.

B. CAPACIDADES ESPECÍFICAS PARA OS FILMES V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$

A **Figura 32** apresenta as curvas de carga/descarga em função da carga máxima inserida ($q_{máx}$) nos filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ sob as densidades de corrente de 30, 80, 100, 150 e $200 \mu A cm^{-2}$.

Figura 32. Curvas de carga/descarga em função da carga máxima inserida ($q_{m\acute{a}x}$) para os filmes (a) V_2O_5 , (b) V_2O_5/PEI e (c) $V_2O_5/PEI/NpCs$ sob as densidades de corrente de 30, 80, 100, 150 e 200 $\mu A\ cm^{-2}$.

A partir da **Figura 32** observa-se que, para densidades de corrente maiores, as quantidades de carga inserida nos filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ são muito próximas (aproximadamente $7,5\ mC\ cm^{-2}$, para a densidade de corrente de $200\ \mu A\ cm^{-2}$). Já para densidades de corrente menores observa-se que a quantidade de carga inserida no filme V_2O_5 é muito superior às quantidades de carga inseridas nos filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$. Entretanto, para que os resultados sejam mais bem compreendidos e, posteriormente, melhor comparados aos dados encontrados na literatura, deve-se levar em conta a carga inserida nos filmes em função da espessura dos filmes e da quantidade

de material eletroativo (V_2O_5), anteriormente determinadas e apresentadas nesse trabalho.

A partir dos valores de espessura obtidos para os materiais e dos valores de carga máxima de redução obtidos através das curvas de carga/descarga (**Figura 32**), as capacidades volumétricas foram determinadas para cada material sob as densidades de corrente de 200 e 30 $\mu A\ cm^{-2}$ e são apresentadas na **Tabela 4** abaixo.

Tabela 4. Variação das capacidades específicas volumétricas sob as densidades de corrente de 200 $\mu A\ cm^{-2}$ e 30 $\mu A\ cm^{-2}$ para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

	Capacidade específica volumétrica a 30 $\mu A\ cm^{-2}$ $C\ cm^3$	Capacidade específica volumétrica a 200 $\mu A\ cm^{-2}$ $C\ cm^3$
V_2O_5	1200	430
V_2O_5/PEI	877	561
$V_2O_5/PEI/NpCs$	930	572

A partir dos valores apresentados na **Tabela 4** observa-se que, para a menor densidade de corrente aplicada (30 $\mu A\ cm^{-2}$), as capacidades específicas volumétricas para os filmes auto-organizados é inferior à capacidade específica para o V_2O_5 . Entretanto, para a maior densidade de corrente aplicada (200 $\mu A\ cm^{-2}$), os materiais auto-organizados apresentam capacidades específicas volumétricas superiores à capacidade específica volumétrica do V_2O_5 . Observa-se ainda que os materiais auto-organizados apresentam capacidades específicas volumétricas semelhantes, tanto para a densidade de corrente mais alta quando para a densidade de corrente mais baixa. O desempenho dos materiais em densidades de corrente mais altas é importante devido ao

fato de estar relacionado à potência, uma vez que esta decorre da relação entre a densidade de corrente aplicada no material e a voltagem aplicada. Sendo assim, os resultados obtidos a partir da análise das capacidades específicas volumétricas indicam que os materiais auto-organizados apresentam um desempenho superior em comparação ao filme de V_2O_5 .

Considerando a quantidade de material eletroativo (V_2O_5) presente nos materiais investigados e os valores de carga máxima de redução obtidos através das curvas de carga/descarga (**Figura 32**), as capacidades específicas gravimétricas para cada um dos materiais foram determinadas para as densidades de corrente aplicadas. A **Figura 33** apresenta as curvas das capacidades específicas em função das densidades de corrente aplicadas e a **Tabela 5** apresenta os valores das capacidades específicas para as densidades de corrente de 30 e 200 $\mu A\ cm^{-2}$ para os filme V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Figura 33. Variação das capacidades específicas gravimétricas (C_{esp}) em função das densidades de corrente aplicadas aos filmes (■) V_2O_5 , (●) V_2O_5/PEI e (○) $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Tabela 5. Variação das capacidades específicas gravimétricas sob as densidades de corrente de $200 \mu A cm^{-2}$ e $30 \mu A cm^{-2}$ para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

	Capacidade específica gravimétrica a $200 \mu A cm^{-2}$ $mA h g^{-1}$	Capacidade específica gravimétrica a $30 \mu A cm^{-2}$ $mA h g^{-1}$
V_2O_5	49	163
V_2O_5/PEI	54	88
$V_2O_5/PEI/NpCs$	84	137

A partir da **Tabela 5** observa-se que, para a densidade de corrente de $30 \mu A cm^{-2}$, a capacidade específica gravimétrica para o V_2O_5 é maior do que a capacidade específica gravimétrica para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$. Entretanto, a partir da **Figura 33** observa-se que os valores de capacidade específica gravimétrica do filme $V_2O_5/PEI/NpCs$ é superior aos valores de capacidade específica gravimétrica do filme V_2O_5 (exceto para as densidades de corrente de $30 \mu A cm^{-2}$). Além disso, observa-se que o filme $V_2O_5/PEI/NpCs$ apresenta valores de capacidade específica gravimétrica bastante superiores em comparação aos valores de capacidade específica gravimétrica do filme V_2O_5/PEI . Para a densidade de corrente mais alta ($200 \mu A cm^{-2}$), por exemplo, conforme mostra a **Tabela 5**, o desempenho do filme $V_2O_5/PEI/NpCs$ é aproximadamente 1,6 e 1,7 vezes maior em comparação ao desempenho dos filmes V_2O_5/PEI e V_2O_5 , respectivamente. Observa-se ainda que a variação da capacidade específica gravimétrica em função das densidades de corrente é bem maior para o filme V_2O_5 do que para os filmes auto-organizados. Esses resultados indicam que o acesso dos íons lítio aos sítios eletroativos do V_2O_5 é dificultado, fato esse provavelmente relacionado à baixa mobilidade iônica dos íons lítio no interior desse material, conforme

anteriormente discutido. Além disso, os resultados acima apresentados e discutidos demonstram que as NpCs contribuem para um aumento na capacidade da matriz hospedeira em armazenar carga ($\text{Li}^+ + e^-$).

Diferentes valores de capacidade específica para eletrodos catódicos contendo o V_2O_5 como material eletroativo podem ser encontrados na literatura. Entretanto, a capacidade de armazenamento de carga do eletrodo depende de diversos parâmetros experimentais, tais como o método de preparo dos materiais utilizados para a obtenção do eletrodo (sobretudo do material eletroativo), o método de deposição e/ou obtenção do eletrodo, a quantidade em massa de material eletroativo, as técnicas utilizadas para a obtenção dos dados experimentais, as densidades de corrente aplicadas, dentre outros.

Para caracterizar a capacidade de carga de uma bateria, os autores utilizam-se dos valores da própria capacidade específica gravimétrica (expressa em mAh g^{-1} ou Ah kg^{-1} , *i.e.*, a carga total por unidade em peso transferida quando uma determinada densidade de corrente é aplicada), ou de uma propriedade que descreve o tempo necessário para descarregar completamente um eletrodo negativo (ânodo), ou seja, para que todos os sítios eletroativos do material catódico sejam reduzidos, denominada taxa de carregamento (com relação ao cátodo), *taxa-C* (*C-rate*) ou apenas *C*. Wang *et al.*, por exemplo, propôs um eletrodo composto por um filme fino de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ obtendo uma capacidade específica gravimétrica de 80 mAh g^{-1} sob a taxa de carregamento de $24C$.¹⁰³

Com relação aos materiais estudados no presente trabalho, observa-se que o filme $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$ apresenta uma capacidade específica de 116 mAh g^{-1} a $28C$ enquanto os outros filmes apresentam capacidades específicas de 67 mAh g^{-1} ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}$) e 84 mAh g^{-1} (V_2O_5), *i.e.*, para uma mesma *taxa-C*, o filme $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEI}/\text{NpCs}$

apresentou uma capacidade específica aproximadamente 60% e 30% maior do que as capacidades específicas para os filmes V_2O_5/PEI e V_2O_5 , respectivamente. Esses resultados corroboram com os resultados anteriormente apresentados, *i.e.*, o filme $V_2O_5/PEI/NpCs$ apresenta um melhor desempenho relação à capacidade de armazenamento de carga.

Os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ atingiram valores de capacidade de carga de 163, 88 e 137 $mAh\ g^{-1}$, respectivamente, para valores de *taxa-C* próximos a 7C, valores estes bastante altos se comparados a valores encontrados na literatura para eletrodos de V_2O_5 . Por outro lado, no trabalho realizado por *Galiote et al.*, materiais auto-organizados de V_2O_5 , PAH e nanopartículas de prata apresentaram capacidades específicas de *ca.* 112 $mAh\ g^{-1}$ sob uma densidade de corrente de 10C, utilizando-se condições experimentais similares às do presente trabalho desenvolvido.²⁹ Sendo assim, as capacidades específicas observadas para os materiais estudados corroboram com o comportamento esperado para materiais auto-organizados de V_2O_5 obtidos a partir de metodologia experimental semelhante.

A **Tabela 6** abaixo apresenta valores de capacidade específica para materiais cujos mecanismos de reação são baseados em intercalação/deintercalação de íons lítio. Materiais utilizados atualmente pelo mercado de baterias para dispositivos portáteis, como o $LiCoO_2$, e outros materiais bastante estudados pela literatura, como o $LiMn_2O_4$ e $LiFePO_4$, apresentam valores de capacidade específica próximos aos obtidos para o material $V_2O_5/PEI/NpCs$ desenvolvido nesse trabalho, demonstrando que o material auto-organizado segue alguns dos parâmetros que avaliam a possibilidade de aplicação como microbateria para dispositivos portáteis.

Tabela 6. Desempenho eletroquímico de filmes finos compostos por materiais cujos mecanismos de reação são baseados em intercalação/deintercalação de íons lítio. Tabela adaptada de Zhou, Y.-N.; Xue, M.-Z.; Fu, Z.-W. *Journal of Power Sources* **2013**, 234, (0), 310-332.¹⁰³

Materiais	$C_{\text{esp}} / \text{mAh g}^{-1}$
LiCoO ₂	120 – 170
LiNiCoO ₂	100 – 150
LiNiMnO ₂	170
LiMn ₂ O ₄	100 – 140
LiMn _x Ni _{2-x} O ₄	70 – 100
LiFePO ₄	100 – 170
LiCoPO ₄	20
LiMnPO ₄	8
LiFeMnPO ₄	60
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	118

11.VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)

A partir da voltametria cíclica, observa-se o perfil potenciodinâmico relacionado à inserção (saída) de íons lítio nas (das) matrizes hospedeiras, possibilitando a determinação dos potenciais em que ocorre maior fluxo iônico.

Durante a varredura negativa de potencial, ocorre o processo de inserção de íons lítio na matriz hospedeira. Neste processo, tem-se a injeção de elétrons na banda de condução do V₂O₅, promovendo a redução do V⁵⁺ em V⁴⁺. Para que a eletroneutralidade seja mantida, compensando o acúmulo de carga eletrônica, íons lítio são inseridos no interior da matriz. Já durante a varredura positiva de potencial, ocorre o processo de extração de íons lítio da matriz hospedeira. Neste processo, os íons difundem e migram

novamente para a solução eletrolítica, e os elétrons são deslocados para o coletor de corrente.

Na **Figura 34** é mostrado o perfil potenciodinâmico da densidade de corrente em função do potencial para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ sob as velocidades de varredura de 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 $mV s^{-1}$. A seta indica o sentido de aumento na velocidade de varredura.

Figura 34. Perfil potenciodinâmico para os filmes (a) V_2O_5 , (b) V_2O_5/PEI e (c) $V_2O_5/PEI/NpCs$ para as velocidades de varredura de 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 $mV s^{-1}$. A seta indica o sentido de aumento na velocidade de varredura.

Conforme esperado, observa-se que a densidade de corrente aumenta com o aumento da velocidade de varredura, uma vez que o gradiente de concentração de íons lítio na interface superfície do eletrodo/solução eletrolítica aumenta. Verifica-se também que a velocidade de varredura influencia na separação dos picos de redução e oxidação. O deslocamento dos potenciais de corrente de pico catódico está relacionado à baixa

movilidade iônica dos íons lítio no interior da matriz de V_2O_5 e à resistência de transferência de carga na superfície do eletrodo. Como será discutida posteriormente, através da análise das curvas de carga/descarga, a mobilidade iônica no filme V_2O_5 é, de fato, menor quando comparada à mobilidade iônica nos filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$. Estes resultados indicam que a presença do polímero na matriz hospedeira ocasiona em um aumento na mobilidade dos íons lítio pela matriz de V_2O_5 .

12.CICLABILIDADE

Além da capacidade de armazenamento e conversão de energia de um material para eletrodos catódicos em baterias de íons lítio, outra propriedade de fundamental importância é a ciclabilidade do material, sendo uma das propriedades mais avaliadas por pesquisadores nas áreas de materiais de intercalação para baterias de íons lítio e eletroquímica de estado sólido. A ciclabilidade consiste na capacidade de um determinado material em reversivelmente intercalar íons lítio durante vários ciclos, podendo ser avaliada através de diversas técnicas como, por exemplo, a voltametria cíclica, através da qual o material é submetido a determinado número de ciclos sob uma determinada velocidade de varredura. A técnica de carga/descarga anteriormente utilizada para avaliar a capacidade do material em armazenar carga também pode ser utilizada para avaliar a quantidade de carga armazenada pelo material após vários ciclos de inserção/extração de íons e, portanto, avaliar a capacidade de retenção de carga do material após vários ciclos de inserção/extração.

A **Figura 35** apresenta a carga de redução (q_{red}) obtida a partir das curvas de carga/descarga em função do número de ciclos realizados para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Figura 35. Carga de redução em função do número de ciclos de carga/descarga realizados sob uma densidade de corrente de $200 \mu A cm^{-2}$ para (■) V_2O_5 , (●) V_2O_5/PEI e (○) $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Diferentemente de resultados já apresentados pela literatura, os materiais nanoestruturados apresentaram uma queda significativa na capacidade de inserção de íons devido ao processo de ciclagem. O filme V_2O_5 apresentou uma capacidade de inserção de íons constante, mesmo após 50 ciclos. Estes resultados sugerem que os materiais nanoestruturados apresentam sítios de imobilização de íons lítio, dificultando e/ou impossibilitando a extração dos íons em potenciais pouco positivos.

13. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Métodos envolvendo corrente ou voltagem alternada vêm sendo utilizados em sistemas eletroquímicos há mais de três décadas, sendo que neste trabalho foi aplicada a metodologia envolvendo corrente alternada. Em aspectos gerais, a técnica consiste na aplicação de um potencial controlado (E_{dc}) e tanto a fase quanto a amplitude da variável dependente (no caso, a corrente) são determinadas com respeito à variável controlada. Sendo as medidas realizadas em um domínio de frequência amplo, diferentes processos

físicos podem ser separados através de suas constantes de tempo distintas, ou seja, é possível distinguir entre processos de transferência de carga e processos difusionais.

O processo difusional dos íons lítio no interior da matriz de V_2O_5 é a etapa limitante para o processo de intercalação, como previamente abordado pela literatura. Da mesma forma, para nanocompósitos de V_2O_5 , a etapa limitante também é a difusão dos íons lítio no interior da matriz, sendo assim possível a determinação do coeficiente de difusão dos íons lítio (D_{Li}).

A **Figura 36** apresenta o diagrama de *Nyquist* para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ sob os potenciais *dc* (E_{dc}) 0,6 V e -0,8 V com amplitude *ac* de 5 mV.

Figura 36. Diagramas de Nyquist para os filmes (■) V_2O_5 , (●) V_2O_5/PEI e (○) $V_2O_5/PEI/NpCs$ para os potenciais (E_{dc}) de (a) 0,6 V e (b) -0,8 V.

Os valores de resistência a transferência de carga (R_{ct}) apresentados na **Tabela 7** podem ser estimados através da extrapolação de um semicírculo em baixas frequências.

Tabela 7. Valores de R_{ct} (em $k\Omega cm^{-2}$) para os diferentes potenciais dc (E_{dc}) aplicados aos filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI , e $V_2O_5/PEI/CNPs$.

	V_2O_5	V_2O_5/PEI	$V_2O_5/PEI/NpCs$
0,6 V	1	60	40
-0,8 V	60	20	15

A partir da **Tabela 7** observa-se que, para os materiais auto-organizados, os valores de R_{ct} decrescem a medida que o potencial torna-se mais negativo enquanto que, para o V_2O_5 , os valores de R_{ct} aumentam com o potencial.

Em 0,6 V ambos os materiais auto-organizados apresentam baixa mobilidade iônica devido à pequena quantidade de carregadores de carga na matriz de V_2O_5 , resultando em uma pequena quantidade de íons lítio inseridos na matriz. A **Figura 30** sugere que o acesso dos íons lítio aos sítios da matriz de V_2O_5 é mais pronunciado para o $V_2O_5/PEI/NpCs$ do que para o V_2O_5/PEI . Esta hipótese é confirmada de acordo com os dados de EIS, visto que os valores de R_{ct} decrescem de 60 para 20 $k\Omega cm^{-2}$ para o V_2O_5/PEI e de 40 para 15 $k\Omega cm^{-2}$ para o $V_2O_5/PEI/NpCs$ quando os potenciais E_{dc} aplicados decrescem de 0,6 para -0,8 V, respectivamente.

Em -0,8 V, como consequência do excesso de íons lítio inseridos na matriz neste potencial, interações repulsivas entre os íons lítio levam a um decréscimo na mobilidade iônica. Desta forma, a difusão semi-infinita dos íons lítio pode ser observada, sendo caracterizada pela linha reta com ângulo de fase de *ca.* 45° em baixas frequências. De acordo com os dados de impedância em frequências baixas para $E_{dc} = -0,8$ V e

utilizando o modelo proposto por *Ho et al.*, cuja equação é mostrada abaixo (**Equação 8**), o coeficiente de difusão do íon lítio foi estimado.⁹⁶

$$|Z| = \left(\frac{dE}{dq}\right) \cdot \frac{l}{D^{1/2}} \cdot \omega^{-1/2} \quad \text{Equação 8}$$

$|Z|$ é o módulo da impedância, l é a espessura dos filmes, ω é a frequência angular e dE/dq é o coeficiente angular da curva de potencial em função da carga inserida nas matrizes hospedeiras. Os valores de dE/dq foram obtidos através das curvas de carga/descarga sob uma corrente constante de $1 \mu A \text{ cm}^{-2}$. Da curva $|Z|$ em função de $\omega^{-1/2}$, os coeficientes de difusão determinados foram de $1,64 \times 10^{-15}$, $1,21 \times 10^{-14}$ e $2,26 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para os filmes V_2O_5 , V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$, respectivamente. Estes resultados indicam que a presença do PEI provocou um aumento na velocidade de difusão dos íons lítio, sugerindo que as interações entre o polímero e o V_2O_5 contribuíram para a blindagem eletrostática entre os íons lítio e os sítios com alta densidade de carga negativa do V_2O_5 . O valor do coeficiente de difusão obtido para o $V_2O_5/PEI/NpCs$ é próximo ao do V_2O_5/PEI , indicando que as NpCs não interferem de forma significativa no transporte de íons lítio no interior da matriz hospedeira.

14.DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA ELETROCRÔMICA

A intercalação de íons lítio em matrizes de V_2O_5 pode ser comprovada experimentalmente através do acompanhamento da variação de absorção de luz em função da quantidade de íons lítio inserida na matriz. Tal observação experimental deve-se à transferência de carga entre os sítios V^{4+} e V^{5+} ser responsável pela absorção observada na região vermelha do espectro eletromagnético visível ($\lambda > 600 \text{ nm}$).

O modelo de saturação de sítios descrito por *Huguenin et al.* e *Galiote et. al.* pode ser utilizado para descrever o número de sítios participantes na transferência de

carga decorrente de processos de intercalação de íons lítio em filmes cuja matriz eletroativa é o V_2O_5 , entre outros.^{1, 28, 33}

Durante a inserção de íons lítio na matriz de V_2O_5 , sítios de V^{4+} são formados, ocasionando em um aumento gradual na variação de absorvância (ΔA) devido ao aumento de sítios V^{4+} e à subsequente transferência de carga entre os sítios de V^{4+} e V^{5+} ($N_{V^{5+}} > N_{V^{4+}}$). A variação de absorvância (ΔA) em função da quantidade de íons lítio inseridos na matriz atinge um valor máximo ($\Delta A_{máx}$) quando o número de sítios de V^{4+} iguala-se ao número de sítios de V^{5+} ($N_{V^{5+}} = N_{V^{4+}}$). Posteriormente, à medida que a inserção de íons lítio prossegue, a variação de absorvância (ΔA) decresce devido a um excesso de sítios de V^{4+} em comparação com a quantidade de sítios de V^{5+} ($N_{V^{5+}} < N_{V^{4+}}$). Sendo assim, é possível inter-relacionar os processos de transferência de carga e de intercalação de íons lítio com a variação de absorvância através da expressão matemática apresentada abaixo (*Equação 9*).

$$\Delta A = r q \left(1 - \frac{q}{K} \right) \quad \text{Equação 9}$$

A carga inserida nos filmes é representada pela variável q . A constante positiva r representa a eficiência eletrocromica ($d\Delta A/dq$) para valores baixos de q , ou seja, quando $q \approx 0$ e $\Delta A \approx r q$. A constante positiva K representa a capacidade do sistema em sustentar o aumento do número de sítios de V^{4+} , ou seja, quando a carga inserida é máxima ($q_{máx}$) e, quando dividida pela constante de *Faraday*, permite a determinação da quantidade de sítios eletrocromicos.

A **Figura 37** apresenta a variação de absorvância (ΔA) para uma radiação monocromática de 700 nm em função da carga inserida nos filmes auto-organizados V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$ durante o processo de descarga para a densidade de

corrente de $30 \mu A cm^{-2}$. Os dados experimentais foram ajustados pelo comportamento parabólico quadrático, como previsto pela **Equação 9**.

Figura 37. Variação da absorvância (ΔA) em função da carga inserida na matriz sob uma densidade de corrente de $30 \mu A cm^{-2}$ para os filmes (a) V_2O_5/PEI e (b) $V_2O_5/PEI/NpCs$.

Durante o processo de inserção de íons lítio na matriz de V_2O_5 , a variação de absorvância (ΔA) atinge o valor máximo ($N_V^{5+} = N_V^{4+}$) em aproximadamente $4,3 mC cm^{-2}$ ($380 C cm^{-3}$) e $4,8 mC cm^{-2}$ ($293 C cm^{-3}$) para os filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$.

A partir das curvas ajustadas, os valores de r e K/F obtidos foram $24 cm^2 C^{-1}$ e $88,1 nmol$ para o filme V_2O_5/PEI e $22 cm^2 C^{-1}$ e $98,5 nmol$ para o filme $V_2O_5/PEI/NpCs$, respectivamente. Assumindo que todos os elétrons inseridos são responsáveis pela redução dos íons V^{5+} em íons V^{4+} , tais resultados sugerem que as quantidades de V_2O_5 que participam dos processos de redução são *ca.* $44,1 nmol$ e $49,3 nmol$,

correspondendo a *ca.* 22 e 38 % do total de sítios dos filmes V_2O_5/PEI e $V_2O_5/PEI/NpCs$, respectivamente. Sendo assim, tais resultados demonstram que as NpCs não afetam a eficiência eletrocromica do material e, além disso, tais resultados sugerem que as nanopartículas atuam como conectores elétricos entre cadeias isoladas de V_2O_5 nos materiais auto-organizados.

Conclusões

Materiais auto-organizados foram obtidos apresentando um crescimento espontâneo sob substrates condutores e não condutores como consequência das interações entre os grupos vanadila do V_2O_5 e os grupos amina do polímero poli(etilenoimina). O método *camada-por-camada* (LbL) utilizado para a obtenção dos nanocompósitos permitiu uma adsorção estratégica do polímero poli(etilenoimina) à matriz hospedeira V_2O_5 , levando a uma blindagem eletrostática entre os íons lítio intercalantes e os sítios com densidade de carga negativa elevada do V_2O_5 . Sabendo que estas interações são responsáveis pela baixa mobilidade iônica, dissipação de energia e tempo de resposta elevado durante a eletroinserção, o método utilizado apresentou um desempenho satisfatório devido à redução da velocidade de difusão dos íons lítio. Observou-se também que a incorporação das nanopartículas de carbono ao material auto-organizado foi possível devido à estabilização das mesmas ao polímero.

As curvas de carga/descarga mostraram que o desempenho do V_2O_5 /PEI/CNPs foi melhor quando comparado aos outros materiais, principalmente em altas densidades de corrente, demonstrando que as nanopartículas de carbono contribuíram para um aumento na capacidade de armazenamento de energia da matriz hospedeira.

Medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas demonstraram que as nanopartículas de carbono atuam como conectores elétricos entre cadeias isoladas de V_2O_5 no material auto-organizado, aumentando o número de sítios eletroativos disponíveis.

Portanto, os resultados apresentados neste trabalho de Mestrado demonstram que nanocompósitos podem ser espontaneamente obtidos por meio da técnica *camada-por-camada (LbL)*, apresentando propriedades interessantes para o desenvolvimento de materiais catódicos para microbaterias de íons lítio ou materiais eletrocromáticos para contra-eletrodos, demonstrando ainda que dispositivos com melhor desempenho podem ser obtidos. Além disso, o trabalho desenvolvido durante o Mestrado permitiu o estudo fundamental a respeito de eletroinserção de íons lítio em matrizes catódicas, bem como o estudo com respeito às técnicas eletroquímicas, espectro-eletroquímicas, espectroscópicas, etc..

Referências

1. Huguenin, F.; Nart, F. C.; Gonzalez, E. R.; Oliveira, O. N. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (49), 18919-18924.
2. Huguenin, F.; Gonzalez, E. R.; Oliveira, O. N. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (26), 12837-12844.
3. Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, (2), 127-156.
4. Granqvist, C. G.; Niklasson, G. A.; Azens, A. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2007**, 89, (1), 29-35.
5. Levi, M. D.; Aurbach, D. *Electrochim. Acta* **1999**, 45, (1-2), 167-185.
6. Bisquert, J. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, (15), 2435-2449.
7. Park, K.-S.; Xiao, P.; Kim, S.-Y.; Dylla, A.; Choi, Y.-M.; Henkelman, G.; Stevenson, K. J.; Goodenough, J. B. *Chemistry of Materials* **2012**, 24, (16), 3212-3218.
8. Kudo, T.; Hibino, M. *Electrochim. Acta* **1998**, 43, (7), 781-789.
9. Dalton, A. S.; Belak, A. A.; Van der Ven, A. *Chemistry of Materials* **2012**, 24, (9), 1568-1574.
10. Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P. *Advanced Materials* **1998**, 10, (10), 725-763.
11. Van der Ven, A.; Bhattacharya, J.; Belak, A. A. *Accounts of Chemical Research* **2012**.
12. Whittingham, M. S. *Chemical Reviews* **2004**, 104, (10), 4271-4301.
13. Huguenin, F.; Martins, A.R.; Torresi, R.M., Nanocomposites from V2O5 and Lithium Ion Batteries. In *Nanoenergy - Nanotechnology Applied for Energy Production*, de Souza, F. L. L., Edson Roberto, Ed. Springer: 2013; pp 153 - 177.
14. Goodenough, J. B.; Park, K.-S. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, (4), 1167-1176.
15. Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, 414, (6861), 359-367.
16. Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature* **2008**, 451, (7179), 652-657.
17. Patil, A.; Patil, V.; Shin, D. W.; Choi, J. W.; Paik, D. S.; Yoon, S. J. *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, (8-9), 1913-1942.
18. Goodenough, J. B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, (12-13), 1893-1896.
19. Brodd, R. J.; Bullock, K. R.; Leising, R. A.; Midaugh, R. L.; Miller, J. R.; Takeuchi, E. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, (3), K1-K11.
20. Broadhead J.; Butherus A.D; Hill, M. Rechargeable Nonaqueous Battery. 1974.
21. Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, (3), 587-603.
22. Whittingham, M. S. *Science* **1976**, 192, (4244), 1126-1127.
23. Intercalatable chalcogenide battery electrode - having high energy density and operable over many cycles. US4009052-A, US4009052-A 22 Feb 1977 197709.
24. Varela, H.; Huguenin, F.; Malta, M.; Torresi, R. M. *Quimica Nova* **2002**, 25, 287-299.
25. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Materials Research Bulletin* **1980**, 15, (6), 783-789.
26. Yoshino, A. S., K; Nakajima T Secondary Cell. 1987.

27. Tarascon, J. M. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2010**, 368, (1923), 3227-3241.
28. Galiote, N. A.; Parreira, R. L. T.; Rosolen, J. M.; Huguenin, F. *Electrochemistry Communications* **2010**, 12, (6), 733-736.
29. Galiote, N. A.; Camargo, M. N. L.; Iost, R. M.; Crespilho, F.; Huguenin, F. *Langmuir* **2011**, 27, (19), 12209-12217.
30. Platt, J. R. *Journal of Chemical Physics* **1961**, 34, (3), 862-&.
31. Deb, S. K. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1968**, 304, (1477), 211-&.
32. Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, (5), A546-A553.
33. Galiote, N. A.; Huguenin, F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (40), 14911-14916.
34. Facci, T.; Huguenin, F. *Langmuir* **2010**, 26, (6), 4489-4496.
35. Wiesener, K.; Schneider, W.; Ilić, D.; Steger, E.; Hallmeier, K. H.; Brackmann, E. *Journal of Power Sources* **1987**, 20, (1-2), 157-164.
36. Baddour, R.; Pereiramos, J. P.; Messina, R.; Perichon, J. J. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 314, (1-2), 81-101.
37. Cocciantelli, J. M.; Doumerc, J. P.; Pouchard, M.; Broussely, M.; Labat, J. *Journal of Power Sources* **1991**, 34, (2), 103-111.
38. Delmas, C.; Brethes, S.; Menetrier, M. *Journal of Power Sources* **1991**, 34, (2), 113-118.
39. Delmas, C.; Cognacauradou, H.; Cocciantelli, J. M.; Menetrier, M.; Doumerc, J. P. *Solid State Ionics* **1994**, 69, (3-4), 257-264.
40. Leger, C.; Bach, S.; Soudan, P.; Pereira-Ramos, J. P. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, (1), A236-A241.
41. Chernova, N. A.; Roppolo, M.; Dillon, A. C.; Whittingham, M. S. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (17), 2526-2552.
42. Livage, J. *Chemistry of Materials* **1991**, 3, (4), 578-593.
43. Livage, J. *Solid State Ionics* **1992**, 50, (3-4), 307-313.
44. Aldebert, P.; Baffier, N.; Gharbi, N.; Livage, J. *Materials Research Bulletin* **1981**, 16, (6), 669-676.
45. Benmoussa, M.; Ibnouelghazi, E.; Bennouna, A.; Ameziane, E. L. *Thin Solid Films* **1995**, 265, (1-2), 22-28.
46. Legendre, J. J.; Livage, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1983**, 94, (1), 75-83.
47. Legendre, J. J.; Aldebert, P.; Baffier, N.; Livage, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1983**, 94, (1), 84-89.
48. Yao, T.; Oka, Y.; Yamamoto, N. *Materials Research Bulletin* **1992**, 27, (6), 669-675.
49. Sayede, A. D.; Khelifa, B.; Pernisek, M.; Mathieu, C.; Aourag, H. *Solid State Ionics* **2004**, 166, (1-2), 175-181.
50. Bullot, J.; Gallais, O.; Gauthier, M.; Livage, J. *Applied Physics Letters* **1980**, 36, (12), 986-988.
51. Bullot, J.; Cordier, P.; Gallais, O.; Gauthier, M.; Livage, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 68, (1), 123-134.
52. Chirayil, T. A.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (9), L193-L195.
53. Whittingham, M. S.; Song, Y. N.; Lutta, S.; Zavalij, P. Y.; Chernova, N. A. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (33), 3362-3379.

54. Sasidharan, M.; Gunawardhana, N.; Yoshio, M.; Nakashima, K. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, (5), A618-A621.
55. Passerini, S.; Tipton, A. L.; Smyrl, W. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 39, (2-4), 167-177.
56. Passerini, S.; Chang, D.; Chu, X.; Le, D. B.; Smyrl, W. *Chemistry of Materials* **1995**, 7, (4), 780-785.
57. Passerini, S.; Smyrl, W. H.; Berrettoni, M.; Tossici, R.; Rosolen, M.; Marassi, R.; Decker, F. *Solid State Ionics* **1996**, 90, (1-4), 5-14.
58. Zhu, Q.; Li, Z.; Huang, S.; Zhang, X.; Chen, W.; Zakharova, G. S. *Electrochim. Acta* **2012**, 81, (0), 25-30.
59. Le, D. B.; Passerini, S.; Guo, J.; Ressler, J.; Owens, B. B.; Smyrl, W. H. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (7), 2099-2104.
60. Passerini, S.; Ressler, J. J.; Le, D. B.; Owens, B. B.; Smyrl, W. H. *Electrochim. Acta* **1999**, 44, (13), 2209-2217.
61. Kaskhedikar, N. A.; Maier, J. *Advanced Materials* **2009**, 21, (25-26), 2664-2680.
62. Xiong, Z.; Yun, Y. S.; Jin, H. J. *Materials* **2013**, 6, (3), 1138-1158.
63. Yang, Z. H.; Wu, H. Q. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343, (3-4), 235-240.
64. Yang, Z. H.; Wu, H. Q. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 71, (1), 7-11.
65. Atabaki, M. M.; Kovacevic, R. *Electron. Mater. Lett.* **2013**, 9, (2), 133-153.
66. Liu, H.; Ye, T.; Mao, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, (34), 6473-6475.
67. Ray, S. C.; Saha, A.; Jana, N. R.; Sarkar, R. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, (43), 18546-18551.
68. Zhu, H.; Wang, X. L.; Li, Y. L.; Wang, Z. J.; Yang, F.; Yang, X. R. *Chem. Commun.* **2009**, (34), 5118-5120.
69. Pan, D. Y.; Zhang, J. C.; Li, Z.; Wu, C.; Yan, X. M.; Wu, M. H. *Chem. Commun.* **2010**, 46, (21), 3681-3683.
70. Chandra, S.; Das, P.; Bag, S.; Laha, D.; Pramanik, P. *Nanoscale* **2011**, 3, (4), 1533-1540.
71. da Silva, J.; Goncalves, H. M. R. *Trac-Trends Anal. Chem.* **2011**, 30, (8), 1327-1336.
72. Li, H.; He, X.; Liu, Y.; Huang, H.; Lian, S.; Lee, S.-T.; Kang, Z. *Carbon* **2011**, 49, (2), 605-609.
73. Wang, X.; Qu, K.; Xu, B.; Ren, J.; Qu, X. *Nano Research* **2011**, 4, (9), 908-920.
74. Spahr, M. E.; Stoschitzki-Bitterli, P.; Nesper, R.; Haas, O.; Novak, P. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, (8), 2780-2783.
75. Netzer, L.; Sagiv, J. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, (3), 674-676.
76. Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, 210, (1-2), 831-835.
77. Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Nart, F. C. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2006**, 1, (5), 194-214.
78. Ferreira, M.; Zucolotto, V.; Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Oliveira, O. N. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2002**, 2, (1), 29-32.
79. Ferreira, M.; Huguenin, F.; Zucolotto, V.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A.; Torresi, R. M.; Oliveira, O. N. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (33), 8351-8354.
80. Huguenin, F.; dos Santos, D. S.; Bassi, A.; Nart, F. C.; Oliveira, O. N. *Advanced Functional Materials* **2004**, 14, (10), 985-991.
81. Huguenin, F.; Ferreira, M.; Zucolotto, V.; Nart, F. C.; Torresi, R. M.; Oliveira, O. N. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, (11), 2293-2299.

82. Huguenin, F.; Zucolotto, V.; Carvalho, A. J. F.; Gonzalez, E. R.; Oliveira, O. N. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (26), 6739-6745.
83. Vinhola, L.; Facci, T.; Dias, L. G.; de Azevedo, D. C.; Borissevitch, G.; Huguenin, F. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, (3), 531-+.
84. Huguenin, F.; Ticianelli, E. A.; Torresi, R. M. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, (19), 3179-3186.
85. Huguenin, F.; Torresi, R. M. *Quimica Nova* **2004**, 27, (3), 393-398.
86. Huguenin, F.; Torresi, R. M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, (6), 2202-2209.
87. P. Wong, H.; C. Dave, B.; Leroux, F.; Harreld, J.; Dunn, B.; F. Nazar, L. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, 8, (4), 1019-1027.
88. Almuaibed, A. M.; Townshend, A. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* **1989**, 335, (8), 905-909.
89. Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H. A.; Yang, X.; Lee, S.-T. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, (26), 4430-4434.
90. Wagemaker, M.; Borghols, W. J. H.; Mulder, F. M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (14), 4323-4327.
91. Lutkenhaus, J. L.; Olivetti, E. A.; Verploegen, E. A.; Cord, B. M.; Sadoway, D. R.; Hammond, P. T. *Langmuir* **2007**, 23, (16), 8515-8521.
92. Lutkenhaus, J. L.; Hammond, P. T. *Soft Matter* **2007**, 3, (7), 804-816.
93. Bullot, J.; Cordier, P.; Gallais, O.; Gauthier, M.; Babonneau, F. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 68, (1), 135-146.
94. Swanepoel, R. *Journal of Physics E-Scientific Instruments* **1983**, 16, (12), 1214-1222.
95. Swanepoel, R. *Journal of Physics E-Scientific Instruments* **1984**, 17, (10), 896-903.
96. Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, (2), 343-350.
97. Stehling, F. C.; Mandelkern, L. *Macromolecules* **1970**, 3, (2), 242-252.
98. Weyts, K.; Goethals, E. *Polymer Bulletin* **1988**, 19, (1), 13-19.
99. Giroto, E. M.; Santos, I. A. *Quimica Nova* **2002**, 25, 639-647.
100. Aldebert, P.; Baffier, N.; Gharbi, N.; Livage, J. *Materials Research Bulletin* **1981**, 16, (8), 949-955.
101. Hibino, M. K., T. Hyomen **1998**, 36, 45.
102. Imamura, D.; Miyayama, M. *Solid State Ionics* **2003**, 161, (1-2), 173-180.
103. Zhou, Y.-N.; Xue, M.-Z.; Fu, Z.-W. *Journal of Power Sources* **2013**, 234, (0), 310-332.