



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI

JOSÉ LUIZ DE SOUZA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS
ELETROQUÍMICOS DE V_2O_5 , $V_2O_5_PEO$, $V_2O_5_PANI$
E $V_2O_5_PANI_PEO$ POR DIFERENTES METODOLOGIAS
DE OBTENÇÃO**

Ouro Branco

2023



JOSE LUIZ DE SOUZA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS
ELETROQUÍMICOS DE V_2O_5 , $V_2O_5_PEO$, $V_2O_5_PANI$
E $V_2O_5_PANI_PEO$ POR DIFERENTES METODOLOGIAS
DE OBTENÇÃO**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal de São João del Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química. Orientadora: Prof^a. Dr^a Elídia Maria Guerra.

Ouro Branco

2023

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S729p Souza, José Luiz.
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS
ELETROQUÍMICOS DE V2O5, V2O5 PEO, V2O5 PANI E
V2O5 PANI PEO POR DIFERENTES METODOLOGIAS DE
OBTENÇÃO / José Luiz Souza ; orientadora Elídia Maria
Guerra. -- Ouro Branco, 2023.
73 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação
Multicêntrico em Química de Minas Gerais - Doutorado)
-- Universidade Federal de São João del-Rei, 2023.

1. Síntese Hidrotérmica. 2. Síntese Assistida por
Microondas. 3. Pentóxido de Vanádio. 4. Baterias de
Íons Lítio. 5. Cátodos. I. Guerra, Elídia Maria,
orient. II. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 2 / 2023 - PPGMQ (13.31)

Nº do Protocolo: 23122.014181/2023-75

São João del-Rei-MG, 17 de abril de 2023.

A Tese "**SÍNTESE DE V₂O₅ ATRAVÉS DE RADIAÇÃO POR MICROONDAS COM POTENCIAL DE APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS LÍTIO**", elaborada por **José Luiz de Souza** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

DOUTOR EM QUÍMICA

(Assinado digitalmente em 18/04/2023 14:54)

DANE TADEU CESTAROLLI
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQBIO (12.26)
Matrícula: 1444161

(Assinado digitalmente em 17/04/2023 17:02)

ELIDIA MARIA GUERRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQBIO (12.26)
Matrícula: 1742429

(Assinado digitalmente em 25/04/2023 09:56)

HOSANE APARECIDA TAROCO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DECEB (12.11)
Matrícula: 2434901

(Assinado digitalmente em 19/04/2023 08:10)

LUCIANO ANDREY MONTORO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 260.641.938-32

(Assinado digitalmente em 18/04/2023 11:19)

TULLIO MATENCIO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 188.218.898-58

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **2**, ano: **2023**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data de emissão: **17/04/2023** e o código de verificação: **e1cc42e334**

Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz e Antônia;
aos meus irmãos, Igor e Gabriela;
à minha esposa Mayumi
e aos meus filhos Davi, Maria Alice e Elisa.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Luiz e Antônia, pelos ensinamentos que não se adquire em qualquer outro lugar e aos meus irmãos, Igor e Gabriela, pelo carinho e motivação.

À minha esposa, Mayumi, pelo amor e companheirismo e aos meus filhos Elisa, Maria Alice e Davi pela inspiração de todos os dias.

À minha orientadora, Dra. Elídia Guerra, por todo o ensinamento, paciência, dedicação e amizade.

Aos professores da Rede Mineira de Química por compartilharem suas experiências.

À Universidade Federal de São João del Rei e ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, pela oportunidade concedida para a realização do doutorado.

Ao Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM) da UFOP e ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG) pela solicitude e presteza nas análises de FTIR e MEV.

À CAPES, CNPq, FAPEMIG/RMQ e INEO/CNPq pelo suporte financeiro.

Aos amigos da UFSJ/CAP, técnicos, docentes e terceirizados, principalmente Flaviana, Marcus, Alessandra, Ricardo, João Eduardo, Tales, Sheila e Cida pela força e amizade.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Baterias de íons lítio	15
2.2 Cátodos para baterias de íons Lítio.....	18
2.3 V ₂ O ₅ como cátodos em baterias de íons Lítio	27
2.4 Método de síntese hidrotérmica.....	34
2.5 Método de síntese assistida por microondas.....	34
2.5 Reações de Intercalação de polímeros orgânicos em matrizes de V ₂ O ₅ ...	35
3. OBJETIVOS	38
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	39
4.1 Síntese de V ₂ O ₅ pela síntese hidrotérmica.....	39
4.2 Reações de intercalação de polímeros à matriz de V ₂ O ₅	40
4.3 Síntese de V ₂ O ₅ por microondas.....	40
4.3.1 Síntese de V ₂ O ₅ por microondas em sistema fechado	40
4.3.2 Síntese de V ₂ O ₅ por microondas em sistema aberto.....	42
4.4 Técnicas de Caracterização.....	42
4.4.1 Difração de Raios-X	42
4.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	42
4.4.3 Microscopia Eletrônica de varredura.....	43
4.4.4 Voltametria cíclica.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Síntese do V ₂ O ₅ via síntese hidrotérmica	44
5.1.1 Dados de DRX do V ₂ O ₅ sintetizado via síntese hidrotérmica.....	44
5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do V ₂ O ₅ sintetizado via síntese hidrotérmica	45
5.1.3 Imagens de MEV do V ₂ O ₅ sintetizado via síntese hidrotérmica	45
5.1.4 Estudo eletroquímico de Voltametria Cíclica do V ₂ O ₅ sintetizado via síntese hidrotérmica.....	46

5.1.5 Análise da estabilidade de carga do V ₂ O ₅ sintetizado via síntese hidrotérmica.....	48
5.2 Reações de intercalação de polímeros à matriz de V ₂ O ₅	48
5.2.1 Dados de Difractometria de Raios X dos produtos de intercalação de Polímeros à matriz de V ₂ O ₅	48
5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do V ₂ O ₅ sintetizado via síntese hidrotérmica e produtos de intercalação	50
5.2.3 Voltametria cíclica dos produtos de intercalação	51
5.2.4 Análise da estabilidade de carga dos produtos de intercalação	53
5.3 Síntese de V ₂ O ₅ via microondas doméstico.....	54
5.3.1 DRX dos produtos da síntese de V ₂ O ₅ via microondas em sistema fechado.....	54
5.3.2 Dados de FTIR dos produtos da síntese de V ₂ O ₅ via microondas em sistema aberto	56
.....	56
5.3.3 Dados de MEV dos produtos da síntese de V ₂ O ₅ via microondas	57
5.3.3 Voltametria Cíclica dos produtos da síntese de V ₂ O ₅ via microondas	59
5.3.3 Análise da estabilidade de carga do V ₂ O ₅ sintetizado via microondas	61
5.3.4 Voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura do V ₂ O ₅ sintetizado via microondas	62
6 CONCLUSÕES	66
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	67
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da bateria de lítio proposta por Whittingham, em 1976. (Adaptação da figura de ©Johan Jarnestad/Academial Real Sueca de Ciências, 2019). 16	
Figura 2 - Síntese hidrotérmica de V_2O_5 . Síntese por autoclave (a); Produto da reação após 24h (b); Produto cristalizado após 10 dias em geladeira (c); Sólidos cristalizados (d) e (e); V_2O_5 calcinado (f). 39	39
Figura 3 - Síntese de V_2O_5 por microondas em sistema fechado. Mistura dos reagentes precursores (a); Síntese (b); Produto de 15 minutos de reação (c); Produto de 20 minutos de reação (d); Comparação dos produtos obtidos (e); Produto de 20 minutos calcinado (f)..... 41	41
Figura 4 - Difratoograma do V_2O_5 sintetizado pela síntese hidrotérmica 44	44
Figura 5 – Espectro na região do infravermelho do V_2O_5 obtido pela síntese hidrotérmica..... 45	45
Figura 6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do V_2O_5 sintetizado pela rota hidrotérmica. As imagens (a) a (f) se diferem quanto à magnitude e ponto de varedura empregado. 46	46
Figura 7 - Voltamograma cíclico do V_2O_5 . $v = 30 \text{ mV.s}^{-1}$, em meio de 47	47
Figura 8 - Carga do V_2O_5 até 50 ciclos de carga e descarga 48	48
Figura 9 - Difratoogramas dos produtos de intercalação dos polímeros à matriz inorgânica de V_2O_5 49	49
Figura 10 - Espectros de Infravermelho do V_2O_5 sintetizado (a) e dos produtos de intercalação V_2O_5 _PANI (b), V_2O_5 _PEO (c), e V_2O_5 _PANI_PEO (d). 51	51
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos dos produtos de intercalação V_2O_5 (a) V_2O_5 _PEO (b); 52	52
Figura 12 - Carga dos produtos de intercalação até 50 ciclos de carga e descarga. V_2O_5 _PEO (azul); V_2O_5 _PANI (vermelho); V_2O_5 _PANI_PEO (verde). 53	53
Figura 13 - Difratoogramas das amostras de V_2O_5 sintetizadas via microondas em sistema fechado. 15 min calcinado (a); 15 min seco (b); 20 min calcinado (c); 20 min seco (d). 54	54
Figura 14 - Difratoogramas do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema aberto. 56	56
Figura 15 - Espectro na região do infravermelho do V_2O_5 obtido por microondas em sistema aberto 56	56

Figura 16 - Imagens de MEV do precursor e V_2O_5 (a, b e c) e dos produtos de síntese por microondas por 15 minutos seco (d, e, f) e calcinado (g, h, i), em sistema fechado.....	57
Figura 17 - Imagens de MEV do precursor e V_2O_5 (a, b e c) e dos produtos de síntese por microondas por 20 minutos seco (d, e, f) e calcinado (g, h, i), em sistema fechado.	58
Figura 18 - Imagens de MEV do V_2O_5 obtidos através da síntese por microondas	59
Figura 19 - Voltamograma cíclico do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema fechado. $v = 30 \text{ mV.s}^{-1}$, em meio de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$	60
Figura 20 - Voltamograma cíclico do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema aberto. $v = 30 \text{ mV.s}^{-1}$, em meio de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$	61
Figura 21 - Carga anódica do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema fechado (a) e em sistema aberto (b) após sucessivos ciclos de carga e descarga.....	62
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do V_2O_5 obtido via microondas em sistema fechado a diferentes velocidades de varredura (a); Relação entre corrente de pico, como uma função da raiz quadrada da velocidade de varredura (b).	63
Figura 23 – Relação entre a corrente elétrica e velocidade de varredura na região de dupla camada elétrica.....	64
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do V_2O_5 obtido via microondas em sistema aberto a diferentes velocidades de varredura.....	65

RESUMO

Em razão da maior demanda por materiais de íons lítio, materiais catódicos de baixo custo e com alta densidade de energia têm sido exaustivamente investigados. O V_2O_5 merece destaque por possuir uma energia específica teórica de 294 mAhg^{-1} , que é superior a alguns materiais catódicos popularmente utilizados. Neste trabalho, o propósito foi a obtenção de estruturas de V_2O_5 por diferentes sínteses. Na primeira, o óxido de vanádio foi obtido pela síntese hidrotérmica utilizando-se o metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , como precursor. Estudos de caracterização indicaram a formação de V_2O_5 ortorrômbico com estrutura cristalina. Caracterizações morfológicas demonstraram uma estrutura compacta, heterogênea e não muito porosa. Já as análises de voltametria cíclica, indicaram um material com a baixa estabilidade eletroquímica. De forma a avaliar a influência da inserção de polímeros condutivos na matriz de V_2O_5 na resposta eletroquímica, polianilina e óxido de polietileno foram intercalados no óxido, para obter os híbridos $V_2O_5_PEO$, $V_2O_5_PANI$ e $V_2O_5_PEO_PANI$. Apesar de observar a presença dos polímeros na matriz inorgânica, não notou-se uma melhora na resposta eletroquímica dos materiais híbridos em comparação à matriz, mesmo a carga anódica tendo se mostrado mais estável. Na segunda síntese, V_2O_5 ortorrômbico, evidenciado pela análise de DRX, foi obtido por aquecimento assistido por radiação de microondas doméstico, utilizando-se V_2O_5 em pó puro, comercial, como precursor. Para o óxido obtido via síntese por microondas doméstico em sistema aberto, as análises de DRX apresentaram dados consistentes à estruturas em camadas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Bandas de absorção foram observadas em frequências correspondentes a presença de moléculas de água na estrutura do pentóxido de vanádio. As imagens de MEV sugeriram uma morfologia mais compacta e heterogênea o que ajuda explicar a fraca estabilidade estrutural do produto observada a partir dos testes voltametria cíclica, no qual não foi possível observar picos catódicos e anódicos bem definidos. Por outro lado, as imagens de MEV do material sintetizado por 20 minutos sob a ação da radiação por microondas doméstico em sistema fechado, a uma potência de 20% do equipamento, mostraram um material com estrutura homogênea, porosa e uniforme. A partir dos voltamogramas cíclicos foi possível observar uma boa estabilidade eletroquímica e ciclabilidade, além de uma carga anódica praticamente constante durante 100 ciclos de carga e descarga. Estes resultados indicam que o V_2O_5 obtido por radiação por microondas em sistema fechado apresenta um potencial para aplicabilidade como cátodo em baterias de íons lítio.

ABSTRACT

Due to the greater demand for lithium-ion batteries, low-cost cathode materials with high energy density have been extensively investigated. In this scenario, V_2O_5 deserves to be highlighted, as it has a theoretical specific energy of 294 mAhg^{-1} , which is superior to some popularly used cathode materials. In this work, the purpose was to obtain structures of V_2O_5 by different syntheses. In the first, vanadium oxide was obtained by hydrothermal synthesis using ammonium metavanadate, NH_4VO_3 , as a precursor. Characterization studies indicated the formation of orthorhombic V_2O_5 with a crystalline structure. Morphological characterizations demonstrated a compact, heterogeneous and not very porous structure. cyclic voltammetry analysis indicated a material with low electrochemical stability. In order to evaluate the influence of the insertion of conductive polymers in the V_2O_5 matrix on the electrochemical response, polyaniline and polyethylene oxide were intercalated in the oxide, to obtain the hybrids V_2O_5 _PEO, V_2O_5 _PANI and V_2O_5 _PEO_PANI. Despite observing the presence of polymers in the inorganic matrix, there was no improvement in the electrochemical response of the hybrid materials compared to the matrix, even though the total charge was more stable. In the second synthesis, orthorhombic V_2O_5 , evidenced by the XRD analysis, was obtained by heating assisted by domestic microwave radiation, using V_2O_5 in pure powder, commercial, as precursor. For the oxide obtained via domestic microwave synthesis in an open system, the XRD analyzes showed data consistent with the layered structures of $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Absorption bands were observed at frequencies corresponding to the presence of water molecules in the vanadium pentoxide structure. The SEM images suggested a more compact and heterogeneous morphology, which helps to explain the weak structural stability of the product observed from the cyclic voltammetry tests, in which it was not possible to observe well-defined cathode and anode peaks. On the other hand, the SEM images of the material synthesized for 20 min under the action of domestic microwave radiation in a closed system, at a power of 20% of the equipment, showed a material with a homogeneous, porous and uniform structure. From the cyclic voltammograms it was possible to observe good electrochemical stability and cyclability, in addition to a practically constant total charge during 100 charge and discharge cycles. These results indicate that the V_2O_5 obtained by microwave radiation in a closed system has a potential for applicability as a cathode in lithium ion batteries.

1.INTRODUÇÃO

As baterias de íons-lítio (LIBs) são consideradas uma das melhores fontes de energia para dispositivos eletrônicos portáteis devido principalmente a sua alta densidade de energia e longo ciclo de vida. Nas LIBs de última geração, vários materiais de óxidos de metais de transição são muito estudados por apresentarem alta capacidade de descarga, como LiFePO_4 , LiMnO_2 , NCM entre outros. Com o aumento da demanda de LIBs recarregáveis, especialmente para larga escala e equipamentos de alta potência, materiais catódicos alternativos de baixo custo e com alta densidade de energia têm sido extensivamente investigados^{1,2}. Os óxidos de vanádio são bons candidatos de material catódico para LIBs por causa de sua alta densidade de energia, baixo custo e também por apresentarem uma grande variação no seu estado de oxidação. Além disso, o V_2O_5 também possui uma energia específica teórica de 294 mAhg^{-1} , que é superior a alguns materiais catódicos popularmente usados, como LiCoO_2 (140 mAhg^{-1}), LiMn_2O_4 (148 mAhg^{-1}) e LiFePO_4 (170 mAhg^{-1}). Apesar de inúmeras vantagens do V_2O_5 , fatores como baixa estabilidade estrutural durante o processo de intercalação-desintercalação de íons lítio, baixo coeficiente de difusão e baixa condutividade elétrica, fazem com que a busca por novos processos de síntese seja frequente. Desta forma, algumas modificações na metodologia de síntese de V_2O_5 podem ser empregadas de forma a obter materiais com características únicas. Alguns autores buscam a alteração de propriedades químicas e/ou físicas estudando a inserção de polímeros condutores como polianilina (PANI), polipirrol (PPy), óxido de polietileno (PEO), entre outros, no espaço interlamelar do óxido, formando uma nova classe de nanocompósitos eletroativos que podem apresentar melhor resposta eletroquímica^{3,4}. Outros autores buscam novas rotas de síntese para obter materiais com morfologias diferentes e, conseqüentemente, respostas eletroquímicas distintas⁵.

Diferentes técnicas são empregadas para preparar estruturas de V_2O_5 , como síntese hidrotérmica ou solvotérmica, método sol-gel, pirólise por spray ultrassônico, radiação assistida por microondas, entre outros. Abordado no presente trabalho, o método hidrotérmico é considerado um processo de baixa energia e uma das grandes vantagens é que morfologias distintas podem ser obtidas alterando algumas parâmetros reacionais como concentração de precursores, temperatura de reação, tempo de reação e pH⁵. A síntese de materiais por radiação de microondas, que também será empregada neste estudo, tornou-se cada vez mais popular devido a um rápido aquecimento volumétrico

para a temperatura necessária com elevada taxa de cristalização, menor tempo de reação, alta seletividade reacional e economia de energia em comparação com os métodos convencionais de aquecimento. Contudo, o estudo sobre a síntese de nanoestruturas de V_2O_5 por radiação de microondas ainda é baixo⁶.

Dessa forma, a presente pesquisa teve como propósito obter diferentes estruturas de V_2O_5 por duas técnicas distintas. Na primeira, o óxido de vanádio foi obtido por síntese hidrotérmica utilizando-se o metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , como precursor. De forma a avaliar a influência da inserção de polímeros orgânicos condutores na matriz de V_2O_5 na resposta eletroquímica, polianilina e óxido de polietileno foram intercalados na matriz do óxido. Na segunda técnica de síntese, o V_2O_5 foi obtido por aquecimento assistido por radiação de microondas doméstico, tanto em sistema fechado quanto em sistema aberto, utilizando-se V_2O_5 puro em pó, comercial, como precursor. A partir dos voltamogramas cíclicos foi possível observar uma boa estabilidade eletroquímica e ciclabilidade, além de uma carga anódica praticamente constante durante 100 ciclos de carga e descarga. Estes resultados indicam que o V_2O_5 obtido por radiação por microondas em sistema fechado apresenta um potencial para aplicabilidade como cátodo em baterias de íons lítio.

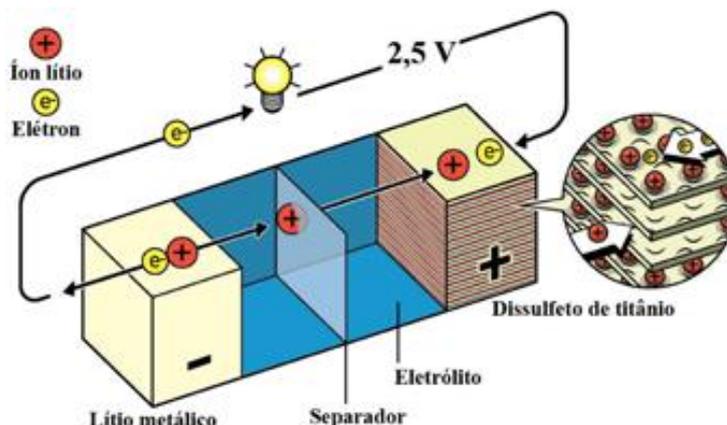
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Baterias de íons lítio

Pode-se definir os termos pilha e bateria como sistemas eletroquímicos fechados que armazenam e liberam energia. Porém, por definição, pilha é um dispositivo que é constituído unicamente de dois eletrodos (condutores de elétrons) separados por um eletrólito (condutor de íons) – as pilhas alcalinas comuns são exemplos disso. Por outro lado, uma bateria refere-se a um conjunto de pilhas que podem ser agrupadas em série ou em paralelo, para um maior fornecimento de potencial ou de corrente. Dentro deste contexto, as baterias ditas recarregáveis são aquelas que podem ser reutilizadas muitas vezes pelos usuários. Tal fato só é possível quando os processos de oxidação e redução que ocorrem nos eletrodos são reversíveis. Como regra geral, uma bateria pode ser considerada recarregável quando é capaz de suportar no mínimo 300 ciclos completos de carregamento e descarregamento, com pelo menos 80% da sua capacidade de armazenamento de carga elétrica inicial⁷.

O princípio de funcionamento das baterias recarregáveis de lítio envolve, durante seu descarregamento/carregamento, processos de inserção/extração de íons lítio para/de uma matriz hospedeira (material de eletrodo), também denominada de composto de inserção. Esse processo de inserção/extração de íons lítio, acompanhado por um fluxo de íons lítio através do eletrólito, decorre de uma reação de redução/oxidação da matriz hospedeira com consumo/liberação de elétrons de/para um circuito externo. Esse conceito foi primeiramente demonstrado por Whittingham⁸, para uma bateria recarregável de íons lítio constituída por um cátodo de dissulfeto de titânio (TiS_2), um ânodo de lítio metálico (Li) e um eletrólito não aquoso, como descrito na Figura 01. Durante o descarregamento (espontâneo) da bateria proposta por Whittingham, ocorre a reação de redução de íons Ti^{4+} para Ti^{3+} e, conseqüentemente, íons lítio (Li^+) são inseridos entre as camadas de sulfeto para a devida compensação de carga elétrica. Durante o carregamento (não espontâneo), ocorre o processo inverso, isto é, a reação de oxidação de íons Ti^{3+} para Ti^{4+} com a conseqüente extração de íons lítio da estrutura do TiS_2 . A manutenção da estrutura lamelar do TiS_2 ao longo de vários ciclos de carregamento/d Descarregamento garante a reversibilidade deste processo. O potencial de célula dessa primeira bateria de lítio proposta por Whittingham, dado pela diferença entre os potenciais de eletrodo dos materiais usados como cátodo (TiS_2) e ânodo (Li), era da ordem de 2,5 V.

Figura 1 - Representação da bateria de lítio proposta por Whittingham, em 1976. (Adaptação da figura de ©Johan Jarnestad/Academial Real Sueca de Ciências, 2019).



Com o intuito de alcançar maiores valores de potencial de célula e capacidade específica, diversos pesquisadores, estudaram alguns óxidos como material de cátodo no início da década de 1980⁹, e mais extensivamente na década de 1990. Com isso, foram propostas diversas matrizes hospedeiras de óxidos de metais de transição, nas quais valores de potencial de célula de até cerca de 5 V em relação ao Li/Li^+ foram obtidos, como o cobaltato de lítio, Li_xCoO_2 , originalmente sugerido como possível material de cátodo pelo grupo de Goodenough, que apresentou um potencial de célula de até cerca de 4,5 V e uma capacidade específica de 140 AhKg^{-1} foi obtida¹⁰.

Apesar das baterias recarregáveis de íons lítio fornecerem altos valores de capacidade específica ao se usar óxidos metálicos como material do cátodo, a sua comercialização apresentou problemas devido ao ânodo de lítio metálico, principalmente pela alta reatividade química desse metal. Essas dificuldades associadas à utilização de lítio metálico como ânodo impulsionaram o desenvolvimento das baterias recarregáveis de íons lítio, constituídas por compostos de intercalação tanto para o material de cátodo como para o material de ânodo. Nesse contexto, o grande avanço proposto por Yoshino e colaboradores¹¹, ocorreu quando os pesquisadores reduziram eletroquimicamente uma amostra de coque (que comumente é um subproduto da indústria de petróleo) e os íons lítio foram atraídos para dentro do material. Na sequência, ao usar o coque litiado como ânodo da bateria, os elétrons e os íons lítio fluíram espontaneamente em direção ao óxido de cobalto no cátodo, dando origem assim a uma bateria leve, estável, com alta capacidade específica e com um potencial de célula de incríveis 4 V. Anos mais tarde, Fong e colaboradores¹², descobriram que o grafite também poderia ser utilizado como material de ânodo, desde que combinado com um eletrólito adequado. Ao empregar solventes

contendo carbonato de etileno, uma interfase de eletrólito sólido era formada na superfície do ânodo de grafite durante os primeiros ciclos de carga/descarga, a qual passava a proteger o material de carbono da esfoliação e conseqüente decomposição. Dessa forma surgiu uma nova geração de baterias com potencial de célula de 4,2 V e energia específica de aproximadamente 150 Whkg⁻¹.

Desde a primeira LIB comercial, eletrônicos portáteis de consumo evoluíram drasticamente, em forma e função. Muitas vezes, é mencionada a lei de Moore, na qual o número de transistores em um circuito integrado dobra, aproximadamente a cada 2 anos. Isso significa que a velocidade de computação praticamente dobra a cada dois anos, dando ascensão a dispositivos “inteligentes”. A densidade de energia de uma bateria necessária para executar esses dispositivos complexos também aumentou, embora em um ritmo mais lento. Isso se deve a limitações químicas fundamentais, e aumentar a densidade de energia útil das baterias provou ser um enorme desafio. No entanto, ainda há espaço para melhorar muitas propriedades das baterias, como custo, estabilidade cíclica, segurança, toxicidade ambiental e design de célula. Uma característica notável das LIBs é sua capacidade de continuamente encontrar novas aplicações. Ultimamente, os veículos elétricos a bateria, pioneiros da Tesla Inc., BYD e Nissan foram comercializados, alimentados por LIBs. Um modelo Tesla S com uma bateria de bordo de 100 kWh tem um alcance de 600 km, certificado pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos. A frota global de carros e ônibus elétricos em 2020 era de 4 milhões, um número que deve chegar a 50-200 milhões até 2028. Nesta transição para a mobilidade elétrica (e-mobilidade), impulsionada por políticas de energia limpa, espera-se que as LIBs desempenhem um papel de liderança. Para tanto, é necessário que se tenham baterias de elevada eficiência, ciclabilidade e altas potências e capacidade de descarga².

Embora nenhum limite de desempenho aparente tenha sido identificado para a tecnologia, a obtenção de matérias-primas, como carbonato de lítio e cobaltita, tem se tornado cada vez mais difícil. Com o tamanho das baterias e do número de instalações, as mineradoras têm apresentado cada vez mais dificuldade para atender a demanda. A título de exemplo, em 2015, o preço do carbonato de lítio quase triplicou em um período de 10 meses, devido à demanda do setor de e-mobilidade. O problema é a escassez deste material e a distribuição de forma desigual, sendo que quase metade da produção global de 2015 teve origem na América do Sul. Para um composto cuja participação econômica é rapidamente aumentando, isso é problemático por causa do risco de escassez no fornecimento global e superexploração na fonte. Além disso, o cobalto e grafite, os outros

constituintes vitais das LIBs, são classificados como matérias-primas críticas pela União Europeia (UE). As recentes implantações em larga escala de LIBs colocaram, portanto, maior pressão sobre uma cadeia de valor já congestionada, resultando nas flutuações de preços².

A partir da primeira comercialização do LiCoO_2 como material catódico, inúmeras pesquisas têm se centrado em torno de materiais contendo cobalto. Um relatório recente do Instituto de Desenvolvimento do Cobalto indica que 58% da produção global de cobalto é utilizada em diversas indústrias e aplicações de defesa, como superligas, catalisadores, ímãs e pigmentos. As empresas que atendem a essas aplicações podem pagar o preço do cobalto mesmo no caso de escassez elevada, uma vez que o cobalto representa apenas uma parte insignificante em seus custos de matéria-prima. No entanto, para o seguimento de baterias, o cobalto pode representar até 60% do custo destes materiais, e as indústrias necessitam de um fornecimento barato e ininterrupto de cobalto para ser rentável. Para complicar ainda mais, na última década, os preços do cobalto tem estado em constante flutuação e com preços quase triplicando nos últimos anos¹³. Desta forma, desenvolver novos materiais catódicos com pequena quantidade, ou isentos, de cobalto que sejam rentáveis, que apresentem características eletroquímicas satisfatórias e que sejam seguros é o ponto chave das próximas gerações de baterias¹⁴.

2.2 Cátodos para baterias de íons Lítio

Um cátodo de intercalação é uma rede hospedeira sólida, que pode armazenar íons convidados sendo que estes devem ser inseridos e removidos da rede de forma reversível. Em uma bateria de íons lítio, Li^+ é o íon convidado e os compostos da rede hospedeira incluem os calcogenetos metálicos, óxidos de metais de transição e compostos poliânicos. Esses compostos de intercalação podem ser divididos em várias estruturas cristalinas, como em camadas, espinélio, olivina e tavorite, sendo a estrutura em camadas a forma mais antiga de compostos de intercalação para os materiais catódicos em baterias de íons Li ¹⁵.

A primeira bateria de íons lítio a ser comercializada foi lançada pela Sony no ano de 1991, na qual o material catódico consistia em cobaltato de lítio (Li_xCoO_2) enquanto o material anódico era de grafite litiado (Li_yC). Essa estratégia exigiu escolhas cuidadosas de pares de materiais catódicos e anódicos da bateria, a fim de se obter um potencial de célula de pelo menos 3 V e uma boa energia específica, sem aumentar indevidamente sua

massa ou seu volume¹⁶. O LiCoO₂ (LCO) introduzido por Goodenough é o primeiro e a forma mais bem sucedida comercialmente de cátodos de óxidos de metais de transição em camadas. Apresenta-se como um material catódico muito atraente por causa de sua alta capacidade específica teórica de 274 mAhg⁻¹, alta capacidade volumétrica teórica de 1363 mAhcm⁻³, baixa auto-descarga, alta voltagem de descarga e bom desempenho de ciclagem¹⁵.

O LiCoO₂ pode apresentar duas estruturas dependendo da condição de síntese empregada. A forma cúbica do tipo espinélio, também conhecido como LT-LiCoO₂, tem ciclabilidade relativamente baixa e baixa tensão em comparação com a estrutura hexagonal em camadas HT-LiCoO₂ que opera em torno de 3,9 V contra o metal Li puro, se mostrando então como a melhor escolha. É geralmente aceito que o LiCoO₂ não deve ser carregado além de 4,2 V (extraíndo mais de 0,5 mol de Li) dando origem a uma capacidade teórica em torno de 140 mAhg⁻¹. Mesmo com algumas modificações incluindo revestimento de superfície e eletrólitos, uma capacidade altamente reversível de mais de 180 mAhg⁻¹ é improvável¹⁷. Desde as primeiras utilizações no início dos anos 90, o LCO continua sendo amplamente estudado como cátodos de baterias. Li e colaboradores³, usando de tecnologia eletroquímica, sintetizaram filmes de LiCoO₂ que apresentaram boas características eletroquímicas, com capacidade de descarga inicial de 127,2 mAhg⁻¹ e eficiência de carga de 97,2%. O material sintetizado teve bom desempenho de ciclagem. Após 30 ciclos, a capacidade de descarga diminuiu menos de 4% comparado com o primeiro ciclo, e a eficiência de carga foi de 99,1%. Xia e colaboradores¹⁸, prepararam matrizes de nanofios tridimensionais de HT-LiCoO₂ e LT-LiCoO₂ em substratos de metal pelo método de síntese hidrotérmica. Os nanofios de LT-LiCoO₂ apresentaram uma estrutura mesoporosa composta por nanocristalitos muito finos, enquanto os nanofios de HT-LiCoO₂ exibiram uma estrutura em cadeia com grãos maiores ligados por extremidades na direção do comprimento. Apesar da matrizes de nanofios LT-LiCoO₂ terem apresentado grãos menores, as matrizes de nanofios de HT-LiCoO₂ exibiram maior capacidade, melhor reversibilidade para carga/descarga e melhora na estabilidade de ciclagem, o que foi atribuído à estabilidade da estrutura em camadas durante os processos redox.

Apesar de o cátodo de LiCoO₂ ser amplamente utilizado em baterias pela facilidade de síntese ou por apresentar um excelente desempenho eletroquímico, o prepaprop deste material tem se tornado muito caro por causa principalmente do cobalto, que é um recurso limitado. Em adição, devido a vários ciclos de carga e descarga em uma

faixa de alta tensão, a intercalação e desintercalação de Li^+ pode acarretar mudanças estruturais no material que comprometem seu desempenho¹⁹. Para superar estas desvantagens do LiCoO_2 , outros materiais catódicos são amplamente estudados.

Desde 1997, pesquisadores descobriram que o Li^+ pode ser removido e inserido em matrizes de LiFePO_4 . Este material tem como características principais o baixo custo de matéria-prima, nenhuma poluição para o ambiente e desempenho seguro e estável. O LiFePO_4 possui uma capacidade teórica de 170 mAhg^{-1} e pode operar em tensões de cerca de 3,45 V. Devido à natureza de sua própria estrutura, o LiFePO_4 apresenta como desvantagens a baixa taxa de difusão de íons e baixa condutividade. Para superar estes obstáculos três métodos são usualmente adotados, que são a dopagem de íons; revestimento da superfície do material e redução de tamanho de partícula de forma a melhorar a condutividade e a taxa de difusão dos materiais²⁰. Atualmente, LiFePO_4 tem se tornado um material catódico muito aplicado em baterias de íon de lítio, e é amplamente utilizado em vários campos da vida social. Halankar e colaboradores²¹, sintetizaram amostras à base de Li_xFePO_4 revestidas de carbono com variados teores de Li através de uma simples rota sol-gel, seguido de redução sob atmosfera de $\text{Ar} : \text{H}_2$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. O produto, que continha uma razão entre Li e Fe de aproximadamente 1,02 : 1, apresentou o melhor desempenho em todos os aspectos analisados (capacidade específica, estabilidade cíclica e capacidade de taxa). Além disso, este eletrodo pôde reter 107 mAhg^{-1} mesmo quando ciclado em alta densidade de corrente, equivalente a 5 C. Em outro trabalho, Li e colaboradores²² desenvolveram um cátodo de LiFePO_4/C com excelente desempenho eletroquímico pelo método sol-gel. Alterando a temperatura de calcinação do precursor LiFePO_4/C , materiais catódicos com diferentes granulometrias e propriedades foram obtidos. De acordo com os autores, o material não só apresentou boa condutividade, mas também é propício para a inserção e remoção de íons de lítio. A primeira capacidade específica de descarga a uma carga de 0,2 C foi de $156,5 \text{ mAhg}^{-1}$, enquanto que quando submetido a uma carga de 1 C, a capacidade específica de descarga observada foi de $124,5 \text{ mAhg}^{-1}$. Após 250 ciclos, a capacidade de descarga específica foi de $120,7 \text{ mAhg}^{-1}$, implicando em uma taxa de retenção de 96,9%, o que sugere que este material é muito promissor para uso como material catódico para baterias de íon de lítio.

Outro material bastante estudado, o óxido de manganês (LiMn_2O_4 , LMO) está sob os holofotes como um material catódico para aplicações em larga escala devido à crescente demanda de veículos elétricos híbridos e sistemas de armazenamento de

energia. Isso se deve à abundância do Mn, não toxicidade e também boa estabilidade térmica do LMO, bem como as altas voltagens de operação e capacidades de taxa que ele oferece em comparação com materiais catódicos em camadas como LiCoO_2 , o $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ e o LiFePO_4 . Além disso, os custos totais de produção de um cátodo de LMO são apenas 20% a 30% dos de um cátodo de material em camadas, de modo que o LMO promete aumentar a viabilidade comercial e a popularidade dos veículos elétricos. O LMO tem uma capacidade teórica relativamente alta de 148 mAhg^{-1} , comparável à capacidade prática do LiCoO_2 . No entanto, algumas desvantagens são relatadas como um contínuo enfraquecimento da capacidade específica após estendidos ciclos eletroquímicos em temperaturas elevadas devido à dissolução de Mn^{2+} no eletrólito ($2\text{Mn}^{3+}_{\text{sólido}} \rightarrow \text{Mn}^{4+}_{\text{sólido}} + \text{Mn}^{2+}_{\text{solução}}$), a decomposição do eletrólito em altas voltagens, e distorções locais de Jahn-Teller dos íons Mn^{3+} durante a descarga em altas taxas. Dessa forma, vários métodos têm sido investigados para superar esses problemas, como a dopagem com íons hospedeiros, revestimentos de superfície, controle de tamanho de partícula, mistura de material catódico, aditivos eletrolíticos e anodos não grafíticos^{23,24}. Outra abordagem importante para melhorar a capacidade de taxa do cátodo LMO é construir materiais nanoestruturados com morfologias controláveis, que poderiam fornecer um caminho de difusão de Li^+ mais curto. Deng e colaboradores²⁵ sintetizaram microelipsóides porosos de LMO por um método de auto-modelo. As propriedades eletroquímicas foram investigadas por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e métodos de teste de carga e descarga. Os microelipsóides porosos exibiram excelentes capacidades de taxa e desempenho de ciclagem como material catódico para baterias de íons de lítio. A uma alta taxa de 10 C, os microelipsóides LMO mantiveram 70% da capacidade de descarga obtida à taxa de 1 C. Após 400 ciclos de carga e descarga a capacidade retida foi de 90,1% a uma taxa de descarga de 5 C em temperatura ambiente. Já em temperatura de 55 °C, os microelipsóides de LMO apresentaram uma retenção da capacidade de 77,1% após 200 ciclos sob taxa de descarga de 5 C. Um alto coeficiente de difusão de íons lítio em microelipsóides LMO foi determinado pelo método de voltametria cíclica, sugerindo uma rápida cinética de intercalação de íons Li e um excelente desempenho em alta taxa. Em outro trabalho, Zhou e colaboradores²⁶ sintetizaram $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, do tipo espinélio, com alta cristalinidade através da oxidação de MnCl_2 com H_2O_2 por um sistema de refluxo em LiOH -etilenoglicol. O produto de síntese, $\text{Li}_{0,93}\text{Mn}_2\text{O}_4$, apresentou uma estrutura de nanofolhas ultrafinas (4 nm de espessura). As nanofolhas de $\text{Li}_{0,93}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO-1) forneceram maiores valores de coeficiente de

difusão de íons lítio ($2,50 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) e de capacidade de descarga ($124,6 \text{ mAhg}^{-1}$ a $0,1 \text{ C}$) em comparação às partículas comerciais ($104,1 \text{ mAhg}^{-1}$, $2,97 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) e fez com que a capacidade de descarga se aproximasse da capacidade teórica do LiMn_2O_4 ($138,24 \text{ mAhg}^{-1}$). Além disso, as nanofolhas de $\text{Li}_{0,93}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtidas apresentaram alta eficiência coulômbica inicial (99,6%) e 92% de retenções de capacidade até 100 ciclos, indicando alto desempenho reversível. Selvamani e colaboradores²⁷, sintetizaram um compósito de $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ tipo espinélio casca-núcleo por um método simples e econômico de fusão mecânica, que consiste no revestimento de partículas secas com um material altamente uniforme. As caracterizações eletroquímicas demonstraram que o produto exibiu alta taxa de retenção, bem como melhor estabilidade de ciclagem em relação ao LMO puro devido à melhor condutividade intrínseca e fácil acesso a eletrólitos. Como resultado, na configuração de meia célula, o composto de carbono núcleo-casca forneceu capacidade específica reversível de 103 mAhg^{-1} após 1000 ciclos de carga e descarga a $0,75 \text{ C}$ com 82% de capacidade de retenção. Já o material puro apresentou capacidade específica de 78 mAhg^{-1} e 76% de capacidade retenção após 600 ciclos. Da mesma forma, nos estudos de células completas, o material núcleo-casca sintetizado exibiu 70% retenção de capacidade, enquanto o material puro reteve apenas 53% após 1000 ciclos a $0,1 \text{ C}$.

Devido as diversas aplicações das baterias de íon-lítio, desde dispositivos eletrônicos portáteis a veículos elétricos, é necessário cada vez mais que as baterias apresentem maior densidade de energia do que a maioria das aplicações comerciais. Neste cenário, materiais catódicos do tipo $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (NMC), também são bem atraentes por apresentarem capacidade específica adequada e uma boa estabilidade estrutural. Nesta classe de compostos, são relatados menos problemas de segurança em comparação a outros cátodos como óxido de lítio-cobalto, lítio-níquel e alumínio-cobalto. No entanto, a dissolução de metais de transição em elevados potenciais, geralmente superiores a $4,3 \text{ V}$, a auto-descarga de células baseadas em NMC e reações na interface eletrólito/cátodo são algumas desvantagens desta classe de cátodos. Uma abordagem para melhorar estabilidade estrutural dos cátodos NMC consiste na dopagem com certos elementos. Esta técnica pode influenciar no arranjo do cátion na mistura e reduzir a transição de fase durante inserção e extração de íons de lítio²⁸. Ates e colaboradores²⁹ examinaram o material catódico rico em lítio dopado com sódio (Na) e observaram que a substituição de Na aumenta a condutividade eletrônica do cátodo NMC rico em Li em relação ao NMC não dopado. Concluíram, então, que um cátodo NMC substituído exibiu

melhor eficiência em desempenho eletroquímico com uma impedância mais baixa. Eles também relataram que a substituição de Na tem o potencial de dificultar a transição entre a estrutura em camadas e a estrutura espinélio, o que é muito importante para materiais catódicos em camadas. Wang e colaboradores¹⁷ estudaram a dopagem de compostos NMC com Al e descobriram que a substituição do cátion melhorou a ciclabilidade do cátodo. Esta melhoria é atribuída à formação de uma camada com uma interface eletrolítica menos sólida e também ao enfraquecimento da sobreposição camada-espinélio. Da mesma forma, Li e colaboradores³⁰ relataram que os cátodos NMC ricos em Li dopados com Al exibiram melhor capacidade de ciclagem. Eles também afirmaram que como o cátodo de NMC dopado com Al não altera seu estado de valência durante ciclagem, a estabilidade estrutural do NMC pode ser melhorada. Assim, além da dopagem do NMC resultar em melhor estabilidade, também foi demonstrado que esta técnica melhora a resistência a reações colaterais que causam desvanecimento da capacidade específica dos cátodos.

Como já mencionado, a densidade de energia das LIBs depende em grande parte dos materiais do eletrodo, especialmente os materiais catódicos. Nas últimas décadas, o LiCoO_2 em camadas (LCO), espinélio LiMn_2O_4 (LMO), olivina LiFePO_4 (LFP) e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC, $x + y + z = 1$) foram os principais materiais catódicos presentes no mercado de baterias de íons lítio³¹. Considerado o material catódico de primeira geração, o LCO foi introduzido pela primeira vez em 1980 e, embora apresente um valor teórico de capacidade específica de 274 mAhg^{-1} , apenas metade (140 mAhg^{-1}) pode ser utilizado de forma reversível. Já os materiais catódicos de segunda geração incluem o espinélio LMO, olivina LFP e NMC em camadas. O LMO tem sido amplamente utilizado em ferramentas elétricas devido à excelente estabilidade de ciclagem e baixo custo, no entanto, seu desenvolvimento é limitado devido à baixa capacidade teórica (148 mAhg^{-1}) e prática (110 mAhg^{-1})³². O cátodo LFP foi adotado em veículos elétricos nos últimos anos. Mesmo este cátodo exibindo uma alta estabilidade de ciclagem e alta taxa de desempenho, a sua baixa densidade de energia restringe o cátodo LFP a um mercado mais amplo³³. Comparado com o cátodo LFP, o cátodo NMC foi aplicado no mercado de veículos elétricos de forma mais eficaz e frutífera. Os elementos Ni, Mn e Co trabalham de forma coordenada no cátodo NMC: O íon $\text{Ni}^{2+/3+}$ é responsável por fornecer capacidade, Mn^{4+} mantém a estabilidade estrutural, e Co^{3+} pode promover a difusão de íons Li^+ . No entanto, o tradicional cátodo NMC oferece apenas melhorias limitadas em

termos de capacidade ($<200 \text{ mAhg}^{-1}$). A referência chave para a próxima geração de material catódico é uma densidade de energia mais alta do que todos os atuais materiais³⁴.

Desde o relato de Dahn e colaboradores³⁵, óxidos em camadas ricos em Li e Mn (LMR) $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn, Ni, Co, Fe, etc.}$), têm sido considerados como o material catódico da próxima geração devido à sua alta capacidade específica ($>250 \text{ mAhg}^{-1}$). Como descrito na fórmula, os óxidos em camadas LMR contêm dois componentes, trigonal LiMO_2 e monoclinico Li_2MnO_3 . O componente Li_2MnO_3 pode ser ativado no primeiro carregamento acima de 4,5 V, proporcionando um acoplamento de alta capacidade com oxigênio redox. Além disso, o manganês é muito mais barato e menos tóxico que o cobalto, o que torna os óxidos LMR mais atraente economicamente em comparação ao LCO. No entanto, os óxidos LMR também têm algumas desvantagens como grande perda irreversível de capacidade durante o primeiro ciclo, o que leva à baixa eficiência coulombica inicial; o decaimento de tensão e capacidade durante a ciclagem; o fraco desempenho de taxa devido a baixa condutividade eletrônica do óxido à base de manganês³⁶. A baixa eficiência Coulombica inicial nos cátodos LMR são ativamente atribuídas às reações entre eletrodo e eletrólito que ocorrem no primeiro ciclo, especialmente a perda de oxigênio. Quando a tensão de carga está abaixo de 4,6 V, carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetila (DMC) entre outros presentes no solvente podem se decompor em CO_2 e outros gases devido às espécies oxidantes de O^{2-} na superfície da partícula. No entanto, quando a tensão de carga se tornar maior que 4,7 V, a rede de oxigênio evoluiria na forma de O_2 , deixando vacâncias na estrutura. Essas vacâncias de oxigênio levam à irreversíveis migrações de íons de metais de transição para sítios Li. Como apenas parte do íons de metais de transição migrados podem retornar aos seus locais originais durante a descarga, há uma diminuição severa da eficiência Coulombiana inicial em cátodos LMR^{36,37}.

A rápida queda de tensão e capacidade dos cátodos LMR durante vários ciclos é outra questão. Geralmente apenas 85% da capacidade de descarga inicial é mantida após 50 ciclos em 0,1 C para compostos do tipo $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2$, além de um considerável decaimento na tensão de descarga também ser observada. Os decaimentos tanto na capacidade quanto na tensão são em grande parte causados pela degradação estrutural do material nos primeiros ciclos³⁶. Wang e colaboradores³⁸ propuseram um modelo de degradação estrutural de $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{Co}_{0,175}\text{O}_2$. De acordo com os autores, devido a concorrente perda de oxigênio e lítio da rede do componente Li_2MnO_3 no primeiro ciclo, a estrutura em camadas é destruída, formando uma matriz

policristalina/amorfa. Diferente do componente Li_2MnO_3 , o componente LiMnO_2 evolui para uma estrutura tipo espinélio na superfície durante o primeiro ciclo. A transformação da estrutura em camadas para a estrutura de espinélio em uma matriz policristalina/amorfa introduzirá tensão, causando rachaduras e formação de poros, que são desfavoráveis à desintercalação de Li^+ . Após sucessivos ciclos, a degradação estrutural se propagará da superfície para o centro do material, resultando no decaimento contínuo de capacidade e tensão.

De forma a acelerar a comercialização de cátodos LMR, pesquisadores têm se dedicado a buscar alternativas para otimizar o desempenho eletroquímico destes materiais através de diferentes métodos. Neste contexto, modificações na morfologia, na estrutura e na superfície dos materiais tendem a apresentar bons resultados. Em relação às modificações na morfologia, materiais catódicos com nanomorfologia têm melhorado a cinética de difusão de Li^+ , devido ao encurtando do caminho de transporte, o que leva a uma melhor taxa de desempenho³⁶. Yang e colaboradores³⁹ usaram nanobastões de $\beta\text{-MnO}_2$ sintetizados hidrotérmicamente como um auto-modelo para fabricar nanobastões de $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ com o diâmetro de 100–200 nm e comprimento de 400–1000 nm. Os autores perceberam que o incremento da fração de Li_2MnO_3 poderia aumentar significativamente a capacidade de descarga, porém, uma diminuição na estabilidade cíclica era observada. Por outro lado, quando se aumentou a fração de LiMnO_2 , uma melhora na estabilidade cíclica foi alcançada, suprimindo-se a transformação da fase em camadas para a fase espinélio. Já Xu e colaboradores⁴⁰ sintetizaram nanoplacas de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,52}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$ orientadas em (010). Esta nova morfologia não só combinou as vantagens dos planos (010) expostos e dos túneis de transporte anisotrópicos de Li^+ para a rápida desintercalação de Li^+ , como também inibiu efetivamente a expansão do volume durante a ciclagem. O cátodo apresentou uma capacidade de descarga inicial de 303 mAhg^{-1} com uma eficiência Coulombiana de 93%. Após 200 ciclos a 1 C, ele ainda apresentou uma excelente retenção de capacidade de 92%. Deng e colaboradores²⁵ sintetizaram nanofios de $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2$ com estruturas porosas através de um método de co-precipitação seguido pelas etapas de calcinação controlada. Eles descobriram que o conteúdo da fase espinélio poderia ser facilmente ajustado alterando-se a taxa de aquecimento. Os nanofios proporcionaram uma melhor conexão entre o cátodo e o eletrólito, o que facilitou a difusão de Li^+ e restringiu a degeneração. Assim, o cátodo apresentou uma alta capacidade de 291 mAhg^{-1} a 0,1 C e uma excelente capacidade de retenção de 91,8% após 200 ciclos a 1 C. Em resumo, os efeitos positivos

da morfologia em nanoescala incluem o encurtamento na difusão de Li^+ e o aumento na capacidade de taxa, além da diminuição da tensão devido à mudança de volume causada pela transformação de fase, aumentando a estabilidade mecânica, e contribuindo para a estabilidade cíclica.

Modificação da estrutura é um método eficaz para melhorar o desempenho eletroquímico de cátodos LMR, que incluem a introdução de uma estrutura porosa, defeitos estruturais, distribuição elementar gradiente, entre outros³⁶. Em primeiro lugar, a estrutura porosa é uma estratégia eficaz para aumentar a área de contato eletrólito/eletrodo e tamponar a expansão do volume devido à transformação de fase durante a ciclagem. Li e colaboradores⁴¹ projetaram uma estrutura hierárquica mesoporosa de $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ através de um método de co-precipitação, na qual o desempenho de taxa foi notadamente incrementado. Quando o mesmo material foi sintetizado usando um método tradicional, a capacidade reversível a 1 C era e apenas cerca de 56% da capacidade a 0,1 C. Por outro lado, a capacidade a 1 C foi promovida para 67% daquela em 0,1 C na estrutura mesoporosa hierárquica. Conforme os autores, a estrutura mesoporosa aumentou os canais de difusão de Li^+ , facilitando a difusão de Li^+ em uma grande densidade de corrente. Qiu e colaboradores⁴² introduziram uma estrutura nanoporosa tridimensional (3D) homogênea em $\text{Li}_{1.144}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$, que exibiu uma morfologia esférica de tamanho micrométrico. Este material apresentou um melhor desempenho de taxa em comparação com a amostra sem uma estrutura porosa.

Outro método eficaz para melhorar o desempenho eletroquímico de cátodos LMR consiste em introduzir defeitos estruturais na rede do material. Zhong e colaboradores⁴³ introduziram defeitos de oxigênio na superfície do $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ através de uma reação hidrotérmica seguida de tratamento térmico. Os defeitos superficiais aliviaram a microtensão de rede durante o processo de delitiação/litiação, e melhoraram a propriedade mecânica dos materiais. Além disso, os defeitos induziram a formação de estrutura espinélio na superfície, facilitando a extração/inserção de Li^+ e promovendo o desempenho de taxa.

A dopagem tem sido amplamente divulgada como um método tradicional, mas muito eficaz para melhorar o desempenho eletroquímico de cátodos em LIBs. Elementos do terceiro período, como Na e Mg, têm sido amplamente adotados para dopar cátodos LMR. He e colaboradores⁴⁴ introduziram Na^+ na rede em camadas de $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$. De acordo com os autores, a introdução de Na^+ causou defeitos abundantes em forma de falhas de empilhamento na rede do material. Essas falhas de

empilhamento melhoraram a estabilidade estrutural do cátodo que apresentou melhor estabilidade de ciclagem. Em adição, dois ou mais íons juntos podem desempenhar papéis diferentes na dopagem elementar múltipla, o que lhes permitem trabalhar sinergicamente para produzir melhor resposta eletroquímica. Liu e colaboradores⁴⁵ utilizaram do cátion Na^+ e ânion F^- para dopar o cátodo $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$. Conforme os pesquisadores, os dopantes Na e F trabalharam sinergicamente. Enquanto a dopagem com sódio tenha se restringido parcialmente à formação da estrutura do espinélio durante a ciclagem, a dopagem com flúor aumentou a condutividade eletrônica do cátodo. Assim, o cátodo co-dopado exibiu excelentes estabilidade de ciclagem e desempenho de taxa, muito melhor do que o material não dopado ou aqueles dopados com apenas um dos elementos.

2.3 V_2O_5 como cátodos em baterias de íons Lítio

Compostos de vanádio têm sido amplamente estudados em aplicações electrocrômicas, sensores e em dispositivos de armazenamento de energia. Isto deve-se ao fato de o vanádio ser um metal de transição bastante útil, pois é abundante no ambiente, é barato e apresenta múltiplos estados de oxidação, variando de +2 a +5, e várias estruturas cristalinas, incluindo VO_2 , V_2O_5 e V_6O_{13} . Os óxidos de vanádio exibem excelentes interações com moléculas ou íons, excelentes atividades catalíticas e fortes correlações elétron-elétron. Essas propriedades químicas, elétricas e ópticas permitem que os óxidos de vanádio encontrem aplicações promissoras em campos de conversão de energia⁴⁶. Curiosamente, o desempenho eletroquímico do V_2O_5 é análogo ao da olivina LiFePO_4 , mas processo de síntese deste é árduo, devido à dificuldade de se estabilizar os íons Fe no estado 2^+ , o que requer um ambiente inerte. Por outro lado, a síntese de V_2O_5 é muito simples e oferece transporte bidimensional de íons de lítio, melhorando a capacidade de energia em relação ao LiFePO_4 . Da mesma forma, tanto o V_2O_5 quanto o LiCoO_2 comercializado são materiais do tipo em camadas, e ambos revelam praticamente a mesma capacidade específica de 150 mAhg^{-1} com diferentes números de inserção de Li^+ . Embora o LiCoO_2 apresente uma capacidade teórica de 280 mAhg^{-1} para 1 mol de Li, na prática apenas 0,5 mol de Li é extraído de forma a manter a estabilidade estrutural, garantindo uma capacidade específica real em torno de apenas 140 mAhg^{-1} entre 3 e 4,2 V. No caso do V_2O_5 , a inserção limitante 1 mol de Li^+ na matriz fornece 147 mAhg^{-1} em um potencial de trabalho de 3,4 V, ou até 442 mAhg^{-1} , quando três mols de íons lítio são

teoricamente inseridos por mol de V_2O_5 ^{14,47}.

O V_2O_5 é um típico composto de intercalação devido à sua estrutura cristalina em camadas ao longo do eixo c , que serve como hospedeiro para a inserção/extração reversível de Li^+ . A estrutura de ortorrômbica V_2O_5 , consiste em camadas de pirâmides quadradas de VO_5 que compartilham bordas e cantos. A estrutura cristalina em camada aberta de V_2O_5 permite a fácil inserção de Li^+ em seu espaço interlamelar, fazendo com que o V_2O_5 armazene mais Li^+ do que outros compostos de intercalação. A capacidade do VO_5 baseia-se na intercalação reversível de íons de lítio, que é referido como “reação de intercalação”, como descrito a seguir: $V_2O_5 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xV_2O_5$. As fases de $Li_xV_2O_5$ são dependentes da quantidade de íons lítio inserido, sendo a fase α de $Li_xV_2O_5$ ($x < 0,01$), a fase ϵ ($0,35 < x < 0,7$), a fase δ ($0,7 < x < 1$) e a fase γ ($1 < x < 2$). No caso de litiação adicional ($2 < x < 3$), a fase γ de $Li_xV_2O_5$ é irreversivelmente transformada para a fase ω formando a estrutura do tipo sal-gema, o que resultaria em uma rápida perda da capacidade com aumento da ciclagem, o que não é desejável para materiais catódicos^{46,47}.

Apesar de muitas vantagens, o V_2O_5 apresenta algumas limitações devido à sua pobre estabilidade estrutural durante o processo de intercalação-desintercalação de íons lítio, cinética deficiente devido ao baixo coeficiente de difusão de íons de lítio e baixa condutividade elétrica, sendo o problema da cinética mais grave para LIBs de alto desempenho, que são necessárias para entregar alta capacidade reversível em altas densidades de corrente. Para superar esses problemas, materiais de eletrodos em nanoescala têm sido amplamente admitidos para melhorar a cinética de transporte por meio do aprimoramento dos contatos eletrodo-eletrólitos e encurtamento das distâncias de transporte de íons Li ou transferência de elétrons. Várias nanoestruturas de V_2O_5 , como nanoesferas de dimensão zero, nanofios unidimensionais, nanofolhas bidimensionais e nanoestruturas hierárquicas tridimensionais, têm sido sintetizadas para melhorar o desempenho eletroquímico. Como consequência, o controle da morfologia pela redução do tamanho da partícula à escala nanométrica (<100 nm) ou fabricação de estruturas nanoestruturadas podem aumentar significativamente a cinética de transporte em LIBs devido ao encurtamento das distâncias de transporte de íons e de transferência de elétrons. Além disso, a elevada área superficial dos nanomateriais permite uma alta área de contato com o eletrólito, que fornece um alto fluxo de íons lítio através da interface, o que proporciona uma melhora da capacidade de taxa. O movimento e os engavetamentos de deslocamentos que são responsáveis pela fissuração precoce e a fratura seriam

substancialmente restringidos ou eliminados em partículas nanométricas. Na prática, a nanotecnologia é geralmente combinada com a carbono hibridação ou dopagem catiônica para melhorar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos à base de V_2O_5 ⁴⁶.

Em geral, as nanopartículas de menor diâmetro possuem maior área de superfície e caminhos de difusão de Li^+ mais eficientes em comparação com as analogias maiores. Portanto, as nanopartículas extremamente pequenas de V_2O_5 são altamente preferidas quando se considera apenas as vantagens derivadas do efeito de tamanho nanométrico. Menezes e colaboradores⁴⁸, preparam pequenas nanopartículas de V_2O_5 com um diâmetro médio de 15 nm por tratamento térmico. Durante a medição de voltametria cíclica em eletrólito líquido iônico, o filme fino fabricado por essas nanopartículas de V_2O_5 exibiu uma melhora de aproximadamente 50% na capacidade de descarga quando comparado com os eletrodos preparados por moldagem de xerogel V_2O_5 . No entanto, um grande problema para essas nanopartículas de dimensões zero extremamente pequenas é suas altas resistências interfaciais devido ao fraco “ponto de contato” entre as partículas. Além disso, as nanopartículas geralmente tendem a se auto-aglomerar e posteriormente perder sua morfologia nanoestruturada durante o processo eletroquímico. Para resolver esses problemas, o revestimento ou encapsulamento da superfície das nanopartículas com carbono, dispersando-as em matrizes de carbono condutivo, tem sido empregados³⁰.

O óxido de vanádio nanoestruturado é amplamente estudado devido ao seu modo de preparo ser relativamente simples, apresentar uma grande área de superfície específica em comparação com materiais de cátodo tradicionais, e mostra boa estabilidade cíclica e alta capacidade específica. Entre os vários tipos de nanoestruturas unidimensionais, as nanoestruturas de V_2O_5 com dimensões radiais em nanoescala, incluindo nanobastões, nanofios, nanotubos, nanofibras e nanocintas, exibem vantagens em LIBs⁴⁶. Glushenkov e colaboradores⁴⁹ prepararam nanobastões de V_2O_5 através de um procedimento de dois estágios de moagem e calcinação sob atmosfera de ar. O pó V_2O_5 adquirido comercialmente foi moído em um moinho de bolas como a primeira etapa da síntese. O precursor moído foi posteriormente calcinado em atmosfera de ar para produzir nanobastões via recristalização em estado sólido.

Nadimicherla e colaboradores⁵⁰ sintetizaram nanotubos de V_2O_5 e nanotubos de surfactante PEG V_2O_5 por um método hidrotérmico simples. As baterias que usaram eletrodos de nanotubos de V_2O_5 mostraram uma capacidade específica inicial de 192 $mAhg^{-1}$, enquanto os nanotubos de surfactante PEG V_2O_5 exibiram um valor de 204 $mAhg^{-1}$. Descobriu-se que os nanotubos de surfactante PEG V_2O_5 apresentaram maior

capacidade específica nos estágios iniciais e melhor estabilidade à medida que o ciclismo progredia do que os nanotubos de V_2O_5 . Isso se deve ao fato de que o polietileno glicol ocupou o espaço interlamelar do óxido de vanádio e contribuiu no aumento da intercalação de Li^+ . Além disso, o polietileno glicol teve uma interação relativamente forte com as camadas de óxido de vanádio e teve uma interação complexa com Li^+ , atenuando efetivamente o efeito eletrostático da camada de óxido de vanádio e Li^+ . Em outro trabalho, Li e colaboradores⁵¹ escolheram o pó comercial de V_2O_5 e ácido oxálico como matérias primas para obter uma solução de oxalato de vanádio inorgânico de baixo custo como o precursor de vanádio de eletrofição, e adotaram uma abordagem de eletrofição fácil seguida de calcinação para fabricar nanotubos porosos de V_2O_5 . O V_2O_5 apresentou nanoestruturas porosas e ocas de diâmetros na faixa de 300–500 nm com muitos poros na superfície. Na faixa de tensão de 2,0–4,0 V, o cátodo obteve uma capacidade de descarga inicial de 275,2 $mAhg^{-1}$ e 204 $mAhg^{-1}$ durante o primeiro e o 50º ciclo a uma densidade de corrente de 58,8 $mA g^{-1}$, respectivamente. Além disso, a eficiência coulômbica manteve um valor $> 96 \%$ ao longo do teste de ciclagem.

O grupo de Yan e colaboradores⁵² propôs um método modificado, fácil e eficaz de eletrofição para sintetizar nanofibras de V_2O_5 usando pentóxido de vanádio comercial como material precursor. Comparado com o V_2O_5 comercial, em várias densidades de corrente é evidente que as nanofibras de V_2O_5 exibiram um capacidade de taxa e estabilidade cíclica muito melhores. Por exemplo, em uma densidade de corrente de 100 $mA g^{-1}$, o eletrodo comercial de V_2O_5 exibiu desvanecimento contínuo da capacidade nos quatro ciclos iniciais. Curiosamente, a capacidade específica das nanofibras de V_2O_5 foi recuperada após o eletrodo catódico ter trabalhado em várias densidades de corrente por 45 ciclos sendo esse desempenho significativamente melhor do que o eletrodo de V_2O_5 comercial.

Wang e colaboradores⁵³ fabricaram nanocintos de V_2O_5 livre de agentes condutores, aglutinantes e coletores de corrente por uma simples reação hidrotérmica de única etapa. O comprimento dos nanocintos de V_2O_5 foi de até várias centenas de micrômetros e a espessura era de cerca de 40 nm. Este material demonstrou melhor desempenho cíclico do que os eletrodos de V_2O_5 convencionais comerciais com alta capacidade reversível de 114,4 $mAhg^{-1}$ após 200 ciclos de carga e descarga. O desempenho cíclico superior do nanocinto pode ser atribuído à excelente estabilidade estrutural fornecida pela rede reticulada de nanocintos. Rui e colaboradores⁵⁴ demonstraram um processo econômico e ambientalmente limpo para o íntese em larga

escala de nanocintos monocristalinos de V_2O_5 (em escala de quilograma) em condições ambiente simplesmente pela agitação vigorosa de V_2O_5 comercial em solução aquosa de NaCl. A amostra preparada apresentou elevada capacidade específica reversível de 242 mAhg^{-1} até o 50º ciclo com uma retenção de capacidade de 86%.

O desempenho eletroquímico superior de nanoestruturas unidimensionais podem ser atribuídas a alguns aspectos. Primeiramente, nanoestruturas unidimensionais de V_2O_5 fornecem uma via de transferência eletrônica eficaz ao longo da direção unidimensional. Em segundo lugar, as nanoestruturas unidimensionais como nanotubos de V_2O_5 com grande área de contato eletrodo/eletrólito e canais porosos hierárquicos fornecem distâncias de difusão de Li^+ curtas. Finalmente, a existência de carbono pirolisado melhora a condutividade das nanoestruturas unidimensionais. Esses nanomateriais têm uma alta área de superfície específica quando são preparados sozinho. No entanto, quando o eletrodo é preparado, as nanoestruturas unidimensionais tendem a ser bastante reduzidas devido à grande energia superficial e baixa estabilidade mecânica, provavelmente resultando em aglomeração e diminuição significativa da superfície específica fazendo com que o número de os ciclos não seja tão altos em longos ciclos de carga e descarga sem melhoria adicional⁴⁶.

As nanoestruturas bidimensionais (2D) aumentam a área de contato efetivo entre o eletrólito e o material ativo, aumentam a capacidade de armazenamento dos íons lítio e encurtam a distância de difusão dos íons lítio para atender a demanda de alta carga e descarga e, assim, formam uma estrutura ideal para o rápido armazenamento de íons lítio. No entanto, o estresse mecânico produzida pelas nanofolhas no processo de circulação pode para fazer com que as nanofolhas se sobrepõem e engrossem, enfraquecendo a área de contato efetiva das nanofolhas. Portanto, a dispersibilidade de nanofolhas bidimensionais é restrita como um excelente fator-chave para o desempenho do material do eletrodo. Assim, através da introdução de um agente condutor entre os nanofolhas e aumentando o espaçamento das nanofolhas pode ser observada uma melhora efetiva do desempenho eletroquímico de eletrodos bidimensionais de nanofolhas de pentóxido de vanádio. Huang e colaboradores⁴⁷ desenvolveram um método ultrassônico sem aditivos com subsequente decomposição térmica para sintetizar nanofolhas automontadas de V_2O_5 . As nanofolhas soltas de V_2O_5 foram empilhados em 4 a 6 camadas e cada camada (50 nm de espessura) foi montada usando abundantes nanopartículas. O produto experimental entregou uma capacidade reversível de $185,6 \text{ mAhg}^{-1}$ e $179,5 \text{ mAhg}^{-1}$ no 1º e 50º ciclo, respectivamente, correspondendo a uma retenção de capacidade de 96,7%.

Os resultados demonstraram que o material proposto resultou em melhor desempenho de taxa e alta estabilidade de ciclagem em densidades de corrente mais altas, o que é um dos principais requisitos de um longo ciclo de vida para LIBs. Em outro trabalho, Song e colaboradores⁵⁵ prepararam nanofolhas mesoporosas de V_2O_5 por um método hidrotérmico seguido de aquecimento instantâneo e calcinação sob atmosfera de ar. As nanofolhas de V_2O_5 preparadas eram compostas de várias nanofolhas porosas bem definidas que se juntaram e formaram uma nanoestrutura altamente mesoporosa. Em relação ao desempenho cíclico do eletrodo de nanofolha mesoporosa de V_2O_5 , a uma densidade de corrente de 100 mA g^{-1} , a capacidade de descarga do eletrodo de nanofolha mesoporosa de V_2O_5 foi de 147 mAh g^{-1} no 2º ciclo, igual à capacidade teórica de formação da fase $\alpha\text{-Li V}_2\text{O}_5$, e ainda mantém uma notável capacidade reversível de 144 mAh g^{-1} no final do 100º ciclo, correspondendo a 98% da capacidade inicial (do 2º ciclo). A eficiência coulômbica se manteve em mais de 99% em todos os 100 ciclos. Essas altas eficiências coulômbicas indicam uma boa reversibilidade entre os processos de carga e descarga. O bom desempenho de nanofolhas V_2O_5 mesoporosas pode ser atribuído às vantagens desta nova estrutura.

Devido às suas propriedades intrigantes e estruturas únicas, os materiais com arquitetura tridimensional (3D) chamaram mais atenção quanto ao processo de síntese e aplicação como eletrodos para baterias de íons de lítio. Comparado com nanomateriais de menores dimensões, materiais nanoestruturados tridimensionais com morfologias desejadas foram preparados para melhorar suas propriedades eletroquímicas, pois eles não apenas herdaram as vantagens de nanomateriais de baixa dimensão, mas também mantêm a estabilidade estrutural do eletrodo durante a intercalação e desintercalação de Li^+ . Além disso, as nanoestruturas tridimensionais são autossuficientes, os nanocompósitos não são propensos a aglomeração durante a ciclagem e a estrutura porosa do material do eletrodo preparado é mantida por muito tempo. Assim, sob as mesmas condições de ciclagem eletroquímica, eletrodos de pentóxido de vanádio tridimensionais exibem melhor desempenho eletroquímico e estabilidade de ciclismo do que eletrodos de baixa dimensão. Comparado com nanofios e nanotubos unidimensionais e nanofolhas bidimensionais, a estrutura tridimensional do óxido de vanádio apresenta uma variedade de morfologias peculiares, como estruturas em nanoescala e nanoesferas com antenas, semelhantes a estrutura dos ouriços-do-mar. Essas estranhas nanoestruturas podem geralmente ser preparadas pela adição de um agente de modelagem, como dodecilamina e dodecil mercaptano⁴⁶.

Há alguns anos, Mai e colaboradores⁵⁶ usaram microesferas de carbono como modelo para sintetizar microesferas V_2O_5 porosas ocas em 3D por síntese solvotérmica seguida de calcinação. O produto de síntese exibiu boa ciclabilidade com performance de 283 mAhg^{-1} a uma densidade de corrente de $100 \text{ mA}g^{-1}$. O excelente desempenho eletroquímico foi atribuído a blocos de construção de tamanho nanométrico da estrutura porosa oca de 3D V_2O_5 que fornece uma curta distância de difusão de íons lítio, eficaz relaxamento de tensão e grande área de contato ativo. Em outro estudo, usando o surfactante P123 como modelo, Zhang e colaboradores⁵⁷ obtiveram com sucesso esferas ocas tridimensionais de V_2O_5 por tratamento solvotérmico e posterior calcinação. Os produtos de síntese foram compostos de microesferas de 2 a 3 μm de diâmetro e com um interior oco. As microesferas ocas de V_2O_5 sintetizadas, quando avaliadas como um material catódico para baterias de íons lítio, forneceram uma capacidade específica de até 273 mAhg^{-1} a 0,2 C. Beneficiando-se das estruturas ocas que permitem o transporte rápido de eletrólitos e acomodação de volume, o cátodo de V_2O_5 também exibiu uma capacidade de taxa superior e excelente estabilidade de ciclismo. Mais recentemente, Li e colaboradores²² demonstraram um método fácil e ecológico para preparar em grande escala nanobastões porosos em 3D de V_2O_5 . A arquitetura porosa 3D foi considerada responsável pela cinética de transferência de carga aprimorada e pela taxa de difusão de íons lítio do eletrodo 3D- V_2O_5 . O cátodo 3D- V_2O_5 exibiu capacidades médias de descarga de 248, 230, 207, 189 e 180 mAhg^{-1} a taxas de 1, 2, 5, 8 e 10 C, respectivamente. Mesmo em taxas muito altas de 15 e 20 C, os platôs de tensão ainda foram claramente discerníveis e capacidades satisfatórias de 154 e 127 mAhg^{-1} puderam ser obtidas, respectivamente. Além disso, uma capacidade média de descarga pode ser recuperada para 247 mAhg^{-1} após vários processos de descarga e carga de taxas de C, indicando a boa reversibilidade das reações redox.

Quanto ao processo de síntese, o óxido de vanádio pode ser produzido por várias rotas diferentes como o método sol-gel (método alcóxido), sonoquímico, hidrotérmico, solvotérmico, síntese assistida por microondas, entre outros. A escolha do caminho reacional pode ser orientada em função da aplicação futura. Como no presente trabalho o V_2O_5 será produzido por duas rotas distintas, a síntese hidrotérmica e a assistida por microondas, estas duas técnicas serão discutidas a seguir.

2.4 Método de síntese hidrotérmica

Uma reação dita hidrotérmica é aquela na qual em um sistema heterogêneo existe a presença de um mineralizador ou de um solvente aquoso, de modo a dissolver e recristalizar materiais que são insolúveis em condições normais de síntese. O método hidrotérmico é considerado um processo de baixa energia e uma das grandes vantagens é que morfologias distintas podem ser obtidas alterando algumas parâmetros reacionais como concentração de precursores, temperatura de reação, tempo de reação e pH. A partir deste método, é possível obter materiais micro e nanoestruturados, particularmente óxidos de metais de transição com forma, tamanho, composição e características morfológicas únicas no contexto de catálise ou de dispositivos de armazenamento de energia. Em alguns casos, aditivos ou modelos orgânicos são empregados para ter um crescimento controlado de diferentes nanoestruturas com excelente confiabilidade, flexibilidade, seletividade e diversidade⁵. Mu e colaboradores⁵⁸ realizaram uma síntese hidrotérmica de V_2O_5 , usando NH_4VO_3 como precursor de vanádio a 180 °C por 24h com diferentes pré-soluções (ácido - solvente) e obtiveram diferentes morfologias, incluindo nanoflores ($H_2C_2O_4 - C_2H_5OH$), nanobolas ($HNO_3 - C_2H_5OH$), nanofios ($HNO_3 - H_2O$) e nanobastões ($H_2C_2O_4 - H_2O$). Wang e colaboradores⁵³ sintetizaram nanofios de V_2O_5 por uma reação hidrotérmica simples em uma única etapa. Os precursores utilizados foram V_2O_5 , água e H_2O_2 . O tempo reacional foi de 24h a 220 °C. O comprimento dos nanofios de V_2O_5 obtidos foi de várias centenas de micrômetros e a espessura de cerca de 40 nm. O nanomaterial sintetizado demonstrou melhor desempenho cíclico que os eletrodos convencionais de V_2O_5 comerciais, com alta capacidade reversível de 114,4 mAhg⁻¹ após 200 ciclos de carga e descarga.

2.5 Método de síntese assistida por microondas

A radiação por microondas tem se tornado cada vez mais popular devido a um rápido aquecimento volumétrico até a temperatura exigida, com rápida taxa de cristalização, menor tempo de reação, baixo custo, alta seletividade de reação, facilidade de produção em massa e economia de energia em comparação aos métodos convencionais de aquecimento. Por este motivo, o método de síntese assistida por microondas surge como uma rápida rota de aquecimento para a fabricação de nanomateriais e tem atraído

interesses crescentes. Porém, o estudo sobre a síntese de nanoestruturas de V_2O_5 por radiação com microondas ainda é pequeno^{4,6}.

Alguns trabalhos na literatura, a seguir, mostraram o uso de síntese assistida por microondas para obtenção de óxidos de vanádio. Li e colaboradores³ sintetizaram uma série de microesferas de V_2O_5 dopadas com estanho para emprego como cátodo de LIBs através de uma síntese solvotérmica assistida por microondas. Neste trabalho, NH_4VO_3 , etileno glicol e cloreto de estanho foram os precursores reacionais, e, após agitação mecânica nas devidas proporções, foram transferidos para um dispositivo de reação por microondas (DISCOVER SP) e processado a 180 °C por 30 min. Em outro estudo, Pan e colaboradores⁴ sintetizaram nanobastões de pentóxido de vanádio por um sistema hidrotérmico assistido por microondas. Na síntese, V_2O_5 , ácido oxálico e H_2O foram misturados e agitados por 6 h e, em seguida, transferidos para uma autoclave revestida de Teflon para reação no forno microondas (MARS 6, CEM). A autoclave foi aquecida a uma taxa de 10 $Kmin^{-1}$ e mantida à temperatura final de 200 °C por 30 min.

Embora os dispositivos de microondas profissionais sejam os mais indicados para sínteses, por possibilitarem maior controle de temperatura e pressão, principalmente, os aparelhos de microondas domésticos também estão sendo estudados para síntese de materiais. Xi e colaboradores⁵⁹ utilizaram o método de radiação por forno de microondas doméstico de 750 Watts de potência para sintetizar rapidamente materiais de $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ como cátodo para baterias de íons Li usando LiH_2PO_4 , V_2O_5 e sacarose como precursores. Em outro trabalho, Karthik e colaboradores¹ utilizaram um sistema assistido por microondas para a síntese de nanoflores de V_2O_5 . Resumidamente, para a obtenção do nanomaterial cristalino ortorrômbico, confirmado através dos espectros de difração de raios X, NH_4VO_3 e EDTA foram adicionados a um béquer com água destilada e agitado por 15 min a 55 °C para obter uma solução clara. A mistura reacional foi transferida para um forno de microondas doméstico (2,54 GHz a 900 W) por 20 min para obter um pó. O produto obtido foi calcinado a 450 °C por 2 h para obter o nanomaterial de V_2O_5 puro.

2.5 Reações de Intercalação de polímeros orgânicos em matrizes de V_2O_5

Apesar de muitos esforços terem sido feitos para otimizar as características do V_2O_5 , ainda há algumas limitações principais que precisam ser resolvidas: uma está relacionada à taxa na qual os íons Li^+ são inseridos/expulsos através da maior parte do

material catódico. A segunda está relacionada à condutividade eletrônica relativamente baixa, uma característica inerente dos compostos semicondutores²². Para superar essas dificuldades, a funcionalização, ou seja, a modificação de propriedades químicas e/ou físicas pode ser usada como uma alternativa para melhorar a resposta eletroquímica do V₂O₅.

Uma via de funcionalização amplamente utilizada é a inserção de polímeros condutores como polianilina (PANI), polipirrol (PPy), óxido de polietileno (PEO), entre outros, no espaço interlamelar do óxido, formando uma nova classe de nanocompósitos eletroativos. A combinação de componentes orgânicos e inorgânicos apresenta como característica principal a criação de um material com propriedades específicas que muitas vezes não são alcançadas com cada componente separadamente. Essa combinação tende a conferir versatilidade ao material híbrido em termos de composição, processamento, componentes ópticos e propriedades mecânicas⁶⁰. Alguns autores relataram que a presença de polímeros condutores de elétrons, como poli-*o*-metoxianilina, e um polímero condutor iônico, como óxido de polietileno, em um eletrodo de materiais baseados em nanocompósitos híbridos convidado-hospedeiro pode resultar em um melhor desempenho eletroquímico. Como a cinética dos materiais de inserção é limitada pela difusão de íons lítio no estado sólido, a redução do comprimento do caminho de difusão e projeção de uma rede altamente porosa é desejável. Assim, polímeros condutores inseridos dentro da rede de óxidos podem melhorar as propriedades de transporte iônico e transferência eletrônica. O sinergismo entre as cadeias poliméricas carregadas e o V₂O₅, resulta em um novo composto amplamente estudado como material catódico para intercalação de Li⁺ ⁶¹.

Leroux⁶² e Huguenin e colaboradores⁶³ polimerizaram PANI na presença de V₂O₅ para produzir eletrodos híbridos inorgânicos/orgânicos. Os autores observaram que o coeficiente de difusão de íons Li para o compósito PANI/V₂O₅ foi 10 vezes maior em relação ao V₂O₅, e a capacidade específica também foi superior à do xerogel de V₂O₅. Em outro trabalho, Suresh e colaboradores⁶⁴ sintetizaram um sensor nano-híbrido de V₂O₅/polianilina por polimerização oxidativa na presença de V₂O₅ coloidal. Os ensaios de difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier revelaram que houve interação entre o V₂O₅ e a PANI. Os autores concluíram que o sensor proposto mostrou boa sensibilidade, bom limite de detecção, ampla faixa linear e aceitável repetibilidade.

Em relação ao sistema híbrido de PEO/V₂O₅, estudos indicam interessantes propriedades elétricas, fotoquímicas e de intercalação de íons lítio. Guerra e colaboradores⁶⁵ sintetizaram um material híbrido de pentóxido de vanádio xerogel/PEO. Os autores concluíram que embora o comportamento eletroquímico do material híbrido tenha sido bastante semelhante ao encontrado apenas para o xerogel V₂O₅, o polímero levou à estabilização e reprodutibilidade da inserção/desinserção eletroquímica de Li⁺ na estrutura do V₂O₅ xerogel, o que torna esses materiais como potenciais componentes para aplicação em baterias de íons de lítio. Sales e colaboradores⁶⁶ realizaram um estudo eletroquímico, morfológico e estrutural de sistemas V₂O₅ mesoporoso, V₂O₅ mesoporoso/PEO, V₂O₅ mesoporoso/PANI e V₂O₅ mesoporoso/PANI/PEO com potencial aplicação em baterias recarregáveis, utilizando, para tanto, NH₄VO₃ como fonte de vanádio. Foi observado que a inserção de PANI proporcionou um aumento da estabilidade de carga enquanto que a inserção de PEO, por sua vez, aumentou a carga do material. Porém, a inserção dos dois polímeros simultaneamente não apresentou melhoria na estabilidade e capacidade total de carga.

3. OBJETIVOS

A partir das informações anteriormente discutidas, os objetivos do presente trabalho constituem-se essencialmente de:

- a) obtenção de V_2O_5 via síntese hidrotérmica utilizando-se NH_4VO_3 como material precursor. Em seguida, realizar ensaios de caracterização para estudar a morfologia, estrutura cristalina e propriedades eletroquímicas do material obtido;
- b) obtenção dos compostos híbridos $V_2O_5_PEO$, $V_2O_5_PANI$ e $V_2O_5_PANI_PEO$ a partir da inserção dos polímeros polianilina e óxido de polietileno na matriz inorgânica inicialmente obtida via síntese hidrotérmica. Esta etapa teve como propósito analisar a influência da presença dos polímeros nas respostas eletroquímicas do pentóxido de vanádio;
- c) obtenção de V_2O_5 via síntese por microondas doméstico, tanto em sistema aberto quanto em sistema fechado, utilizando-se pentóxido de vanádio puro, comercial, como precursor. Em seguida realizar ensaios de caracterização para estudar a morfologia, estrutura cristalina e propriedades eletroquímicas dos materiais obtidos;

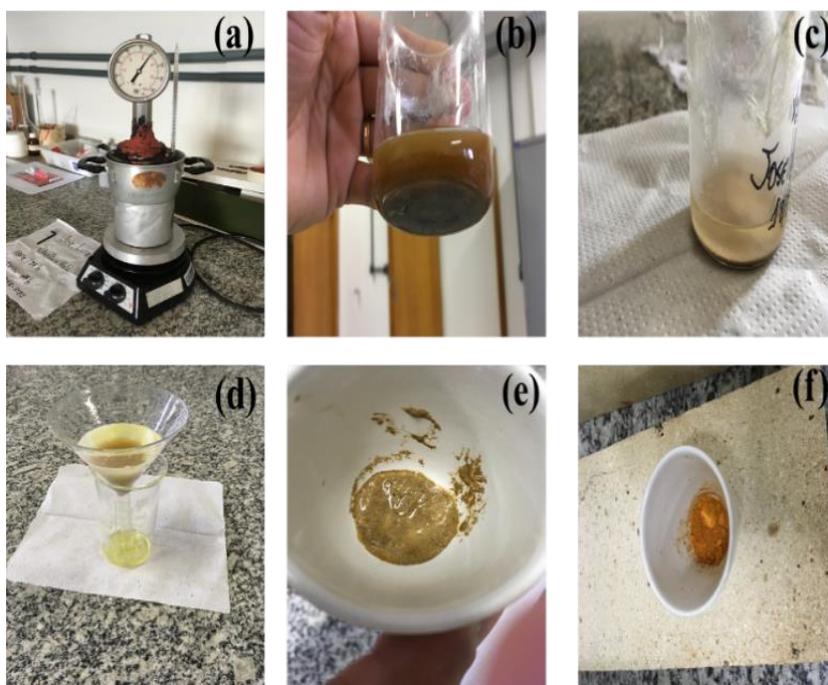
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente trabalho foram sintetizados V_2O_5 por duas rotas distintas. Pela síntese hidrotérmica, o precursor utilizado para gerar o óxido de vanádio foi o NH_4VO_3 , enquanto que na síntese via microondas doméstico o material de partida foi o V_2O_5 P.A., comercial. Devido à baixa quantidade de V_2O_5 sintetizado via microondas, as reações de intercalação dos polímeros polianilina e óxido de polietileno foram feitas apenas ao V_2O_5 obtido via síntese hidrotérmica.

4.1 Síntese de V_2O_5 pela síntese hidrotérmica

A Figura 2 mostra algumas etapas da síntese hidrotérmica do V_2O_5 . Para esta síntese, 0,585 g (5 mmol) de NH_4VO_3 foram adicionados a um bécker contendo 30 mL de água deionizada e a suspensão foi agitada por 4 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, a suspensão foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável e frasco de teflon e submetida a uma temperatura de 180 °C por 24 h.

Figura 2 - Síntese hidrotérmica de V_2O_5 . Síntese por autoclave (a); Produto da reação após 24h (b); Produto cristalizado após 10 dias em geladeira (c); Sólidos cristalizados (d) e (e); V_2O_5 calcinado (f).



O produto de coloração marrom (Figuras 2b, c) foi filtrado e transferido para um bécker e, então, cristalizado em geladeira a aproximadamente 8 °C por 10 dias. Os cristais obtidos (Figuras 2d, e) foram filtrados, transferidos para um vidro de relógio e secos em geladeira a aproximadamente 8 °C por alguns dias. O material seco foi então calcinado em forno mufla a uma temperatura de 400 °C por 4 h sob atmosfera de ar, à uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.2 Reações de intercalação de polímeros à matriz de V₂O₅

De forma a avaliar o efeito da adição de polímeros à matriz sólida do V₂O₅ sintetizado anteriormente pela rota hidrotérmica, as reações de intercalação de PEO e PANI ao óxido de vanádio foram baseadas nos trabalhos de Guerra⁶⁰ e Sales⁶⁶. No caso do PEO, 3 x 10⁻⁵ mmols (0,0180 g) do polímero foram adicionados a 5 mL de água deionizada em um bécker e a suspensão foi agitada até a completa dissolução do polímero. Posteriormente, 2,75 x 10⁻⁴ mols (0,05 g) de V₂O₅ foram adicionados à solução polimérica e a mistura permaneceu sob agitação constante durante 48 horas a temperatura ambiente. Já na reação de intercalação da polianilina, 1,82 x 10⁻⁴ mols (0,0170 g) de anilina previamente bidestilada foram adicionados a 5 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹. Posteriormente, 2,75 x 10⁻⁴ mols (0,05 g) de V₂O₅ foram adicionados à solução polimérica e a mistura permaneceu sob agitação constante durante 48 horas a temperatura ambiente. Na intercalação de PEO e Polianilina, 3 x 10⁻⁵ mmols (0,0180 g) de PEO e 1,82 x 10⁻⁴ mols (0,0170 g) de anilina previamente bidestilada foram adicionados a 5 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹. Posteriormente, 2,75 x 10⁻⁴ mols (0,05 g) de V₂O₅ foram adicionados à solução dos polímeros e a mistura permaneceu sob agitação constante durante 48 horas a temperatura ambiente. Para obter os produtos sólidos de intercalação, as soluções foram depositadas em placas de petri para secagem em estufa a 70 °C.

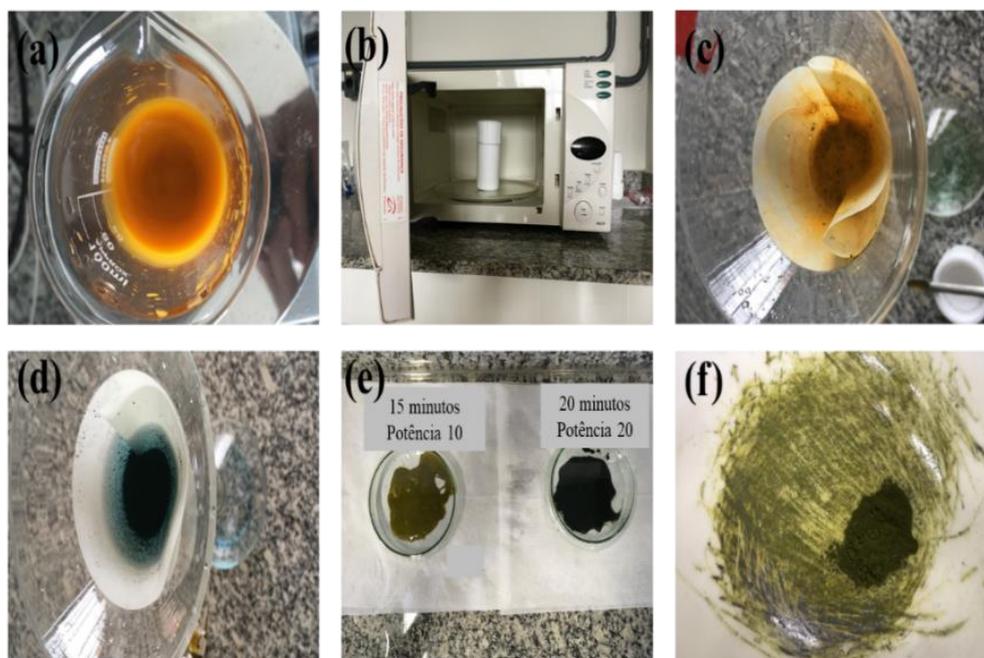
4.3 Síntese de V₂O₅ por microondas

4.3.1 Síntese de V₂O₅ por microondas em sistema fechado

Para obter o V₂O₅ via microondas em sistema fechado, a seguinte rota foi seguida: 2,75 mmol de V₂O₅ P.A., (0,500 g) e 2,22 mmol de ácido oxálico P.A., (0,277 g) foram

dissolvidos em 30 mL de água deionizada e agitados por 4 horas em um béquer de 200 mL. A suspensão amarelada foi transferida para uma autoclave de teflon de 100 mL e levada ao dispositivo de microondas doméstico convencional (marca Electrolux, modelo ME27F) por um tempo de 15 minutos a uma potência de 10 % da total disponível do equipamento. Após o término dos 15 minutos, o microondas permaneceu fechado até o outro dia, para então abrir a autoclave. O produto ainda amarelado, mas com alguns sólidos escuros, foi filtrado e lavado várias vezes com água deionizada. O material sólido foi transferido para uma placa de petri e secado em estufa a 70 °C por 24 horas e finalmente calcinado em forno mufla a 300 °C por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Uma outra síntese foi realizada utilizando-se as mesmas massas de V₂O₅ e ácido oxálico. Neste caso variou-se o tempo de microondas para 20 min e a potência utilizada foi de 20 %. Nesta síntese, obteve-se um produto escuro e homogêneo que também foi filtrado, secado e calcinado nas mesmas condições anteriormente descritas. A Figura 03 mostra algumas etapas da síntese do V₂O₅ por microondas em sistema fechado.

Figura 3 - Síntese de V₂O₅ por microondas em sistema fechado. Mistura dos reagentes precursores (a); Síntese (b); Produto de 15 minutos de reação (c); Produto de 20 minutos de reação (d); Comparação dos produtos obtidos (e); Produto de 20 minutos calcinado (f).



4.3.2 Síntese de V₂O₅ por microondas em sistema aberto

Para obter o V₂O₅ via microondas em sistema aberto, a seguinte rota foi seguida: 2,75 mmol de V₂O₅ P.A., (0,500 g) e 2,22 mmol de ácido oxálico P.A., (0,277 g) foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada e agitados por 6 horas em um béquer de 200 mL. Após este tempo, a suspensão amarelada foi submetida a 50 intervalos de aquecimento assistido por microondas convencional (marca Electrolux, modelo ME27F) por 30 segundos e 2 minutos de agitação mecânica. Nesta síntese, obteve-se uma suspensão de coloração verde escura que foi filtrada, secada e calcinada nas mesmas condições utilizadas para a síntese em sistema fechado.

4.4 Técnicas de Caracterização

4.4.1 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química IV da UFSJ (UFSJ - Campus Alto Paraopeba) empregando um difratômetro da marca Rigaku e modelo MiniFlex 600. O aparelho utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão K α do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O potencial na fonte foi ajustado para 30 kV e a corrente para 30 mA. Os padrões de raios-X foram obtidos na faixa de 2θ compreendida entre 5° e 65° , em um passo de 2° por minuto no modo de digitalização contínua. A partir dos difratogramas, a Equação de Scherrer (Equação 1) foi utilizada para calcular o tamanho dos cristalitos.

$$L = (1,84 \cdot \lambda) / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Equação 1})$$

Na Equação 1, L é o tamanho dos cristalitos, λ é o comprimento de onda dos Raios-X utilizados na análise, β é a diferença em relação a largura a meia altura do pico da amostra, em radianos, e θ é o ângulo de difração do composto em graus.

4.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM) da UFOP

utilizando o espectrômetro da Agilent Technologies, modelo Cary 630 FTIR. As amostras foram analisadas no número de onda limite do equipamento, que é de 650-4000 cm^{-1} .

4.4.3 Microscopia Eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos produtos da síntese hidrotérmica e da síntese por microondas em sistema fechado foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFGM) utilizando-se de um microscópio eletrônico de varredura Feg-Quanta 200 FEI operando a um potencial de aceleração de 2,00 kV. Os produtos da síntese por microondas em sistema aberto foram realizados no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular da Universidade Federal de Juiz de Fora (NEEN-UFJF) utilizando-se de um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3000 operando na mesma aceleração. As amostras foram fixadas no porta-amostra com auxílio de uma fita de carbono, sendo as imagens obtidas diretamente da superfície das amostras".

4.4.4 Voltametria cíclica

As análises de voltametria cíclica foram realizadas no Laboratório de Materiais Híbridos e Inorgânicos UFSJ (UFSJ - Campus Alto Paraopeba) utilizando um potenciostato da Metrohm, modelo μ Autolab III. A célula eletroquímica foi composta por uma solução de perclorato de lítio (LiClO_4) 0,1 mol.L^{-1} em acetonitrila, um contra eletrodo de fio de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Como eletrodo de trabalho o PET/ITO foi empregado para analisar os filmes de V_2O_5 da síntese hidrotérmica e dos produtos das reações de intercalação. Os filmes foram obtidos após a secagem de uma suspensão de V_2O_5 sobre o eletrodo de PET/ITO, em uma área de 1 cm^2 . Já o eletrodo de carbono vítreo modificado foi usado para analisar as amostras de V_2O_5 da síntese por microondas. O V_2O_5 em pó, foi adicionado a uma gota de V_2O_5 xerogel, muito diluído, para fixação do V_2O_5 na superfície de 1 cm^2 do eletrodo de carbono. Após completa secagem, o eletrodo foi imerso na solução de perclorato de lítio (LiClO_4) 0,1 mol.L^{-1} em acetonitrila para análise eletroquímica.

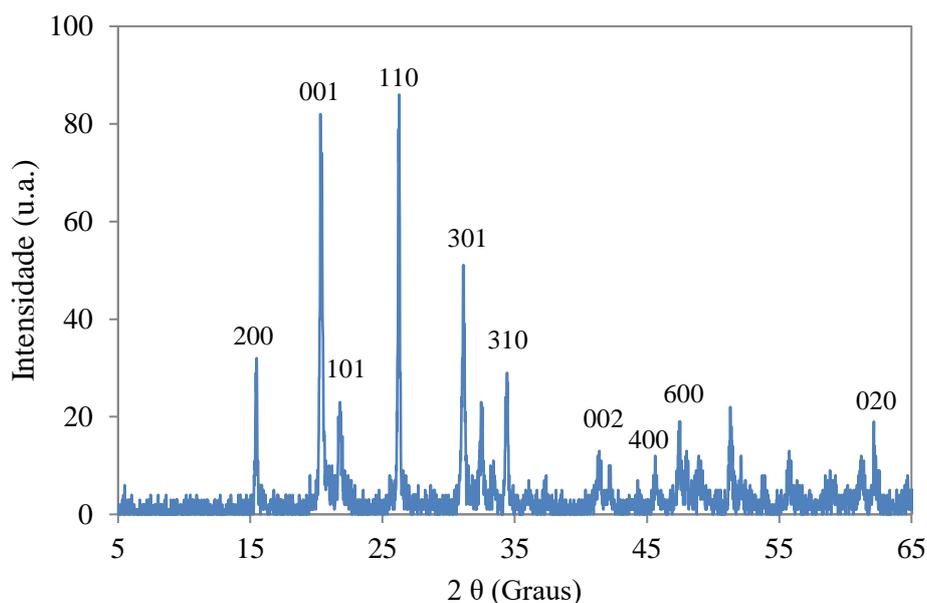
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese do V₂O₅ via síntese hidrotérmica

5.1.1 Dados de DRX do V₂O₅ sintetizado via síntese hidrotérmica

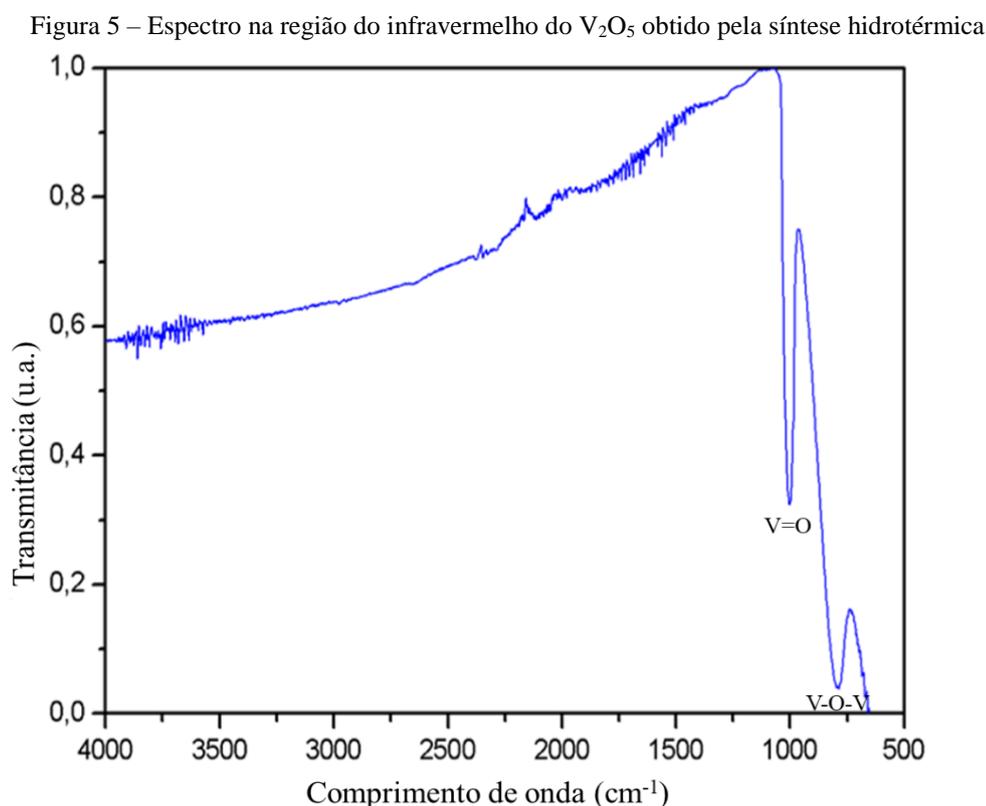
Na Figura 4, correspondente aos difratogramas de raios-x do V₂O₅, observa-se picos de difração característica em torno de 15,5; 20,3; 21,8; 26,3; 31,1; 32,9; 34,4; 41,2; 45,7; 47,5 e 62,2° que são atribuídos aos planos de fase ortorrômbica de V₂O₅ (200), (001), (101), (110), (301), (011), (310), (002), (411), (600) e (020), respectivamente. Os resultados apresentaram boa concordância com a literatura^{3, 53, 58}. Além disso, os perfis dos picos do difratograma são estreitos e exibem uma intensidade forte sugerindo que o material apresenta uma boa cristalinidade. A distância interplanar calculada a partir da lei de Bragg para o pico 200 localizado em $2\Theta = 15,42^\circ$ (d_{200}) foi de 6,13 Å ao passo que para o pico 001 localizado em $2\Theta = 20,38^\circ$ (d_{001}) foi de 4,35 Å. Já o tamanho dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer em relação ao plano (001) foi de 336 Å, condizente com o perfil de cristalinidade observado nos picos de difração. De maneira geral, quanto mais estreito o pico, maior será o tamanho dos cristalitos e, por sua vez, maior será a cristalinidade do material analisado.

Figura 4 - Difratograma do V₂O₅ sintetizado pela síntese hidrotérmica



5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do V₂O₅ sintetizado via síntese hidrotérmica

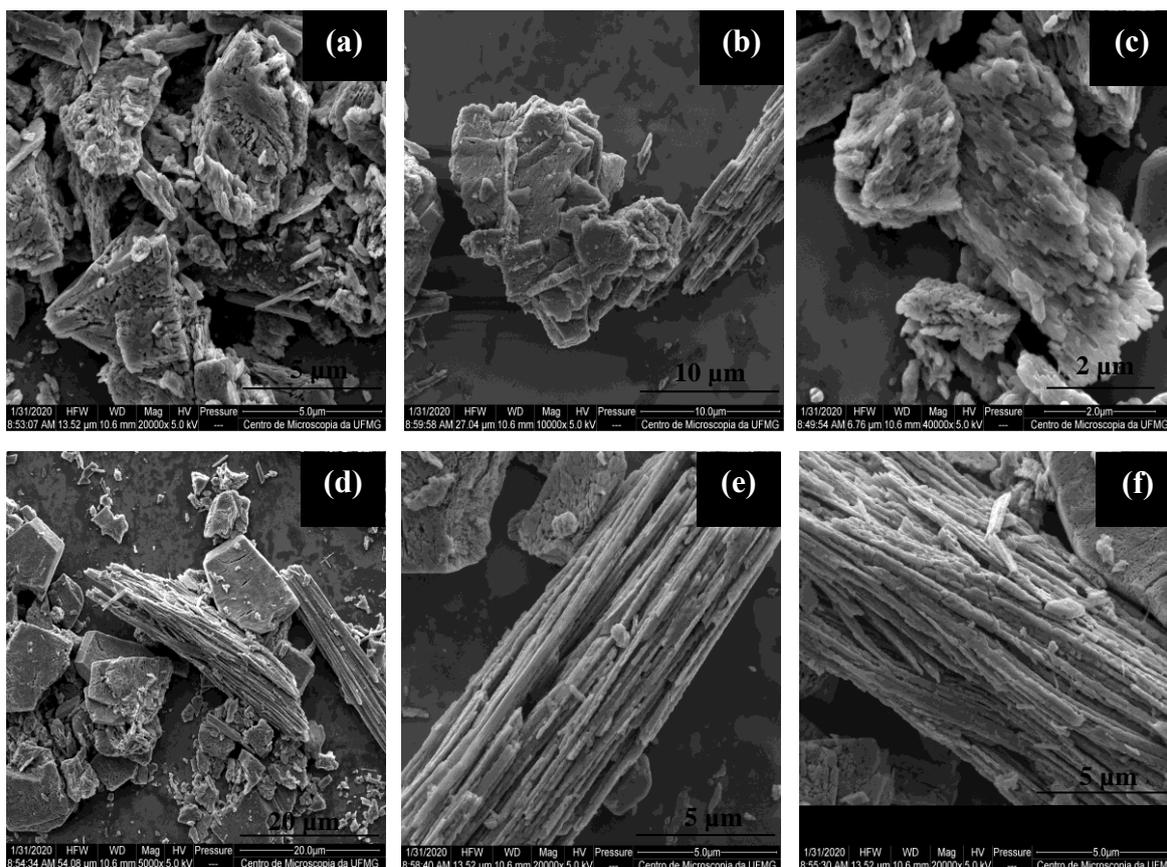
Na Figura 5, que corresponde aos espectros na região do infravermelho do V₂O₅ obtido pela síntese hidrotérmica, é possível observar bandas vibracionais na matriz de V₂O₅ em 1008 cm⁻¹ que é referente a ligação do grupo vanadila (V=O), e bandas em 798 cm⁻¹ referentes aos modos vibracionais (V-O-V). Tais resultados sugerem a obtenção de V₂O₅ a partir do seu precursor, NH₄VO₃.



5.1.3 Imagens de MEV do V₂O₅ sintetizado via síntese hidrotérmica

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura do V₂O₅ sintetizado pela rota hidrotérmica, Figuras 6 (a) a (f) em diferentes magnitudes e pontos de varredura, é possível identificar que o material apresenta baixa homogeneidade e porosidade, sendo constituído por microplacas, microflocos e microfios.

Figura 6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do V_2O_5 sintetizado pela rota hidrotérmica. As imagens (a) a (f) se diferem quanto à magnitude e ponto de varedura empregado.



5.1.4 Estudo eletroquímico de Voltametria Cíclica do V_2O_5 sintetizado via síntese hidrotérmica

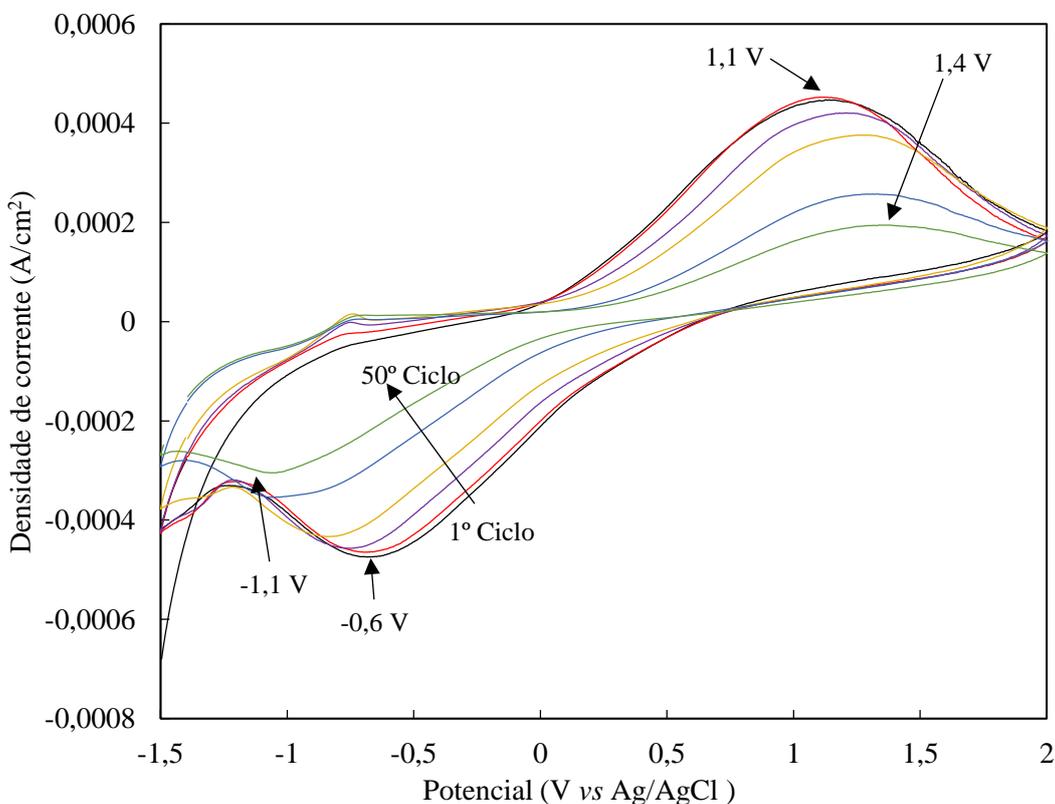
A Figura 7 apresenta os voltamogramas cíclicos do V_2O_5 sintetizado pela síntese hidrotérmica. A varredura iniciou-se no menor potencial, -1,5 V, alcançando o valor máximo, 2,0 V e retornando então ao valor de início. É possível observar picos catódicos e anódicos largos entre -1,3 e -0,3 V vs Ag/AgCl, e, 0,5 a 1,5 V vs Ag/AgCl, respectivamente. Estes picos estão ligados ao processo redox do par V^V/V^{IV} que, por sua vez, é derivado do processo de inserção/desinserção dos íons lítio, de acordo com a Equação 1.



A largura e a assimetria dos picos podem ser devido à heterogeneidade da superfície do material sintetizado, o que leva à uma maior dificuldade de difusão de Li^+

através da estrutura do material, como mencionado em 5.1.3. É possível notar também, ao se comparar os perfis dos voltamogramas do 1º ciclo e do 50º ciclo de carga/descarga, uma diminuição considerável entre as curvas de oxidação e redução, bem como o deslocamento dos potenciais e correntes de pico, o que pode ser relacionada à estabilidade eletroquímica do V_2O_5 . Analisando os voltamogramas referentes aos primeiros 10 ciclos, linhas pretas, vermelhas e roxas, é possível identificar a razão entre a corrente de pico anódica e catódica igual à unidade, o que é um dos requisitos para classificar um sistema eletroquímico como reversível. Por outro lado, conforme vão ocorrendo as ciclagens, há uma perda na definição dos picos, e a razão se afasta da unidade, apresentando um valor de i_{pc}/i_{pa} de 0,63 para o 50º ciclo. Essa queda na reversibilidade associado à perda de definição dos picos atribuídos a inserção/desinserção de Li^+ , pode estar relacionada à produção de $Li_xV_2O_5$, o que dificulta a liberação de íons Li para o eletrólito suporte após sucessivos ciclos voltamétricos, sugerindo que o V_2O_5 apresenta baixa estabilidade estrutural e eletroquímica. Além disso, a ocorrência de sucessivas reações redox pode ocasionar uma reestruturação a cada inserção/desinserção de Li^+ até que não haja mais modificação na estrutura, fazendo com que a carga permaneça constante.

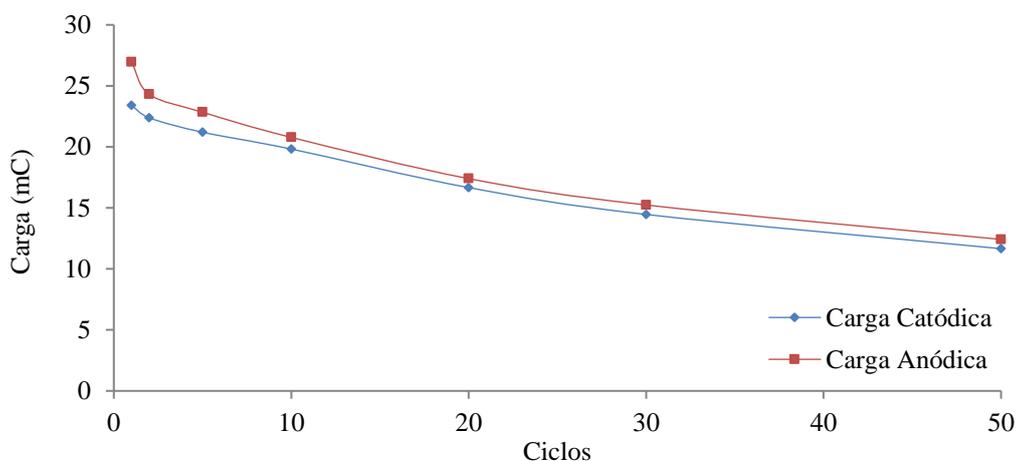
Figura 7 - Voltamograma cíclico do V_2O_5 , $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em meio de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $LiClO_4/ACN$.



5.1.5 Análise da estabilidade de carga do V_2O_5 sintetizado via síntese hidrotérmica

A partir da Figura 8 pode-se observar a variação de carga do V_2O_5 sintetizado pela síntese hidrotérmica após ser submetido à 50 ciclos de carga e descarga. Percebe-se nesta Figura que no 1º ciclo, a carga do V_2O_5 era de 24,0 mC. No 10º ciclo a carga foi de 21,0 mC o que representa 80% da carga inicial. No 30º ciclo havia somente 58% da carga inicial (15 mC) e no 50º ciclo 48%. Essas informações, juntamente com os voltamogramas cíclicos, indicam que o material proposto apresenta uma baixa estabilidade eletroquímica após 50 ciclos de carga e descarga. Comparando-se o perfil das cargas anódicas e catódicas, é possível observar que ambas possuem praticamente o mesmo valor, após 10 ciclos de carga e descarga. Tal fato é um indicativo de que os processos de carga e descarga eletroquímica estão ocorrendo de forma reversíveis, já que a razão entre as cargas é próximo da unidade.

Figura 8 - Carga do V_2O_5 até 50 ciclos de carga e descarga



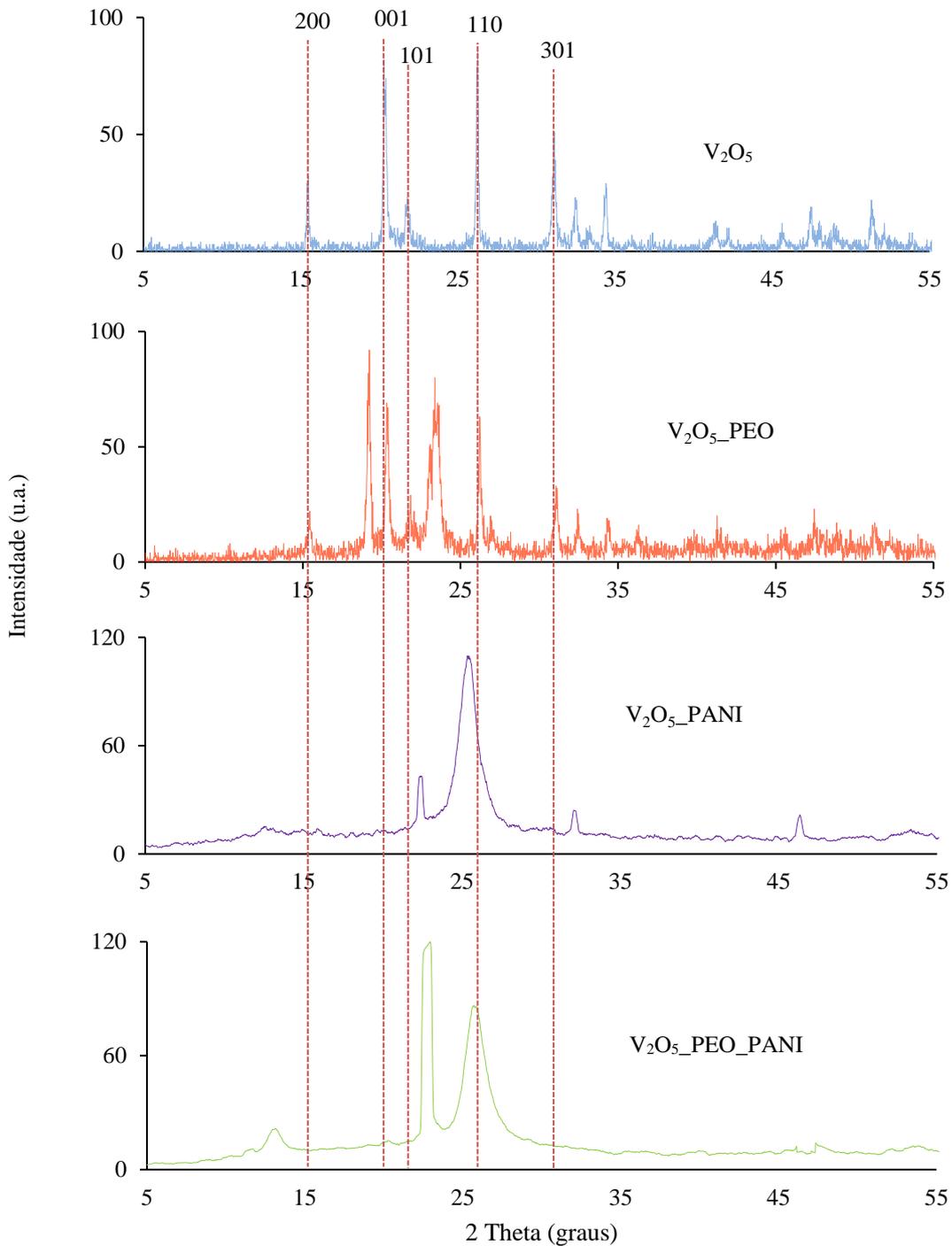
5.2 Reações de intercalação de polímeros à matriz de V_2O_5

5.2.1 Dados de Difractometria de Raios X dos produtos de intercalação de Polímeros à matriz de V_2O_5

Na Figura 9 estão representados os difratogramas provenientes das reações de intercalação dos compostos V_2O_5 _PEO, V_2O_5 _PANI e V_2O_5 _PANI_PEO em comparação ao V_2O_5 . Comparando-se os difratogramas da matriz de V_2O_5 ao híbrido

V_2O_5 _PEO, percebe-se que os picos estão em posições equivalentes, com exceção dos picos em $19,2^\circ$ e $23,4^\circ$ que não aparecem na matriz. A intensidade dos picos que são equivalentes entre os dois materiais é ligeiramente menor para o material híbrido. Estes resultados sugerem que pode ter havido uma interação entre o PEO e o óxido, mas não ocorreu uma alteração da estrutura cristalina da matriz.

Figura 9 - Difratogramas dos produtos de intercalação dos polímeros à matriz inorgânica de V_2O_5 .



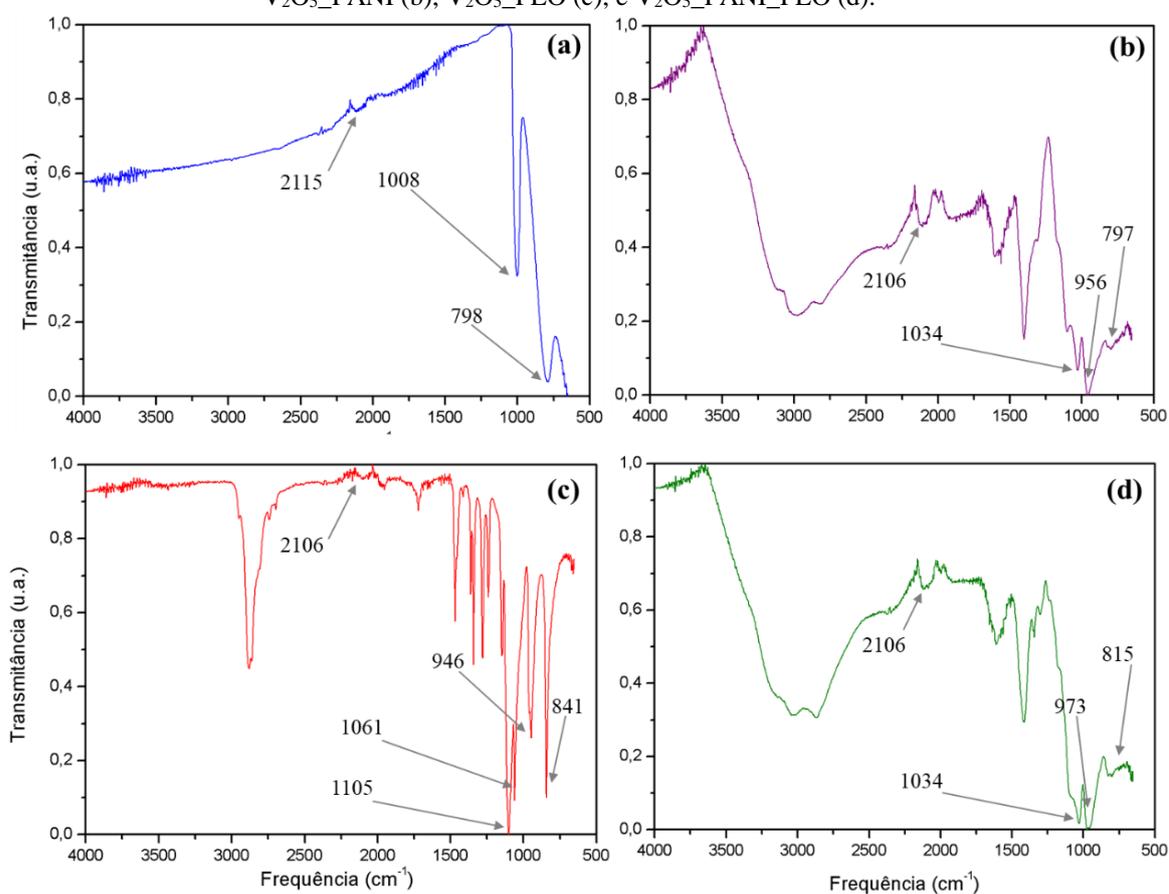
Por outro lado, em relação ao híbrido $V_2O_5_PANI$, todos os picos apresentados em $22,5^\circ$, $25,6^\circ$, $32,9^\circ$ e $46,6^\circ$ estão acrescidos em $0,7^\circ$ em relação aos picos da matriz. Comparando-se este híbrido à matriz, percebe-se que o seu espaçamento interplanar em $2\Theta = 12,86^\circ$ (d_{200}) foi de $6,87 \text{ \AA}$, o que corresponde à um aumento na distância interplanar em $0,74 \text{ \AA}$. Da mesma forma, com exceção do pico em $13,2^\circ$, os picos do produto ternário $V_2O_5_PANI_PEO$ estão acrescidos em $0,7^\circ$ em relação aos picos da matriz de V_2O_5 . Comparando-se este produto ternário à matriz, percebe-se que o seu espaçamento interplanar em $2\Theta = 14,02^\circ$ (d_{200}) foi de $6,31 \text{ \AA}$, o que corresponde à um aumento na distância interplanar em $0,18 \text{ \AA}$. Estes resultados sugerem uma intercalação das espécies PANI e PANI_PEO entre as camadas da matriz inorgânica. Observa-se também difratogramas com menor cristalinidade em comparação ao V_2O_5 indicando que houve uma maior interação entre os polímeros e a matriz inorgânica.

5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do V_2O_5 sintetizado via síntese hidrotérmica e produtos de intercalação

A partir da Figura 10 pode-se observar os espectros de infravermelho provenientes da reação de intercalação dos compostos $V_2O_5_PEO$, $V_2O_5_PANI$ e $V_2O_5_PANI_PEO$ em comparação ao V_2O_5 . Na Figura 10.a) nota-se bandas vibracionais na matriz de V_2O_5 em 1008 cm^{-1} que é referente a ligação do grupo vanadila ($V=O$), e bandas em 798 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais ($V-O-V$). A Figura 10.b), pode ser dividida em duas regiões principais: abaixo de 1010 cm^{-1} , que corresponde a diferentes vibrações de grupos do tipo $V-O$ e a região de $1000-1800 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo vibracional característico da polianilina. A mudança do modo vibratório de alongamento $V = O$ de 1008 cm^{-1} no pó de V_2O_5 sintetizado para 956 cm^{-1} no híbrido $V_2O_5_PANI$ sugere que os cátions V^{5+} nesse composto foram reduzidos parcialmente aos cátions V^{4+} , indicando a existência de VO_2 no composto⁶⁷. Zhang e colaboradores⁶⁸ também observaram mudanças nos espectros de nanofios heterogêneos de $V_2O_5_Pani$, sugerindo que os nanomateriais formados são compostos tanto por V_2O_5 quanto por PANI, o que pode ser atribuído a uma interação dos componentes inorgânicos e orgânicos. Em relação às mudanças nas bandas de absorção entre a matriz inorgânica e o híbrido $V_2O_5_PEO$, Figura 10.c), uma interação entre estes materiais também pode estar presente. Guerra e colaboradores⁶⁵ sintetizaram um material híbrido de V_2O_5 xerogel_PEO e observaram bandas de absorção mais amplas em comparação à matriz. De acordo com os autores, as mudanças espectrais observadas

podem ser devidas à uma distorção na geometria de coordenação no centro do metal, provavelmente decorrentes de interações estéricas entre o polímero e a estrutura do V_2O_5 . Já na Figura 10.d) as bandas de absorção para o produto ternário $V_2O_5_PANI_PEO$ foram muito parecidas às observadas em relação ao híbrido $V_2O_5_Pani$. A partir dos resultados de FTIR apresentados pode-se considerar que os polímeros interagiram com o V_2O_5 , e conseqüentemente, foram inseridos na matriz inorgânica, devido à mudança do comprimento de onda das bandas de absorção dos materiais híbridos em comparação ao óxido.

Figura 10 - Espectros de Infravermelho do V_2O_5 sintetizado (a) e dos produtos de intercalação $V_2O_5_PANI$ (b), $V_2O_5_PEO$ (c), e $V_2O_5_PANI_PEO$ (d).

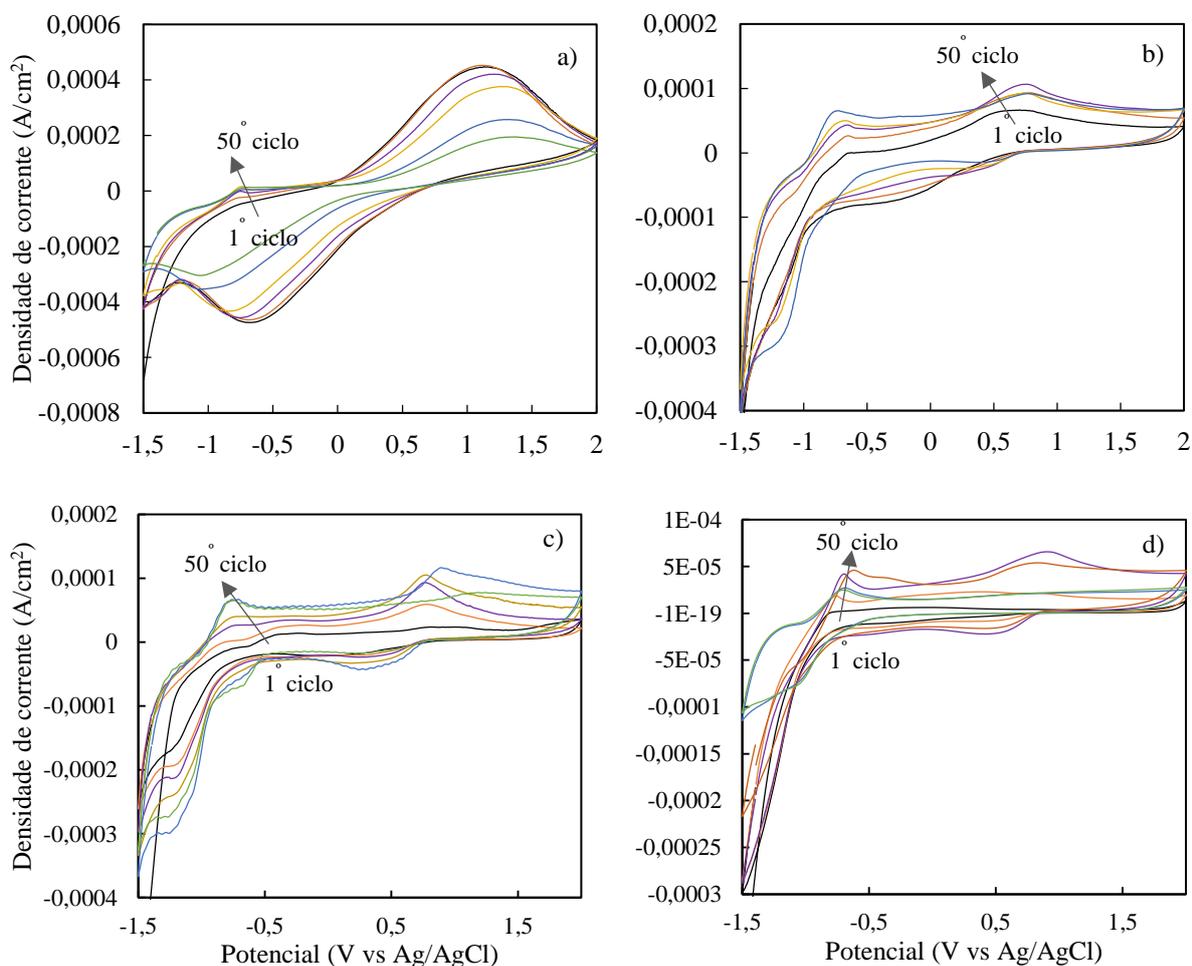


5.2.3 Voltametria cíclica dos produtos de intercalação

Na Figura 11 estão descritos os voltamogramas cíclicos da matriz de V_2O_5 (a) e dos produtos das reações de intercalação $V_2O_5_PEO$ (b), $V_2O_5_PANI$ (c) e $V_2O_5_PANI_PEO$ (d). Embora seja observado picos catódicos e anódicos entre -1,50 e 1,50 V vs Ag/AgCl ligados ao processo redox do par V^V/V^{IV} , nos produtos de intercalação

os picos estão deslocados em comparação à matriz de V_2O_5 e os seus perfis se tornaram mais estreitos, evidenciando que a difusão de íons Li^+ no processo de inserção/desinserção e a transferência de carga está ocorrendo de forma mais rápida. Porém, percebe-se que a carga dos produtos de intercalação são menores em comparação ao V_2O_5 . Como consequência, observou-se que a carga dos produtos de intercalação foi inferior à carga da matriz inorgânica. Enquanto na matriz, a carga do 1º ciclo foi de 50 mC e do 50º ciclo foi 24 mC, a carga inicial dos produtos de intercalação não foi maior que 16 mC. Este fato pode ser explicado pela metodologia de síntese dos materiais híbridos que foi empregada, na qual obteve-se o produto híbrido, ou ternário, a partir da adição de uma massa de V_2O_5 calcinado à uma suspensão polimérica. Desta forma, os polímeros podem ter se concentrado preferencialmente na superfície da matriz inorgânica, tornando, então, dificultada a difusão de íons Li através do óxido.

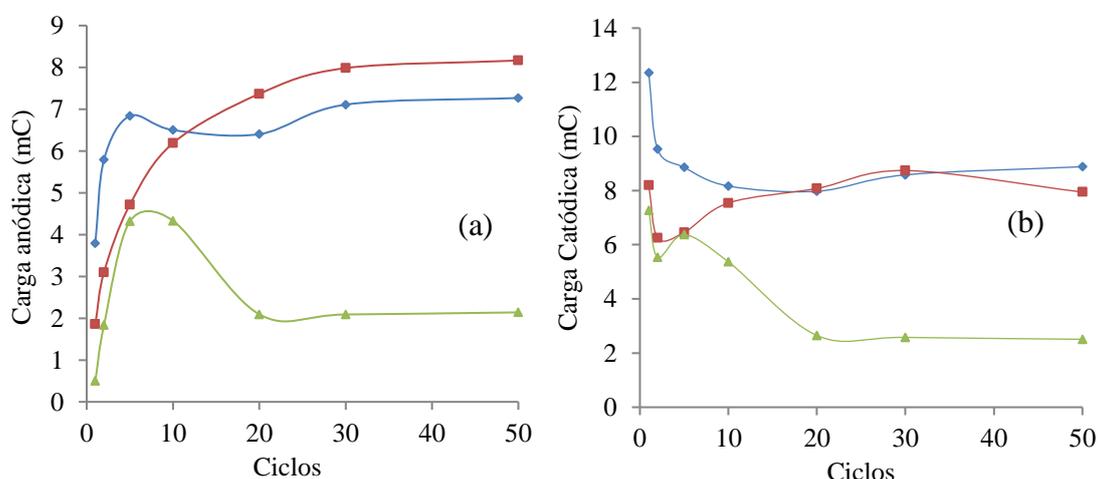
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos dos produtos de intercalação V_2O_5 (a) V_2O_5 _PEO (b); V_2O_5 _PANI (c); V_2O_5 _PANI_PEO (d). $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em meio de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $LiClO_4/ACN$.



5.2.4 Análise da estabilidade de carga dos produtos de intercalação

A Figura 12 apresenta o perfil de carga dos produtos de intercalação após serem submetidos à 50 ciclos de carga e descarga. Analisando a carga, como mencionado anteriormente, ela apresenta valores bem mais baixos em relação à matriz de V_2O_5 . Como o V_2O_5 obtido não apresentou uma elevada porosidade, e em função também da metodologia empregada, é possível que os polímeros tenham sido incorporados ao material, dificultando assim o acesso de íons Li à matriz inorgânica durante os testes de voltametria cíclica.

Figura 12 - Carga dos produtos de intercalação até 50 ciclos de carga e descarga. V_2O_5 _PEO (azul); V_2O_5 _PANI (vermelho); V_2O_5 _PANI_PEO (verde).



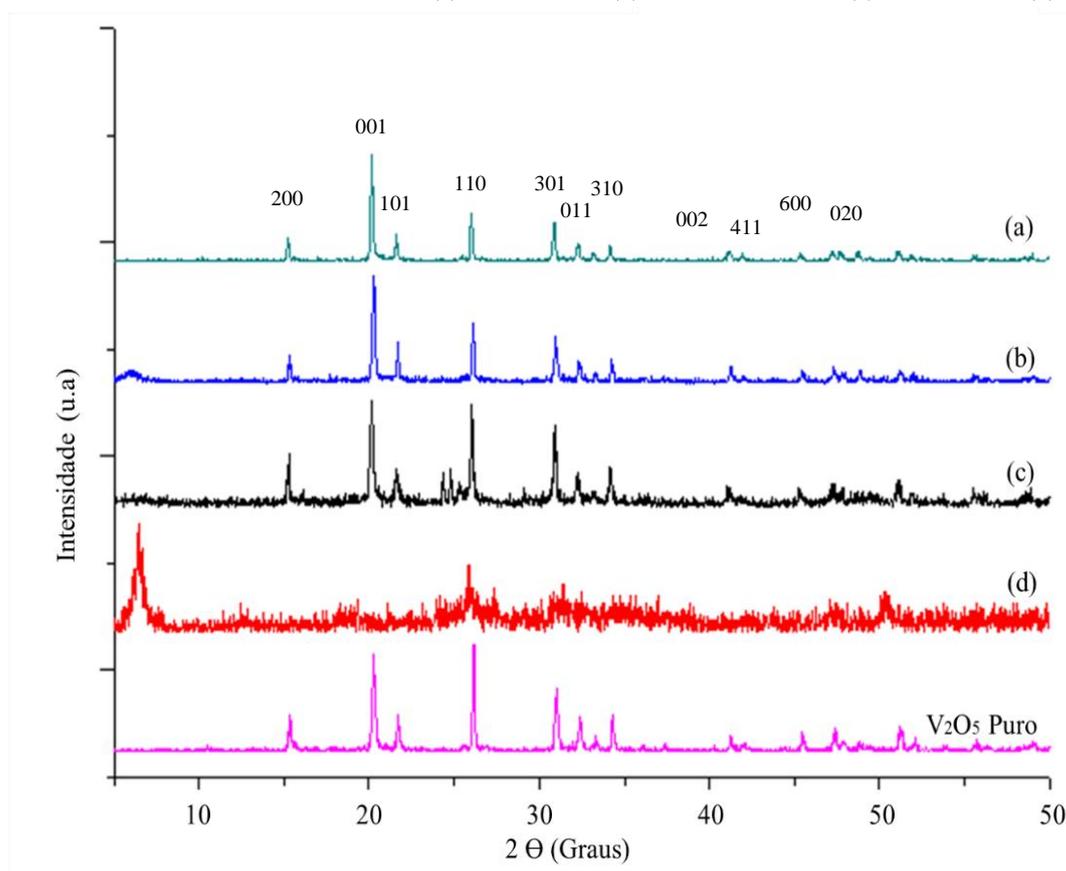
Comparando a estabilidade de carga dos produtos híbridos com a da matriz inorgânica (Figura 8), percebe-se que a presença dos polímeros acarretou em uma resposta eletroquímica mais estável e uma menor variação da carga em comparação à matriz de V_2O_5 , após 20 ciclos de carga e descarga eletroquímica. Essa diminuição na variação de carga pode ser interpretada também como resultado da presença de espécies poliméricas orgânicas, levando a uma melhor difusão de íons Li para os sítios ativos mais internos. Por outro lado, a presença da fase orgânica fornece um processo eletroquimicamente mais estável quando comparado ao obtido com a matriz. É possível que a presença de moléculas poliméricas na matriz de V_2O_5 minimize as variações de carga após vários ciclos de carga-descarga, levando a um melhor desempenho eletroquímico. Em outras palavras, os compostos híbridos são menos suscetíveis ao estresse mecânico durante os processos de inserção/desinserção de íons Li.

5.3 Síntese de V_2O_5 via microondas doméstico

5.3.1 DRX dos produtos da síntese de V_2O_5 via microondas em sistema fechado

A Figura 13 apresenta os difratogramas das amostras de V_2O_5 sintetizadas via microondas em sistema fechado, em autoclave de teflon. Como descrito na seção experimental, utilizou-se como precursor o V_2O_5 puro comercial, um pó fino de coloração amarela.

Figura 13 - Difratogramas das amostras de V_2O_5 sintetizadas via microondas em sistema fechado. 15 min calcinado (a); 15 min seco (b); 20 min calcinado (c); 20 min seco (d).

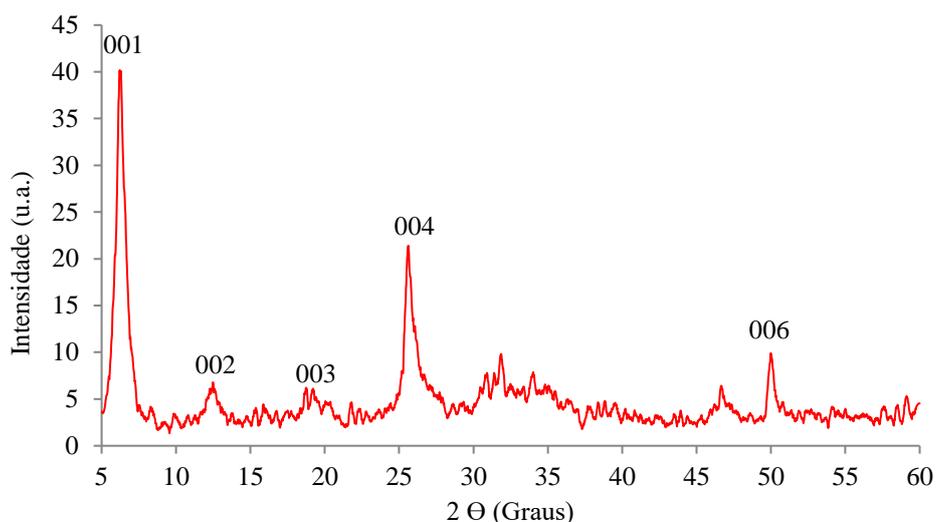


O difratograma (a), linha verde na Figura 13, é referente ao material calcinado da síntese assistida por microondas por 15 minutos a uma potência de 10. Ao fim do tempo reacional, este produto apresentava ainda uma coloração majoritariamente amarelada com alguns pontos escuros, como foi mostrado na Figura 3(e), sugerindo que a maior parte do produto, na verdade, era, ainda, o precursor V_2O_5 . Ao analisar a Figura 13, percebe-se

que os difratogramas referentes a este produto e também ao do seco, Figura 13 (b, linha azul) apresentam perfis muito parecidos com o do V_2O_5 puro evidenciando que nem o tempo reacional nem a potência do microondas foram suficientes para mudar a morfologia ou a estrutura do precursor. Por outro lado, o produto de síntese por microondas por 20 minutos a uma potência de 20, que apenas foi secado em estufa, apresentou uma coloração azul esverdeado, sugerindo que houve uma mudança estrutural do precursor. Isso pode ser evidenciado analisando a Figura 13 (d, linha vermelha), que apresenta difratogramas distintos entre o produto e o precursor. Após a calcinação, o produto teve sua coloração novamente alterada para um tom esverdeado e o seu difratograma foi muito parecido ao do precursor como mostra a Figura 13. Da mesma forma que o V_2O_5 obtido pela síntese hidrotérmica, observa-se picos de difração característica do produto calcinado de síntese por microondas em sistema fechado, após 20 minutos, em torno de $15,5^\circ$; $20,3^\circ$; $21,8^\circ$; $26,3^\circ$; $31,1^\circ$; $32,3^\circ$; $34,4^\circ$; $41,2^\circ$; $45,7^\circ$; $47,5^\circ$ e $51,2^\circ$ que são atribuídos aos planos de fase ortorrômbica de V_2O_5 (200), (001), (101), (110), (301), (011), (310), (002), (411), (600) e (020), respectivamente. Os perfis dos picos do difratograma são estreitos e exibem uma intensidade forte sugerindo que o material apresenta uma boa cristalinidade. O espaçamento interplanar obtido pela lei de Bragg em $2\Theta = 20,18^\circ$, relativo ao pico (001) é de $4,4 \text{ \AA}$, condizente com o perfil de cristalinidade observado nos picos de difração.

Por outro lado, o padrão de DRX do V_2O_5 sintetizado em sistema aberto, Figura 14, mostra os picos de reflexão típicos (00l), que são consistentes com aqueles da estrutura em camadas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. O V_2O_5 hidratado tem uma estrutura em camadas consistindo de camadas octaédricas de VO_6 empilhadas ao longo do eixo c, bem como com um processo topotático. A partir da lei de Bragg, o espaçamento interplanar das camadas de óxido de vanádio em relação ao pico 001 (d_{001}) foi de $14,13 \text{ \AA}$. É possível perceber também que os picos estão equidistantes, sugerindo a obtenção de compostos lamelares⁶⁵.

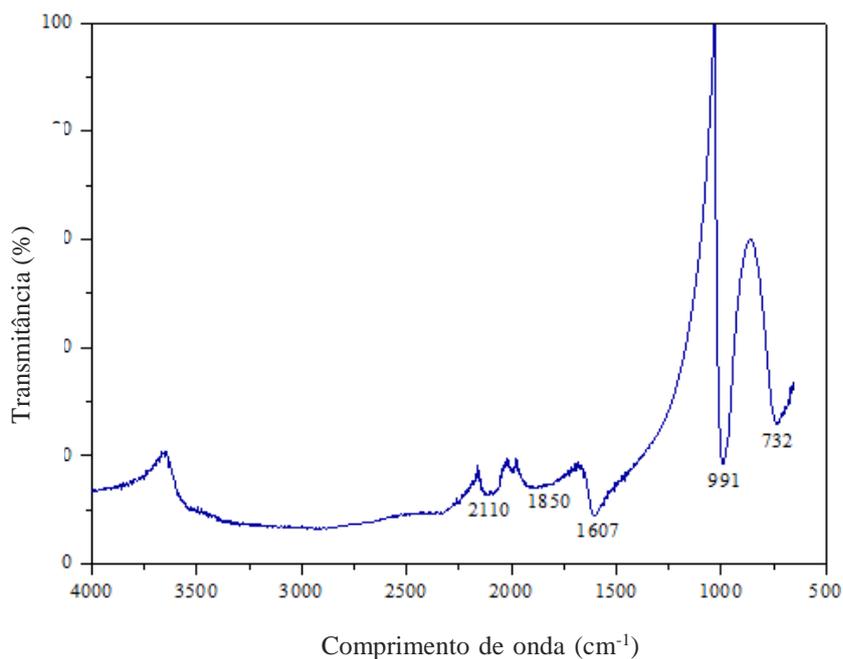
Figura 14 - Difratomogramas do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema aberto.



5.3.2 Dados de FTIR dos produtos da síntese de V_2O_5 via microondas em sistema aberto

Na Figura 15, que corresponde ao espectro de FTIR do V_2O_5 obtido pela síntese via microondas em sistema aberto, é possível observar bandas vibracionais na matriz V_2O_5 em 991 cm^{-1} , que se refere à ligação do grupo vanadila ($V=O$), e bandas em 732 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais ($V-O-V$). As bandas de absorção em 1607 cm^{-1} são atribuídas aos modos de alongamento e flexão das vibrações $O-H$, respectivamente, que indicam a intercalação de moléculas de água nas camadas de óxido de vanádio^{1, 31}.

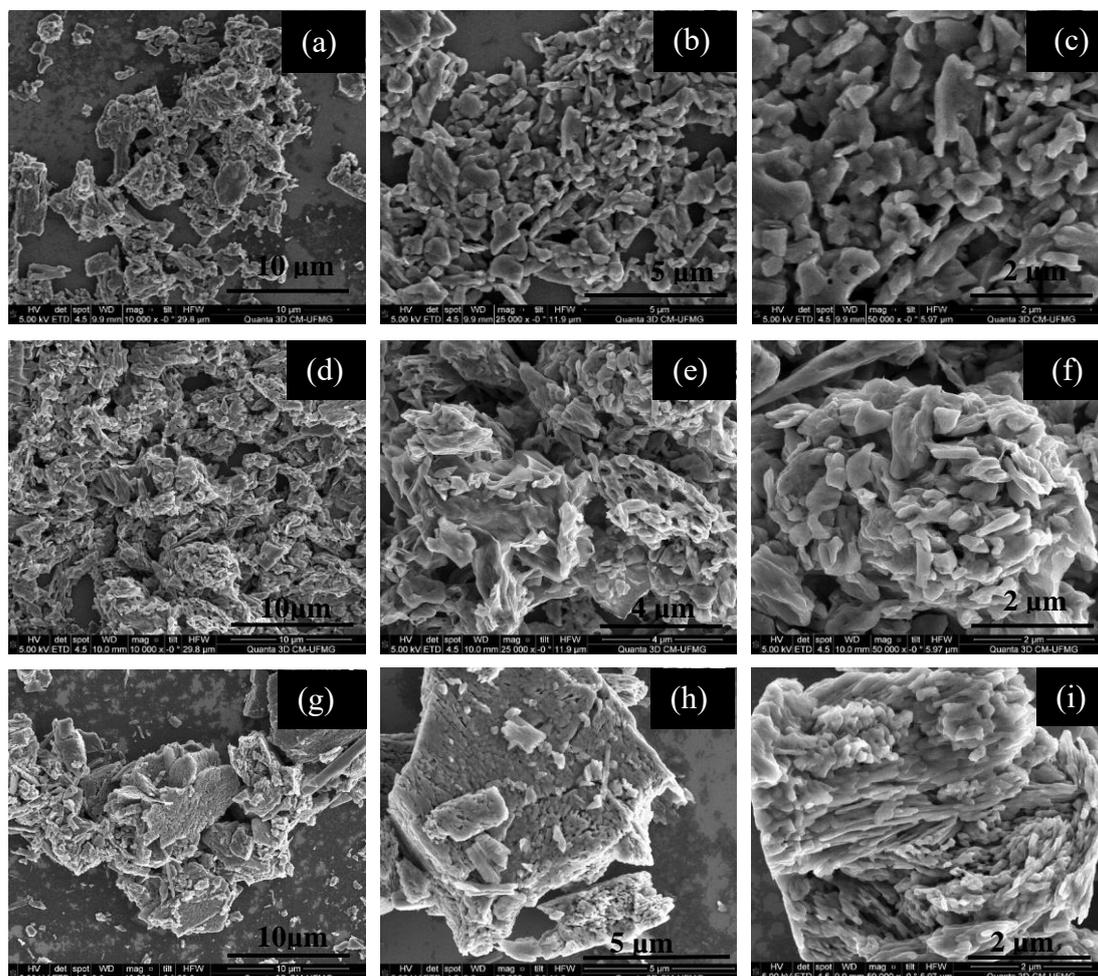
Figura 15 - Espectro na região do infravermelho do V_2O_5 obtido por microondas em sistema aberto



5.3.3 Dados de MEV dos produtos da síntese de V_2O_5 via microondas

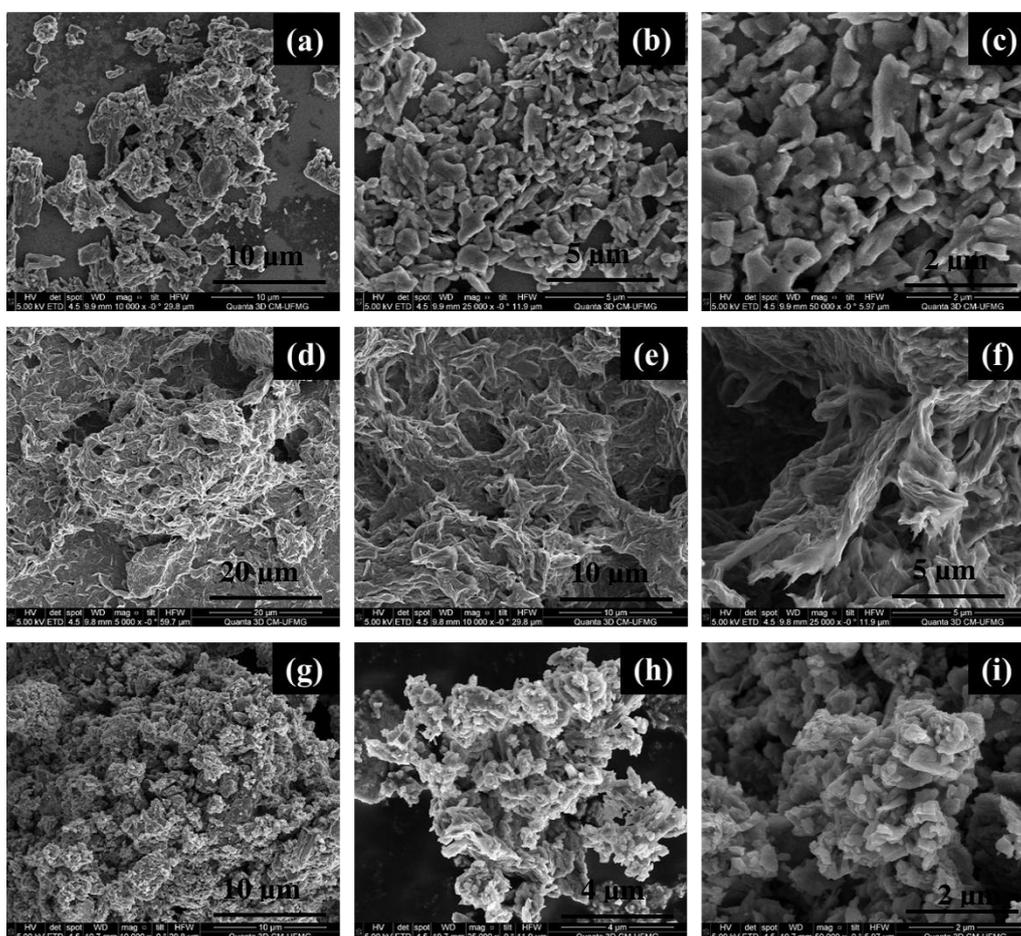
As análises de MEV do precursor V_2O_5 e dos produtos da síntese por microondas em sistema fechado após 15 minutos a uma potência de 10 serão descritas a seguir. A partir da análise da Figura 16 é possível observar que tanto o precursor inorgânico quanto os produtos de síntese apresentam uma morfologia muito parecida, constituídos de micropartículas. O produto seco descrito nas imagens d, e, f, apresenta-se de forma mais agregada em relação ao precursor. Já no produto calcinado é possível observar a formação de um agregado ainda maior de micropartículas. Comparando as imagens de MEV com os dados de DRX da Figura 13, pode-se sugerir que o tempo reacional de 15 minutos realmente não foi suficiente para que houvesse um rearranjo estrutural do precursor de forma a obter um V_2O_5 com diferentes morfologias, estruturas e propriedades físico-químicas.

Figura 16 - Imagens de MEV do precursor e V_2O_5 (a, b e c) e dos produtos de síntese por microondas por 15 minutos seco (d, e, f) e calcinado (g, h, i), em sistema fechado.



A Figura 17 apresenta as imagens de MEV dos produtos de 20 minutos da síntese de V_2O_5 por microondas em sistema fechado. Ao contrário da síntese realizada em 15 minutos onde não se observou uma mudança morfológica dos produtos, aqui pode ser notada uma grande diferença entre os produtos seco e calcinado em relação ao precursor. O produto calcinado descrito nas imagens g, h, i, apresenta uma morfologia bem homogênea e porosa. Quando se compara a morfologia do precursor com os produtos de síntese, é possível notar que o material obtido por microondas em sistema fechado apresenta uma morfologia de alta porosidade, sugerindo uma boa área superficial.

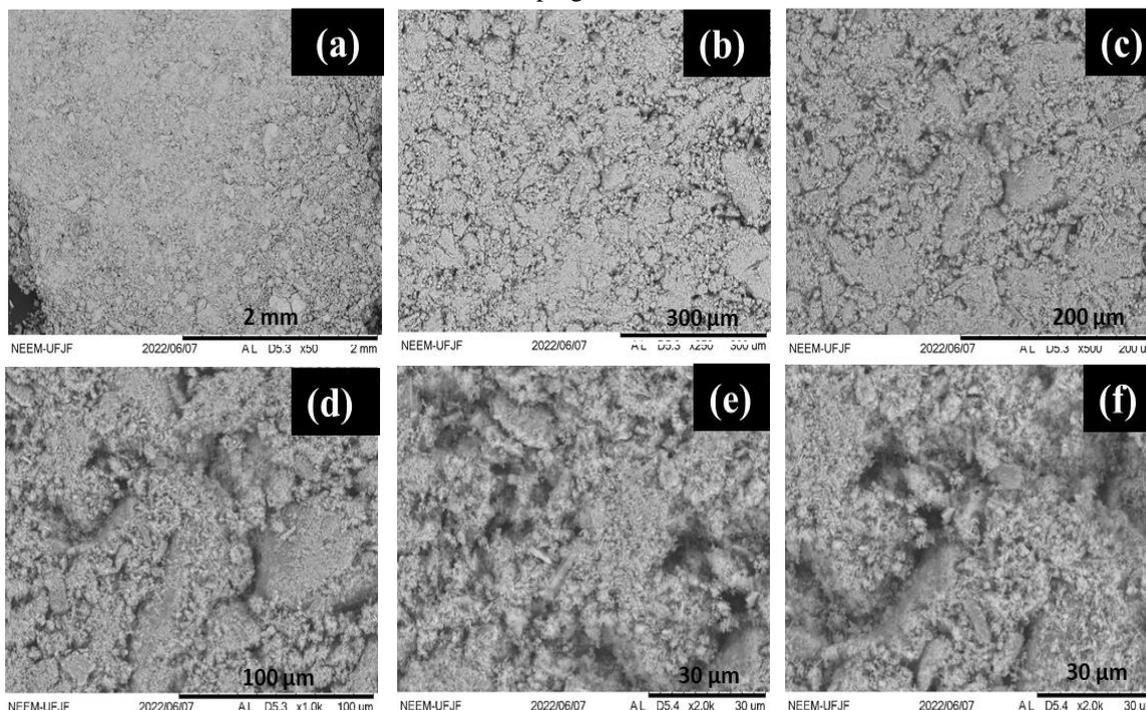
Figura 17 - Imagens de MEV do precursor e V_2O_5 (a, b e c) e dos produtos de síntese por microondas por 20 minutos seco (d, e, f) e calcinado (g, h, i), em sistema fechado.



No entanto, é possível identificar alguns pontos heterogêneos, com morfologia diferente no material obtido em sistema aberto, como mostra as imagens da Figura 18, a diferentes resoluções. Este fato pode ajudar a explicar a baixa estabilidade eletroquímica que o produto da síntese por microondas em sistema aberto apresentou quando foi submetido a vários ciclos de carga e descarga, como será discutido nas posteriormente.

Porém, a imagem do V_2O_5 calcinado revela uma superfície porosa com reentrância indicando a formação de um material poroso⁶⁹.

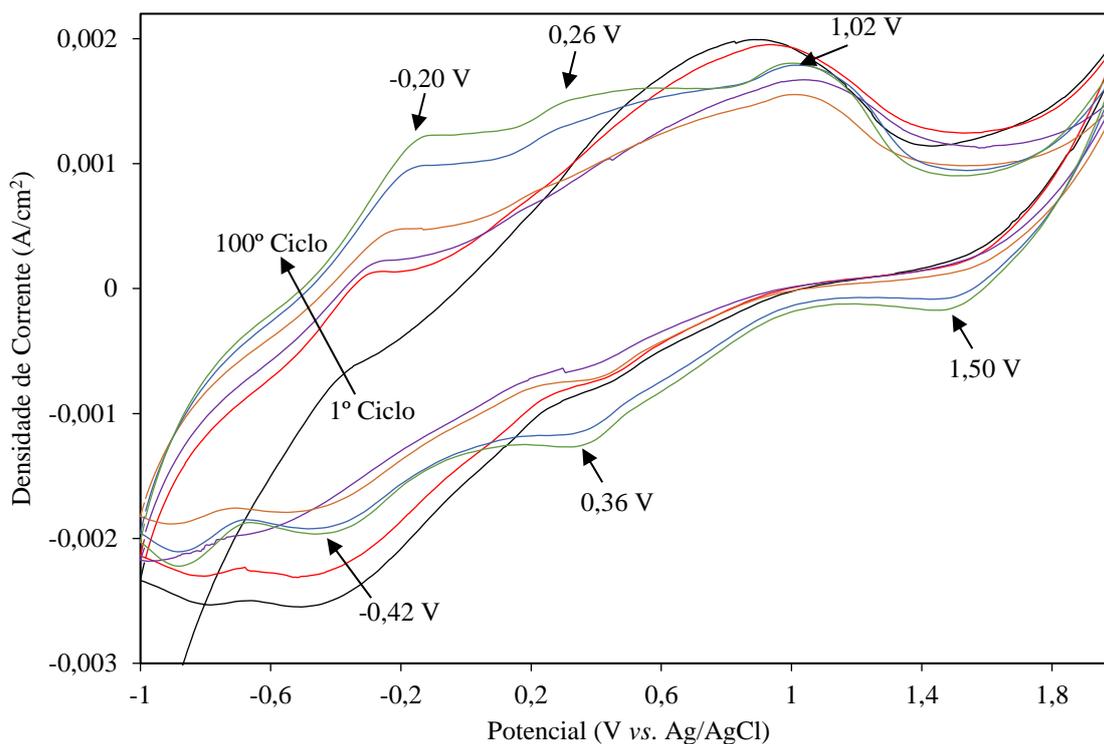
Figura 18 - Imagens de MEV do V_2O_5 obtidos através da síntese por microondas em sistema aberto. As imagens (a) a (f) se diferem quanto à magnitude e ponto de leitura empregados.



5.3.3 Voltametria Cíclica dos produtos da síntese de V_2O_5 via microondas

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para investigar o comportamento de inserção e desinserção de Li^+ na matriz inorgânica de V_2O_5 obtido por microondas a uma velocidade de varredura de 30 mV/s na faixa de -1 a 2 V vs Ag/AgCl, para o produto da síntese em sistema fechado e de -2,7 a 3,7 V vs Ag/AgCl, para o produto da síntese em sistema aberto. Em ambos os casos, o sentido da varredura nas análises de voltametria foi do menor para o maior potencial. O produto de síntese por microondas em sistema fechado por 15 minutos não apresentou resposta eletroquímica. Por este motivo os testes eletroquímicos a seguir são relativos ao produto calcinado de 20 min de síntese, em sistema fechado, e do V_2O_5 sintetizado em sistema aberto. Na Figura 19, que apresenta as curvas de 100 ciclos de voltametria cíclica para o V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema fechado, é possível observar três picos catódicos, indicando um processo de inserção de íons Li em múltiplas etapas com uma série de transformações de fase⁴¹.

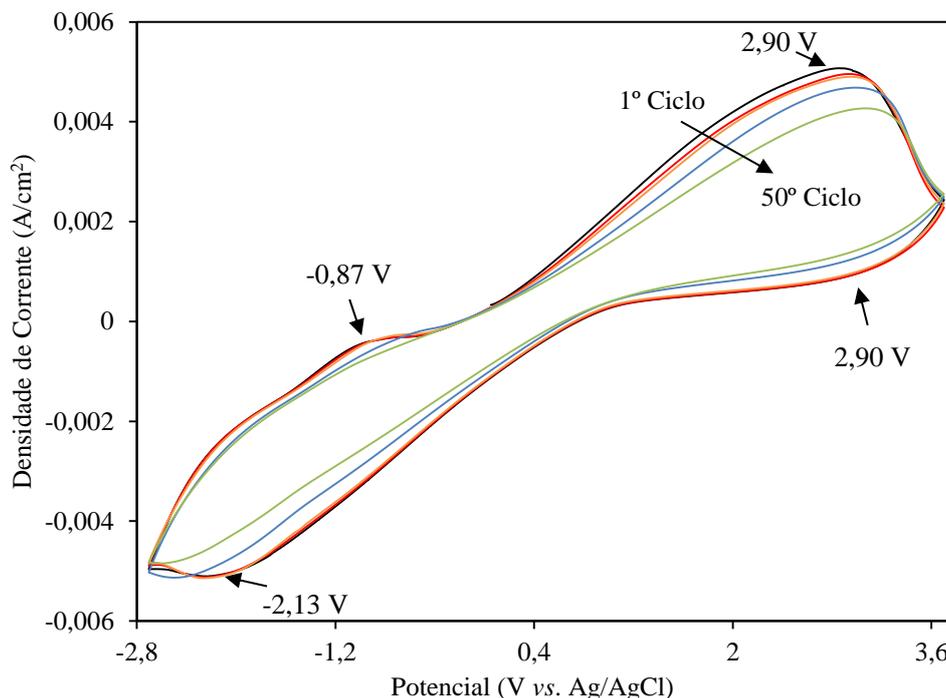
Figura 19 - Voltamograma cíclico do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema fechado. $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em meio de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$.



Os picos de redução próximos a 1,50 V e 0,36 V correspondem à intercalação do primeiro íon Li em duas etapas, atribuindo as transições de fase de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ para $\varepsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ e depois para $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$, respectivamente. O segundo íon Li é inserido através de uma única etapa em torno de -0,42 V, atribuído à formação de $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Os picos anódicos estão em torno de -0,20; 0,26 e 1,02 V para o processo de extração de íons Li. Esses picos correspondem às transformações reversíveis da fase $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ a $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$, $\varepsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ e $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, respectivamente. É possível observar também que os perfis das curvas de voltametria cíclica são muito parecidos já a partir do quinto ciclo sugerindo que o material sintetizado apresenta uma boa estabilidade no processo eletroquímico.

Já a Figura 20, que apresenta as curvas de 50 ciclos de voltametria cíclica para o V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema aberto, não foi possível observar picos catódicos e anódicos tão definidos quanto aqueles observados para o sistema fechado. Mesmo havendo alguns picos nos primeiros ciclos de carga e descarga, eles praticamente desapareceram após o 10º ciclo, sugerindo uma fraca estabilidade estrutural do óxido de vanádio obtido.

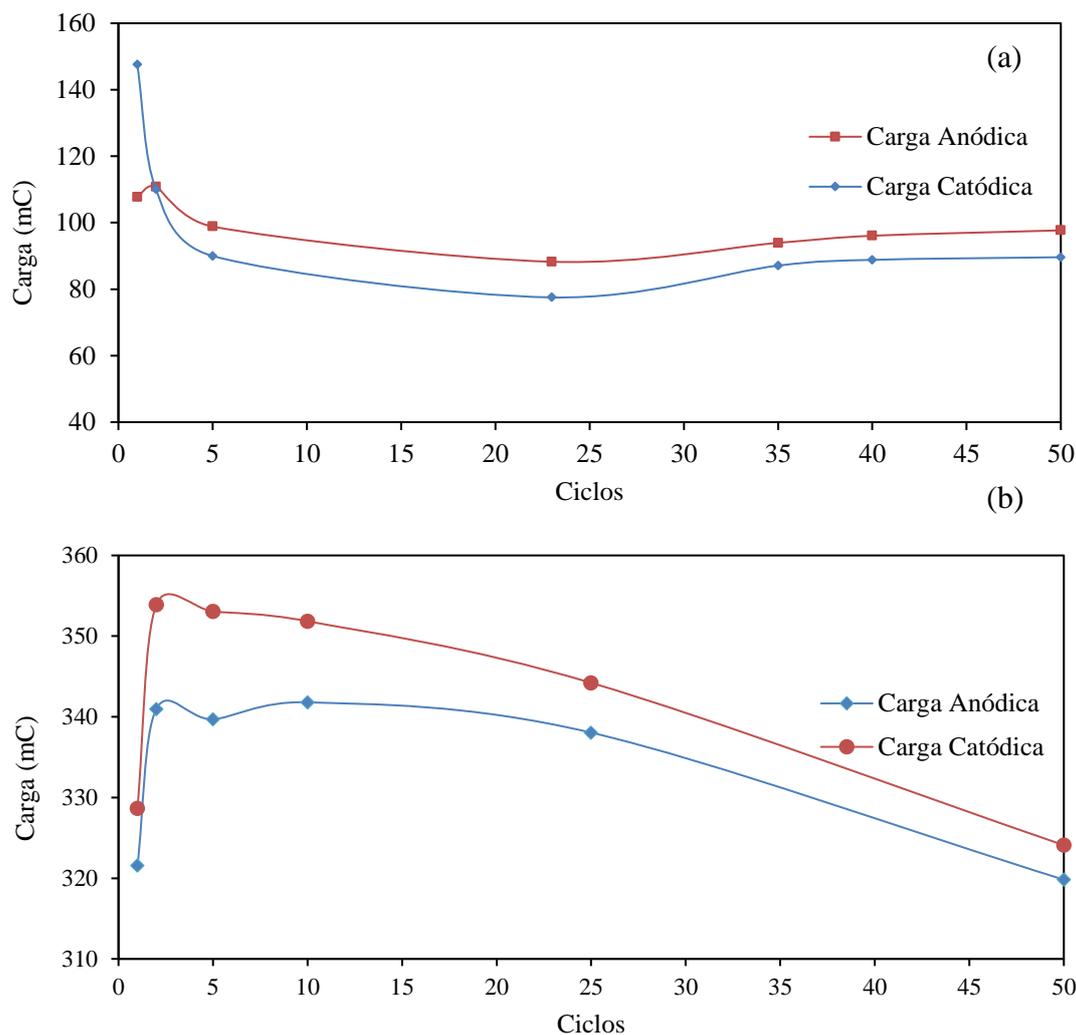
Figura 20 - Voltamograma cíclico do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema aberto. $v = 30$ $mV.s^{-1}$, em meio de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de $LiClO_4/ACN$.



5.3.3 Análise da estabilidade de carga do V_2O_5 sintetizado via microondas

A Figura 21 apresenta os dados de carga do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema fechado e em sistema aberto após ser submetido à 50 ciclos de carga e descarga. Percebe-se na Figura 21(a) que no primeiro ciclo, a carga anódica do V_2O_5 sintetizado em sistema fechado era de 107,0 mC. No 5º ciclo a carga foi de 99,0 mC o que representa 74% da carga inicial. No 40º ciclo a carga foi de 96,0 mC e no 50º ciclo 97,0 mC, o que representa 87% da carga inicial. Percebe-se então que há uma queda na carga anódica nos primeiros ciclos, e um aumento a partir do 15º ciclo. Tal fato pode ser devido a reestruturações no material sintetizado, em virtude da ocorrência de sucessivas reações redox. Ou seja, a cada inserção/desinserção de íons Li, modificações estruturais podem ocorrer até que se atinja uma estabilidade, fazendo com que a carga permaneça estável. Comparando-se as cargas anódicas e catódicas do V_2O_5 sintetizado em sistema fechado, percebe-se que elas apresentam perfis muito parecidos e razão próxima à unidade, sugerindo um material reversível eletroquimicamente. Já na Figura 21(b), que apresenta as cargas do V_2O_5 obtido em sistema aberto, é possível perceber uma menor estabilidade de carga, já que há sempre uma queda ao longo dos ciclos de carga e descarga.

Figura 21 - Carga anódica do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema fechado (a) e em sistema aberto (b) após sucessivos ciclos de carga e descarga.

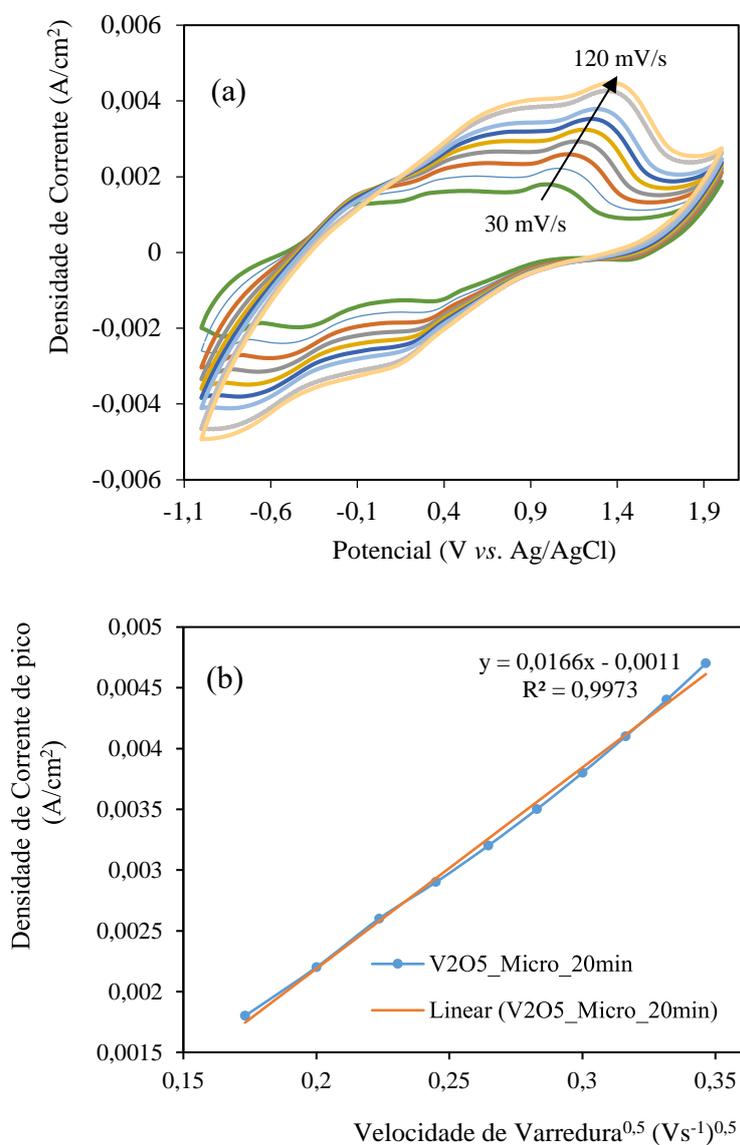


5.3.4 Voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura do V_2O_5 sintetizado via microondas

Os voltamogramas cíclicos do V_2O_5 sintetizado via microondas em sistema fechado obtidos com velocidade de varredura variando entre 30 e 120 mV/s estão mostrados na Figura 22 (a). Em todas as curvas observou-se um aumento da corrente de pico (i_p) com o aumento da velocidade de varredura. Simultaneamente, foi observado o deslocamento dos potenciais de pico (E_p), sendo que o pico anódico se desloca para potenciais mais positivos. Nota-se também que os picos anódicos e catódicos apresentam praticamente a mesma corrente de pico, sugerindo uma excelente reversibilidade das reações redox. Além disso, os picos redox mudam apenas ligeiramente com o aumento da velocidade de varredura devido ao efeito de polarização, existindo ainda picos redox

bem definidos a 120 mVs^{-1} , indicando uma boa taxa de condução iônica e eletrônica do material sintetizado⁷⁰. Quando se analisa o comportamento da corrente de pico, i_p , como uma função da velocidade de varredura, v , conforme mostrado na Figura 22 (b), observa-se que i_p varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, demonstrando que as taxas de transporte iônico e de transferência eletrônica são rápidas, indicando um processo típico controlado por difusão²².

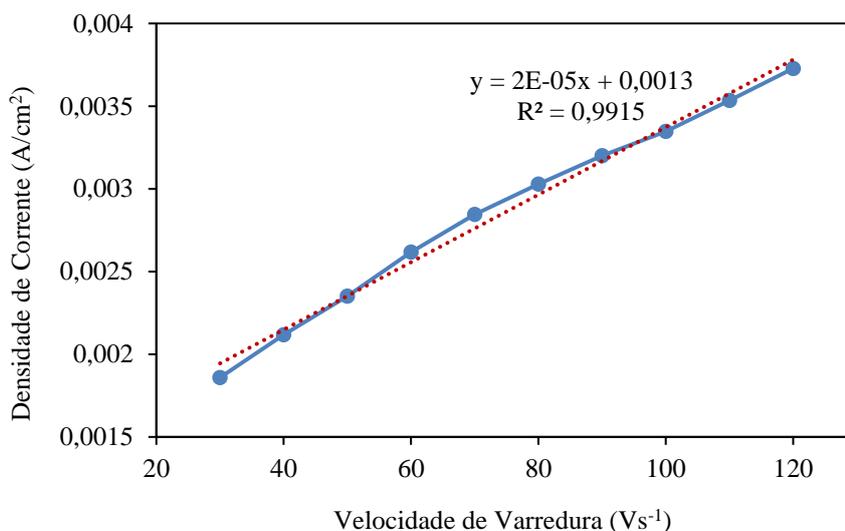
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do V_2O_5 obtido via microondas em sistema fechado a diferentes velocidades de varredura (a); Relação entre corrente de pico, como uma função da raiz quadrada da velocidade de varredura (b).



Além de informações como localização de transições redox, número de elétrons envolvidos e carga anódica, a voltametria cíclica também é utilizada para estimar a área

eletroquimicamente ativa da superfície do eletrodo. Para tanto, dois parâmetros são avaliados: a capacitância total aparente, comumente referida como capacitância elétrica de camada dupla (C_{dL}), e o fator de rugosidade (FR). Esses parâmetros, juntamente com outras informações obtidas pela voltametria cíclica, podem fornecer uma boa estimativa do que acontece na superfície do eletrodo⁷¹. Para obter o C_{dL} a partir dos dados dos voltamogramas cíclicos do V_2O_5 a diferentes velocidades de varredura, mostrados na Figura 22 (a), basta observar a corrente medida fora das transições de óxido eletrônico onde não há picos anódicos (ou seja, a região capacitiva do voltamograma cíclico) e plotar estes dados de corrente em função da variação da taxa de varredura. Observa-se na Figura 22(a), que na região de potencial próximo de -0,3 V não há picos anódicos. Assumindo que o carregamento da dupla camada elétrica é o único responsável pelo processo, os dados de corrente versus velocidade de varredura tendem a apresentar um comportamento linear, onde o coeficiente angular é o valor de C_{dL} , como mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Relação entre a corrente elétrica e velocidade de varredura na região de dupla camada elétrica



Então, o fator de rugosidade pode ser obtido pela Equação 2, onde C é a capacitância, neste caso $60 \mu F.cm^{-2}$ para óxido, conforme sugerido por Trasatti e Petrii⁷².

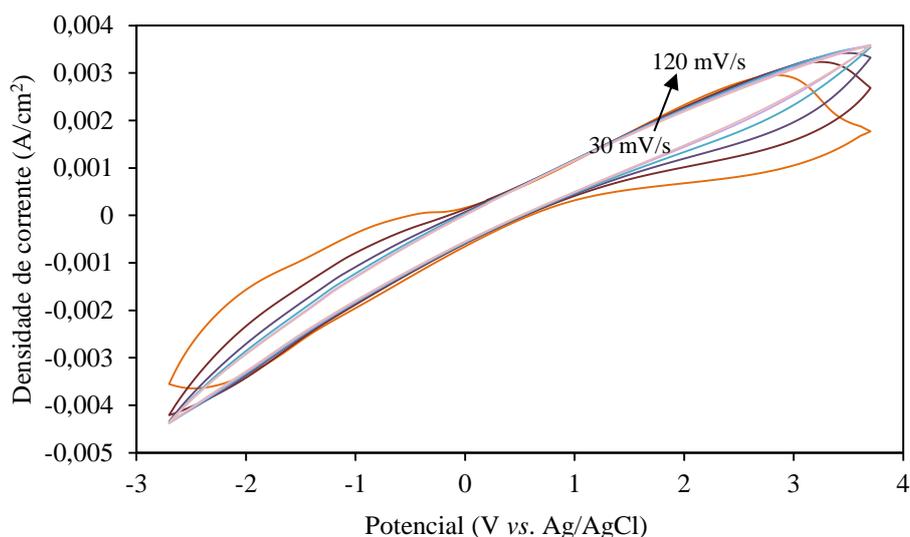
$$FR = C_{dL}/C \quad \text{Equação 2}$$

A partir da equação 2, o fator de rugosidade do V_2O_5 foi calculado como sendo de 0,43. De acordo com Soares e colaboradores⁷³, valores acima de 0,3 indicam que a

superfície dos eletrodos possui alta porosidade eletroquímica e, conseqüentemente, alta área eletroquímica ativa. Esse resultado sugere que o filme de V_2O_5 apresenta elevada área superficial com muitos sítios ativos, influenciando na porosidade final do eletrodo.

Para o óxido obtido via síntese por microondas em sistema aberto, Figura 24(a), um aumento na corrente de pico (i_p) foi observado com o aumento da taxa de varredura apenas em baixas taxas de varredura. Simultaneamente, foi observada uma mudança nos potenciais de pico (e_p), com o pico anódico se deslocando para potenciais mais positivos. Os picos redox mudaram significativamente com o aumento da taxa de varredura devido ao efeito de polarização, e não houve picos redox definidos em altas velocidades de varredura, indicando uma taxa ruim de transferência iônica e condução eletrônica do material sintetizado⁷⁰.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do V_2O_5 obtido via microondas em sistema aberto a diferentes velocidades de varredura



6 CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho foi possível demonstrar que as diferentes metodologias aplicadas para síntese de V_2O_5 , síntese hidrotérmica e síntese assistida por radiação de microondas doméstico, são versáteis e relativamente simples, mas podem resultar em materiais distintos. As técnicas de DRX e FTIR indicaram a formação de pentóxido de vanádio cristalino e ortorrômbico em ambas as rotas.

Apesar das duas metodologias utilizadas no presente trabalho terem levado à formação do V_2O_5 ortorrômbico, as estruturas obtidas e as respostas eletroquímicas geradas pelos produtos formados não foram parecidas. Pela síntese hidrotérmica, obteve-se um material que apresentou uma estrutura compacta, de baixa porosidade e homogeneidade. Esse pode ter sido um dos motivos que explicam a fraca estabilidade eletroquímica do V_2O_5 quando este material foi submetido a vários ciclos de carga e descarga. Em virtude desta estrutura compacta do óxido formado, é possível que a adição dos polímeros PANI e PEO tenha ocorrido preferencialmente na sua superfície e não entre as camadas da matriz inorgânica. As análises de VC mostraram que os produtos reacionais $V_2O_5_PANI$, $V_2O_5_PEO$ e $V_2O_5_PANI_PEO$ apresentaram carga anódica muito inferiores, porém mais estáveis, em comparação ao V_2O_5 .

Em relação à síntese do V_2O_5 via microondas doméstico em sistema fechado, observou-se que o tempo de 15 minutos a uma potência de 10 % não foi suficiente para a obtenção de uma nova estrutura de V_2O_5 , ao passo que o V_2O_5 obtido após 20 minutos de reação a uma potência de 20 %, apresentou uma estrutura homogênea e com boa porosidade demonstradas através das análises de MEV. As análises de voltametria cíclica deste material demonstraram uma boa estabilidade eletroquímica e de carga após 100 ciclos de carga e descarga. Analisando o comportamento da corrente de pico, i_p , como uma função da velocidade de varredura, v , foi observado que i_p varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, demonstrando que as taxas de transferência eletrônica e de transporte iônico são rápidas, indicando um processo típico controlado por difusão. Já na síntese do V_2O_5 via microondas doméstico em sistema aberto, dados de DRX apresentaram dados consistentes com aqueles de estrutura em camadas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Bandas de absorção foram observadas em frequências correspondentes a presença de moléculas de água na estrutura do óxido obtido. As imagens de MEV sugeriram uma morfologia mais compacta e heterogênea o que ajuda explicar a fraca

estabilidade estrutural do óxido de vanádio observada a partir dos testes voltametria cíclica, no qual não foi possível observar picos catódicos e anódicos bem definidos.

Contudo, o V_2O_5 obtido através da síntese por radiação de microondas doméstico em sistema fechado apresenta um potencial para aplicação como cátodos em baterias de íons lítio, por demonstrar boa estabilidade de carga e resposta eletroquímica.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Tendo em vista o bom desempenho eletroquímico do V_2O_5 sintetizado via microondas doméstico em sistema fechado, seria interessante realizar a mesma síntese utilizando um microondas analítico, já que este proporciona um melhor controle de fatores importantes como temperatura e pressão.

De forma a comparar as duas rotas de síntese investigada neste trabalho, poderia realizar a síntese do V_2O_5 via autoclave, utilizando-se das mesmas condições que foram empregadas no estudo com microondas doméstico em sistema fechado por 20 minutos. Assim, seria possível observar se alguma delas acarretaria em materiais com características físico-químicas ou eletroquímicas diferentes.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Karthik, K.; Pradeeswari, K.; Mohan Kumar, R.; Murugesan, *Mater. Res. Innov.*, **2019**, 1, 1.
2. Chayambuka, K.; Mulder, G.; Danilov, D. L.; Notten, P. H. L. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10, 38.
3. Li, Z.; Zhang, C.; Liu, C.; Fu, H.; Nan, X.; Wang, K.; Li, X.; Ma, W.; Lu, X.; Cao, G. *Electrochim. Acta*, **2016**, 222, 6.
4. Pan, J.; Li, M.; Luo, Y.; Wu, H.; Zhong, L.; Wang, Q.; Li, G. *Mater. Res. Bull.*, **2016**, 74.
5. Rajeshwari, S.; Kumar, J. S.; Rajendrakumar, R. T.; Ponpandian, N.; Thangadurai, P. *Mater. Res. Express.*, **2018**, 5, 2.
6. Zeng, L.; Pan, A.; Liang, S.; Wang, J.; Cao, G. *Sci. China Mater.*, **2016**, 59, 7.
7. Bocchi, N.; Ferracin, L. C.; Biaggio, S. R. *Química Nova*, **2000**, 11.
8. Whittingham, M. S. *Science*, **1976**, 192.
9. Goodenough, J. B.; Mizushima, K.; Takeda, T. *Jpn J Appl Phys*, **1980**, 19, 3.
10. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 6.
11. Yoshino, A.; Sanechika, K.; Nakajima, T. *US pat. 4668595A, CA 1265580A*, **1985**.
12. Fong, R.; Sacken, U. Von E Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 7.

13. Muralidharan, N.; Essehli, R.; Hermann, R. P.; Amin, R.; Jafta, C.; Zhang, J.; Liu, J.; Du, Z.; Meyer, H. M.; Self, E.; Nanda, J.; Belharouak, I. *Adv Mater.*, **2020**, *32*, 34.
14. Natarajan, S.; Kim, S. J.; Aravindan, V. *J. Mater. Chem.*, **2020**, *8*, 19.
15. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. *Mater Today*, **2015**, *18*, 5.
16. Wang, P. P.; Yao, Y. X.; Xu, C. Y.; Wang, L.; He, W.; Zhen, L. *Ceram. Int.*, **2016**, *42*, 13.
17. Li, L.; Chen, R.; Sun, F.; Wu, F.; Liu, J. *Hydrometallurgy*, **2011**, *108*, 1.
18. Xia, H.; Wan, Y.; Assenmacher, W.; Mader, W.; Yuan, G.; Lu, L. *Npg Asia Mater.*, **2014**, *6*, 126.
19. Ko, H. S.; Park, H. W.; Kim, G. J.; Lee, J. D. *Korean J Chem Eng*, **2019**, *36*, 4.
20. Yoshinari, T.; Yamamoto, K.; Nishijima, M.; Fukuda, K.; Kuwabara, A.; Tanaka, I.; Maeda, K.; Kageyama, H.; Orikasa, Y.; Uchimoto, Y. *Acs Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *1*.
21. Halankar, K. K.; Mandal, B. P.; Jangid, M. K.; Mukhopadhyay, S. S. M.; Meena, S. S.; Acharya, R.; Tyagi, A. K. *Rsc Adv*, **2018**, *8*, 1140.
22. Li, Z.; Dong, G.; Kang, J.; Li, L. *J Mater Sci Mater Electron*, **2019**, *30*, 7.
23. Jeong, M.; Lee, M.; Cho, J.; Lee, S. *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1500440.
24. Lin, S.; Liu, R.; Guo, S. *Renew. Energ.*, **2022**, *181*, 1.
25. Deng, B.; Che, Y.; Wu, P.; Han, J.; Li, Y.; Zheng, H.; Xie, Q.; Wang, L.; Peng, D. *Journal Of Power Sources*, **2019**, *418*, 12.

26. Zhou, J.; Zhang, Y.; Chen, H.; Liu, Z.; Yang, Y.; Yu, L. *Mater. Lett.*, **2019**, 236.
27. Selvamani, V.; Phattharasupakun, N.; Wutthipromab, J.; Sawangphruk, M. *Sustain. Energy Fuels*, **2019**, 3, 1988.
28. Piskin, B.; Uygur, C. S.; Aydinol, M. K. *Int. J. Energy Res.*, **2018**, 42.
29. Ates, M. N.; Jia, Q.; Shah, A.; Busnaina, A.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161.
30. Liu, D.; Fan, X.; Li, Z.; Liu, T.; Sun, M.; Qian, C.; Ling, M. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7, 1700885.
31. Wei, Y.; Zheng, J.; Cui, S.; Song, X.; Su, Y.; Deng, W.; Wu, Z.; Wang, X.; Wang, W.; Rao, M.; Lin, Y.; Wang, C.; Amine, K.; Pan, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137.
32. Zheng, J.; Myeong, S.; Cho, W.; Yan, P.; Xiao, J.; Wang, C.; Cho, J.; Zhang, J. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7, 1601284.
33. Wu, B.; Yang, X.; Jiang, X.; Zhang, Y.; Shu, H.; Gao, P.; Liu, L.; Wang, X. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28, 1803392.
34. Hu, H.; Zhang, M.; Zhang, D.; Murakami, R.; Wang, P.; Yan, Y. *Mater. Res. Express.*, **2019**, 6, 115547.
35. Dahn, J. R.; Lu, Z.; MacNeil, D. D. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, 10.
36. Li, Y.; Li, Z.; Chen, C.; Yang, K.; Cao, B.; Xu, S.; Yang, N.; Zhao, W.; Chen, H.; Zhang, M.; Pan, F. *J. Energy Chem.*, **2021**, 61, 1.
37. Yin, Z.; Peng, X.; Li, J.; Shen, C.; Deng, Y.; Wu, Z.; Zhang, T.; Zhang, Q.; Mo, Y.; Wang, K.; Huang, L.; Zheng, H.; Sun, S. *Acs Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11.

38. Wang, C.; Lin, Y.; Chou, P. *Rsc Adv*, **2015**, 5.
39. Yang, F.; Zhang, Q.; Hu, X.; Peng, T.; Liu, J. *J. Power Sources*, **2017**, 353.
40. Xu, M.; Fei, L.; Zhang, W.; Li, T.; Lu, W.; Zhang, N.; Lai, Y.; Zhang, Z.; Fang, J.; Zhang, K.; Li, J., Huang, H. *Nano Lett.*, **2017**, 17.
41. Li, Y. Wu, C.; Bai, Y.; Liu, L.; Wang, F.; Zhang, N.; Zou, Y. *Acs Appl Mater Interfaces*, **2016**, 8, 1.
42. Qiu, B.; Yin, C.; Xia, Y.; Liu, Z. Synthesis Of Tree-Dimensional Nanoporous *Acs Appl Mater Interfaces*, **2017**, 9.
43. Zhong, J.; Yang, Z.; Liu, Y.; Li, J.; Wang, X.; Kang, F. *Electrochim. Acta*, **2019**, 328, 134987.
44. He, W.; Liu, P.; Qu, B.; Zheng, Z.; Zheng, H.; Deng, P.; Li, P. *Adv. Sci.*, **2019**, 1802114.
45. Liu, D.; Fan, X.; Li, Z.; Liu, T.; Sun, M.; Qian, C.; Ling, M. *Nano Energy*, **2019**, 58, 12.
46. Liu, X. *Rsc Adv*, **2018**, 8, 1.
47. Huang, X.; Rui, X.; Hng, H. H.; Yan, Q. *Part Part Syst Charact.*, **2015**, 32, 1.
48. Menezes, W. G.; Reis, D. M.; Benedetti, T. M.; Oliveira, M. M.; Soares, J. F.; Torresi, R. M.; Zarbin, A. J. G. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 337, 2.
49. Glushenkov, A. M.; Hassan, M. F.; Stukachev, V. I.; Guo, Z.; Liu, H. K. *J. Solid State Chem*, **2010**, 14, 1.
50. Nadimicherla, R.; Liu, Y.; Chen, K.; Chen, W. *Microelectron. Eng.*, **2014**, 127.

51. Li, Z.; Liu, G.; Guo, M.; Ding, L.; Wang, S.; Wang, H. *Electrochim. Acta*, **2015**, 173.
52. Yan, B.; Li, X.; Bai, Z.; Li, M.; Dong, L.; Xiong, D.; Li, D. *J. Alloys Compd.*, **2015**, 634.
53. Wang, Y.; Liu, B.; Li, Q.; Cartmell, S.; Ferrara, S.; Daniel, Z.; Xiao, J. *J. Power Sources*, **2015**, 286.
54. Rui, X.; Tang, Y.; Malyi, O. I.; Gusak, A.; Zhang, Y.; Niu, Z.; Teng, H.; Persson, C.; Chen, X.; Chen, Z. *Nano Energy*, **2016**, 22.
55. Song, H.; Zhang, C.; Liu, Y.; Liu, C.; Nan, X.; Cao, G. *J. Power Sources*, **2015**, 294.
56. Mai, L.; An, Q.; Wei, Q.; Fei, J.; Zhang, P.; Xu, X. *Small*, **2014**, 10.
57. Zhang, X.; Wang, J-G.; Liu, H.; Liu, H.; Wei, B. *Materials*, **2017**, 10, 77.
58. Mu, J.; Wang, J.; Hao, J.; Cao, P.; Zhao, S.; Zeng, W.; Miao, B.; Xu, S. *Ceram. Int.*, **2015**, 41, 10.
59. Xi, Y.; Zhang, Y.; Su, Z. *J. Alloys Compd.*, **2015**, 628.
60. Guerra, E. M.; Oliveira, H. P. *J Solgel Sci Technol*, **2009**, 50, 1.
61. Malta, M.; Torresi, R. M. *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 25-26.
62. Leroux, F. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 11.
63. Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, 5.
64. Suresh, R.; Giribabu, K.; Manigandan, R.; Kumar, S. P.; Munusamy, S.; Muthamizh, S.; Narayanan, V. *Synth. Met.*, **2014**, 1964.

65. Guerra, E. M.; Ciuffi, K. J.; Oliveira, H. P. *J. Solid State Chem*, **2006**, 179, 12.
66. Sales, S. L. *Dissertação (Mestrado Em Engenharia De Materiais) - Escola De Minas, Rede Temática Em Engenharia De Materias, Universidade Federal De Ouro Preto*. **2016**, Ouro Preto - MG.
67. Kundu, S. Satpatib, B.; Karc T.; Kumar Pradhanaet, S. J. *Hazard. Mater.*, **2017**, 339, 1.
68. Zhang, K.; Li, N.; Ma X.; Wang, Y.; Zhao, J.; Qiang, L.; Li, X.; Li, Y. *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 825, 4.
69. Guerra, E. M.; Cestarolli, D. T.; Oliveira, H. P. *J Solgel Sci Technol*, **2010**, 54, 1.
70. Zheng, J.; Hu, T.; Zhang, Y.; Lv, T.; Tian, F.; Meng, C. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2018**, 553.
71. Vieira, N. S.; De Souza, F. A.; Da Rocha, R. C. F.; Cestarolli, D. T.; Guerra, E. M. *Mater. Sci. Semicond.*, **2021**, 121, 105337.
72. TRASATTI, S.; PETRII, O. A. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 327, 2.
73. Soares, C. O.; Carvalho, M. D.; Melo Jorge, M. E.; Gomes, A.; Silva, R. A.; C. Rangel, M.; Da Silva Pereira, M. I. *J. Appl. Electrochem.*, **2012**, 42, 5.