UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI

LARISSA APARECIDA TOLEDO COSTA MOUTINHO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE VO_2 E DOS COMPOSTOS HÍBRIDOS CONTENDO VO_2, QUITOSANA, ÓXIDO DE POLIETILENO E POLIANILINA

Ouro Branco
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br

LARISSA APARECIDA TOLEDO COSTA MOUTINHO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE VO_2 E DOS COMPOSTOS HÍBRIDOS CONTENDO VO_2, QUITOSANA, ÓXIDO DE POLIETILENO E POLIANILINA

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 para a obtenção do título de Doutor em Química.
Orientadora: Profª. Drª Elídia Maria Guerra.

Ouro Branco
2024

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)

m934s moutinho, LARISSA APARECIDA TOLEDO COSTA MOUTINHO.
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE VO2 E DOS COMPOSTOS HÍBRIDOS CONTENDO VO2, QUITOSANA, ÓXIDO DE POLIETILENO E POLIANILINA / LARISSA APARECIDA TOLEDO COSTA MOUTINHO moutinho ; orientadora Elídia Maria Guerra Guerra. -- Ouro Branco, 2024.
156 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais - Doutorado) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2024.

1. Baterias de íons lítio. 2. Dióxido de Vanádio. 3. Polimeros condutivos. 4. Cátodos. I. Guerra, Elídia Maria Guerra, orient. II. Título.

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

HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 3 / 2024 - PPGMQ-MG (13.31)

Nº do Protocolo: 23122.024567/2024-76

São João del-Rei-MG, 20 de agosto de 2024.

A Tese "**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE VO_2 E DOS COMPOSTOS HÍBRIDOS CONTENDO VO_2, QUITOSANA, ÓXIDO DE POLIETILENO E POLIANILINA**", elaborada por **Larissa Aparecida Toledo Costa Moutinho** 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

DOUTORA EM QUÍMICA

(Assinado digitalmente em 26/08/2024 15:19)
DANE TADEU CESTAROLLI
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQBIO (12.26)
Matrícula: 1444161

(Assinado digitalmente em 20/08/2024 11:30)
ELIDIA MARIA GUERRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQBIO (12.26)
Matrícula: 1742429

(Assinado digitalmente em 20/08/2024 18:31)
HOSANE APARECIDA TAROCO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DECEB (12.11)
Matrícula: 2434901

(Assinado digitalmente em 20/08/2024 16:14)
HERENILTON PAULINO OLIVEIRA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 073.945.778-05

(Assinado digitalmente em 20/08/2024 11:01)
VIVIENNE DENISE FALCAO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 042.440.086-32

Visualize o documento original em **https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp** informando seu número: **3**, ano: **2024**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data de emissão: **20/08/2024** e o código de verificação: **e6f31c4f4a**

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, José Francisco e Ivoneide;
meus irmãos, Leonardo e Dielle;
em especial ao meu marido Rodrigo e ao meu filho Miguel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e a Nossa Senhora pela sua intercessão.

Aos meus pais, José Francisco e Ivoneide, pelos ensinamentos e dedicação para que eu pudesse estudar e aos meus irmãos, Leonardo e Dielle, pelo carinho e motivação.

Ao meu marido, Rodrigo, pelo apoio, incentivo, amor e companheirismo e ao Miguel minha fonte inesgotável de força e amor.

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

Aos professores da Rede Mineira de Química e aos professores Rodrigo Bianchi e Luiz Fernando por compartilharem suas experiências e ensinamentos.

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 Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pelas análises de FTIR e ao Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) pela solicitude e presteza nas análises de MEV.

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

Aos amigos da UFSJ/CAP, técnicos, docentes e terceirizados, principalmente à amiga Patrícia pela companhia, incentivo, apoio e amizade, aos amigos Elizângela e Paulo pela força e amizade, e colegas de laboratório José Luiz, Alessandra e Roberto.

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

RESUMO

Em virtude do aumento de aparelhos eletrônicos e formas alternativas de energia limpa, houve um aumento da demanda por baterias de íons lítio. As LIBs mais recentes utilizam cátodos a base de metais de transição como matriz de inserção de íons lítio. O VO_2 é considerado um material catódico promissor para LIBs, devido à sua alta capacidade e rápida taxa de transferência de íons. No entanto, o desenvolvimento do dióxido de vanádio é dificultado pelas desvantagens de baixa condutividade elétrica e densidade de energia e baixo coeficiente de difusão que fazem com que a busca por novos processos de síntese deste óxido seja intermitente, como a inserção de polímeros condutivos. Dessa forma, a presente pesquisa tem como propósito obter dióxido de vanádio por síntese hidrotérmica, intercalado com polímeros, em diferentes proporções de 1:1, 1:2,5 e 1:5 v/v, como óxido de polietileno, polianilina e quitosana. Ao avaliar a influência da intercalação dos polímeros condutivos na matriz de dióxido de vanádio, os resultados de DRX demonstram que uma mistura de dióxido de vanádio (M) e (B) monoclínico foi obtido e os compostos híbridos apresentaram variação de deslocamento de lamela de até Δ0,765nm em comparação com VO_2 indicando uma possível intercalação. As bandas de estiramento e vibração indicam que a intercalação dos polímeros ocorreu na matriz pela diferença das ligaçoes deslocadas para comprimentos de onda de menor energia. As micrografias mostram uma diferença da superficie microfilamentosa do VO_2 e esponjosa do VO_2 intercalado com polímeros em diferentes proporções v/v. A partir da voltametria cíclica foi possível observar que os compostos híbridos apresentaram picos anódicos e catódicos ligados ao processo redox do par V(IV)/V(III) mais evidentes, com uma maior área eletroativa e reversibilidade que o VO_2. As curvas de carga total em função dos ciclos demonstram melhor estabilidade de ciclagem e maior carga total dos compostos híbridos, em geral, os compostos 1:2,5 em comparação ao dióxido de vanádio. As análises de VOQ confirmam os resultados de VC evidenciando processos de oxidação e redução e transferência de carga. Os espectros UV-Vis mostram as absorções que podem ser atribuídas as transições de cada material. A absorção na região visível diminui para os compostos híbridos em relação ao dióxido de vanádio. Os compostos híbridos apresentaram menores valores de *bandgap*, ~2,82-2,91 eV comparado ao dióxido de vanádio, 2,94 eV, sendo mais condutivos. Esses resultados demonstram que os compostos híbridos tem potencialidade como materiais catódicos para baterias de íons de lítio.

Palavras-chaves: VO_2, baterias de íons lítio, intercalação, PEO, PANI, quitosana.

ABSTRACT

Due to the increase in electronic devices and alternative forms of clean energy, there has been an increase in the demand for lithium-ion batteries. The most recent LIBs use transition metal-based cathodes as a matrix for inserting lithium ions. VO_2 is considered a promising cathode material for LIBs, due to its high capacity and fast ion transfer rate. However, the development of vanadium dioxide is hampered by the disadvantages of low electrical conductivity and energy density and low diffusion coefficient, which make the search for new synthesis processes for this oxide intermittent, such as the insertion of conductive polymers. Thus, the present research aims to obtain vanadium dioxide by hydrothermal synthesis, intercalated with polymers, in different proportions of 1:1, 1:2.5 and 1:5 v/v, such as polyethylene oxide, polyaniline and chitosan. When evaluating the influence of the intercalation of conductive polymers in the vanadium dioxide matrix, the XRD results demonstrate that a mixture of monoclinic vanadium dioxide (M) and (B) was obtained and the hybrid compounds presented a variation of lamella displacement of up to Δ0.765 nm in comparison with VO_2 indicating a possible intercalation. The stretching and vibration bands indicate that the intercalation of the polymers occurred in the matrix due to the difference in the bonds displaced to lower energy wavelengths. The micrographs show a difference in the microfilamentous surface of VO_2 and the spongy surface of VO_2 intercalated with polymers in different v/v ratios. From the cyclic voltammetry it was possible to observe that the hybrid compounds presented more evident anodic and cathodic peaks linked to the redox process of the V(IV)/V(III) pair, with a larger electroactive area and reversibility than VO_2. The total charge curves as a function of cycles demonstrate better cycling stability and higher total charge of the hybrid compounds, in general, the 1:2.5 compounds compared to vanadium dioxide. The SWV analyses confirm the CV results, evidencing oxidation and reduction processes and charge transfer. The UV-Vis spectra show the absorptions that can be attributed to the transitions of each material. The absorption in the visible region decreases for the hybrid compounds in relation to vanadium dioxide. The hybrid compounds presented lower bandgap values, ~2.82-2.91 eV compared to vanadium dioxide, 2.94 eV, being more conductive. These results demonstrate that the hybrid compounds have potential as cathode materials for lithium-ion batteries.

Keywords: VO_2, lithium ions batteries, intercalation, PEO, PANI, chitosan.

TABELA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

DRX - Difração de Raios-X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

ITO – Óxido de índio dopado com estanho

IUPAC - União Internacional De Química Pura E Aplicada / International Union Of Pure And Applied Chemistry

HOMO - Nível Eletrônico Mais Energético Ocupado / Highest Occupied Molecular Orbital

LIBs- Baterias De Íons Lítio

$LiClO_4$ – Perclorato de Lítio

LUMO - Nível Eletrônico menos energético desocupado / lowest unoccupied molecular orbital

MEV - Microscopia Eletrônica De Varredura

MST – Transição de Fase Metal-isolante

PEO – Poli (Oxido De Etileno) / Poly(Ethylene Oxide)

PANI - Polianilina / Polyaniline

QUI- Quitosana / Chitosam

SEI – Interfase de eletrólito sólido

UV – Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

VC – Voltametria Cíclica

VOQ – Voltametria de Onda Quadrada

VO_2 – Díoxido de Vanádio

V_2O_5 – Pentóxido de Vanádio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma bateria recarregável de íons lítio. 30

Figura 2 - Processamento de minério para a produção de V_2O_5. 33

Figura 3 -. Esquema tecnológico para as transformações de pentóxido de vanádio em diversas fases de dióxido de vanádio. 40

Figura 4 - Estrutura cristalina a) VO_2 (B) e b) VO_2 (M)..... 35

Figura 5 - Estrutura dos polímeros condutivos utilizados em cátodos.....39

Figura 6 - Síntese hidrotérmica de VO_2 a) V_2O_5 e água, b) ao adicionar ácido cítrico, c) após 1h de agitação, d) autoclave, e) composto híbrido líquido e f) composto híbrido seco. 45

Figura 7 - Difratograma do VO_2. 51

Figura 8 - Espectro na região do infravermelho do VO_2. 52

Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do VO2 a) com magnitude de 50x, b) com magnitude de 500x, c) com magnitude de 1000x e d) com magnitude de 2000x. 53

Figura 10 - Voltamograma cíclico do VO_2 com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 54

Figura 11 – Ampliação do estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2. Em reduzido estudo da carga total completa. 55

Figura 12 - Voltamograma cíclico com velocidade de varredura variável do VO_2, em meio de 0,1 mol. L^{-1}de $LiClO_4$/ACN. 56

Figura 13 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do VO_2. 57

Figura 14 - Voltamograma de onda quadrada do VO_2, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 58

Figura 15 - Espectro UV-Vis do VO_2. 59

Figura 16 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o VO_2..... 60

Figura 17 - Diagrama de bandas de energia do VO_2. 61

Figura 18 - Difratogramas de VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 62

Figura 19 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 64

Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura doVO2/PEO1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, de VO2/PEO2,5 c) com magnitude de

50x e d) com magnitude de 2000x e VO2/PEO5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x. 65

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5 com ν=20mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 67

Figura 22 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 68

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 5 a 150 mV.s^{-1} do a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5.em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 69

Figura 24 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5. 70

Figura 25 - Voltamogramas de onda quadrada do a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5.em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 71

Figura 26 - Espectro UV-Vis do VO2 e VO2/PEO1, VO2/PEO2,5 e VO2/PEO5. 72

Figura 27 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5. 73

Figura 28 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PEO1, do VO_2/PEO2,5 e do VO_2/PEO5. 74

Figura 29 - Difratogramas do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5..... 75

Figura 30 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.76

Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do VO_2/QUI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/QUI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/QUI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x. 77

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos do a) VO_2/QUI1, b) VO_2/QUI2,5 e c) VO_2/QUI5 com ν=20mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 78

Figura 33 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 79

Figura 34 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura variável de 5 a 150mV/s do a) VO_2/QUI1, b) VO_2/QUI2,5 e c) VO_2/QUI5., em meio de 0,1 mol. L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 80

Figura 35 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura de a) VO_2/QUI1, b) VO_2/QUI2,5 e c) VO_2/QUI5.. 81

Figura 36 - Voltamogramas de onda quadrada do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5., em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN..... 82
Figura 37 - Espectro UV-Vis do VO_2 e VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 83
Figura 38 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/QUI1, b) VO_2/QUI2,5 e c) VO_2/QUI5. 84
Figura 39 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/QUI1, do VO_2/QUI2,5 e do VO_2/QUI5. 85
Figura 40 - Difratogramas do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 86
Figura 41 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 87
Figura 42 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de VO_2/PANI1 a) com magnitude de 50x, b) com magnitude de 2000x, VO_2/PANI2,5 c) com magnitude de 50x, d) com magnitude de 2000x, VO_2/PANI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x. 88
Figura 43 - Voltamogramas cíclicos de a) VO_2/PANI1, b) VO_2/PANI2,5 e c) VO_2/PANI5 com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN..... 89
Figura 44 - Estudo da carga total em função do número de ciclos de VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 90
Figura 45 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 5 a 150 mV/s de a) VO_2/PANI1, b) VO_2/PANI2,5 e c) VO_2/PANI5, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 91
Figura 46 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura de a) VO_2/PANI1, b) VO_2/PANI2,5 e c) VO_2/PANI5. 92
Figura 47 - Voltamogramas de onda quadrada de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 93
Figura 48 - Espectro UV-Vis do VO_2 e VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 94
Figura 49 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PANI1, b) VO_2/PANI2,5 e c) VO_2/PANI5. 95
Figura 50 - Diagramas de bandas de energia do VO2/PANI1, do VO2/PANI2,5 e do VO2/PANI5. 96
Figura 51 - Difratogramas do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 97

Figura 52 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 98

Figura 53 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do VO_2/PEO/QUI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/PEO/QUI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/PEO/QUI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x. 99

Figura 54 - Voltamogramas cíclicos de a) VO_2/PEO/QUI1, b) VO_2/PEO/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/QUI5. com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 100

Figura 55 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 102

Figura 56 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 5 a 150 mV/s do a) VO_2/PEO/QUI1, b) VO_2/PEO/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/QUI5., em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 103

Figura 57 - Variações das densidades de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PEO/QUI1, b) VO_2/PEO/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/QUI5. 104

Figura 58 - Voltamogramas de onda quadrada do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5 em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 105

Figura 59 - Espectro UV-Vis do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 106

Figura 60 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PEO/QUI1, b) VO_2/PEO/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/QUII5. 107

Figura 61 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PEO/QUI1, do VO_2/PEO/QUI2,5 e do VO_2/PEO/QUI5, respectivamente. 108

Figura 62 – Difratogramas de VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 109

Figura 63 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 110

Figura 64 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do VO_2/PEO/PANI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/PEO/PANI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/PEO/PANI 5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x. 111

Figura 65 - Voltamogramas cíclicos do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 112

Figura 66 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 113

Figura 67 - Voltamograma cíclico com velocidade de varredura de 5 a 150 mV/s do a) VO_2/PEO/PANI1, b) VO_2/PEO/PANI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI5, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de LiClO4/ACN. 114

Figura 68 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PEO/PANI1, b) VO_2/PEO/PANI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI5. 115

Figura 69 - Voltamogramas de onda quadrada do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN..... 116

Figura 70 - Espectro UV-Vis do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 117

Figura 71 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PEO/PANI1, b) VO_2/PEO/PANI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI5. 118

Figura 72 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PEO/PANI1, do VO_2/PEO/PANI2,5 e do VO_2/PEO/PANI5. 119

Figura 73 - Difratogramas do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5. 120

Figura 74 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5. 121

Figura 75 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de VO_2/PANI/QUI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/PANI/QUI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/PANI/QUI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x. 123

Figura 76 - Voltamogramas cíclicos do a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5 com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 124

Figura 77 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5. 125

Figura 78 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 5 a 150 mV/s do a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5., em meio de 0,1mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 126

Figura 79 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5. 127

Figura 80 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5. 128

Figura 81 - Espectro UV-Vis do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5. 129

Figura 82 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5..... 130

Figura 83 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PANI/QUI1, do VO_2/PANI/QUI2,5 e do VO_2/PANI/QUI5. 131

Figura 84 - Difratogramas de VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 133

Figura 85 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 134

Figura 86 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura doVO_2/PEO/PANI/QUI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/PEO/PANI/QUI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x. 135

Figura 87 - Voltamogramas cíclicos do a) VO_2/PEO 136

Figura 88 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 137

Figura 89 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de 5 a 150mV/s do a) VO_2/PEO/PANI/QUI1, b) VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI/QUI5 em meio de 0,1 mol.L^{-1} de LiClO4/ACN. 138

Figura 90 -Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PEO/PANI/QUI1, b) VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI/QUI5. 139

Figura 91 - Voltamogramas de onda quadrada do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 140

Figura 92 - Espectro UV-Vis do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 141

Figura 93 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PEO/PANI/QUI1, b) VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI/QUI5..... 142
Figura 94 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PEO/PANI/QUI1, do VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e do VO_2/PEO/PANI/QUI5..... 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Combinações v/v deVO_2 com polímeros e denominações dos materiais obtidos. 46

Tabela 2 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2. 60

Tabela 3 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 em comparação com o VO_2..... 62

Tabela 4 - Análise Elementar de C, H, N e S para o composto híbrido VO_2/PEO. 63

Tabela 5 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 72

Tabela 6 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 em comparação com o VO_2..... 75

Tabela 7 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 83

Tabela 8 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5 em comparação com o VO_2. 86

Tabela 9 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 94

Tabela 10 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5em comparação com o VO_2. 97

Tabela 11- Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5... 106

Tabela 12 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 em comparação com o VO_2. 109

Tabela 13 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 117

Tabela 14 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5 em comparação com o VO_2. 120

Tabela 16 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 em comparação com o VO_2. 132

Tabela 17 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 141

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO 26
2. OBJETIVOS 28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29
3.1 Baterias de íons lítio 29
3.2 Cátodos para baterias de íons lítio 31
3.3 Dióxido de Vanádio – VO_2 32
3.4 VO_2 como cátodos em baterias de íons lítio 37
3.5 Cátodos híbridos de óxidos-polímeros 38
3.6 Voltametria cíclica aplicada em baterias de íons lítio 41
3.7 Método de síntese hidrotérmica 43
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 44
4.1 Síntese de VO_2 pela síntese hidrotérmica 44
4.2 Reações de intercalação de polímeros à matriz de VO_2 45
4.3 Técnicas de Caracterização 47
4.3.1 Difração de Raios-X 47
4.3.2 Análise Elementar 47
4.3.3 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 48
4.3.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) 48
4.3.5 Voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada. 48
4.3.6 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível 49
4.3.7 *Bandgap*, E_{HOMO} e E_{LUMO} 49
4.3.8. Análise de área superficial específica pelo método de BET 49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 50
5.1 VO_2. 50
5.1.1 Difratometria de raios-X. 50

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier. 51

5.1.3 Imagens de MEV. 52

5.1.4 Voltametria Cíclica. 53

5.1.5 Análise da estabilidade de carga do VO_2. 54

5.1.6 Estudo da variação da velocidade de varredura. 55

5.1.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2. 57

5.1.8 Espectro UV-Vis do VO_2. 58

5.1.9 Energia de *Bandgap* do VO_2. 59

5.2 Reações de intercalação do polímero PEO à matriz de VO_2 61

5.2.1 Difração de Raios-X de VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 61

5.2.2 Análise Elementar de VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 62

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier para VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 63

5.2.4 Imagens de MEV do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 64

5.2.5 Voltametria cíclica do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 66

5.2.6 Análise da estabilidade de carga do VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 67

5.2.7 Estudo da variação da velocidade de varredura do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 68

5.2.8 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 70

5.2.9 Espectro UV-Vis do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 71

5.2.10 Energia de *bandgap* do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. 72

5.3 Reações de intercalação do polímero quitosana à matriz de VO_2 74

5.3.1 Difração de Raios-X do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 74

5.3.3 Imagens de MEV do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 76

5.3.4 Voltametria cíclica de VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 77

5.3.5 Análise da estabilidade de carga do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 78

5.3.6 Estudo da variação da velocidade de varredura do VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 80

5.3.7 Voltametria de onda quadrada para VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 81

5.3.8 Espectro UV-Vis do VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 82

5.3.9 Energia de *Bandgap* do VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. 83

5.4 Reações de intercalação do polímero PANI à matriz de VO_2 85

5.4.1 Difração de Raios-X dos produtos de intercalação VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 85

5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 86

5.4.3 Imagens de MEV de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 87

5.4.4 Voltametria cíclica do VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. .. 88

5.4.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 90

5.4.6 Estudo da variação da velocidade de varredura de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 91

5.4.7 Voltametria de onda quadrada de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 92

5.4.8 Espectro de UV-Vis de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.. 93

5.4.9 Energia de *Bandgap* de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. 94

5.5 Reações de intercalação dos polímeros PEO/QUI à matriz de VO_2 96

5.5.1 Difração de Raios-X de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5 96

5.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 97

5.5.3 Imagens de MEV do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 98

5.5.4 Voltametria cíclica do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 100

5.5.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 102

5.5.6 Estudo da variação da velocidade de varredura de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 103

5.5.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 104

5.5.7 Espectro UV-Vis do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 105

5.5.8 Energia de *Bandgap* de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. 106

5.5.9 Análise de área superficial específica pelo método de BET..... 108

5.6 Reações de intercalação dos polímeros PEO/PANI à matriz de VO_2..... 108

5.6.1 Difração de Raios-X do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 108

5.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5..... 110

5.6.3 Imagens de MEV VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 110

5.6.4 Voltametria cíclica, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 112

5.6.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 113

5.6.6 Estudo da variação de velocidade de varredura do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 114

5.6.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 116

5.6.8 Espectro UV-Vis do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 116

5.6.9 Energia de *Bandgap* do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. 117

5.7 Reações de intercalação dos polímeros PANI/QUI à matriz de VO_2. 119

5.7.1 Difração de Raios-X do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5. 119

5.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5. 121

5.7.3 Imagens de MEV do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5. 122

5.7.4 Voltametria cíclica do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI5. 124

5.7.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5. 125

5.7.6 Estudo da variação da velocidade de varredura do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5. 126

5.7.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI5. 128

5.7.8 Espectro UV-Vis do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5. 129

5.7.9 Energia de *Bandgap* do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5. 129

5.8 Reações de intercalação dos polímeros PEO/PANI/QUI à matriz de VO_2. 132

5.8.1 Difração de Raios-X do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI 5. 132

5.8.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 133

5.8.3 Imagens de MEV do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 134

5.8.4 Voltametria cíclica do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 136

5.8.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 137

5.8.6 Estudo da variação de velocidade de varredura do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 138

5.8.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 139

5.8.8 Espectro UV-Vis do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 140

5.8.9 Energia de *Bandgap* do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. 141

6 CONCLUSÕES 144

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 145

1.INTRODUÇÃO

Baterias são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas, um conjunto de pilhas que podem ser agrupadas em série ou em paralelo, para um maior fornecimento de potencial ou de corrente, respectivamente.[1] Quando os terminais dos eletrodos de uma bateria são conectados a um aparelho elétrico, uma corrente flui pelo circuito externo, pois o material de um dos eletrodos (ânodo ou eletrodo negativo) oxida-se espontaneamente liberando elétrons, enquanto o material do outro eletrodo (cátodo ou eletrodo positivo) reduz-se espontaneamente utilizando dessa transferência de elétrons. Um material microporoso, embebido no eletrólito, é utilizado como separador para impedir que ocorra curto-circuito entre os eletrodos. [2,1]

Apesar de existirem uma variedade de baterias no mercado, grande parte das baterias comercializadas no mundo são do tipo íons lítio (LIBs). Isso se deve principalmente à utilização de diferentes materiais catódicos neste tipo de bateria e suas variações de ligas metálicas ($LiCoO_2$, $LiNiMnCoO_2$, $LiNiCoAlO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$). [3,4]

As baterias de íons lítio (LIBs) representam o alto nível de desenvolvimento em sistemas de conversão de energia. As vantagens desta tecnologia são: alta densidade de energia, longo ciclo de vida e o baixo peso comparada a outras baterias. Desde que ela foi introduzida pela primeira vez no mercado em 1991, essa bateria, pode ser utilizada tanto em equipamentos portáteis (celulares, computadores pessoais, equipamentos médicos, entre outros) quanto em outros de maior escala, como, por exemplo, os carros elétricos. Essa bateria muito se destaca por diminuir a emissão de gases oriundos da combustão de derivados de petróleo para tentar controlar o aquecimento global. Nesse aspecto, as baterias recarregáveis são consideradas as melhores fontes de energia para dispositivos eletrônicos portáteis devido às suas características não agressivas ao meio ambiente. Com o aumento da demanda de LIBs recarregáveis, especialmente para larga escala e aplicativos de alta potência, materiais catódicos alternativos de baixo custo e com alta densidade de energia têm sido extensivamente investigados. [5,6,7]

As LIBs mais recentes utilizam cátodos a base de metais de transição como matriz de inserção de íons lítio. Os principais materiais que vêm sendo estudados, para esta finalidade, são os óxidos litiados de níquel ($LiNiO_2$), cobalto ($LiCoO_2$), manganês ($LiMn_2O_4$) e vanádio (LiV_2O_5) e ($LiVO_2$). Dentre eles, os óxidos de vanádio são bons

candidatos a materiais catódicos para baterias de íons lítio devido à sua alta densidade de energia, baixo custo, fonte abundante de materiais de partida, facilidade de síntese e também por causa de seus estados de oxidação amplamente variáveis.[8] No entanto, um problema encontrado neste composto inorgânico é que a carga total diminui à medida que o eletrodo sofre múltiplos ciclos de carga e descarga, devido à mudança na estrutura da matriz hospedeira devido à intercalação e desintercalação de íons, levando a mudanças irreversíveis. [8,9,10]

Dessa forma, algumas modificações no método de síntese de VO_2 podem ser feitas para obter materiais com propriedades únicas. Para reduzir os problemas associados à redução geral de carga e melhorar a difusão de cátions na estrutura do óxido de vanádio, é possível intercalar polímeros e biopolímeros condutivos como óxido de polietileno (PEO) considerado como condutor iônico, polianilina (PANI) condutor eletrônico, e um condutor de prótons como a quitosana, por exemplo, entre as camadas do óxido de metal de transição (OMT), formando uma nova classe de material eletroativo com melhor resposta eletroquímica e melhores propriedades do que o OMT antes da intercalação. Além do aumento de volume que ocorre entre as camadas, essa intercalação também leva a um efeito sinérgico entre as propriedades o óxido de vanádio e o polímero, resultando em um cátodo mais eficiente quando tais materiais são usados separadamentes. [11,12,13]

Diferentes técnicas são empregadas para preparar estruturas de VO_2, como síntese hidrotérmica ou solvotérmica, métoddo sol-gel, pirólise por spray ultrassônico, entre outros. Abordado no presente trabalho, o método hidrotérmico utilizando V_2O_5 com ácido cítrico, que favorece a redução de V(IV) para V(III), é considerado uma síntese rápida e fácil. [4,14]

Dessa forma, o presente trabalho teve como propósito obter VO_2 através de V_2O_5, por meio de síntese hidrotérmica. Além disso, avaliar a influência da inserção de polímeros orgânicos condutivos na matriz de VO_2 na resposta eletroquímica e contribuir com melhorias estruturais, Óxido de polietileno, agregando ao transporte íonico e estabilidade estrutural, polianilina, com incremento ao transporte eletrônico, ciclabilidade, e quitosana, auxiliando o transporte, possuindo fonte abundante de material de partida, além de ser caracterizada como biopolímero. Esses foram intercalados na matriz do óxido, variando a composição e o tipo de polímero, originando compostos híbridos inéditos a fim de serem testados e caracterizados para aplicação futura em baterias de íons lítio com a intenção de melhorar a eficiencia das baterias atuais.

2. OBJETIVO GERAL

Os objetivos gerais do presente trabalho constituem-se essencialmente de:

a) obter o VO_2, via síntese hidrotérmica, utilizando V_2O_5 como material precursor. Em seguida, realizar ensaios de caracterização para estudar a morfologia, estrutura e propriedades eletroquímicas do material obtido;

b) obter compostos híbridos de VO_2/PEO, VO_2/QUI, VO_2/PANI, VO_2/PEO/QUI, VO_2/PEO/PANI, VO_2/PANI/QUI e VO_2/PEO/PANI/QUI a partir da reação de intercalação dos polímeros na matriz inorgânica obtida via síntese hidrotérmica. Em seguida, realizar estudos de caracterização para verificar a morfologia, estrutura e propriedades eletroquímicas dos materiais obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

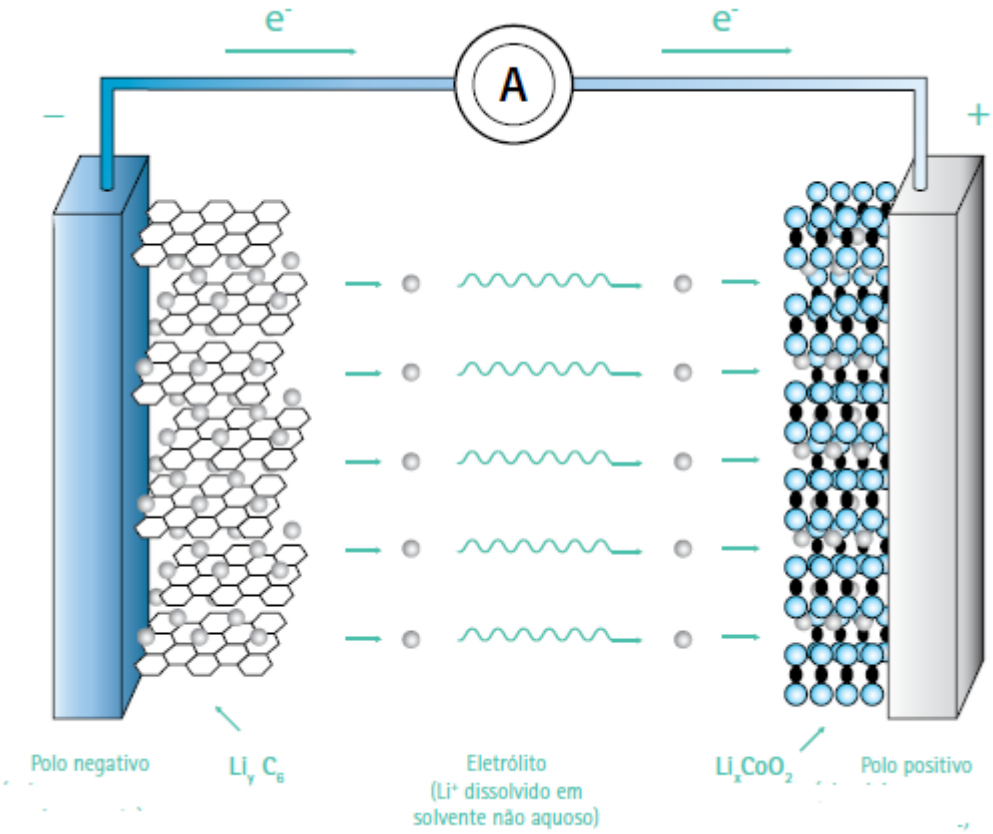
3.1 Baterias de íons lítio

Atualmente, a demanda por fontes de energia que sejam renováveis e ambientalmente limpas tem impulsionado a pesquisa e a utilização de fontes alternativas de energia em detrimento do uso de combustíveis fósseis, como o petróleo, o carvão mineral, entre outros. Dentro deste contexto, as baterias de íons lítio são consideradas como uma das soluções em curto prazo por causa da sua elevada densidade de energia, do mecanismo de reação relativamente simples, sendo uma energia limpa. [4,15,16]

As baterias são dispositivos eletroquímicos que armazenam e convertem a energia oriunda de reações eletroquímicas em energia elétrica. São classificadas em relação ao seu funcionamento, podendo ser de dois tipos: baterias primárias e baterias secundárias. Nas baterias primárias a reação não é reversível, portanto, este tipo de bateria não pode ser recarregado, ou seja, atingindo-se o seu máximo a bateria é descartada. Nas baterias secundárias, a reação é reversível e, através da utilização de uma fonte externa de energia, reverte-se a reação espontânea e restaura-se a composição inicial dos reagentes, sendo assim, são recarregáveis podendo ser reutilizadas muitas vezes. Tal fato só é possível quando os processos de oxidação e redução que ocorrem nos eletrodos são reversíveis. [17,18]

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, decorrido de uma reação de redução/oxidação da matriz hospedeira com consumo/liberação de elétrons de/para um circuito externo, [18] conforme a Figura 1.

Figura 1 - Esquema de uma bateria recarregável de íons lítio. [18]



As Equações de 1 a 3 apresentam as reações que ocorrem no processo de descarga de uma bateria genérica com ânodo de grafite (C), onde M é o metal de transição do óxido do cátodo, que pode ser Co, Ni, Mn ou V.

$$\text{No cátodo: } MOx + Li^+ + e^- \rightarrow LiMOx \quad (1)$$

$$\text{No ânodo: } LiC_6 \rightarrow 6C + Li^+ + xe^- \quad (2)$$

$$\text{Global: } MOx + LiC_6 \rightarrow LiMOx \quad (3)$$

Como no processo de recarga da bateria ocorrem as mesmas reações do processo de descarga, porém no sentido inverso, tem-se que a reação global da Equação 3 que pode ser utilizada para representar tanto o processo de carga quanto de descarga de uma bateria secundária de íons lítio. [4]

As baterias de íons lítio se apresentam como dispositivos leves e compactos com uma voltagem em torno de 4V e energia específica entre 100 e 150 Wh/kg. A estrutura mais tradicional de uma bateria secundária de íons lítio apresenta um ânodo a base de grafite, um eletrólito composto por uma solução de um sal de lítio em uma mistura de

solventes orgânicos embutido num feltro e um cátodo a base de um óxido de metal de transição. [9,19,20]

Nas baterias de íons lítio atuais, a corrente, a tensão e a capacidade de armazenamento de energia da célula são determinadas principalmente pelo material catódico.[21] Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais catódicos torna-se crucial e tem sido objeto de pesquisa nas últimas décadas. [17]

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 [22] ocorreu quando pesquisadores reduziram eletroquimicamente uma amostra de coque (comumente, 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 4V e energia específica entre 100 e 150 Wh/kg. [4,17]

A maioria das baterias de íons de lítio atuais usa eletrólitos à base de carbonato com sais contendo Li dissolvidos. A acetonitrila é um componente integral na produção de LIBs devido à sua alta condutividade de íons de lítio e alta mobilidade iônica. Atua como solvente de eletrólitos e garante seu funcionamento eficiente.[23]

O $LiClO_4$ é caracterizado por uma alta solubilidade e condutividade, amplo limite anódico e formação de SEI mais estável devido à falta de um íon F^-. [23]

3.2 Cátodos para baterias de íons lítio

A produção comercial de baterias secundárias passou a ser comercializadas a partir dos anos 90. Esse atraso cronológico das baterias secundárias de lítio, em comparação as baterias primárias, se deu pelo fato de que o lítio, enquanto cátodo, possui baixa reversibilidade e alta reatividade levando a problemas não só de eficiência, mas também de segurança. Este problema foi contornado pela substituição do lítio metálico por compostos de inserção de íons lítio, onde um óxido de um metal de transição funciona como cátodo, sendo este inserido por íons Li^+, conseguindo baterias de alta eficiência.[3,24]

Nas baterias secundárias, as mais recentes utilizam cátodos a base de metais de transição como matriz de inserção de íons lítio. Os principais materiais que vêm sendo estudados, para esta finalidade, são os óxidos litiados de níquel ($LiNiO_2$), cobalto ($LiCoO_2$), manganês ($LiMn_2O_4$) e vanádio (LiV_2O_5), bem como o fosfato de lítio e ferro (Li_xFePO_4), que apresentam potenciais de célula no intervalo de 3 a 5 V *vs*. Li/Li^+ sendo esses citados os mais comumente empregados como materiais de cátodo. Como materiais anódicos, o grafite e o coque, com baixa densidade e potencial menor que 0,5 V vs. Li/Li^+, têm sido os materiais mais utilizados.[4]

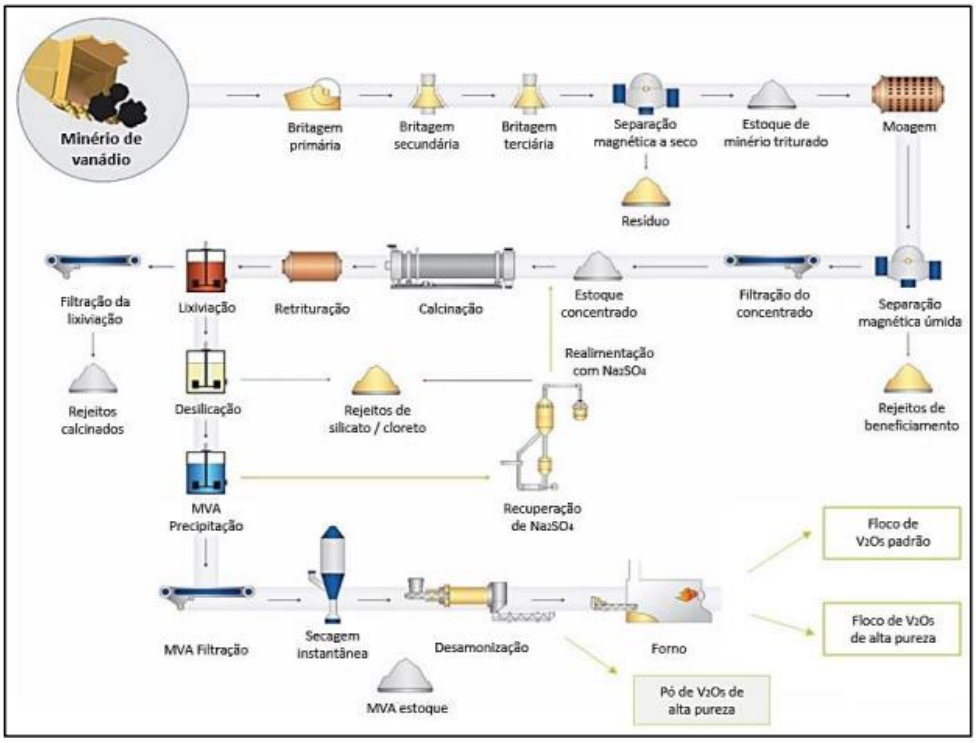
3.3 Dióxido de Vanádio – VO_2

O vanádio é um metal encontrado na natureza, normalmente associado a minérios, concentrados, escórias metalúrgicas e resíduos de petróleo. Embora seja encontrado em mais de 50 minerais diferentes, o vanádio nunca é encontrado em seu estado puro, mas ocorre em combinação com minerais. No Brasil, os depósitos de vanádio são associados a hematita e magnetita titano-vanadinífera. Os compostos de vanádio mais comumente comercializados são os V_2O_3, V_2O_5 e $VOSO_4$. Dentre eles, o pentóxido de vanádio é o que possui menor valor comercial, sendo esse o motivo do pentóxido de vanádio ser o óxido de vanádio mais utilizado em escala industrial. [25]

O pentóxido de vanádio pode ser obtido através de beneficiamento de minérios, produtos de decomposição térmica de iodeto, escórias metalúrgicas, resíduos de petróleo e outros resíduos. No Brasil, a única produtora de pentóxido de vanádio é a Vanádio de Maracás S/A. Ela é responsável pela produção de mais de 8 mil toneladas de pentóxido de vanádio por ano, cerca de 10% de vanádio mundial, a partir do beneficiamento da magnetita titano-vanadinífera contida em depósitos localizados no município de Maracás, interior do Estado da Bahia. [26,27]

Os minérios em sua grande maioria passam por um processamento com uma ou várias etapas, sendo elas físicas e químicas a fim de transformá-lo de fato em produto, pentóxido de vanádio, vanádio puro e outros elementos de interesse tecnológico, como o titânio. Em geral, após o beneficiamento físico o minério é submetido a processos que podem ser pirometalúrgicos, hidrometalúgicos ou eletrolíticos.[26,27] O processo de produção de pentóxido de vanádio é ilustrado no fluxograma apresentado na Figura 2:

Figura 2 - Processamento de minério para a produção de V_2O_5. Adaptado. [26]



A matéria prima a magnetita titano-vanadinífera é primeiramente submetida a três etapas de britagem para fragmentar e diminuir os grãos e liberar o material de interesse. Em seguida, uma separação magnética seca é feita a fim de discriminar os compostos não magnéticos dos magnéticos, que é o primeiro rejeito, o qual foi objeto de estudo do presente trabalho. Os compostos magnéticos seguem no fluxograma para etapa de moagem, que tem a finalidade de homogeneização e uma nova diminuição dos grãos. Após a moagem, é necessário retirar material magnético que ainda permaneceu da primeira separação, então minério passa por uma separação magnética úmida, gerando o segundo rejeito, seguida de filtração para retirar a água.[28] A próxima etapa depois da filtragem é a ustulação em forno rotatório. A ustulação tem o objetivo de formar um composto intermediário de vanádio que possa ser separado por lixiviação, portanto é utilizado normalmente um sal alcalino como, por exemplo, carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4), como é o caso da indústria provedora do rejeito, todavia, é possível utilizar também, bicarbonato de sódio e cloreto de sódio para formar vanadato de sódio. [29] Geralmente a temperatura desta etapa é acima de 1100° C, levando a oxidação da magnetita em hematita depois de 3 horas de ustulação, perdendo toda a característica magnética. Neste momento também o vanádio é extraído da magnetita em forma de sal vanadato.[28] Depois da ustulação, o material é lixiviado com água e em seguida, uma etapa

para retirar sílica é realizada na solução lixiviada, que consiste em reagir a massa com H_2SO_4. Logo após, a solução passa por uma etapa de precipitação com a adição de cloreto e sulfato de amônio. É nesta etapa que há a formação do polivanadato de amônio ou um metavanadato de amônio (MVA), dependendo do pH do meio no instante do processo.[27,30] Nesta etapa também, o rejeito resultante da filtragem do material não diluído pela lixiviação é retirado. A solução que possui sais de sódio e sulfato de amônio é tratada. O sulfato de amônio recuperado é reciclado para a precipitação e o sulfato de sódio para a fase de ustulação. Enquanto isso, o precipitado filtrado é lavado e encaminhado ao forno elétrico que permite a passagem de ar, obtendo o pó V_2O_5 de alta pureza (> 99%). [25,26] As reações ocorridas na formação de dióxido de vanádio são as seguintes:

$$\mathrm{Ti}O.V_2O_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow \mathrm{Ti}O + 2V_2O_5 \quad (4)$$

$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2 \quad (5)$$

$$\mathrm{Na_2O} + \mathrm{V_2O_5} \rightarrow \mathrm{NaVO_3} \quad (6)$$

$$2NaVO_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4VO_3 + Na_2SO_4 \quad (7)$$

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2 \quad (8)$$

$$V_2O_5 + H_2 \rightarrow V_2O_4 + H_2 \quad (9)$$

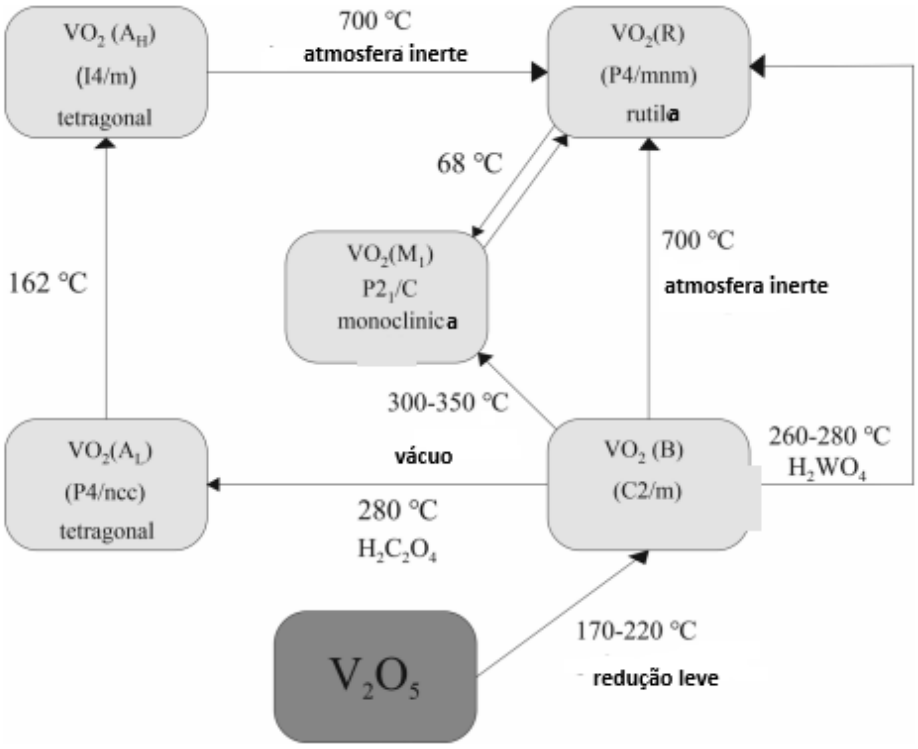
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad (10)$$

$$9\mathrm{V_2O_5} + \mathrm{C_6H_8O_7} \rightarrow 18\mathrm{VO_2} + 6\mathrm{CO_2} + 4\mathrm{H_2O} \quad (11)$$

A caracterização do rejeito proveniente das etapas da produção de V_2O_5 através da magnetita titanífera mostrou que o material tem altos teores de ferro, silício e titânio, porém em uma mistura complexa associado a alguns metais não ferrosos como Magnésio, Cálcio, Potássio e outros em menores quantidades. Outros processos podem ser utilizados dependo da origem do minério e o produto final. Entre eles é possível citar: separação magnética, para separar a magnetita; o rejeito calcinado, que se trata de hematita, subproduto que pode ser processado no futuro; lixiviação ácida, utilizado para extrair simultaneamente vanádio e urânio; fusão, para formar escória rica em vanádio; redução térmica, para transformar V_2O_5 em vanádio metal; flotação do rejeito não magnético, concentrado rico em ilmenita para ser aproveitado pela indústria de produção de pigmentos. Os rejeitos obtidos da usina da Vanádio de Maracás, em sua grande maioria, não têm elementos radioativos ou nocivos para os processos subsequentes e podem ser reaproveitados. [27,30,31]

Em trabalhos com baterias de íons lítio, vários tipos de óxidos de vanádio, como dióxido de vanádio (VO_2) e pentóxido de vanádio (V_2O_5), mostraram propriedades catódicas interessantes. V_2O_5 é a forma mais estável entre todos os óxidos de vanádio porque possui um estado de oxidação excepcionalmente alto, e é a partir dele que se encontra, dentro os compostos de vanádio, as sínteses mais utilizadas para formação do VO_2 ,[32-35] em geral, sendo utilizado como precursor, acrescido de um ácido, um agente redutor, como mostrado na Figura 3.

Figura 2 - Esquema tecnológico para as transformações de pentóxido de vanádio em diversas fases de dióxido de vanádio. Adaptado. [36]



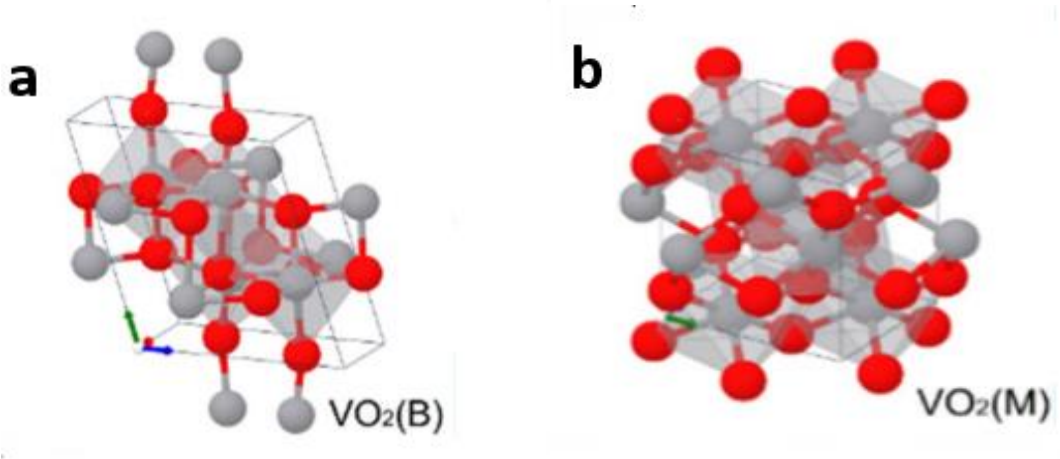
Entretanto, o VO_2 apresenta melhor desempenho em termos de capacidade, ciclagem e tensão de operação, quando comparado ao V_2O_5. Além disso, a tensão de operação ligeiramente mais baixa do VO_2, em relação aos materiais catódicos convencionais, como $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ e assim por diante, é considerada vantajosa para minimizar a oxidação do eletrólito. [25,32]

O dióxido de vanádio (VO_2) é um composto inorgânico que pertence à família dos óxidos de metais de transição. O VO_2 existe em vários polimorfos: VO_2 (R) (o mais estável) com estrutura rutílica, VO_2 monoclínico (M) com estrutura rutílica levemente distorcida, VO_2 (A) com estrutura tetragonal e VO_2 metaestável (B) com estrutura

monoclínica, VO_2 (C), VO_2 (D) foram identificadas, juntamente com algumas outras fases mais raras. [37,38]

O VO_2 (B), Figura 4a, é usado como material catódico para baterias de íons lítio não apenas devido ao seu potencial de eletrodo, mas também às suas unidades octaédricas que compartilham duas bordas que formam uma estrutura semelhante a um túnel através da qual os íons de lítio podem viajar facilmente. Já o VO_2 (M), Figura 4b, monoclínico é formado por octaedros de VO_6 com compartilhamento de canto que se estendem ao longo do eixo x. Os octaedros VO_6 dispostos regularmente constroem canais de difusão rápida de íons de lítio ao longo do eixo x para permitir maior utilização do espaço. Notavelmente, os canais distribuídos uniformemente podem fornecer locais mais ativos para íons de lítio e fornecer maior capacidade. Além disso, o VO_2 (M) apresenta melhor estabilidade térmica à temperatura ambiente em comparação ao VO_2 (B). Nas últimas décadas, muitos trabalhos de pesquisa foram realizados na área de síntese de VO_2 (B) e VO_2 (M). [37-39]

Figura 3 - Estrutura cristalina a) VO_2 (B) e b) VO_2 (M). Adaptado. [40]



3.3.1 Aplicações do dióxido de vanádio

Os óxidos de vanádio e seus compostos relacionados têm recebido ampla atenção e sido investigados devido às suas versáteis propriedades estruturais, físicas e químicas, acompanhadas de uma ampla gama de aplicações práticas como em catalisadores, sensores químicos, dispositivos eletroquímicos e ópticos, células solares e baterias de íons lítio. [34] Como no caso de o VO_2 ser um composto representativo com vários polimorfos, podem ser utilizadas em muitos campos, incluindo sensores bolométricos, exibição de dados, filmes finos, transistores e chaves, optoeletrônicos, para detecção e atuação, etc.[41]

Por exemplo, a fase polimórfica VO_2 (R) é um material termocrômico que exibe transição reversível metal-semicondutor de primeira ordem (MST) comVO_2 (M) perto da temperatura ambiente (Tc=68°C). Estas excelentes características fazem VO_2 (R) um candidato promissor para uma variedade de aplicações importantes, como em meios ópticos de armazenamento de dados, transistores de efeito de campo Mott, sensores de gás e dispositivos de comutação óptica. O polimorfo VO_2 (A) tem uma transição de fase reversível em 162°C, e é uma fase intermediária entre VO_2 (M). Devido às suas propriedades eletroquímicas favoráveis, possui grande potencial para aplicação em baterias de íons lítio.[42] O polimorfo metaestável VO_2 (B), não tóxico, tem sido pesquisado como um candidato potencial para o cátodo em baterias de íons lítio para veículos elétricos ou veículos elétricos híbridos devido à sua melhor estabilidade de ciclagem adequada e potencial de eletrodo com solução de lítio entre os óxidos de vanádio. Assim, esforços têm sido feitos para sintetizar VO_2 (B) nanoestruturado, como nanotubos, nanofios, nanobastões, nanoflores e nanobelts, que oferecem grandes proporções superfície-volume e caminhos de difusão de íons encurtados para obter capacidades mais altas. No entanto, todas essas nanoestruturas de VO_2 (B) ainda sofrem com o rápido desvanecimento da capacidade e baixo desempenho em altas taxas; infelizmente, as razões para estes fracos desempenhos ainda não foram esclarecidas. [39,41,42]

O VO_2 monoclínico (M) é um material termocrômico que apresenta transição de fase reversível de primeira ordem próxima à temperatura ambiente, e esta temperatura é conhecida como temperatura de transição MIT (do inglês, *Metal-Insulator Transition*), T_c . Acima da temperatura de transição do MIT, suas propriedades elétricas, propriedades ópticas e estruturais mudam em grande medida. Essas propriedades o tornam adequado para aplicações práticas e úteis como revestimento em janelas inteligentes, dispositivos de comutação elétricos e ópticos, sensores de temperatura, células solares, etc. [37,43,44] Entre todas essas fases de dióxido de vanádio, VO_2 (B) e VO_2 (M) são especialmente interessantes devido à sua estrutura em camadas, boa capacidade energética juntamente com alto potencial e aplicações promissoras no campo da conversão de energia. [37]

3.4 VO_2 como cátodos em baterias de íons lítio

Os compostos de vanádio têm sido amplamente estudados em aplicações eletrocrômicas, sensores e em dispositivos de armazenamento de energia. Isto se deve ao fato de o vanádio ser um metal de transição bastante útil, pois é abundante no ambiente,

é barato e apresenta vários estados de oxidação diferentes, variando de +2 a +5. [45]

O caráter polivalente do íon vanádio dá origem a um extenso número de possíveis fases e compostos, que geralmente existem na forma de compostos onde o vanádio apresenta um único número de oxidação. Um dos mais importantes desses óxidos, devido às suas propriedades químicas e físicas peculiares, é o dióxido de vanádio (VO_2), no qual o vanádio aparece em seu segundo maior estado de oxidação (+4). [45]

O VO_2 pode ser usado como revestimentos termocrômicos em janelas "inteligentes", sensores infravermelhos não resfriados, interruptor elétrico, em moduladores ópticos, e como cátodo para baterias de íons lítio. [46,47] Especificamente, o VO_2 apresenta alto desempenho devido à sua rápida difusão de Li^+ e alta condutividade elétrica. [47] Essas características fazem do VO_2 um candidato promissor para LIBs, pois permite intercalação de íons reversíveis, o que torna adequados para conversão e armazenamento de energia eletroquímica. Além disso, o VO_2 também possui uma energia específica teórica de 476 $mAhg^{-1}$ a 100 mAg^{-1},[47] 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 $mAhg^{-1}$). [48,49]

Apesar de muitas vantagens, o VO_2 apresenta algumas desvantagens devido à sua 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. Para superar esses problemas, a reação de intercalação com polímeros condutivos e biopolímeros têm sido amplamente admitidos para melhorar a cinética de transporte por meio do efeito sinérgico e encurtamento das distâncias de transporte de íons Li^+ ou elétrons. [50]

3.5 Cátodos híbridos de óxidos-polímeros

Os óxidos de metais de transição apresentam grande potencial de aplicação em baterias, por atenderem, de forma satisfatória, os requisitos de aplicação em cátodos.[4] Apesar de muitos esforços terem sido feitos para otimizar as características dos óxidos como o VO_2, ainda há algumas limitações principais que precisam ser resolvidas: como a taxa na qual os íons Li^+ são inseridos/expulsos através da maior parte do material catódico, a condutividade eletrônica e iônica relativamente baixa, uma característica inerente dos compostos semicondutores.[47] Para superar essas dificuldades, a funcionalização com a adição de polímeros condutivos, leva à modificação de

propriedades químicas e/ou físicas pode ser usada como uma alternativa para melhorar a resposta eletroquímica do VO_2.

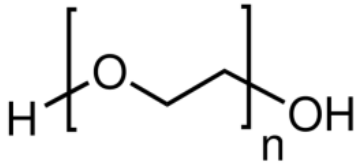
Uma via de funcionalização amplamente utilizada é a inserção de polímeros condutivos como polianilina (PANI), polipirrol (PPy), óxido de polietileno (PEO), quitosana, entre outros, no espaço estrutural do óxido, formando uma nova classe de compósitos eletroativos.[52] A criação de cátodos de matrizes de óxidos de metais transição intercalados com polímeros condutivos é uma forma de combinar as características atraentes de ambos os materiais.[4] Com a inserção dos polímeros condutivos eletrônicos, como a PANI, busca-se conferir ao material resultante uma melhoria das propriedades de capacidade de carga, taxa de descarga, ciclabilidade e, principalmente, transporte eletrônico. A polianilina (PANI) tem sido considerada um dos polímeros promissores devido à sua alta condutividade, baixo custo, estabilidade química e ambiental, propriedades físicas e eletroquímicas, além de, promover a condutividade de íons Li^+, amortecer as alterações de volume, manter a integridade estrutural durante o ciclo, evitar reações colaterais entre o eletrodo e o eletrólito, melhorar o transporte eletrônico e facilitar o transporte de elétrons devido à sua grande superfície, área e tamanho pequeno. [53,54]

Os biopolímeros, como a quitosana, conferem à bateria propriedades de condutividade, além de ser, uma alternativa de energia limpa. A quitosana é um polissacarídeo alcalino catiônico, derivado do processo de desacetilação da quitina, que pode aumentar o grau de dissociação do par iônico e consequentemente possuir melhor condutividade eletrolítica, além de ser o segundo composto orgânico mais abundante da natureza, ficando atrás apenas da celulose. A quitosana é reativa e solúvel em ácidos fracos, podendo ser caracterizada como um polieletrólito catiônico.[55,56] Os locais de oxigênio dos grupos funcionais éter na quitosana ligam-se aos prótons em eletrólitos levemente ácidos, reduzindo a atividade do próton melhorando a estabilidade dos ciclos e facilitando a movimentação de íons Li^+. [55,56]

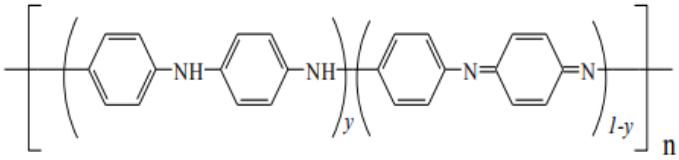
Já os polímeros condutivos iônicos, como o óxido de polietileno (PEO), são inseridos na matriz inorgânica com a intenção de se obter uma melhoria do transporte iônico o que, por conseguinte, leva a uma compensação de cargas predominantemente originada do movimento dos íons. Isto causa um aumento na densidade de energia e diminui a quantidade de eletrólito necessária, devido à estabilidade química/eletroquímica com o metal de lítio, e à excelente afinidade com sais de lítio.[57] O PEO também é um dos eletrólitos de polímero mais comumente usados devido ao seu

contato estável com eletrodos e forte capacidade de coordenação com íons de lítio e possui excelente estabilidade mecânica e térmica, boa flexibilidade, fácil fabricação e baixo custo.[58] Porém, a principal função dos polímeros de condução iônica nos cátodos de inserção é garantir maior estabilidade estrutural do material, derivado da facilitação do transporte dos íons Li^+. [52] As estruturas desses polímeros são ilustradas na Figura 5.

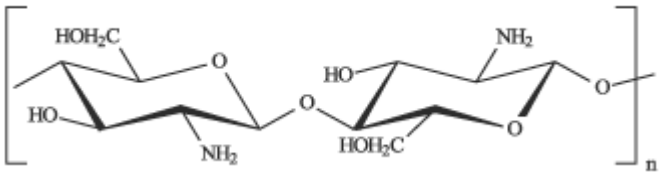
Figura 5 - Estrutura dos polímeros condutivos utilizados em cátodos.



Óxido de polietileno



Polianilina



Quitosana

Feng e colaboradores, [59] realizaram um estudo de um eletrólito sólido composto à base de PEO como uma solução eficaz para o desenvolvimento de baterias de íons lítio de estado sólido de alto desempenho. O PEO foi adicionado com óxido de lítio para formar uma interface estável e de baixa resistência na interface cátodo/eletrólito durante o processo de carga/descarga, obtendo capacidade de carga da célula a 108,5 $mAh.g^{-1}$ a 1,0C.

Fagundes [17] associou o $LiFePO_4$ com a PANI visando a obtenção de um compósito com desempenho eletroquímico superior ao de seus materiais constituintes para aplicação como cátodos em baterias de íons lítio, obtendo com os testes galvanostáticos valor de

capacidade específica de descarga do $LiFePO_4$/Pani de 149 mA h g^{-1} e uma eficiência coulômbica de 97 % após 20 ciclos de carga e descarga.

Suresh e colaboradores[60] sintetizaram um sensor nano-híbrido de V_2O_5/polianilina por polimerização oxidativa na presença de V_2O_5 coloidal. Os ensaios de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho revelaram que houve interação entre o V_2O_5 e a PANI. Os autores concluíram que o sensor proposto mostrou boa sensibilidade, bom limite de detecção, ampla faixa linear e aceitável repetibilidade.

3.6 Voltametria cíclica aplicada em baterias de íons lítio

Uma técnica usualmente utilizada na aquisição de informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos é a denominada voltametria cíclica (VC). O uso da VC permite que o potencial de reações heterogêneas de oxidação/redução e de reversibilidade do sistema eletroquímico, sejam determinados rapidamente. O fundamento do método consiste em aplicar um potencial sob o sistema eletroquímico, que por sua vez irá reduzir/oxidar o material ativo, gerando, assim, um pico catódico/anódico de corrente proporcional à concentração desse. Considerando reações reversíveis, há uma simetria entre esses picos formados. As reações eletródicas são determinadas majoritariamente por dois aspectos, a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. [61,62]

A reversibilidade eletroquímica se refere à cinética de transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito. Quando existe uma barreira baixa para a transferência de elétrons o equilíbrio de Nernst é estabelecido imediatamente após qualquer mudança no potencial aplicado, caracterizando assim um sistema reversível. Por outro lado, quando há uma barreira alta para a transferência de elétrons as reações de transferência de elétrons são lentas e mais potenciais negativos são necessários para observar as reações de redução, dando origem a variações de potenciais maiores, caracterizando assim um sistema irreversível. [63]

Um parâmetro importante na análise de voltametria cíclica é a taxa de varredura, indicando que durante o experimento o potencial foi variado linearmente na taxa indicada. O equilíbrio das reações eletroquímica é ditado pela equação de Nernst (Equação 12) onde determina que o potencial de uma célula eletroquímica, E, para o potencial padrão de uma espécie, E_0, e as atividades relativas do análito oxidado e reduzido no sistema em

equilíbrio. Na equação, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, n o número de elétrons e T a temperatura. [64,65]

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{[\text{Oxi}]}{[\text{Red}]} \quad (12)$$

Outro parâmetro importante é a dupla camada elétrica é uma característica que surge em dependência com as propriedades de superfície do eletrodo a ser aplicado. Considerando-se que a área dos eletrodos terá grande influência na densidade de energia apresentada pelo dispositivo, os materiais que apresentam maior porosidade têm grande potencial nesta aplicação, os quais apresentam uma alta razão entre área superficial e volume. Logo, a alta densidade de energia, depende basicamente da alta área superficial dos eletrodos, de uma separação de cargas pequena e da utilização de um eletrólito suficientemente condutor. [65]

A área superficial do eletrodo ou área eletroativa pode ser estimada também pela VC. Neste caso é necessário que haja a utilização de um eletrólito contendo partículas eletroativas, isto é, que serão reduzidas e oxidadas devido à aplicação de potencial. Para que não haja influência por perda de corrente, esta voltametria deve ser realizada em um sistema de três eletrodos. Plotando as correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura é possível analisar se os processos que estão ocorrendo na interface entre o eletrodo e o eletrólito são controlados apenas por difusão. [65,66]

Os ciclos de carga e descarga vão permitir-nos efetuar diversas avaliações da capacidade da bateria, tais como a perda de capacidade ao longo de vários ciclos a uma taxa fixa e a capacidade da bateria para as várias taxas ao longo de vários ciclos/para o mesmo ciclo. s parâmetros importantes para a bateria é sua vida útil e a taxa de auto descarga. A taxa de auto descarga determina o tempo de prateleira da bateria, ou seja, o intervalo máximo admissível entre a fabricação e a utilização na descarga, e a vida útil da bateria, incluindo o tempo de descarga para baterias primárias. A vida útil das baterias de armazenamento é geralmente expressa como o número de ciclos de carga/descarga. E o último grupo de características de baterias a ser avaliado se refere ao manuseio das mesmas, o que inclui a resistência mecânica, manutenção e a capacidade de uma pessoa operar a bateria. [65,66]

3.7 Método de síntese hidrotérmica

Quanto ao processo de síntese, dióxido de vanádio pode ser produzido por várias rotas diferentes como o método sol-gel, sonoquímico, hidrotérmico, solvotérmico, síntese assistida por microondas, e para filmes de VO_2, técnicas como deposição de vapor químico orgânico metálico (MOCVD), deposição por pulverização catódica¸ a deposição física de vapor (PVD), deposição química de vapor (CVD), deposição por laser pulsado (PLD), entre outras. [33-35]

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um processo de síntese físico-química, de formação e crescimento de cristais através de mudanças de solubilidade e reações químicas, ocorrendo em um sistema aquoso fechado, com temperatura e pressão controladas. 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 orgânicos são empregados para ter um crescimento controlado de diferentes nanoestruturas com excelente confiabilidade, flexibilidade, seletividade e diversidade. [14,66]

A escolha do caminho reacional pode ser orientada em função da aplicação futura levando em consideração o tipo de estrutura formada. No método hidrotérmico, com a variação da razão molar dos precursores, dos parâmetros de temperatura e pressão, podem ser obtidas diferentes fases de dióxidos de vanádio. Por exemplo, as fases VO_2 (B), VO_2 (A) e VO_2 (R) são obtidas utilizando ácido oxálico como agente redutor e variando a pressão hidrotérmica. Usando ácido fórmico e variando o pH entre 2 e 3, a fase VO_2 (B) pode ser alcançada e a síntese de VO_2 (M) pode ser obtida utilizando ácido cítrico com temperatura próxima de 230°C. [33,34]

Para a síntese de óxidos de metais de transição , há a necessidade de uma fonte de óxido metálico e um agente redutor que reduzirá o estado de oxidação da fonte metálica. Este agente redutor pode ser polímeros naturais e produtos químicos sintéticos, ácido oxálico, ácido fórmico, benzilamina, metanol, n-butanol, formaldeído e ácido cítrico. [33.35]

O ácido cítrico é considerado um excelente agente quelante, servindo tanto como regulador de carga quanto como agente redutor e estabilizador. O papel da razão molar do agente redutor foi discutido pela primeira vez, [37] revelando um ponto de transição entre as fases VO_2 (M) e VO_2 (B) na proporção 1:2 e 230 °C. No excesso de ácido cítrico formou-se preferencialmente VO_2 (M). [33,66]

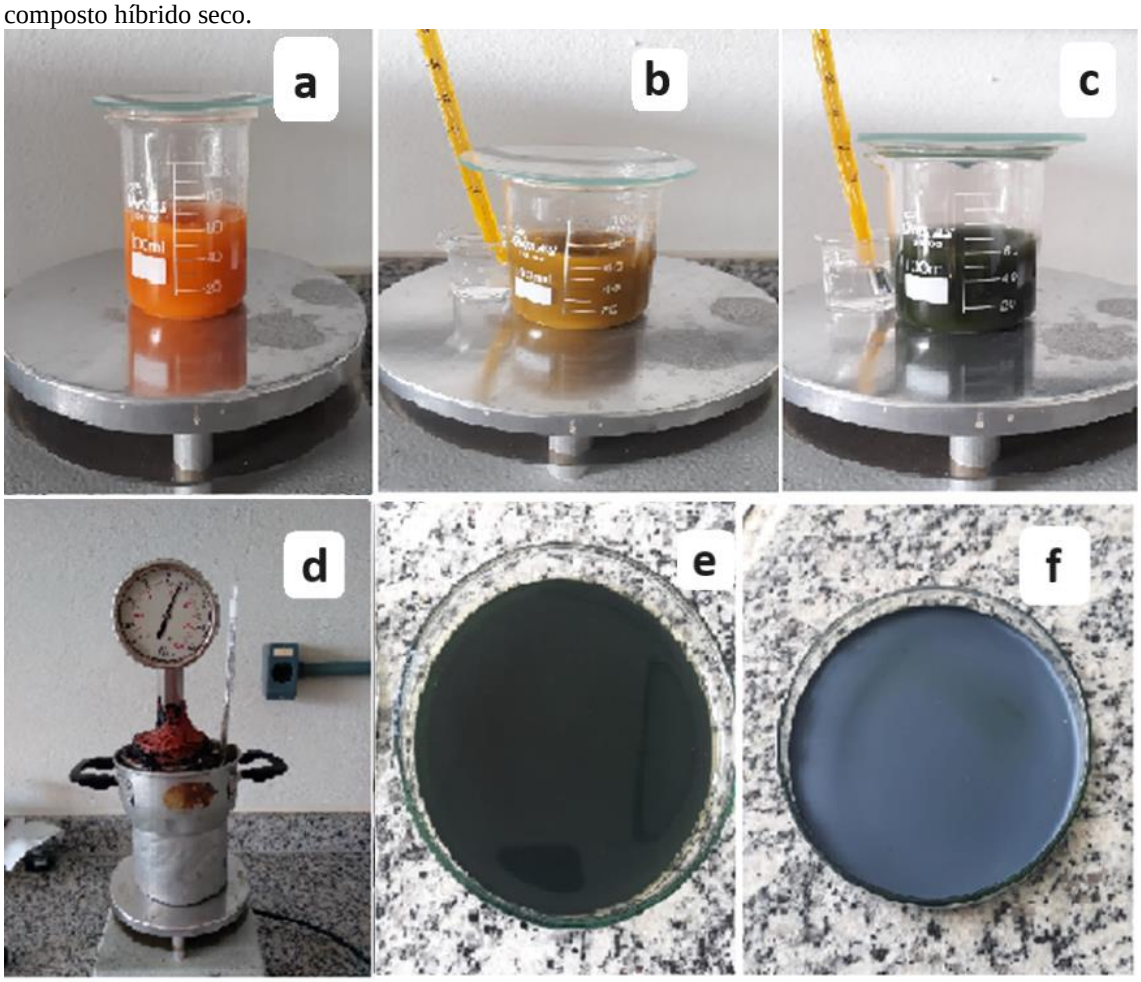
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente trabalho foi sintetizado VO_2 a partir de V_2O_5 comercial pela síntese hidrotérmica, sendo utilizado ácido cítrico como material redutor. Os compostos híbridos de VO_2/polímeros foram obtidos através da reação de intercalação. Tais reações citadas estão detalhadas nos itens 4.1 e 4.2

4.1 Síntese de VO_2 pela síntese hidrotérmica

Para sintetizar VO_2, 0,2 g de pó de V_2O_5 comercial foi adicionado a 50 mL de água destilada e sonicado por 30 min. A esta solução foi adicionado 0,3g de ácido cítrico (1,4 mmol L^{-1}) com agitação constante e a mistura foi aquecida a 75°C por 1 h. Após 1 h, a mistura foi colocada em autoclave a 200°C por 48h e então resfriada a temperatura ambiente para completar a síntese hidrotérmica, [68] conforme Figura 6.

Figura 6 - Síntese hidrotérmica de VO_2 a) V_2O_5 e água, b)Síntese hidrotérmica de VO_2 a) V_2O_5 e água, b) ao adicionar ácido cítrico, c) após 1h de agitação, d) autoclave, e) composto híbrido líquido e f) composto híbrido seco.



4.2 Reações de intercalação de polímeros à matriz de VO_2

De forma a avaliar o efeito da adição de polímeros à matriz sólida do VO_2 sintetizado anteriormente pela síntese hidrotérmica, as reações de intercalação de PEO, PANI e quitosana ao VO_2 foram baseadas nos trabalhos de Guerra e Sales [4,68] No caso do PEO (600.000), 2,5 x 10^{-5} mmols (0,075 g) do polímero foram adicionados a 50 mL de água deionizada em um bequer e a suspensão foi agitada até a completa dissolução do polímero. Para a polianilina, 4x 10^{-3} mols de anilina previamente bidestilada foram adicionados a 5 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L^{-1}.e foi completada com água destilada até 50mL. Já para a quitosana, foram utilizados 0,5g, em seguida, foram diluídos em 50mL de água. Após, essa solução foi dissolvida em 0,43 mL de ácido acético a 0,1 mol L^{-1} e agitada por 5h a 60° C.

Posteriormente, 5 mL de VO_2 foram adicionados às soluções poliméricas contendo 1, 2,5 e 5 mL, respectivamente, para cada polímero e permaneceram sob agitação constante durante 24 h, a temperatura ambiente, resultando em compostos híbridos que foram nomeados conforme a Tabela 1. Para obter os produtos sólidos adquiridos através da reação de intercalação, as soluções foram depositadas em placas de Petri para secagem sem aquecimento (xerogel).

Tabela 1 - Combinações v/v deVO_2 com polímeros e denominações dos materiais obtidos.

Material	**QUANTIDADES (mL)**	**NOME**
VO_2	5	**VO_2**
PEO	1,0	**VO_2/PEO1**
	2,5	**VO_2/PEO2,5**
	5,0	**VO_2/PEO5**
QUITOSANA	1,0	**VO_2/QUI1**
	2,5	**VO_2/QUI2,5**
	5,0	**VO_2/QUI5**
PANI	1,0	**VO_2/PANI1**
	2,5	**VO_2/PANI2,5**
	5,0	**VO_2/PANI5**
PEO/QUI	1,0	**VO_2/PEO/QUI1**
	2,5	**VO_2/PEO/QUI2,5**
	5,0	**VO_2/PEO/QUI5**
PEO/PANI	1,0	**VO_2/PEO/PANI1**
	2,5	**VO_2/PEO/PANI2,5**
	5,0	**VO_2/PEO/PANI5**
PANI/QUI	1,0	**VO_2/PANI/QUI1**
	2,5	**VO_2/PANI/QUI2,5**

	5,0	**VO_2/PANI/QUI5**
PEO/PANI/QUI	1,0	**VO_2/PEO/PANI/QUI1**
	2,5	**VO_2/PEO/PANI/QUI2,5**
	5,0	**VO_2/PEO/PANI/QUI5**

4.3 Técnicas de Caracterização

4.3.1 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 Kα do cobre (λ = 1,5418 Å). 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 90°, em um passo de 2° por minuto no modo de digitalização contínua e as amostras em pó.

De modo a verificar se houve aumento de espaçamento entre as camadas do VO_2 e os compostos híbridos sintetizados, devido a intercalação, foi utilizada a Lei de Bragg:

$$n\boldsymbol{\lambda} = 2d_{hkl}\text{sen}(\boldsymbol{\theta}) \qquad (13)$$

Na Equação 13, n somente pode assumir números inteiros, correspondendo a ordem de difração; d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl e θ é o ângulo de incidência dos raios-X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos (ângulo de Bragg).

4.3.2 Análise Elementar

As amostras de cerca de 2 mg em pó de VO_2/PEO1mL, 2,5mL e 5mL foi seca em temperatura ambiente e, posteriormente, acondicionada em analisador elementar Vario Micro Cube. A temperatura do forno de oxidação foi de 980ºC e volume de 30mL de O_2 puro nas CNTP. A temperatura da coluna de separação dos gases produtos foi de 100ºC e fluxo de 30mL/min de He, purga do septo de 30mL/min e detecção por TCD a 200ºC.

4.3.3 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

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} em forma de pó.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) utilizando-se de um microscópio eletrônico de varredura Tabletop da Hitachi modelo TM3000 operando a um potencial de aceleração de 2,00 kV. As amostras em pó foram fixadas no porta-amostra com auxílio de uma fita condutiva de carbono, sendo as imagens obtidas diretamente da superfície das mesmas.

4.3.5 Voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada.

As análises de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada foram realizadas no Laboratório de Materiais Híbridos e Inorgânicos da UFSJ (UFSJ - Campus Alto Paraopeba) utilizando um potenciostato µAutolab tipo III controlado pelo software NOVA. A célula eletroquímica de 50mL 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 (3,0 mol L^{-1} de KCl). Como eletrodo de trabalho o PET/ITO foi empregado como suporte para os filmes de VO_2 e dos produtos das reações de intercalação que foram depositados sobre essa superfície por *casting* (área = 1,0 cm^2). Os filmes foram obtidos após a secagem do VO_2 e dos produtos das reações de intercalação sobre o PET/ITO.

4.3.6 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção eletrônica foram medidos usando um espectrofotômetro UV-Vis UV3600, Shimadzu. Os dados de absorção são obtidos com comprimento de onda de 300 nm a 800 nm. Um quartzo de 10 mm foi usado para as amostras diluídas em água.

4.3.7 *Bandgap,* E_{HOMO} e E_{LUMO}

Para o cálculo do *bandgap* dos materiais, foi utilizado o método de Tauc[70] pela Equação (14):

$$\alpha h\nu^{n} = B(h\nu - Egap) \qquad (14)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_{gap} é a banda lacuna, e B é a inclinação da porção linear do gráfico de Tauc. [70,71] O índice n representa a transição de energia do gap.

O gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus hν é uma função linear da transição de banda permitida direta nas amostras. Extrapolando a dependência linear da relação com a abcissa produz o correspondente intervalo de banda permitida direta. [72]

Os resultados extraídos das análises foram feitos usando a transição direta. A lacuna de energia direta foi calculada usando espectros UV-Vis e o Tauc relação (Eq. 14). [70] Além disso, os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) foram estimados usando as equações 15 e 16.

$$E_{HOMO} = -(E_{ox}{}^{onset} + 4{,}99) \quad (15)$$

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} + Egap \qquad (16)$$

4.3.8. Análise de área superficial específica pelo método de BET

As medições da área de superfície BET (Brunauer, Emmett e Teller) foram realizadas com um Analisador de Área de Superfície BET Quantachrome, Modelo Nova 2200E. Esse equipamento pertence ao Departamento de Engenharia Química da UFSJ.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VO_2.

5.1.1 Difratometria de raios-X.

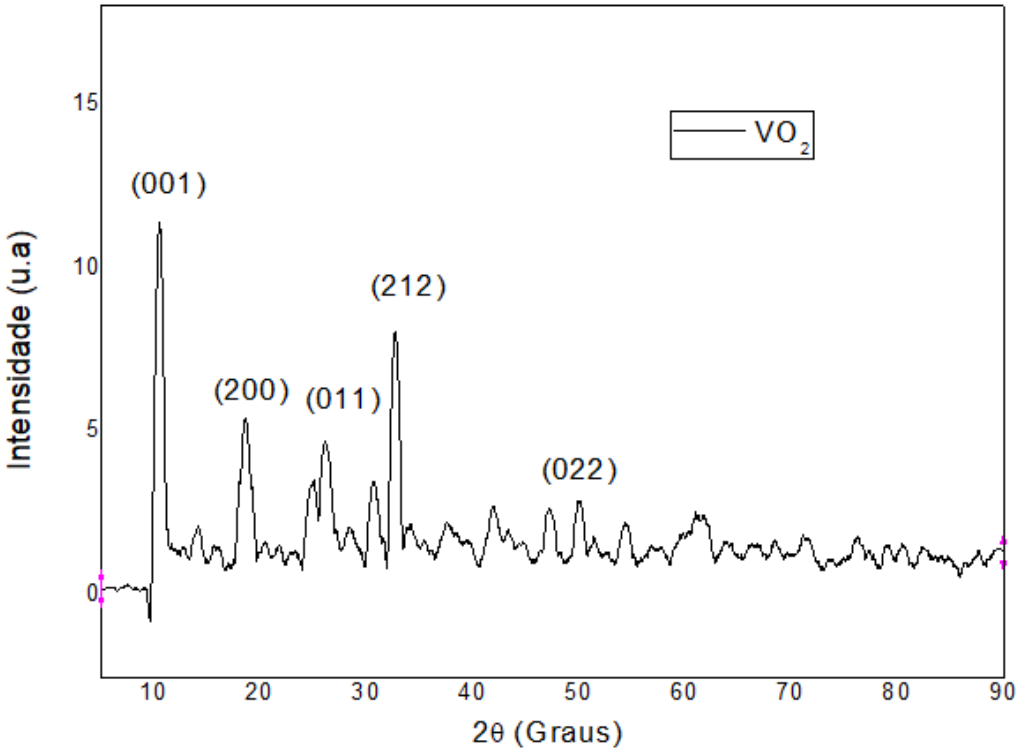
Na Figura 7, está apresentado o difratograma de raios-X do VO_2 e foi observado picos de difração característica em torno de 10,47, 18,69, 25,80, 32,5° e 50,24° que são atribuídos aos planos de fases de uma mistura de (B) monoclínico e (M) monoclínico de VO_2 com índices de Miller de (001) (B), (200) (B), (011) (M), (212) (M) e (022) (B), respectivamente. [73-75] Os picos de difração VO_2 (B) e VO_2 (M) podem ser bem indexados ao cartão padrão (JCPDS 01-081-2392 e JCPDS 44–252). [76-78] Além disso, os perfis dos picos do difratograma são estreitos e exibem uma intensidade forte sugerindo que o material é cristalino. [34,44]

O VO_2 (B) monoclínico é um candidato muito promissor para LIBs devido à sua rápida difusão de Li^+ e alta condutividade elétrica induzida pela estrutura de bicamadas octaédricas de VO_6 com compartilhamento de borda contendo túneis unidimensionais. Já o VO_2 (M) monoclínico, apesar de ser mais aplicado como material termocrômico, possui uma estrutura cristalina de octaedros do VO_6 que compartilham bordas para formar cadeias octaédricas únicas que se estendem ao longo do eixo *x* , o que então gera uma estrutura de túnel por meio do compartilhamento de cantos. Essa característica da estrutura permite que o VO_2 (M) exiba uma difusão de Li^+ muito mais rápida ao longo do eixo *x*. Além disso, o VO_2 (M) apresenta melhor estabilidade térmica à temperatura ambiente em comparação ao VO_2 (B). [44,39,79]

Para sintetizar VO_2 (M), o método hidrotérmico tem sido considerado uma das abordagens mais utilizadas. No entanto, a fase metaestável VO_2 (B) é o produto mais comum obtido através do método hidrotérmico, quando o tempo ou a temperatura de reação hidrotérmica não é longo ou alta o suficiente pelo método de síntese em uma etapa. [34,44]

O perfil dos picos no difratograma aponta a presença de uma estrutura lamelar, ao pico de difração mais intenso (00l) que é característico do empilhamento unidimensional das camadas perpendiculares ao substrato. [25] A distância interlamelar (d_{hkl}) do VO_2 pode ser obtida através da equação de Bragg (Eq. 13). Assim, a distância interlamelar [80] para o pico (001) foi calculada apresentando um valor de d_{hkl} = 0,845 nm.

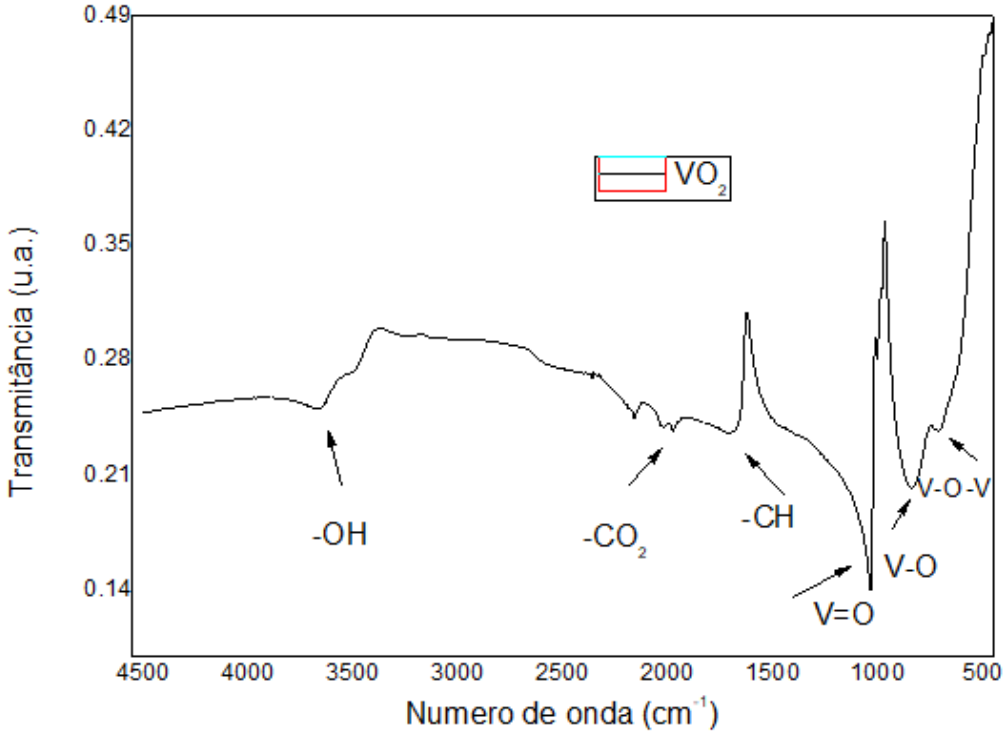
Figura 7 - Difratograma do VO_2.



5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.

Na Figura 8, que corresponde aos espectros na região do infravermelho do VO_2, é possível observar bandas vibracionais intensas na matriz de VO_2 em 1008 cm^{-1} que é referente a ligação do grupo vanadila (V=O), em 958 da ligação V-O e bandas em 798 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais (V-O-V) nas camadas de VO_2. Isso indica que a flexão V-O-V são predominantes no VO_2 (M1). Apresenta uma leve banda em torno de 3500 cm^{-1} referente as ligações -OH da água sugerindo que o VO_2 está hidratado. [73,74] Os picos em 2000 a 2350 cm^{-1} são característicos de CO_2 proveniente do ácido cítrico protonado após reduzir o V_2O_5 para o VO_2. O pico em 1600 cm^{-1} é o pico característico da ligação C-H proveniente do ácido cítrico. [73,74]

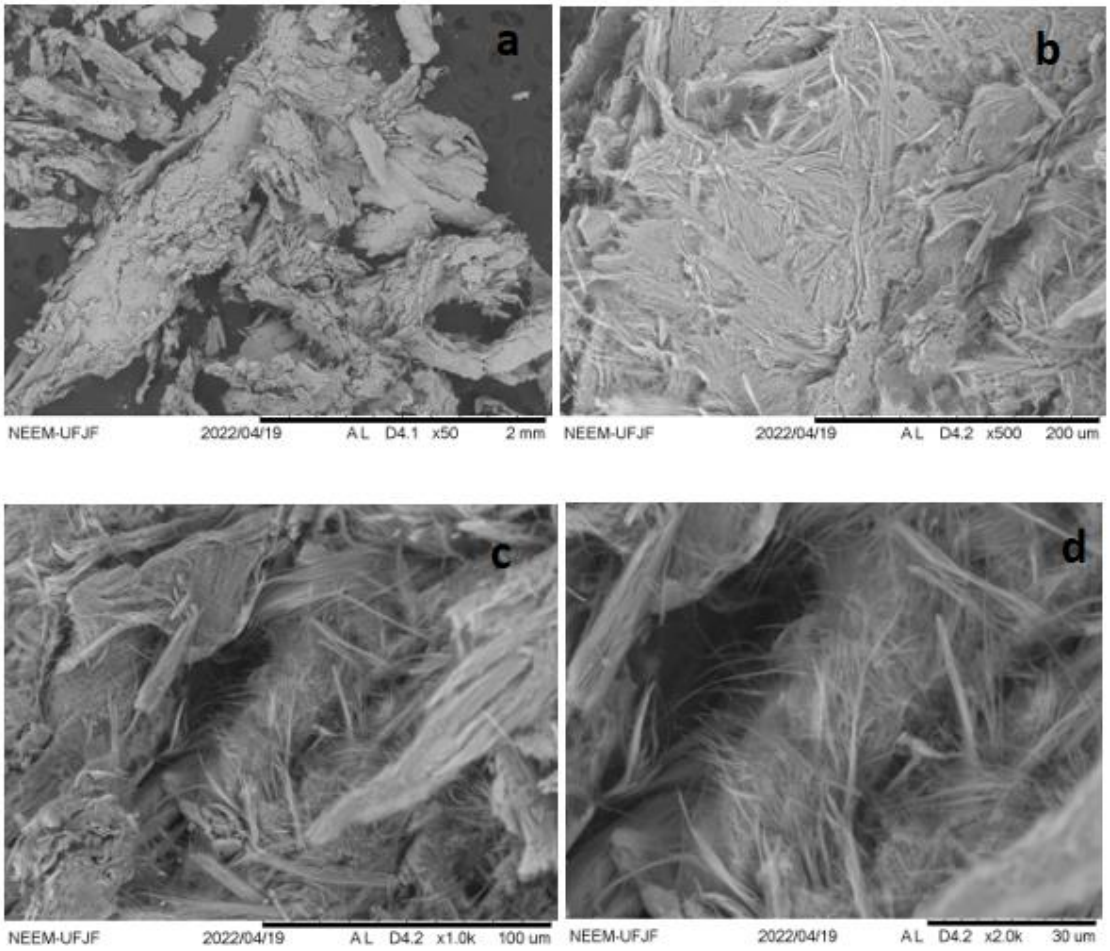
Figura 8 - Espectro na região do infravermelho do VO_2.



5.1.3 Imagens de MEV.

A Figura 9 apresenta a imagem da superfície do VO_2. A partir das imagens de MEV do VO_2, sintetizado pela síntese hidrotérmica, é possível identificar que o material exibe grãos finos de VO_2 policristalino com morfologia de superfície bem coberta e uniforme com alta rugosidade e porosidade, sendo constituído por microfilamentos. Em algumas regiões é possível observar microfios. [73,81]

Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do VO_2 a) com magnitude de 50x, b) com magnitude de 500x, c) com magnitude de 1000x e d) com magnitude de 2000x.



5.1.4 Voltametria Cíclica.

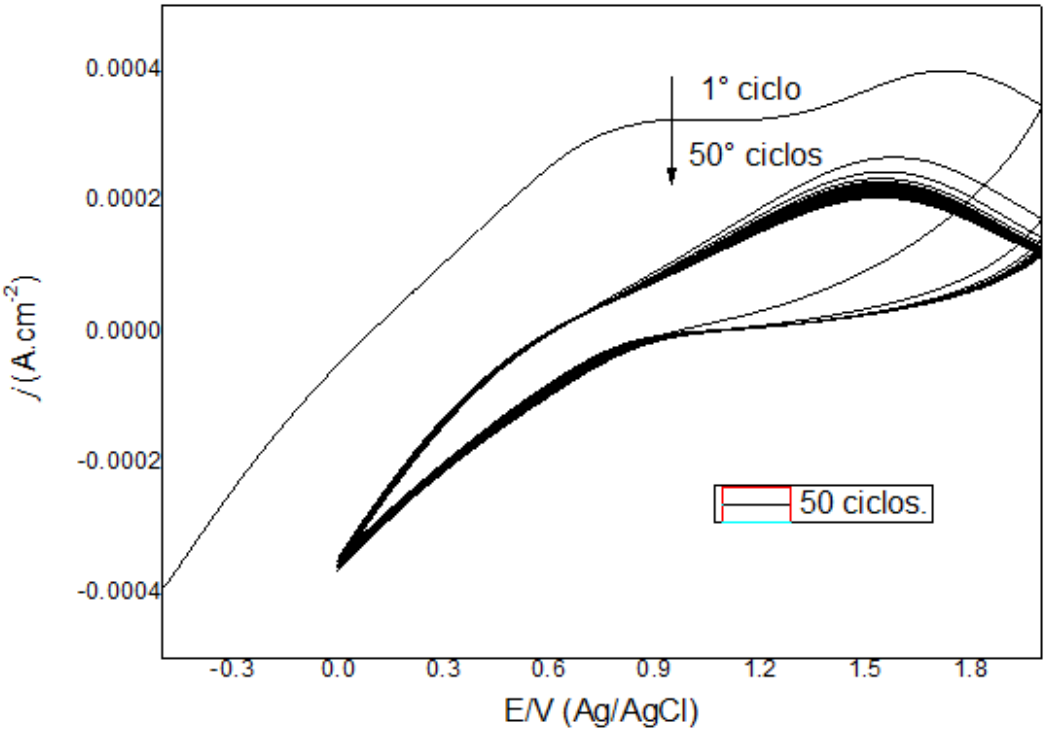
A Figura 10 corresponde ao voltamograma cíclico do VO_2. Foram observados picos anódicos largos em -0,6 e 1,2V no primeiro ciclo e entre 1,25 e 1,8 V *vs* Ag/AgCl nos ciclos adiante. Estes picos estão ligados aos processos de oxidação/redução do par V^{4+}/V^{3+} e VO^{2+}/VO_2^{+} que, por sua vez, é derivado do processo de inserção/desinserção dos íons lítio, de acordo com a Equação 17. [82]

$$xe^- + xLi^+ + VO_2 \rightleftarrows Li_xVO_2 \qquad (17)$$

A largura e a assimetria dos picos podem ser devidas à heterogeneidade da superfície do material sintetizado, o que leva a uma maior dificuldade de difusão de Li^+ através da estrutura do material, como observado no item 5.1.3. É possível notar também, ao se comparar os perfis dos voltamogramas do 1º ciclo e do 50º ciclo voltamétrico, uma

diminuição considerável da área total, o que está relacionado à diminuição da carga total do VO_2,eo sítios ativos que ficam menos evidentes, como mostra a Figura 10. Uma maior área do eletrodo de trabalho aumenta a superfície de contato entre o eletrodo e a solução aumentando a taxa das transferências eletrônicas e resultando em correntes mais intensas. Essa diminuição da carga total sugere que o VO_2, apresenta pouca estabilidade estrutural com relação ao processo de inserção/desinserção. Este decaimento da carga total em função da ciclabilidade pode estar também relacionado à transferência de carga mais lenta. 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 total permaneça constante, sendo este processo conhecido como estresse mecânico. [83] Essas informações contribuem para que o VO_2 puro não seja um candidato promissor para LIBs. Ainda, foi observado um valor por q^+/q^- de 0,3828, indicando um processo irreversível, assim como observado o voltamograma da Figura 10. [84]

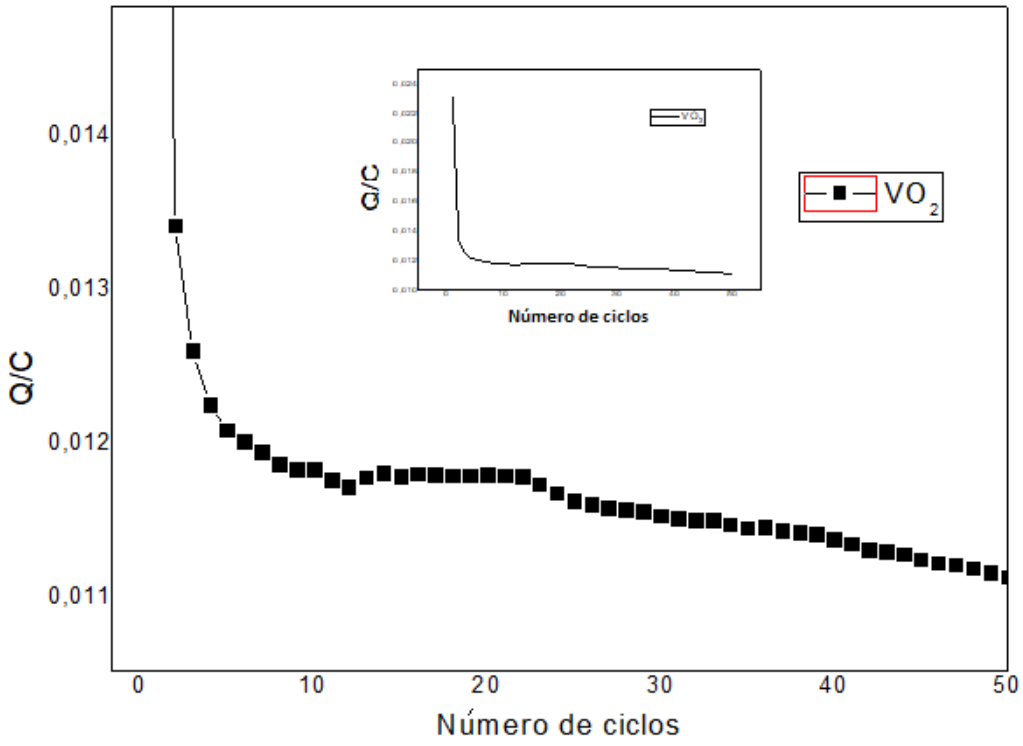
Figura 10 - Voltamograma cíclico do VO_2 com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 $mol.L^{-1}$ de $LiClO_4$/ACN.



5.1.5 Análise da estabilidade de carga do VO_2.

A partir da Figura 11 pode-se observar o perfil da carga total do VO_2 após ser submetido à 50 ciclos de variação de carga. Percebe-se nesta Figura 11 que no 1º ciclo, a carga total do VO_2 era de 0,023 C. No 10º ciclo a carga total foi de 0,012 C o que representa 52% de diminuição em comparação com a carga inicial. No 30º ciclo havia somente 50% da carga inicial com 0,0115 C e no 50º ciclo, 48,4% com 0,0111 C. Essas informações, juntamente com os voltamogramas cíclicos, indicam que o material proposto, apesar do valor baixo de carga total, tem boa estabilidade eletroquímica até 50 ciclos comparado a outros óxidos de vanádio. [52,85]

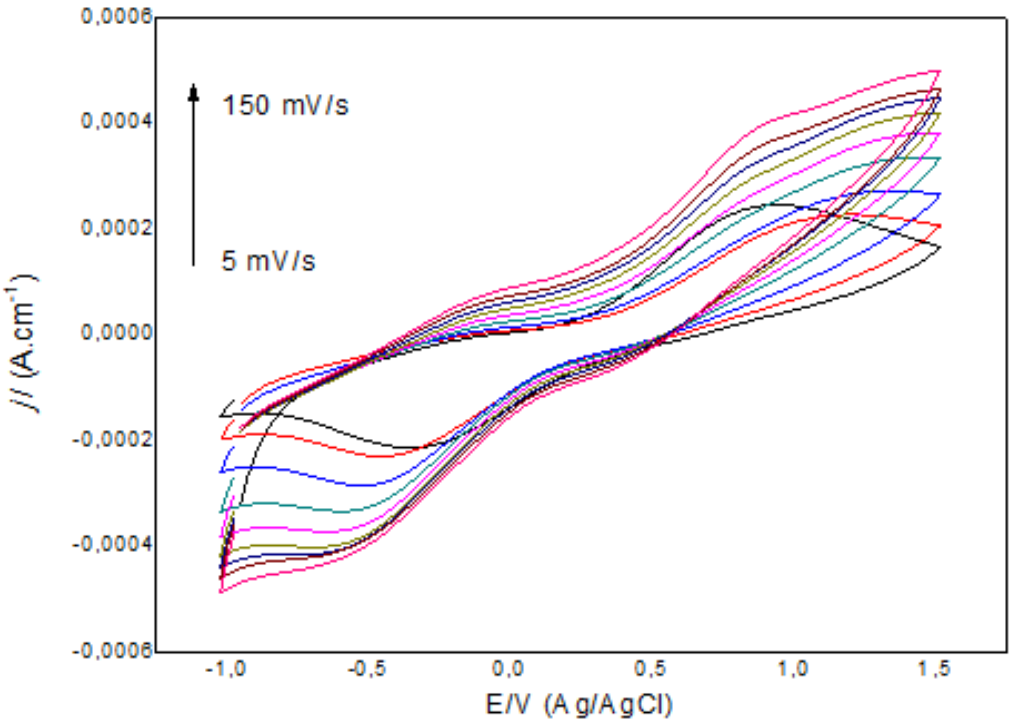
Figura 11 – Ampliação do estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2. Em reduzido estudo da carga total completa.



5.1.6 Estudo da variação da velocidade de varredura.

A Figura 12 mostra o voltamograma de VO_2 com velocidades de varredura de 5 a 150 mV/s. Foram observados picos anódicos largos em -1,0 e 0,0 *vs* Ag/AgCl, e de 0,5 a 1,5 V *vs* Ag/AgCl, respectivamente. Um pico catódico largo também foi observado em -1,5 e 0,0 V *vs* Ag/AgCl. Esses picos mais largos indicam a transferência de carga mais lenta. Neste ensaio também foi possível observar que a velocidade de varredura pode influenciar na melhor clareza dos processos redox, tendo levemente aumentado a área total e consequentemente a carga total do VO_2.

Figura 12 - Voltamograma cíclico com velocidade de varredura variável do VO_2, em meio de 0,1 mol. L^{-1}de $LiClO_4$/ACN.



Através das curvas voltamétricas em função da velocidade de varredura obtem-se parâmetros importantes como fator de rugosidade (FR) e capacitância de dupla camada elétrica (CdL). Esses são investigados na região de dupla camada para estimar a área eletroquimicamente ativa da superfície do eletrodo. Além disso, a combinação de RF e CdL fornece uma estimativa adequada do que ocorre na superfície do eletrodo.

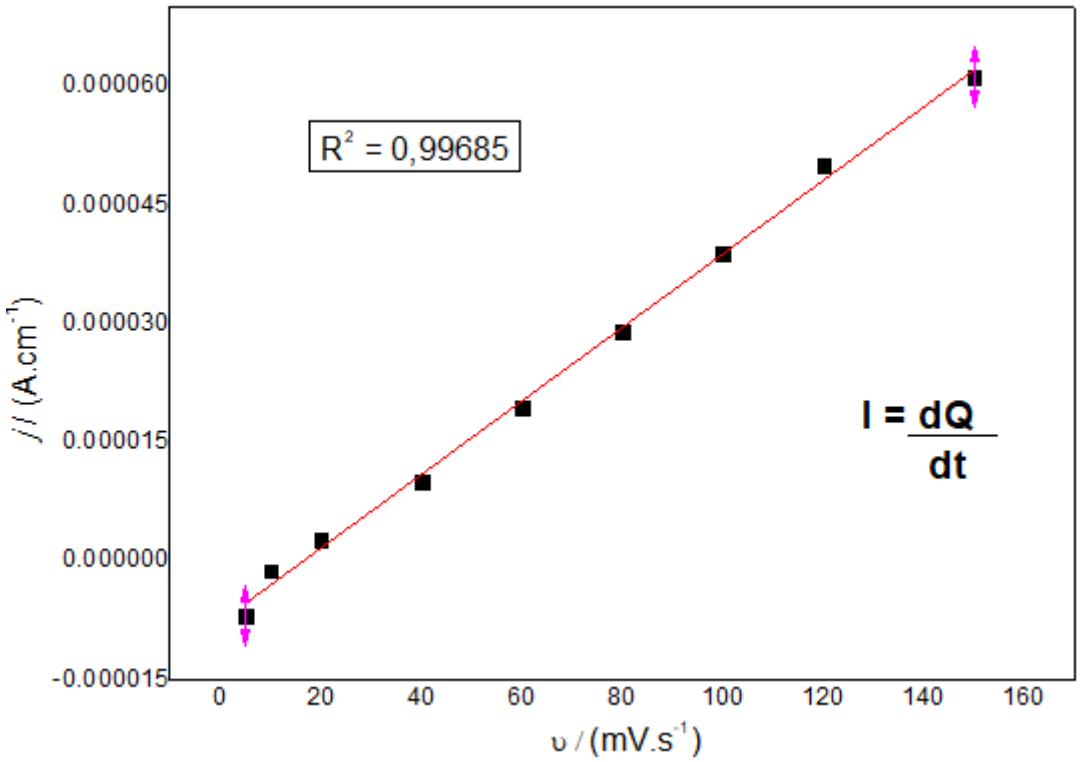
Para determinar CdL e FR, a corrente medida na região capacitiva do voltamograma cíclico (em E = -0,18 V vs. Ag/AgCl) foi usada e plotada em função do velocidade de varredura. Supondo que a carga da dupla camada elétrica é responsável pelo processo, um comportamento linear seria obtido com a inclinação sendo CdL. O FR pode então ser calculado usando a Equação 18:

$$FR = CdL/C \qquad (18)$$

onde C é a capacitância; especificamente, 60 μF cm^{-2} para óxidos, como sugerido por Trasatti[86] (1993). Sob as condições experimentais empregadas no presente estudo, obteve-se uma relação linear quando a densidade de corrente foi plotada em relação à

variação da velocidade de varredura. Como mostrado na Figura 13 onde o coeficiente de correlação R foi calculado em 0,996 quando υ variou de 5 a 150 mV/s.

Figura 13 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do VO_2.



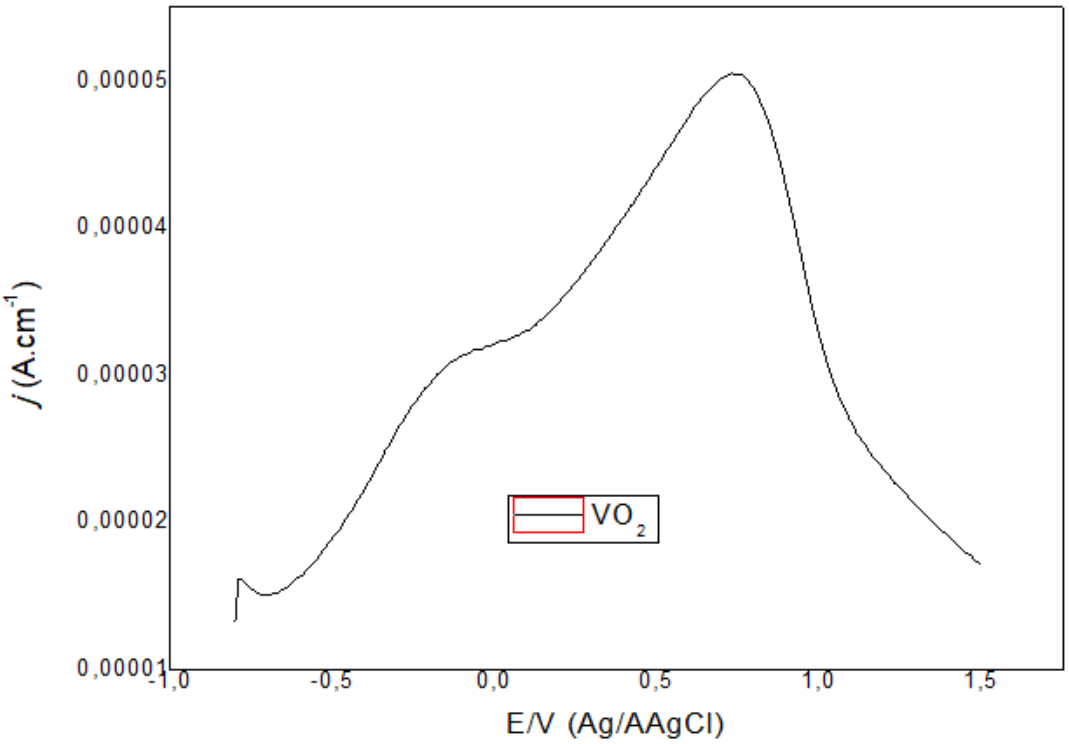
O FR de VO_2 foi calculado apresentando um valor de $7{,}745 \times 10^{-3}$ usando a inclinação da Figura 13 e a Equação 18. Baseado na literatura, (Trasatti,[86] 1993) é possível inferir que um valor de FR abaixo de 0,3 é indicativo de uma superfície de eletrodo com baixos sítios eletroquimicamente ativos e, consequentemente, uma pequena área eletroquímica ativa. [87]

5.1.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2.

A Figura 14 mostra o comportamento de VO_2 ao ser exposto ao pulso de voltametria de onda quadrada com velocidade de varredura de 20 mV/s. Os resultados obtidos foram semelhantes aos estudos de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura apresentando dois picos mais largos de oxidação em torno de -0,25 e +0,75

V *vs* Ag/AgCl. Esses picos largos sugerem uma transferência de carga mais lenta, que corrobora com o ensaio de voltametria cíclica mostrado na Figura 10.

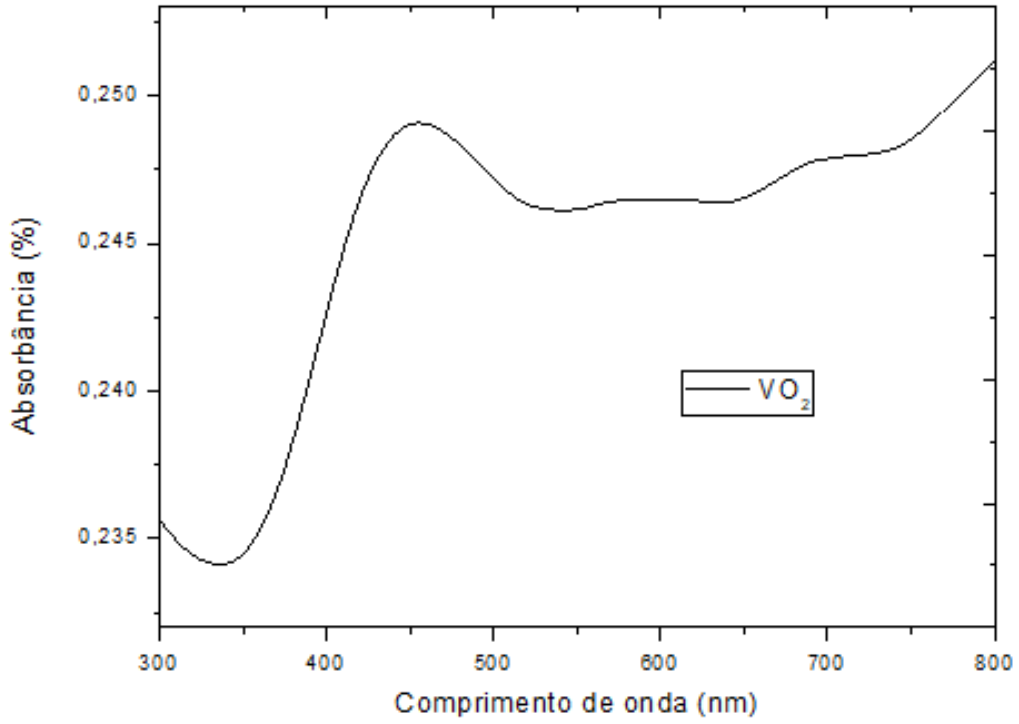
Figura 14 - Voltamograma de onda quadrada do VO_2, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.1.8 Espectro UV-Vis do VO_2.

O espectro UV-Vis do VO_2 é mostrado na Figura 15. Uma banda de início de absorção intensa com um máximo em aproximadamente 452 nm foi observada, que pode ser atribuído às transições d–d de íons V^{4+}, bem como transferência de carga de oxigênio (O) para vanádio (V) em uma coordenação octaédrica.[88] Essa absorção também se deve à redução dos sítios V(IV) na rede para V(III) durante o processo eletroquímico, concomitante ao processo de inserção de Li^+, que leva à formação de espécies de $LiVO_2$.[89]

Figura 15 - Espectro UV-Vis do VO_2.



5.1.9 Energia de *Bandgap* do VO_2.

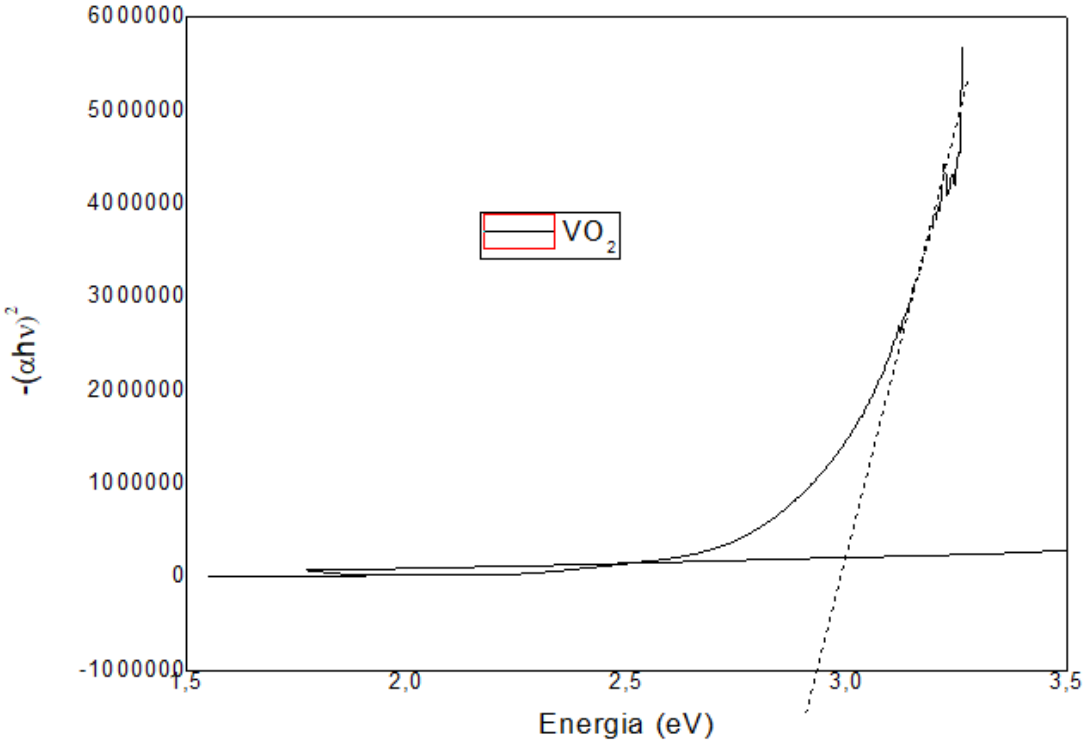
A energia do *bandgap*, também conhecida como gap de energia proibida, é a distância entre as bandas de valência e de condução (E_g). O E_g também é conhecido como a lacuna entre o Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (HOMO) e o Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo (LUMO) em materiais poliméricos.[89] O *bandgap* óptico é essencial na determinação do material usado para dispositivos optoeletrônicos e fotocatalisadores, dependendo se o material é um isolante, semicondutor, metal ou semimetal. Foi possível estimar o *bandgap* de cada material por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis utilizando o método Tauc plot. A Tabela 2 lista o valor de *bandgap* medido para o VO_2 usando o método gráfico de Tauc. Os níveis de energia HOMO foram calculados usando os valores de oxidação obtidos por voltametria cíclica em 5.1.4, que está listado na Tabela 2. Os níveis de energia LUMO foram estimados usando a Equação 14. (Tauc, J. 1969). [70]

Tabela 2 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2.

Óxido	**E_{gap} (eV)**	**E_{ox} (V) vs Ag/AgCl**	**E_{HOMO} (eV)**	**E_{LUMO} (eV)**
VO_2	2,94	0,80	-5,79	-2,85

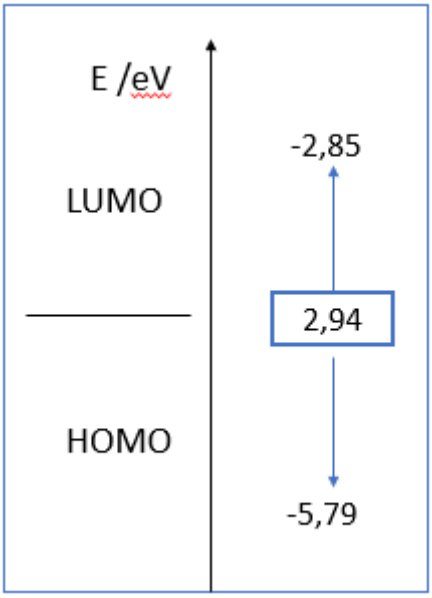
O *bandgap* do VO_2 e dos compostos híbridos foi determinado utilizando o método de Tauc (Tauc, J. 1969),[70] pela Equação 14, ou seja, traçando o coeficiente de absorção em relação à energia do fóton e extrapolando uma linha reta para o eixo da energia do fóton no gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ que é uma função linear da transição de banda permitida direta nas amostras. Extrapolando a dependência linear da relação com a abcissa produz o correspondente intervalo de banda permitida direta.[90] A figura 16 mostra a determinação do *bandgap* para o VO_2.

Figura 16 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o VO_2.



Então, a partir dessas Equações 15 e 16 foram obtidos os valores para o VO_2 de E_{gap} = 2,94 eV, HOMO = -5,79 eV e LUMO = -2,85 eV conforme mostra a Figura 17.

Figura 17 - Diagrama de bandas de energia do VO_2.



5.2 Reações de intercalação do polímero PEO à matriz de VO_2

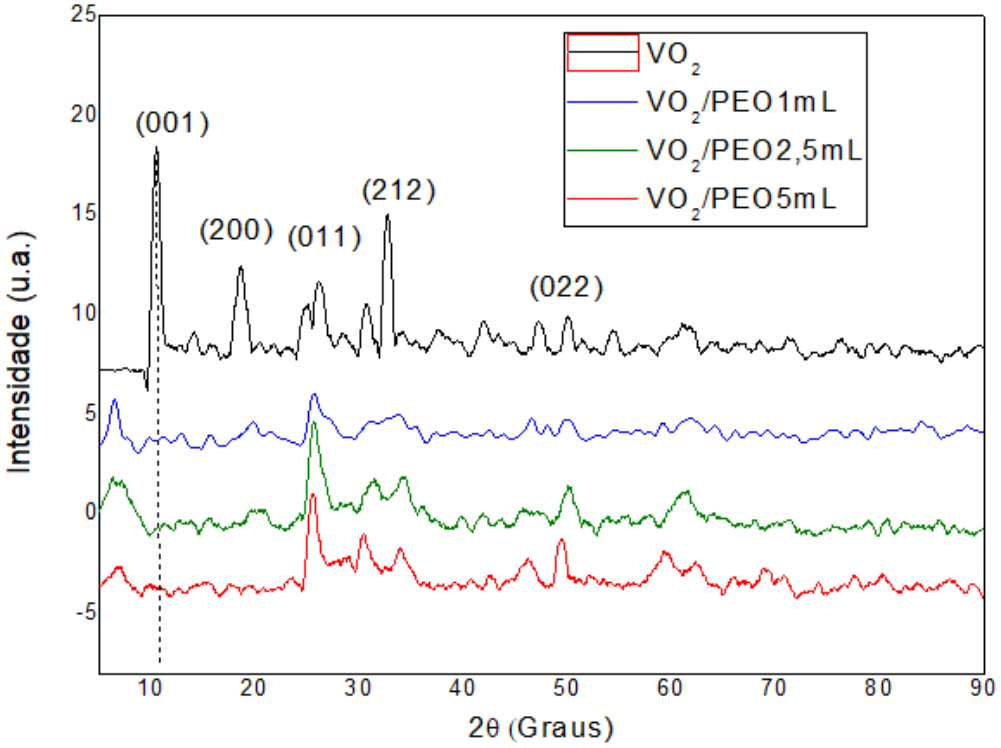
5.2.1 Difração de Raios-X de VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

Na Figura 18 estão representados os difratogramas provenientes das reações de intercalação dos compostos VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. Comparando-se os difratogramas da matriz de VO_2 e os compostos híbridos, nota-se uma diminuição dos picos indicando que a cristalinidade do composto híbrido é menor quando comparada com a matriz de VO_2. Essa mudança na cristalinidade pode ser devida a forma de como o PEO se acomodou entre as camadas da matriz fazendo com que haja uma ordem de menor alcance de repetição das unidades de rede cristalina. A estrutura do polímero PEO é observada no pico de maior intensidade em 25,89°. [59] O perfil dos picos no difratograma aponta um deslocamento do pico (001) nos difratogramas de VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 comparado com a matriz. Utilizando Eq. 13 foi possível obter os valores de espaçamentos interlamelares d_{hkl} de 1,36nm, 1,33nm e 1,30nm para VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5, sendo um aumento de Δd de 0,515, 0,485 e 0,455nm, respectivamente, em comparação com o VO_2 conforme mostrado na Tabela 3. A diminuição das distâncias interlamelares sugerem que pode ter havido a intercalação do PEO entre as camadas do VO_2 formando os compostos híbridos.

Tabela 3 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 em comparação com o VO_2.

Amostra	**d_{hkl} (nm)**	**Δd**
VO_2	0,845	------
VO_2/PEO1	1,36	0,515
VO_2/PEO2,5	1,33	0,485
VO_2/PEO5	1,30	0,455

Figura 18 - Difratogramas de VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.



5.2.2 Análise Elementar de VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

Uma das primeiras formas de análise de substâncias químicas (orgânicas e inorgânicas) e que até os dias atuais é importante, se deu pela Análise Elementar. Esse tipo de análise permite quantificar a proporção de determinados elementos químicos - principalmente carbono, hidrogênio, e oxigênio - em uma dada substância, a partir de sua combustão. [91]

A análise elementar dos compostos híbridos VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 foi feita para carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O resultado é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise Elementar de C, H, N e S para o composto híbrido VO_2/PEO.

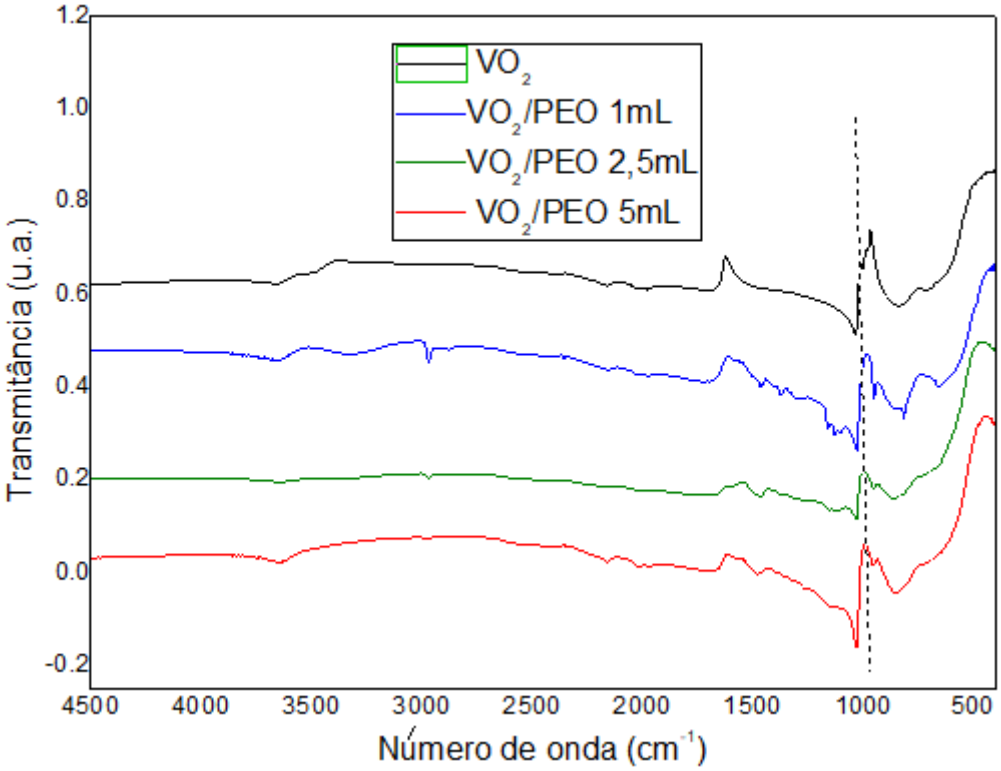
Amostra	**%C**	**%H**	**%N**	**%S**
VO_2/PEO1	8,50±0,25	1,87±0,028	<LQ	<LQ
VO_2/PEO2,5	7,11±0,65	1,82±0,48	<LQ	<LQ
VO_2/PEO5	3,99±0,96	1,27±0,26	<LQ	<LQ

A análise elementar revelou que o coeficiente estequiométrico de carbono para hidrogênio era maior em todos os compostos, o que sugere uma interação de hidrogênio com o grupo VO_2, seguindo uma diminuição em porcentagem de carbono e hidrogênio, com o aumento da concentração de PEO. [92]

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier para VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

Através da Figura 19 pode-se observar os espectros na região de infravermelho referente ao VO_2 e aos compostos híbridos VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5. Nota-se bandas vibracionais na matriz de VO_2 em 1024 cm^{-1} que é referente a ligação do grupo vanadila (V=O), e bandas em 950 e 798 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais V-O e V-O-V, respectivamente. Em relação aos deslocamentos nas bandas de absorção entre a matriz inorgânica e os compostos híbridos de VO_2/PEO foram observados tais deslocamento para região de maior comprimento de onda. Dessa forma, sugere-se que houve uma interação entre estes materiais matriz/polímero indicando uma possível reação de intercalação. Foram evidenciadas a presença de bandas de estiramento de -C-O-C e -CH do polímero PEO em 1500 e 3000cm^{-1} e em 3500cm^{-1} um leve pico referente a água sugerindo que os compostos híbridos estão hidratados. [92]

Figura 19 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

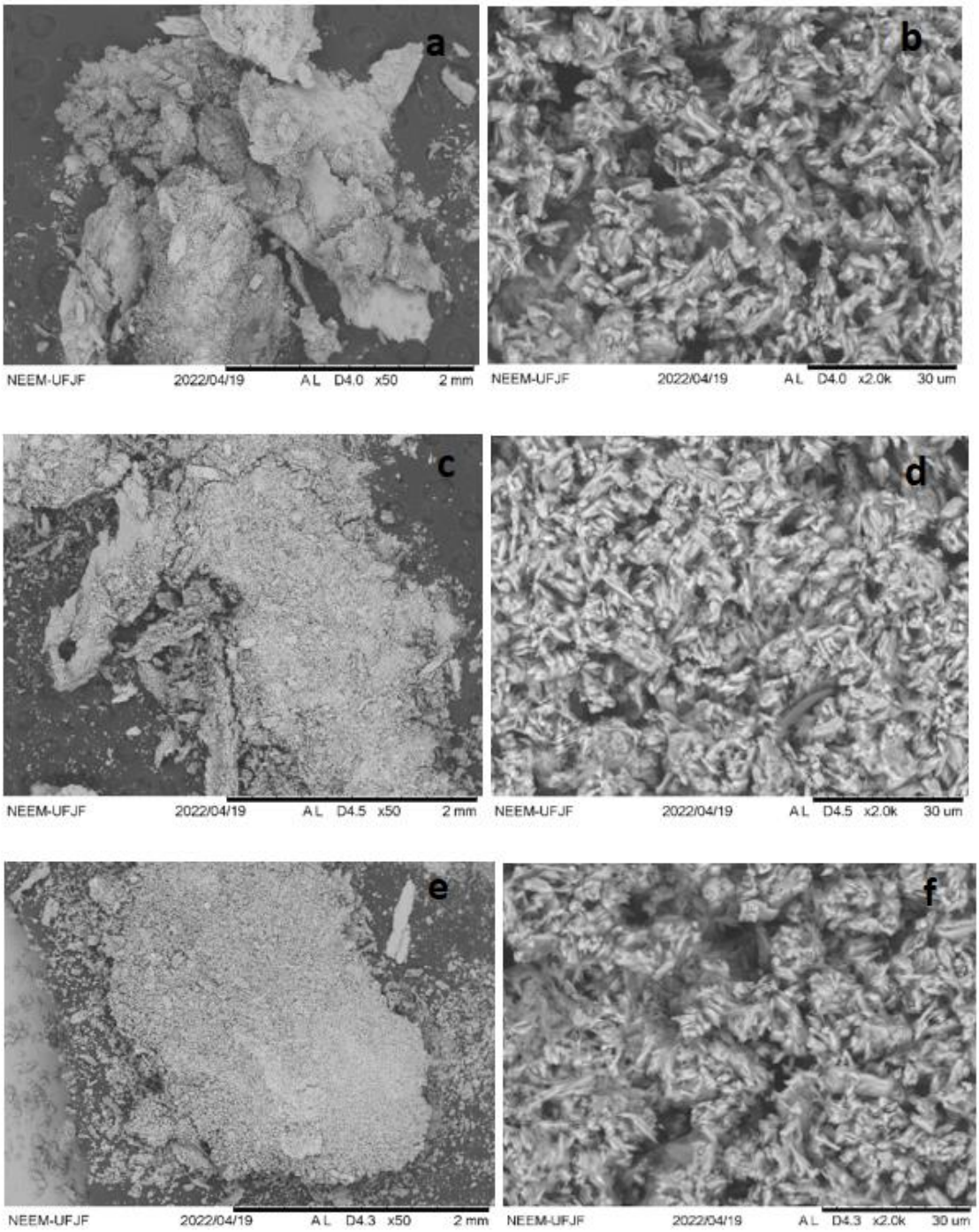


5.2.4 Imagens de MEV do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

As imagens das superfícies dos compostos híbridos de do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 mostradas na Figura 20, foram avaliadas através da microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas por MEV apresentaram, após a inserção de polímero, uma superfície porosa e rugosa. Essas características fazem com que esses compostos exibam alta capacidade de inserção de íons, pelo aumento de área superficial ativa a qual é observada nos estudos de voltametria cíclica, no item 5.2.5. Com o aumento da magnitude pode-se observar a presença de microcristais, bem homogêneos diferente do material filamentoso do VO_2, estes resultados indicam a formação de partículas compactas que exibem o mesmo perfil mesmo com o do aumento da concentração do polímero. [93]

Desta forma, nas reações de intercalação, o polímero pode ter interagido com o VO_2 indicado pela mudança de superfície.

Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura doVO2/PEO1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, de VO2/PEO2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO2/PEO5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x.

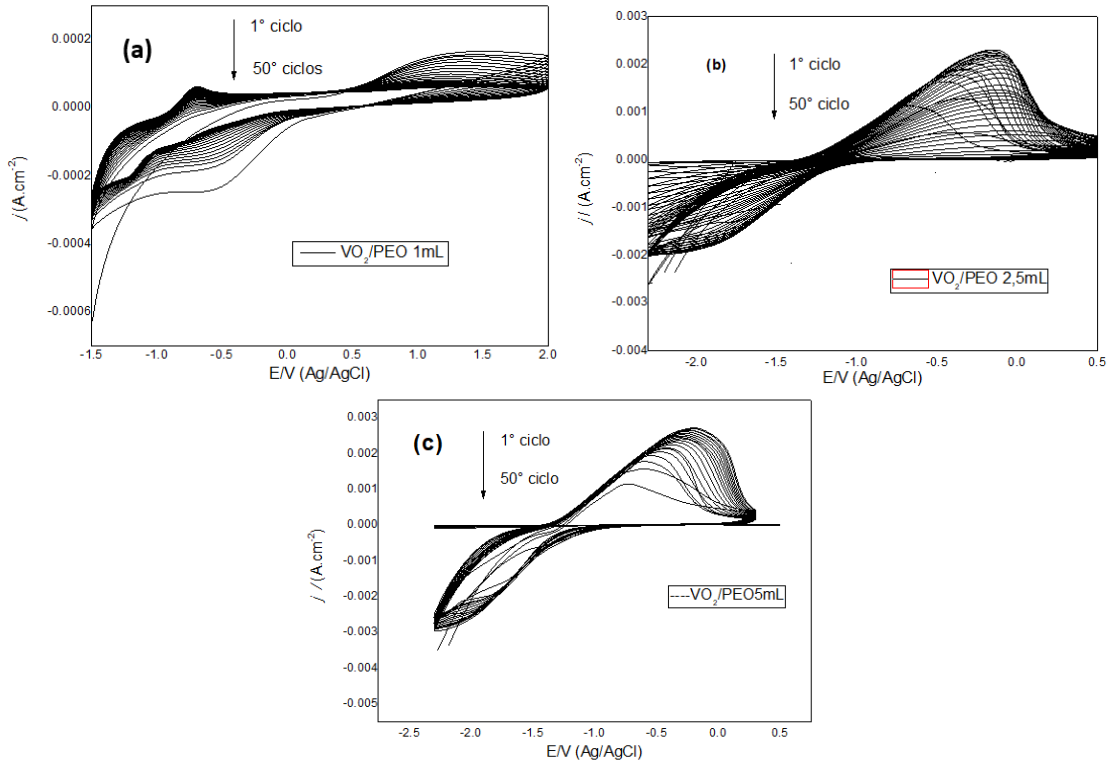


5.2.5 Voltametria cíclica do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

A voltametria cíclica foi realizada como uma tentativa de compreender a influência dos materiais poliméricos nas propriedades eletroquímicas da matriz do óxido. Na Figura 21 estão descritos os voltamogramas cíclicos dos produtos das reações de intercalação VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 com potencial de -2,5 a 2,5V e a velocidade de varredura de 20mV/s. Foram observados picos anódicos entre -1,0 e -0,5V, e 0,5 a 2,0V *vs* Ag/AgCl e picos catódicos de 0,0 a -1,0V *vs* Ag/AgCl ligados ao processo redox do par V(IV)/V(III). Nos produtos de intercalação com VO_2/PEO1 os picos estão semelhantes à matriz de VO_2 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. [94]

Já nos voltamogramas de VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5, o perfil foi diferente. Os voltamogramas cíclicos apresentaram picos anódicos mais largos de -1,0 a 0,5V *vs* Ag/AgCl e picos catódicos em -1,5 a 2,0V Ag/AgCl, que podem estar associados ao impedimento estérico ocorrido devido ao aumento da concentração do polímero. Apesar disso, a VC de VO_2/PEO5 apresentou pouca diminuição da carga total até 50 ciclos comparado aos demais, provavelmente devido a presença de mais sítios ativos para inserção/desinserção de íons lítio facilitando a difusão. A área do eletrodo de trabalho é um parâmetro crucial para o desempenho dos cátodos para LIBs, uma vez que influencia diretamente a intensidade da corrente obtida. Uma maior área do eletrodo de trabalho aumenta a superfície de contato entre o eletrodo e a solução aumentando a taxa das transferências eletrônicas e resultando em correntes mais intensas. Os compostos híbridos VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 apresentaram q+/q- com valores de 0,6123, 0,7154 e 0,9393, respectivamente, sugerindo um processo semi-reversível a reversível, respectivamente, com melhores resultados comparado com VO_2 que foi de 0,3828.

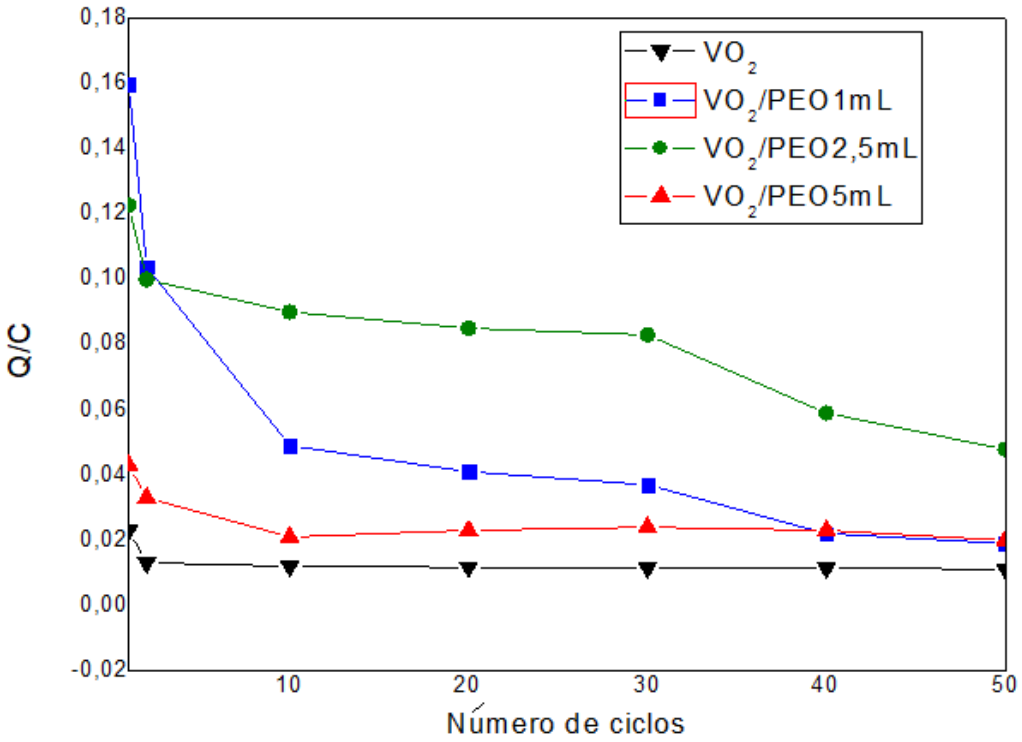
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5 com ν=20mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.2.6 Análise da estabilidade de carga do VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

A Figura 22 apresenta os perfis da carga total do VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5, após serem submetidos à 50 ciclos de variação de carga. O composto híbrido VO_2/PEO1 apresentou no 1° ciclo uma carga total de 0,16C, no 10° ciclo uma carga de 0,049C, representando 30,62% de diminuição da carga total, no 30° ciclo 0,037C com 23,12% e em 50°ciclo 0,019 C de carga total com 11,87%. O composto híbrido VO_2/PEO2,5 apresentou carga total de 0,1228 C no 1° ciclo, no 10°, 30° e 50°ciclos, apresentou carga total de 0,090, 0,830, 0,048 C, com 73,28%, 67,59% e 39% respectivamente. Já para a VO_2/PEO5 a carga inicial foi menor, comparada aos outros deste mesmo composto híbrido, com 1° carga de 0,043C, nos 10, 30 e 50° ciclos, com 0,0210, 0,022 e 0,0200C com porcentagem de 47,62, 48,84 e 46,51%. Comparado ao VO_2, na presença do PEO na matriz, esse novo material apresentou maior carga total e maior estabilidade de carga até 50 ciclos sendo o VO_2/PEO2,5 o de melhor resultado.

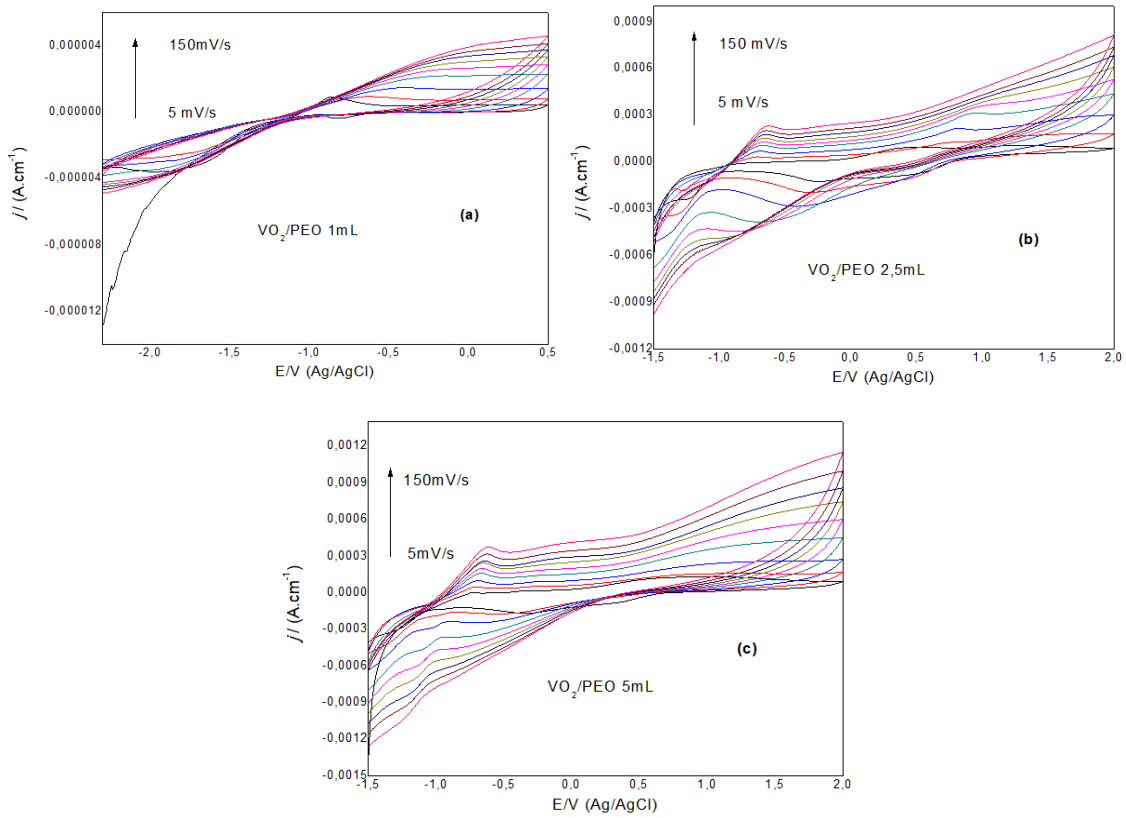
Figura 22 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.



5.2.7 Estudo da variação da velocidade de varredura do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

A Figura 23 apresenta os voltamogramas cíclicos dos materiais híbridos binários VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 com velocidades de varredura de 5 mV/s a 150mV/s. Foram observados para o composto híbrido VO_2/PEO1(Fig. 23(a)) picos mais largos devido a transferência de carga mais lenta. Já os materiais VO_2/PEO2,5 (Fig. 23(b)) e VO_2/PEO5 (Fig. 23 (c)) apresentaram perfis semelhantes, entre ambos, com pico de oxidação mais intenso em -0,6V *vs* Ag/AgCl, o que caracteriza uma difusão mais facilitada. Em todos os compostos híbridos VO_2/PEO a variação de velocidade de varredura aumentou levemente a área total e consequentemente a carga total dos compostos híbridos.

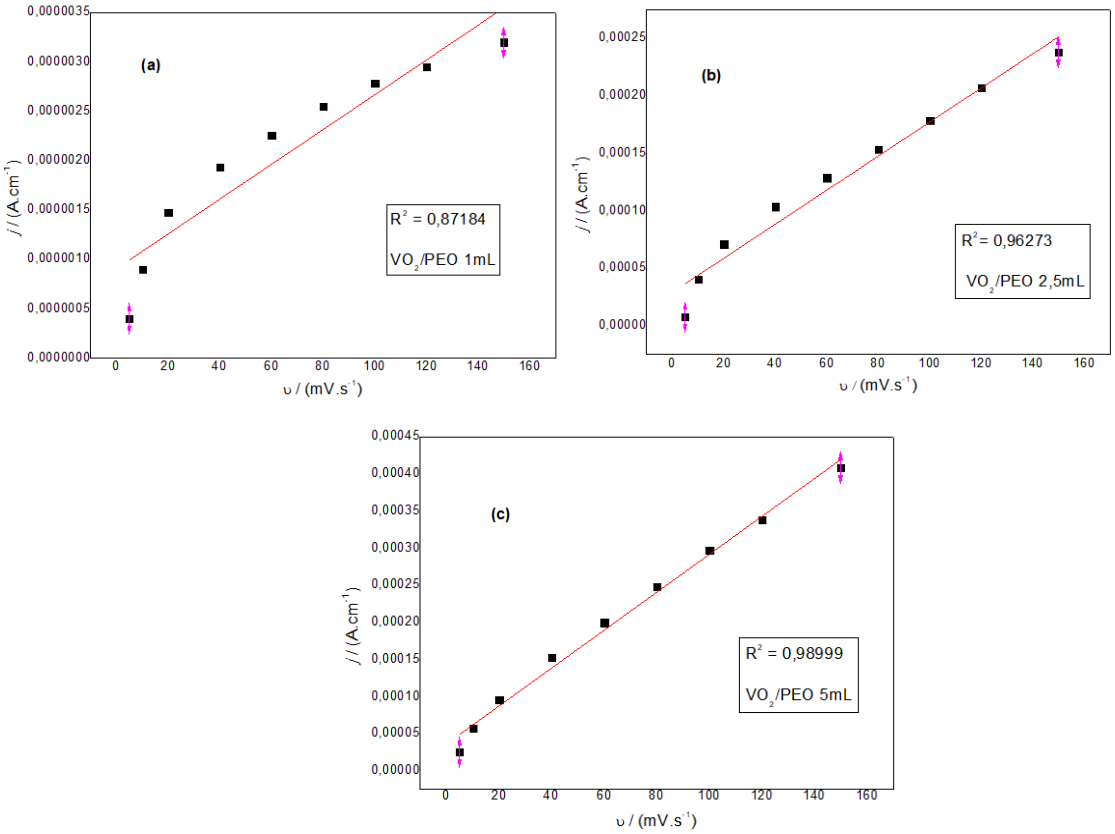
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 5 a 150 $mV.s^{-1}$ do a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5.em meio de 0,1 $mol.L^{-1}$ de $LiClO_4$/ACN.



A partir da Figura 23 obteve-se a relação linear que está apresentada na Figura 24. Para o VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5, o coeficiente de correlaçao R foi calculado tendo valores de 0,87184, 0,96273 e 0,9899, respectivamente, quando υ varia de 5 a 150 mV/s.

O FR foi calculado para o VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 obtendo-se os valores de $2,946x10^{-4}$, 0,0247 e 0,0426, respectivamente. Baseado na literatura, (Trasatti (1993)) [70], foi obtido um valor de FR abaixo de 0,3 que é indicativo de uma superfície de eletrodo com baixa porosidade eletroquímica e, consequentemente, uma pequena área eletroquímica ativa, porém as amostras de VO_2/PEO2,5 e 5mL foram superiores ao VO_2 e o valor de FR aumentou com o aumento da concentração de polímero.

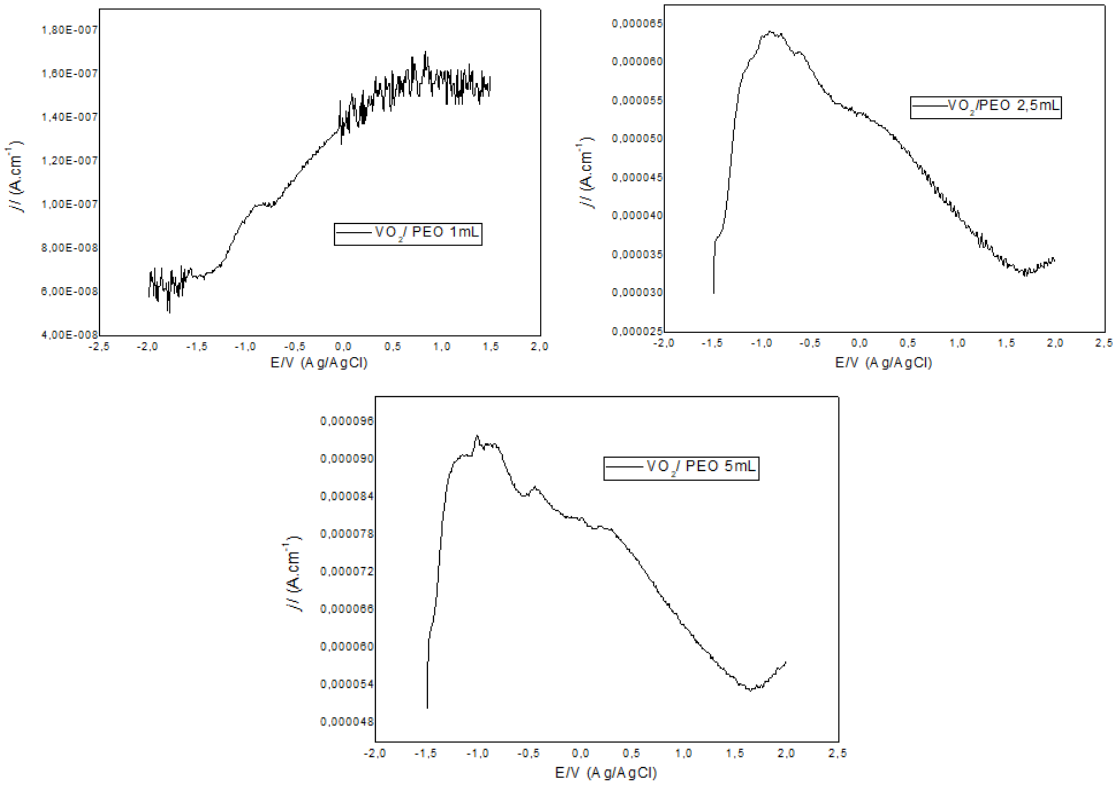
Figura 24 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5.



5.2.8 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

A partir da Figura 25 foi possível observar o comportamento VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 ao ser exposto ao pulso de voltametria de onda quadrada com velocidade de varredura de 20 mV/s. Os resultados obtidos foram corroborados pelos testes de voltametria cíclica apresentando dois picos largos de oxidação em torno de -1,5 a 1,5V *vs* Ag/AgCl. A corrente de pico foi crescente com o aumento da concentração sendo a maior para a amostra de VO_2/PEO5 semelhante ao aumento da reversão calculado por q^+/q^-. Os picos mais largos apresentados por todos deste grupo indicam uma transferência de carga mais lenta.

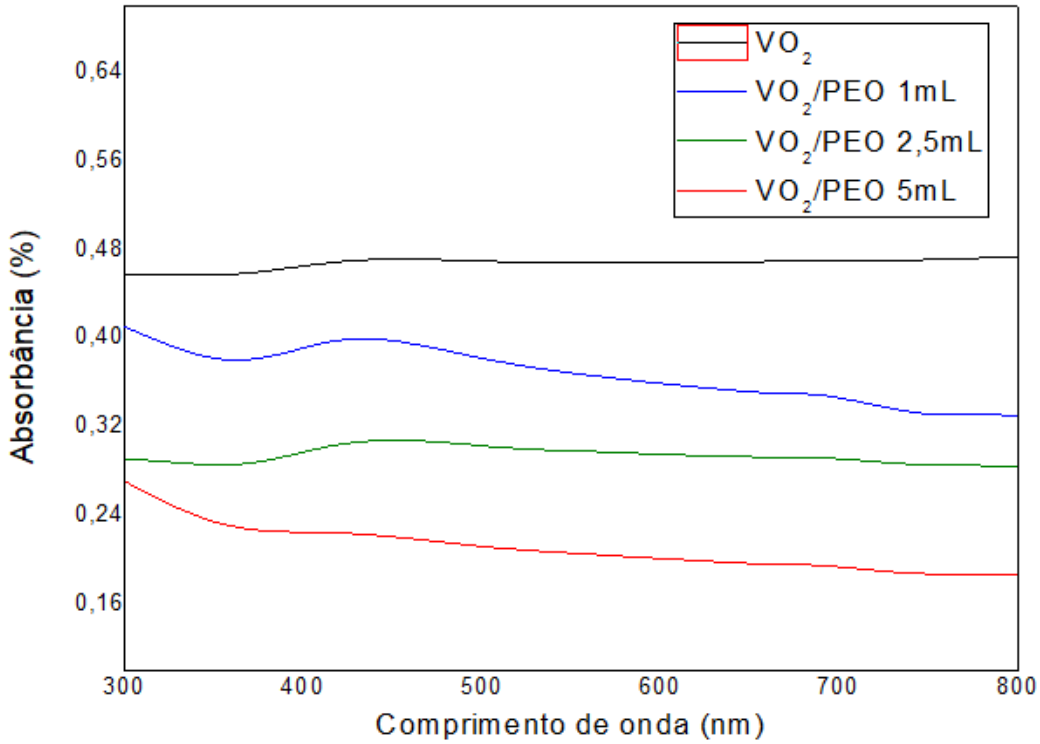
Figura 25 - Voltamogramas de onda quadrada do a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5.em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.2.9 Espectro UV-Vis do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

O espectro UV-Vis do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5 em comparação com o VO_2 é mostrado na Figura 26. Uma borda de absorção na faixa UV entre 400 e 500 nm é observada, que pode ser devido a uma transição $n \rightarrow \pi*$ da carbonila do PEO junto com a absorção do VO_2. [95] Com o aumento do volume de polímero essa banda fica menos evidente devido o PEO ser transparente o que não influencia o espectro UV-Vis. [89,96]

Figura 26 - Espectro UV-Vis do VO_2 e VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.



5.2.10 Energia de *bandgap* do VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

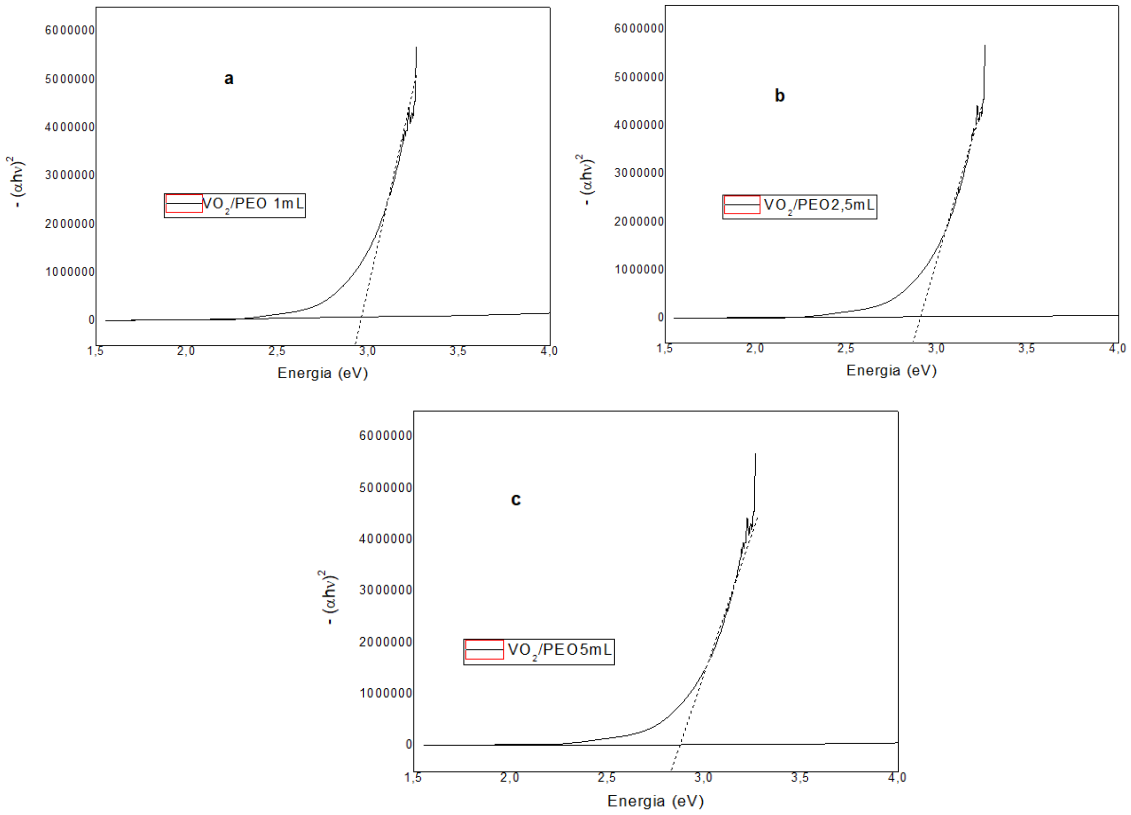
Semelhante ao VO_2 foi possível estimar o *bandgap* dos compostos híbridos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis utilizando o método Tauc plot. Na Tabela 5 estão listados os valores de *bandgap* medidos para os compostos híbridos VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5, como também são apresentados os valores de níveis de energia HOMO e LUMO.

Tabela 5 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

VO_2/PEO	E_{gap} (eV)	E_{ox} (V) vs Ag/AgCl	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
1mL	2,91	-0,72	-4,27	-1,36
2,5mL	2,88	-0,16	-4,83	-1,95
5mL	2,83	-0,18	-4,81	-1,98

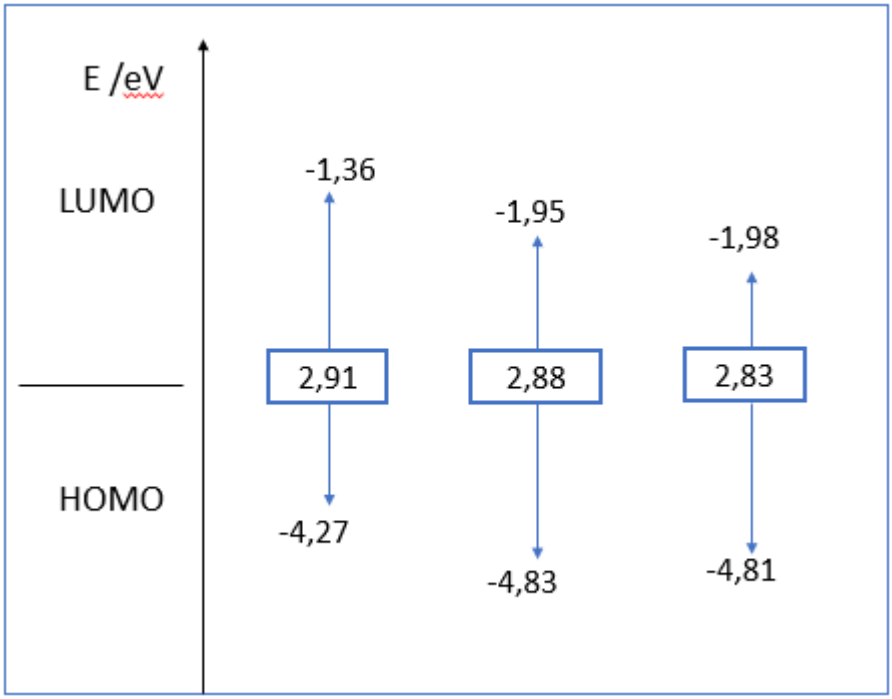
A diminuição no intervalo de bandas com o aumento da concentração de PEO nos compostos híbridos, conforme mencionado na Tabela 5, está de acordo com a análise de XRD . O conteúdo PEO é a chave para a aparência dos defeitos. Esses defeitos são a origem de estados localizados nas bandas de energia HOMO e LUMO no gap óptico, e sua sobreposição leva ao estreitamento do gap. Da mesma forma, esse estreitamento poderia ser explicado pelo crescimento do grau de desordem nos compostos híbridos.[97] A Figura 27 mostra a determinação do *bandgap* para os compostos híbridos VO_2/PEO1, VO_2/PEO2,5 e VO_2/PEO5.

Figura 27 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PEO1, b) VO_2/PEO2,5 e c) VO_2/PEO5.



Então, a partir dessas Equações 15 e 16 foram obtidos os valores E_{gap}, HOMO e LUMO para os compostos híbridos VO_2/PEOI1, VO_2/PEO2,5, e VO_2/PEO5, conforme mostra a Figura 28.

Figura 28 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PEO1, do VO_2/PEO2,5 e do VO_2/PEO5.



5.3 Reações de intercalação do polímero quitosana à matriz de VO_2

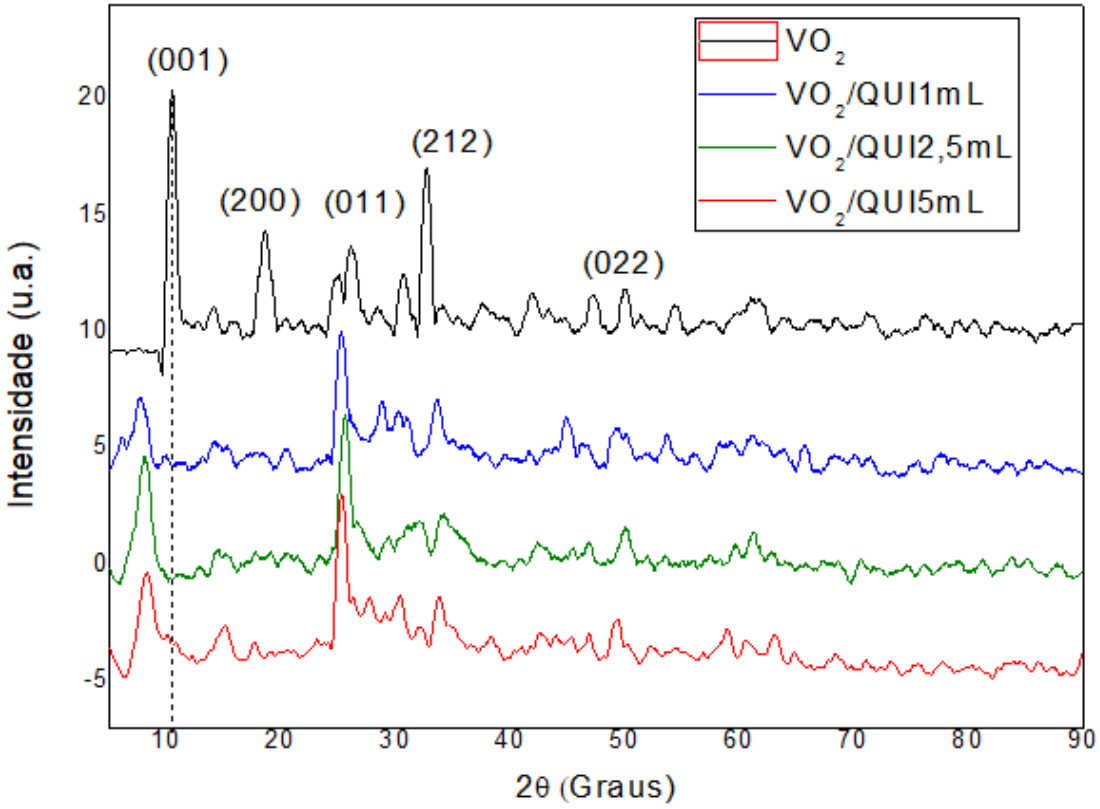
5.3.1 Difração de Raios-X do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas dos compostos híbridos VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. Pode-se observar picos em 9,58°, 25,80° e 50,24° característico da estrutura de VO_2. A estrutura da quitosana é notada no pico 15,7° e no pico em 60,8°.[98] O perfil dos picos no difratograma aponta um deslocamento do pico (001), indicativo de reação de intercalação com a inserção do polímero sendo o valor de d_{hkl} para VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 de 1,157, 1,086 e 1,064nm com Δd de 0,312, 0,241 e 0,219nm, respectivamente, comparado ao VO_2, como mostrado na Tabela 6. A partir desses valores observados, é possível constatar que ocorreu um aumento interlamelar indicando eu houve reação de intercalação.

Tabela 6 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 em comparação com o VO_2.

Amostra	**d_{hkl} (nm)**	**Δd**
VO_2	0,845	------
VO_2/QUI1	1,157	0,312
VO_2/QUI2,5	1,086	0,241
VO_2/QUI5	1,064	0,219

Figura 29 - Difratogramas do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.



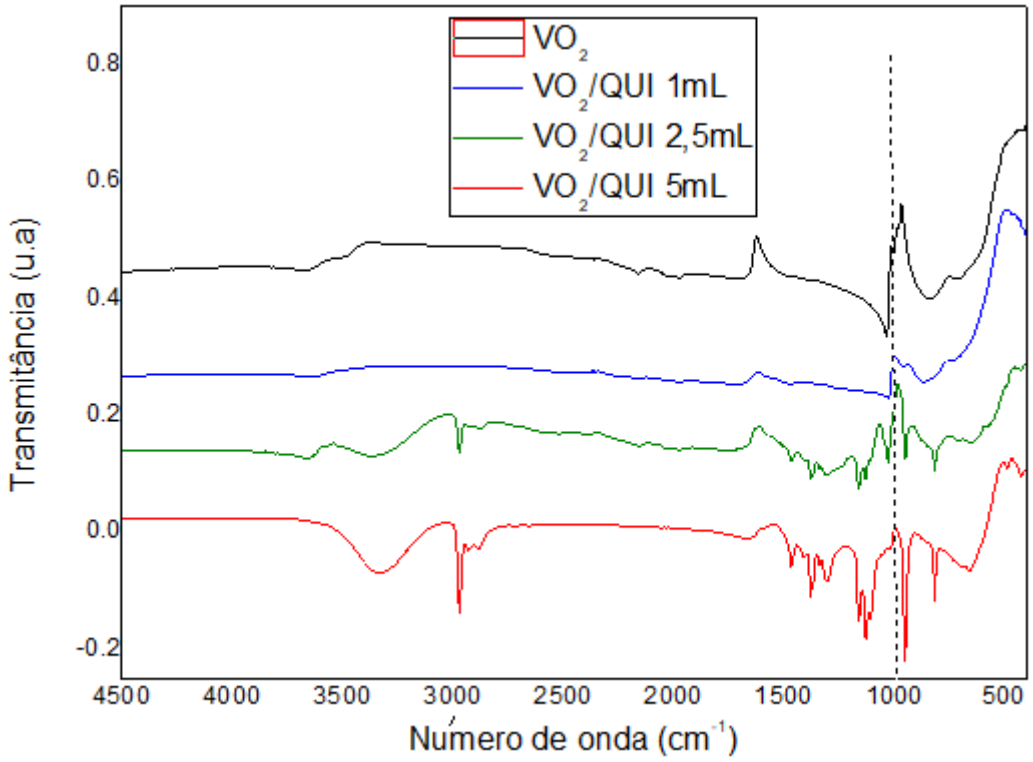
5.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

Os espectros de FTIR de VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 estão mostrados na Figura 30. Foi observado que a matriz de VO_2 apresenta banda de estiramento em 1024 cm^{-1} que é referente a ligação do grupo vanadila (V=O), e bandas em 950 e 798 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais V-O e V-O-V, respectivamente.

Os picos largos em torno de 3200–3400 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento e flexão O-H da quitosana. Além disso, as bandas em aproximadamente

3000, 1621, 1436, e 1268 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento C-H, amida, C-O-C e C-N, respectivamente. Com o aumento da concentração de quitosona os picos referentes a ela ficaram mais intensos e o deslocamento da banda entre 1050 a 1500 cm^{-1} para maiores comprimentos de onda indica interação entre a martriz VO_2 e o polímero quitosana e sugere que uma reação de intercalação ocorreu. [99,100]

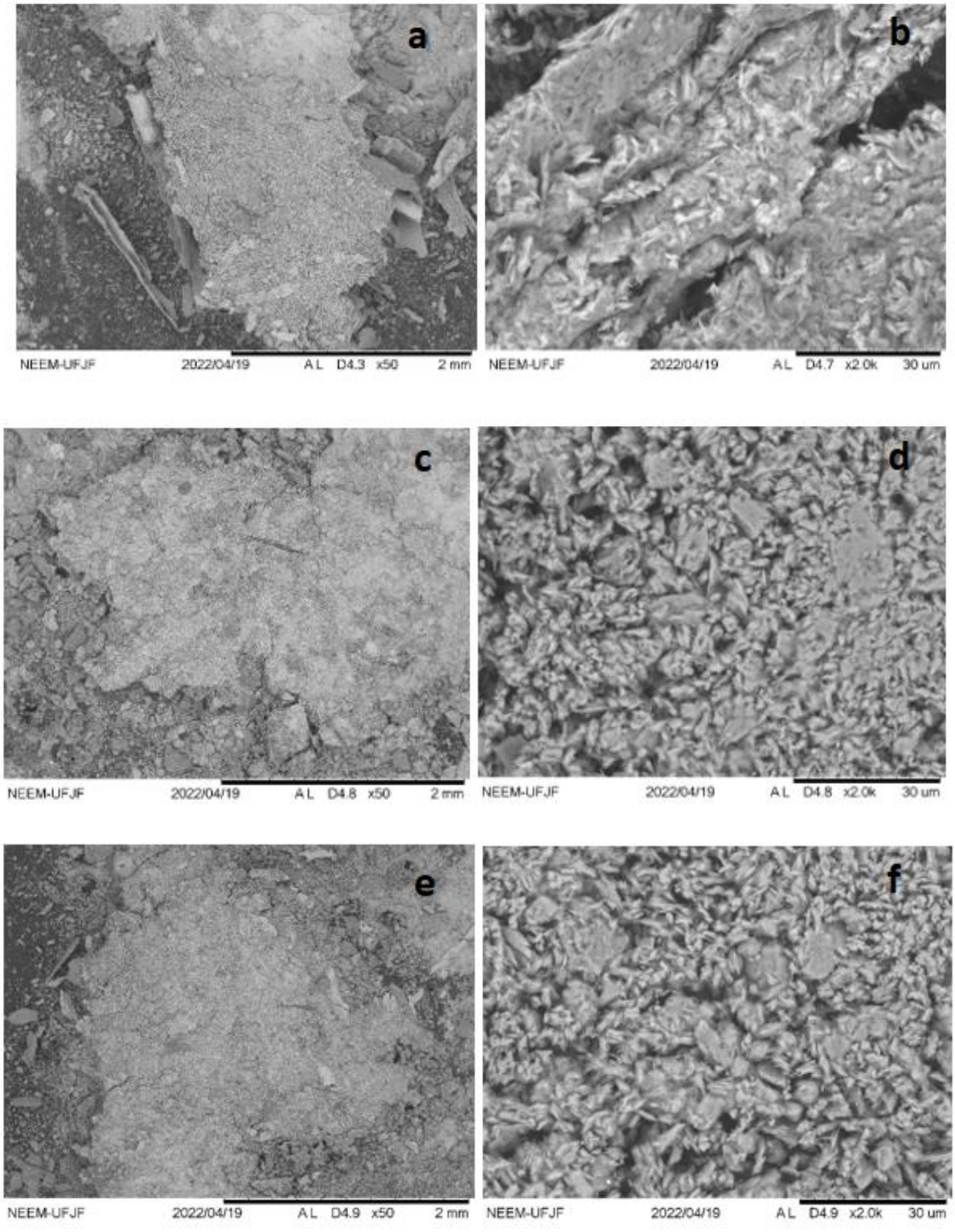
Figura 30 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.



5.3.3 Imagens de MEV do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5

A Figura 31 mostra as imagens de MEV de VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. De maneira semelhante ao item 5.2.4. os compostos híbridos VO_2/QUI apresentaram alta porosidade e rugosidade, houve também a formação de micro-cristais em sua superfície bem homogêneos diferente do material filamentoso do VO_2. Estes resultados indicam a formação de partículas compactas que não variam, mesmo com o aumento da concentração do polímero. [101] Desta forma, nas reações de intercalação, o polímero pode ter interagido com o VO_2 indicado pela mudança de superfície.

Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do VO_2/QUI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/QUI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/QUI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x.

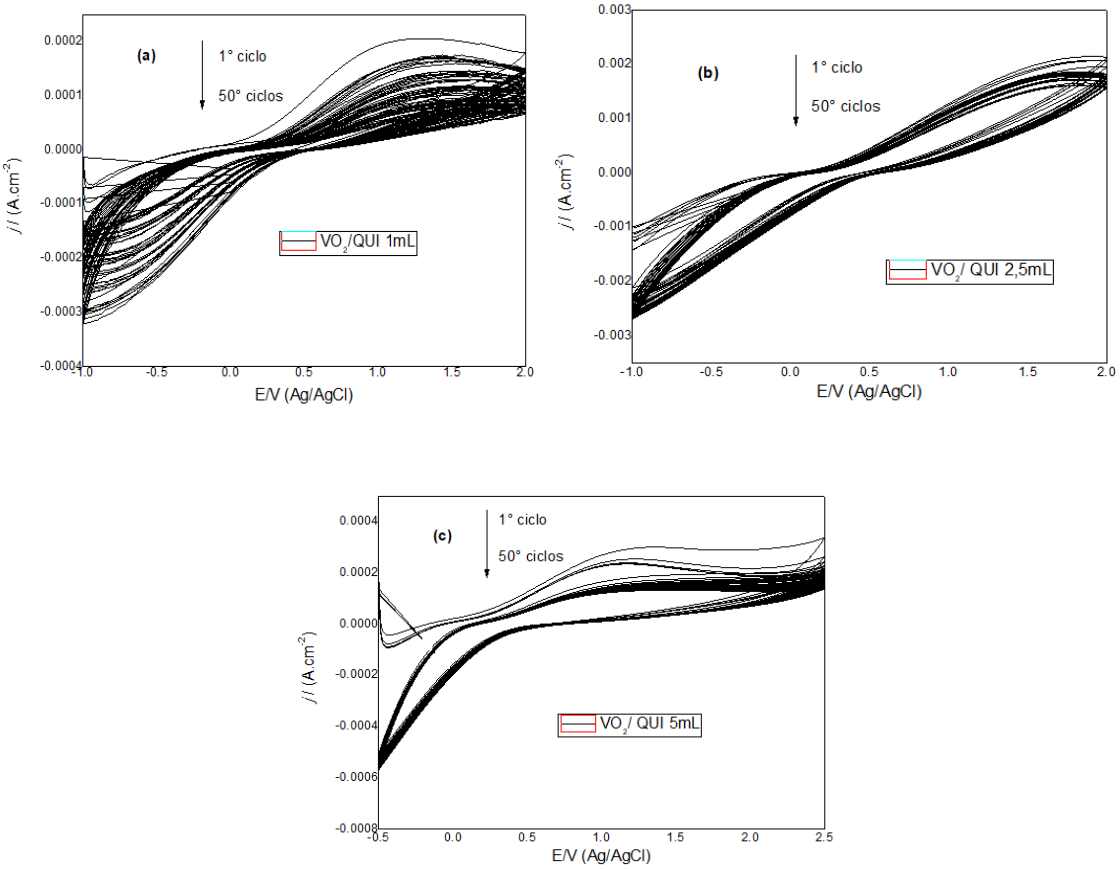


5.3.4 Voltametria cíclica de VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

A partir da Figura 32 são apresentados os voltamogramas cíclicos de VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. É possível observar picos na faixa de potencial de -1,0 a 2,5 V vs Ag/AgCl, que estão ligados aos processos de oxirredução do par V(IV)/V(III). Na

presença de quitosana na matriz foi observada a influência do polímero evidenciando picos largos de oxidação entre 0,5 e 2,0V vs Ag/AgCl e redução entre -1,0 a 0,5 vs Ag/AgCl, caracterizando um processo redox de transferência lenta de carga. A reversibilidade foi avaliada através das cargas q^+/q^- na qual foi verificado que se trata de um processo semi-reversível, 0,60, 0,76 e irreversível 0,41 para VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5, respectivamente. Comparando o VO_2 com os compostos híbridos VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 foi observado que a reversibilidade é superior sendo o composto de VO_2/QUI2,5 o que apresentou melhor resposta, melhor estabilidade de carga total e melhor ciclabilidade até 50 ciclos.

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos do a) VO_2/QUI1, b) VO_2/QUI2,5 e c) VO_2/QUI5 com ν=20mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.

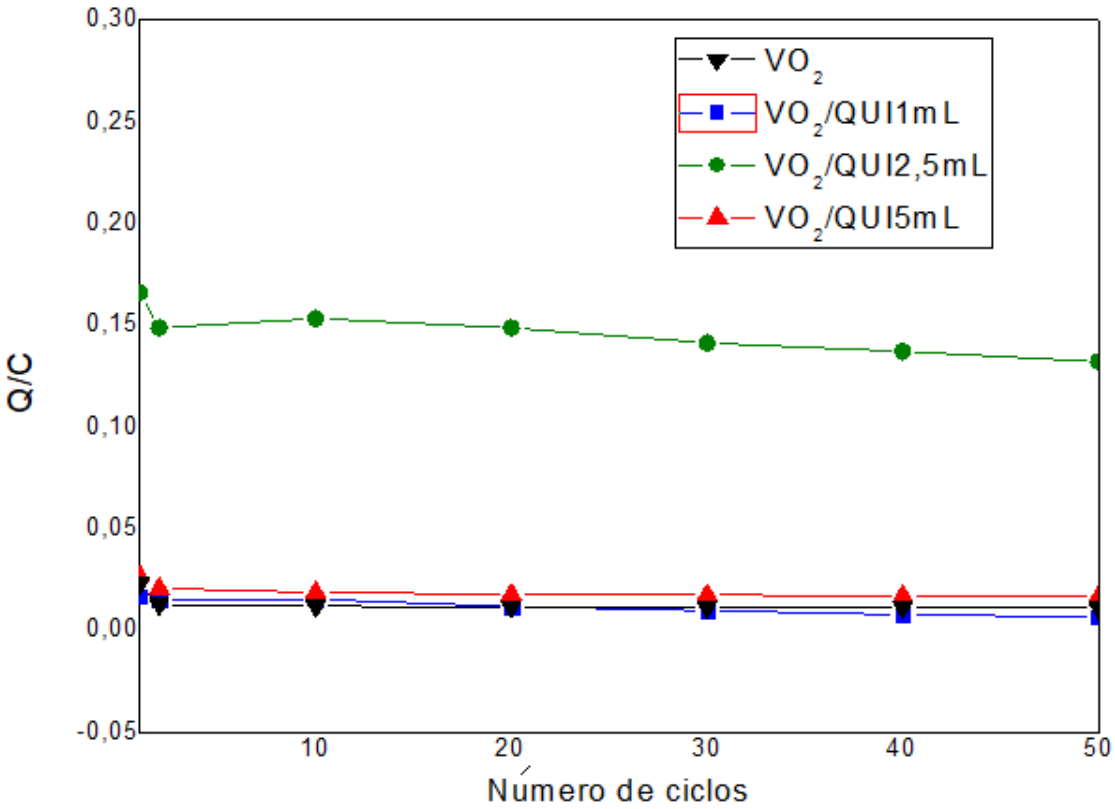


5.3.5 Análise da estabilidade de carga do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

A Figura 33 apresenta as curvas de variação de carga do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5. Para o composto VO_2/QUI1 foi apresentado um valor de carga total inicial de 0,017C no 1° ciclo. No 10°, 30° e 50° ciclos, apresentou cargas de 0,0154, 0,010 e 0,0068 C, sendo 90,59, 58,92, 40,00% de diminuição da carga, respectivamente.

O composto híbrido VO_2/QUI2,5 apresentou uma carga inicial de 0,1661C no 1° ciclo. No 10°, 30° e 50° observou-se uma diminuição da carga total sendo 0,1533, 0,1413, 0,1321C o que corresponde a 92,3, 85,04, 79,53% de decaimento, respectivamente. Já o composto de VO_2/QUI5, apresentou uma carga total inicial de 0,0267C no 1° ciclo. Nos ciclos 10°, 30° e 50° apresentou, respectivamente, uma carga total de 0,01891, 0,01764 e 0,0168C, correspondente a 70,78, 66,06 e 62,92% de decaimento da carga. A amostra de VO_2/QUI2,5 apresentou a maior carga total comparada com VO_2/QUI1 e VO_2/QUI5, sendo atribuída a maior inserção/desinserção de íons lítio em uma concentração favorecida a difusão. O composto híbrido VO_2/QUI1 apresentou carga total final menor, comparado ao VO_2, e o VO_2/QUI5 apresentou valores intermediários de transferência de carga pouco maior que o VO_2.

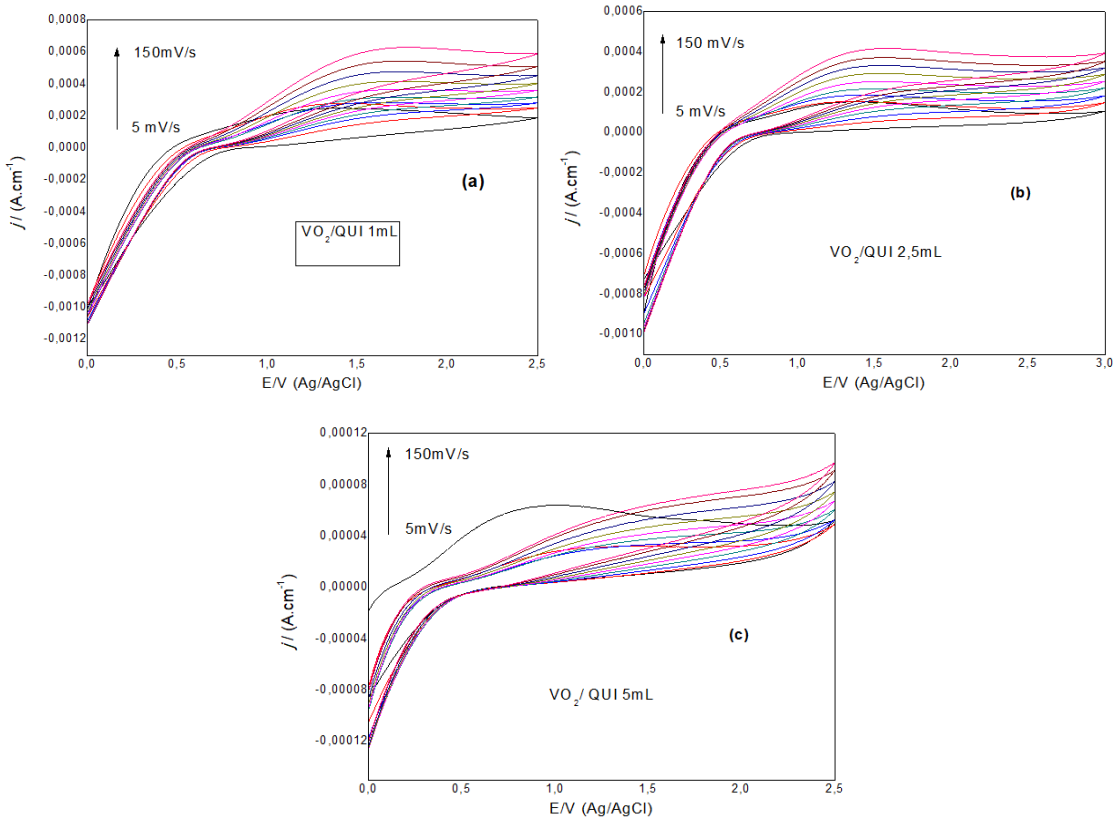
Figura 33 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.



5.3.6 Estudo da variação da velocidade de varredura do VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

A partir da Figura 34 são mostrados os voltamogramas cíclicos dos materiais híbridos VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 com velocidade de varredura de 5mV/s a 150mV/s. São obtidos perfis muito parecidos com os voltamogramas cíclicos com picos de reações redox largos devido a transferência de carga mais lenta. Para tais compostos híbridos, a variação de velocidade de varredura aumentou a área total e consequentemente a carga total dos compostos híbridos.

Figura 34 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura variável de 5 a 150mV/s do a) VO_2/QUI1, b) VO_2/QUI2,5 e c) VO_2/QUI5., em meio de 0,1 mol. L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.

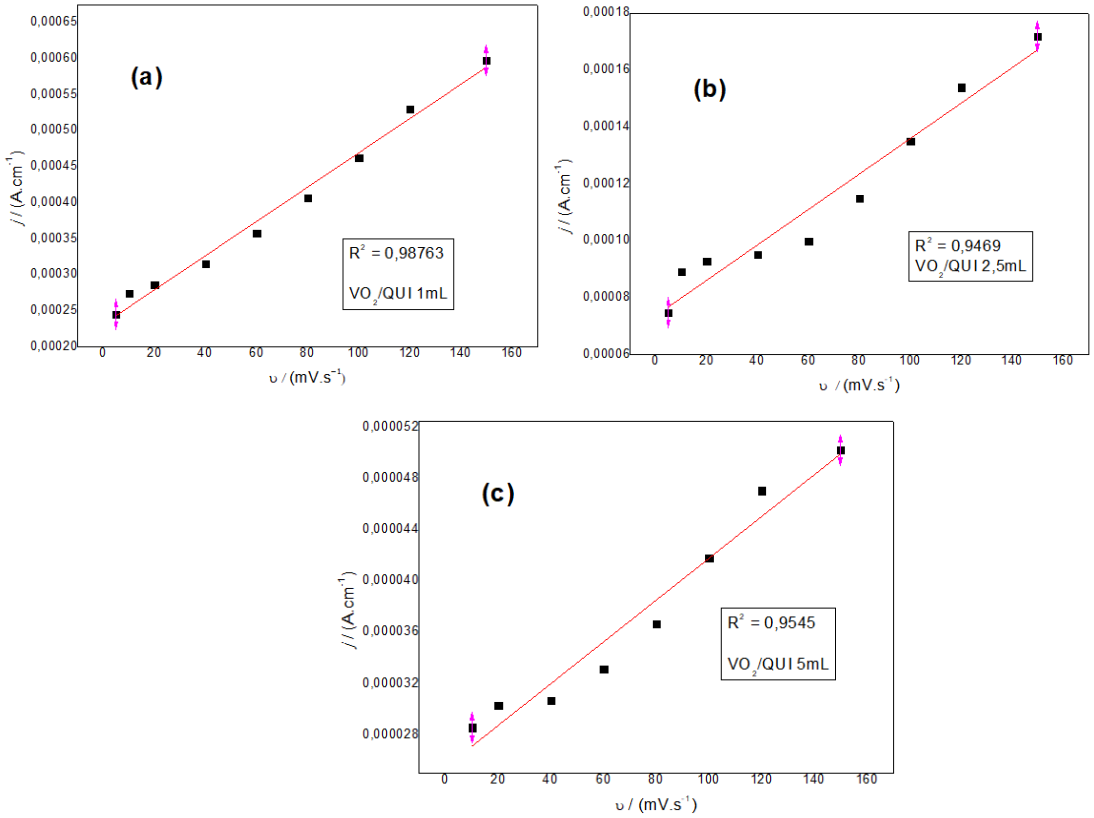


A partir da Figura 35 observam-se as relações lineares da densidade de corrente em função da variação da velocidade de varredura. Para cada combinação de VO_2/QUI o coeficiente de correlaçao R foi calculado em 0,98763, 0,9469 e 0,9345, respectivamente, quando υ varia de 5 a 150 mV/s.

O FR foi calculado em 0,0104, 0,03965e 0,0027 para VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5, respectivamente. Como observado na literatura, Trasatti (1993), [70] foi obtido um valor de FR abaixo de 0,3 é indicativo de uma superfície de eletrodo com baixa

porosidade eletroquímica e, consequentemente, uma pequena área eletroquímica ativa. Porém as amostras de VO_2/QUI foram superiores ao VO_2 e o valor de FR maior para o composto híbrido VO_2/QUI2,5, que obteve a maior área eletroquimicamente mais ativa, resultado corroborado pelo estudo da carga total no item 5.3.5.

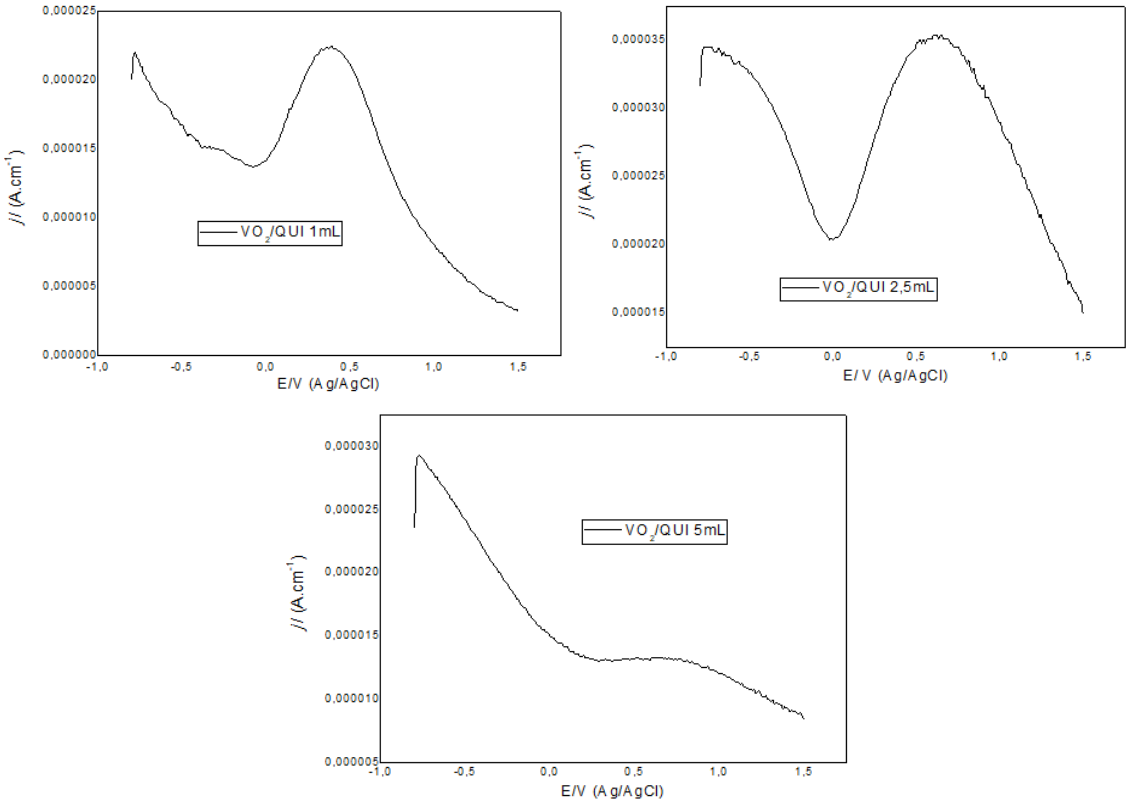
Figura 35 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura de a) VO_2/QUI1, b) VO_2/QUI2,5 e c) VO_2/QUI5.



5.3.7 Voltametria de onda quadrada para VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

A partir da Figura 36 estão apresentadas as voltametrias de onda quadrada de VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 com velocidade de varredura de 20 mV/s. Os resultados apresentam similiaridade aos testes de voltametria cíclica apresentando picos de oxidação largos em torno de -1,0 a 1,0V *vs* Ag/AgCl. A corrente de pico foi crescente para as amostras de VO_2/QUI1 e VO_2/QUI2,5 e foi inferior na amostra de VO_2/QUI5, que também apresentou menor definição de picos, resultado corroborado pela verificação de reversibilidade que seguiu o mesmo comportamento.

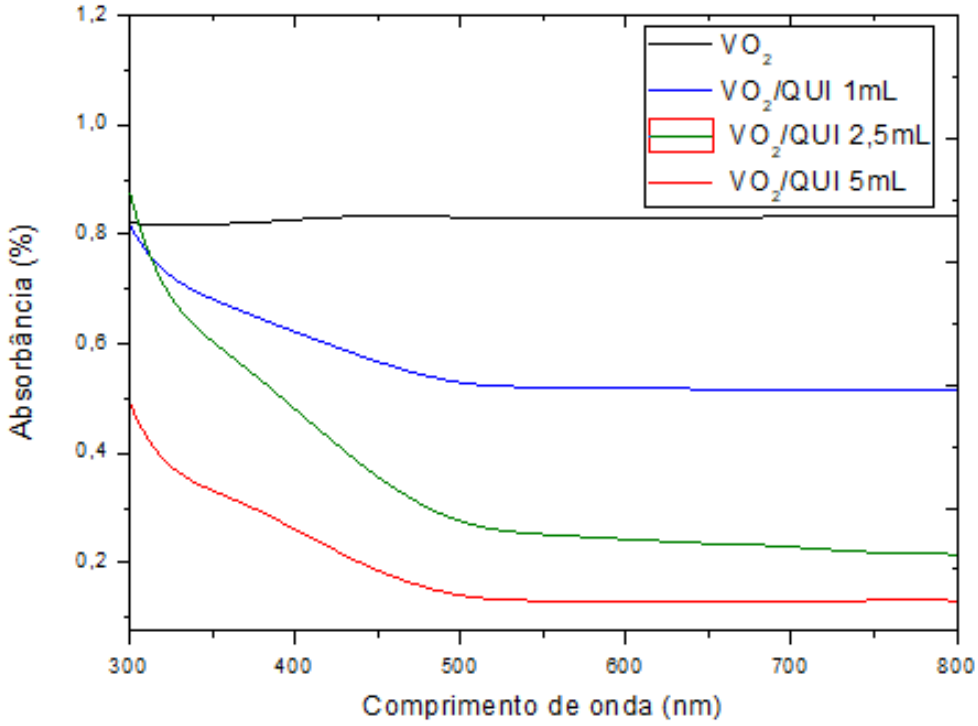
Figura 36 - Voltamogramas de onda quadrada do VO_2, VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5., em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.3.8 Espectro UV-Vis do VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

A espectroscopia UV-vis é um dos meios eficazes para caracterizar grupos funcionais de absorção de luz. O espectro UV-Vis do VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5 em comparação com o VO_2 é mostrado na Figura 37. Pode-se observar uma assimetria de banda de absorção larga entre 300 e 500 nm referente a quitosana, que pode ser devido à transição eletrônica n→π* nas ligações C=O e N=O. [11,102]

Figura 37 - Espectro UV-Vis do VO_2 e VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.



5.3.9 Energia de *Bandgap* do VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

Na Tabela 7 estão listados os valores de *bandgap* medidos para os compostos híbridos VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5, como também são apresentados os valores de níveis de energia HOMO e LUMO.

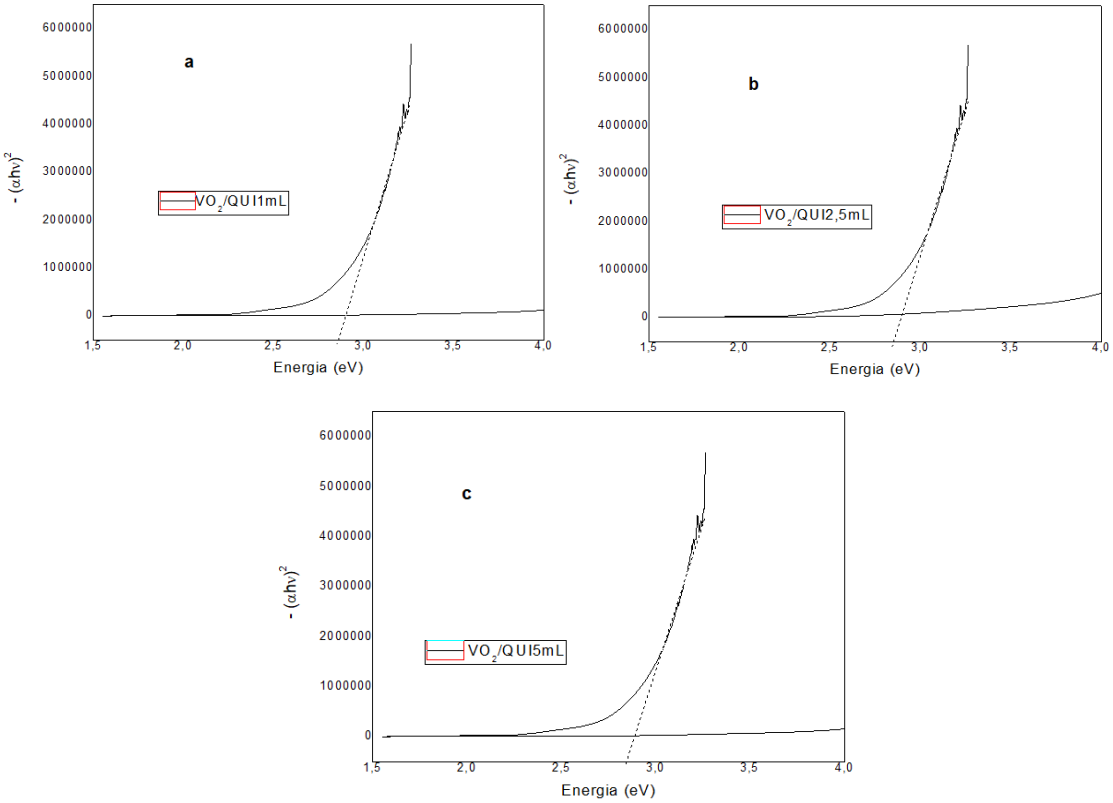
Tabela 7 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5 e VO_2/QUI5.

VO_2/QUI	E_{gap} (eV)	E_{ox} (V) vs Ag/AgCl	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
1mL	2,86	1,27	-6,26	-3,40
2,5mL	2,84	1,74	-6,73	-3,89
5mL	2,85	1,31	-6,30	-3,45

Os resultados na Figura 38 mostram que o estreitamento do *bandgap* em comparação com VO_2 foi obtido com sucesso pela inserção de quitosana, presumivelmente devido à modificação da estrutura e às interações de ligações de

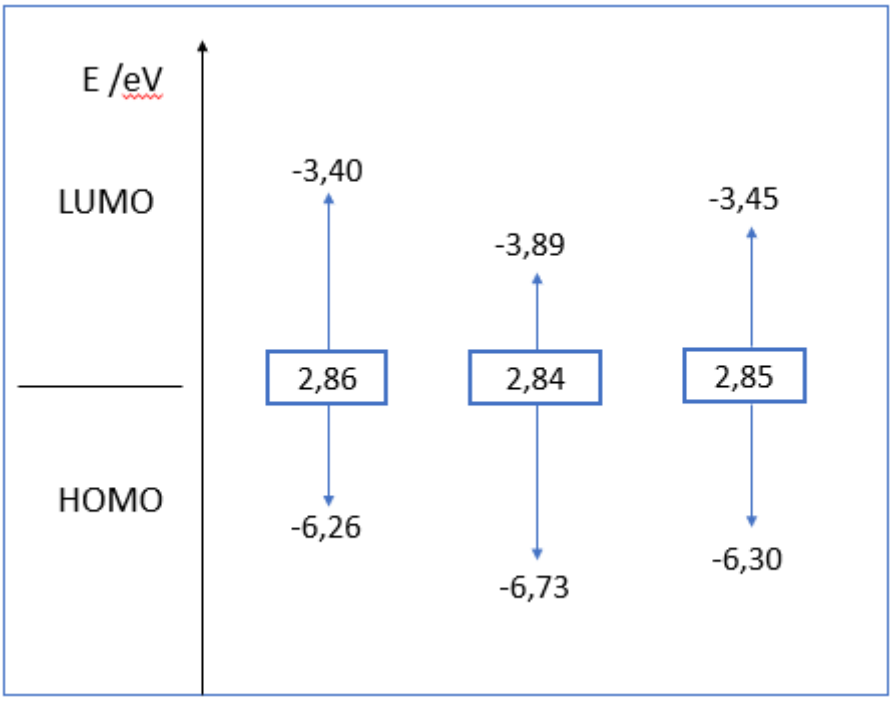
hidrogênio, resultando também em menor quantidade de energia necessária para acelerar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. [103,104]

Figura 38 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/QUI1, b) VO_2/QUI2,5 e c) VO_2/QUI5.



Então, a partir dessas Equações 15 e 16 foram obtidos os valores E_{gap}, EHOMO e ELUMO para os compostos híbridos VO_2/QUI1, VO_2/QUI2,5, e VO_2/QUI5, conforme mostra a Figura 39.

Figura 39 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/QUI1, do VO_2/QUI2,5 e do VO_2/QUI5.



5.4 Reações de intercalação do polímero PANI à matriz de VO_2

5.4.1 Difração de Raios-X dos produtos de intercalação VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

A Figura 40 abaixo representa o difratograma do composto VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. Os picos observados foram de 9,58° e 32,5° referentes ao VO_2 que tende a diminuir com o aumento da concentração de polímero. Picos em 25,80° e 50,24° também referentes a matriz VO_2, e um aumento de intensidade do pico 25,80° característico do polímero PANI. [105,106]

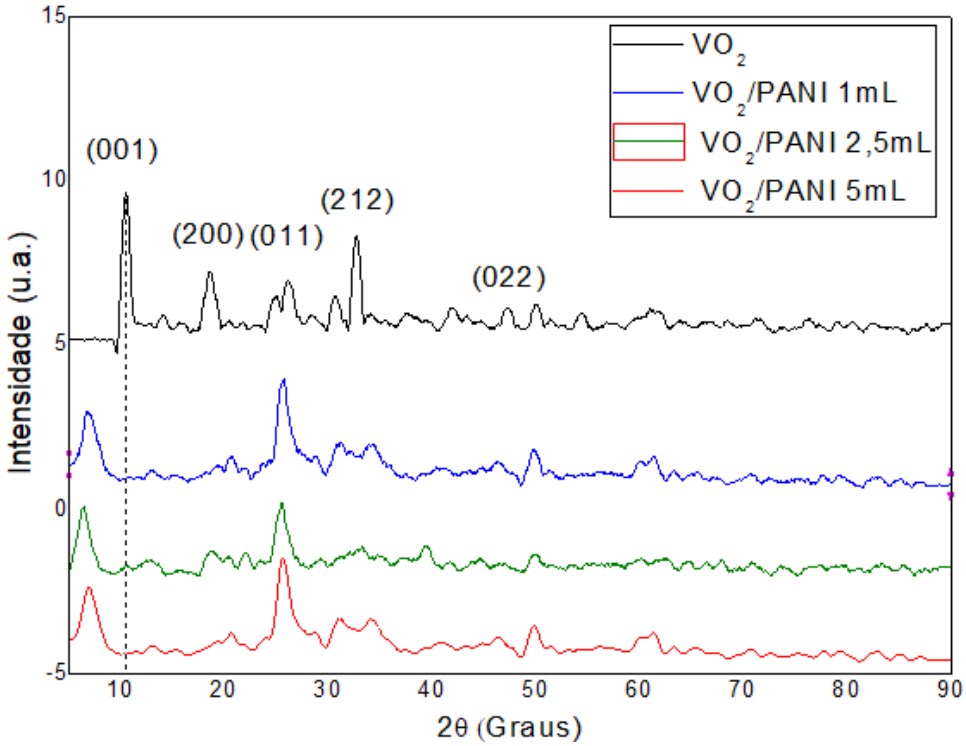
O alargamento do pico conforme aumento da concentração de PANI, demonstra o domínio da natureza amorfa do polímero orgânico sobre a natureza mais cristalina do dióxido de vanádio. O perfil dos picos no difratograma aponta a mudança do pico (001), indicativo de lamela, levemente a esquerda, com a inserção do polímero com espaçamento interlamelar d_{hkl} de 1,305, 1,402, 1,299 nm para os compostos híbridos VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, sendo um aumento de Δd de 0,460, 0,557, 0,454 nm, respectivamente, comparado com VO_2 como mostrado na Tabela 8.

Estes resultados e o aumento das distâncias interlamelares sugerem que a intercalação polimérica ocorreu obtendo um produto binário.

Tabela 8 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5 em comparação com o VO_2.

Amostra	**d_{hkl} (nm)**	**Δd**
VO_2	0,845	------
VO_2/PANI1	1,305	0,460
VO_2/PANI2,5	1,402	0,557
VO_2/PANI5	1,299	0,454

Figura 40 - Difratogramas do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

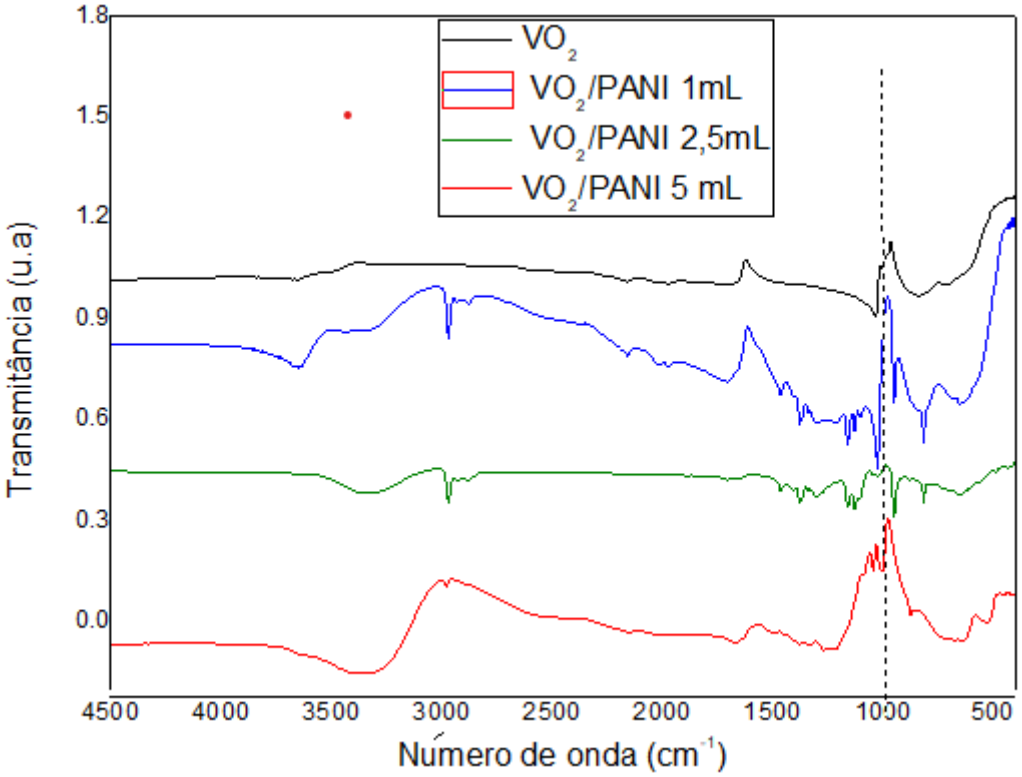


5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

A partir da Figura 41 observam-se os espectros de FTIR para o VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. Os picos de absorbância referentes a PANI são 670 cm^{-1} de NH_2, 1516 cm^{-1} de alongamento C=C associadas a presença de benzenóide e anéis quinóides 1590 cm^{-1}, 2000 a 2200 cm^{-1} de alongamento C–N, em 3000 cm^{-1} de estiramento -CH que foi diminuindo a intensidade com aumento da concentração de

PANI. Em contrapartida, o pico em 3300 cm^{-1} referente ao estiramento de -NH e -OH aumentou. Houve deslocamento para maiores comprimentos de onda do pico em de 1050 cm^{-1} e estes resultados sugerem que a intercalação e interação de PANI com o dióxido de vanádio pode ter ocorrido.[105,107]

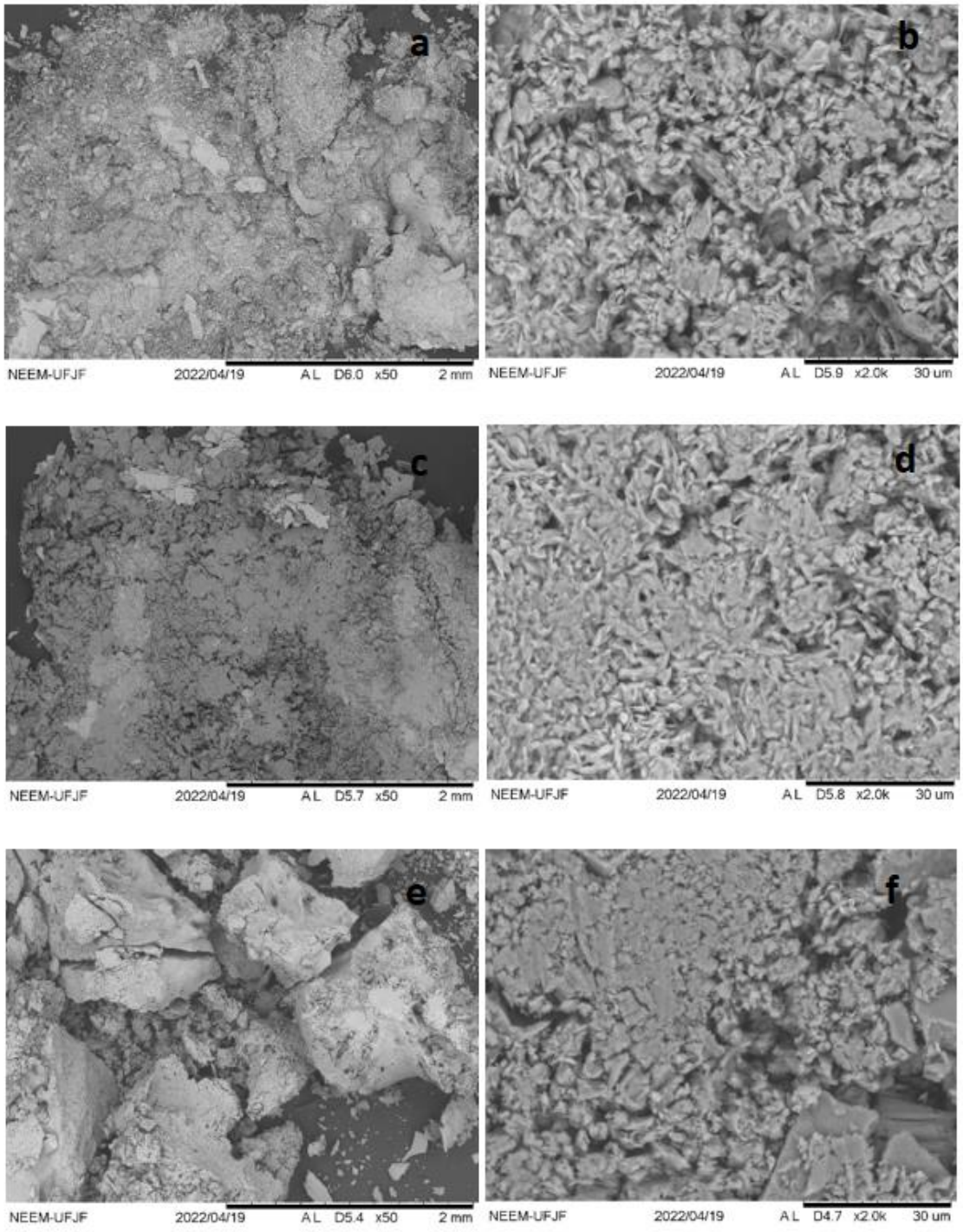
Figura 41- Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.



5.4.3 Imagens de MEV de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

A partir da Figura 42 observam-se as micrografias dos compostos híbridos VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. Pode-se notar a alta porosidade, rugosidade e formação de micro-cristais bem homogêneos diferente do material filamentoso do VO_2, característicos da interação polímero com a matriz VO_2.

Figura 42 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de VO_2/PANI1 a) com magnitude de 50x, b) com magnitude de 2000x, VO_2/PANI2,5 c) com magnitude de 50x, d) com magnitude de 2000x, VO_2/PANI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x.

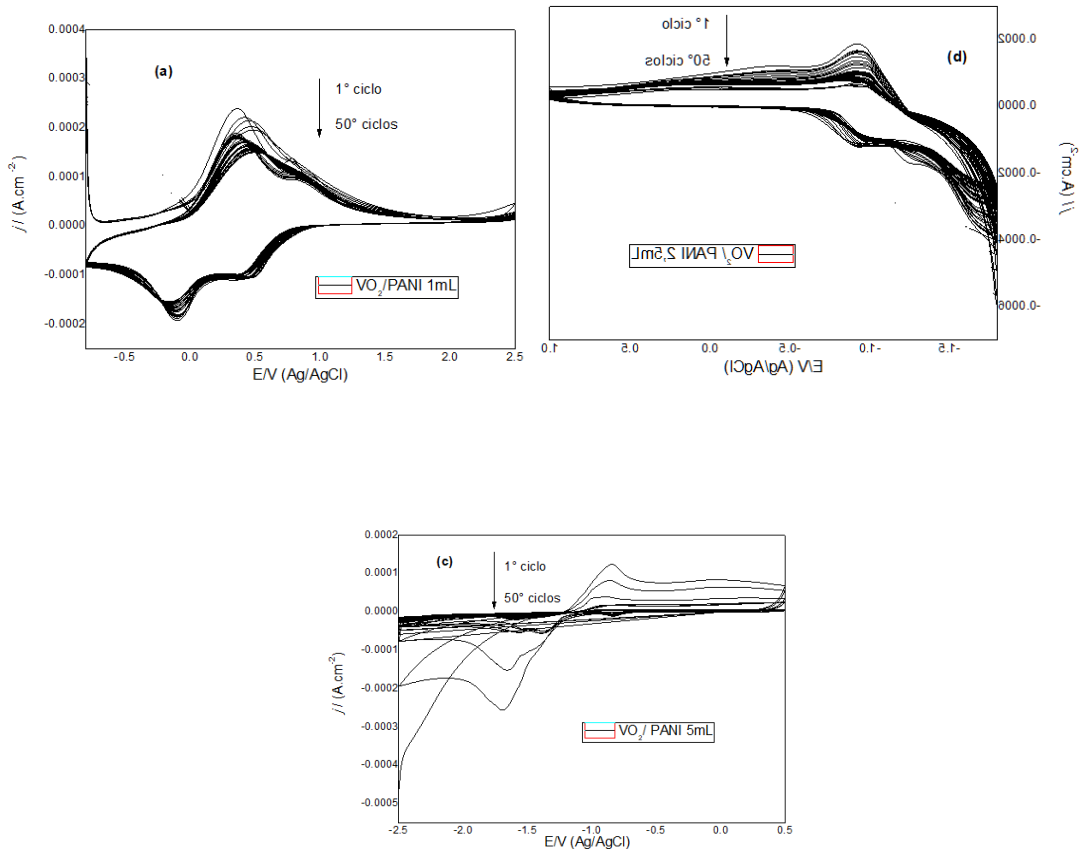


5.4.4 Voltametria cíclica do VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

Na Figura 43 são mostrados os voltamogramas cíclicos dos compostos híbridos de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. É possível observar picos anódicos entre -1,0V a 1,0V vs Ag/AgCl e picos catódicos entre -2,5 a 1,0V sendo o VO_2/PANI1 com os

picos mais definidos. A melhor definição dos picos está ligada a transferência de carga mais rápida. Esses picos caracterizam um processo de oxirredução de íons V^{4+}/V^{3+}. A difusão ocorre mais facilmente no composto híbrido VO_2/PANI1 do que aos demais devido à melhor definição dos picos. Os compostos híbridos apresentam valores de reversibilidade, q+/q-, de 0,7383, 0,9224 e 0,4567, para VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, respectivamente, tendo um decaimento para VO_2/PANI5 que pode ser devido ao impedimento estérico ao aumento da concentração de polímero, corroborado pelo teste de DRX onde a variação de deslocamento foi a menor do composto binário, com apenas 0,454 nm. Mesmo assim, os resultados de reversibilidade são superiores comparado ao VO_2 que foi de 0,3828.

Figura 43 - Voltamogramas cíclicos de a) VO_2/PANI1, b) VO_2/PANI2,5 e c) VO_2/PANI5 com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.

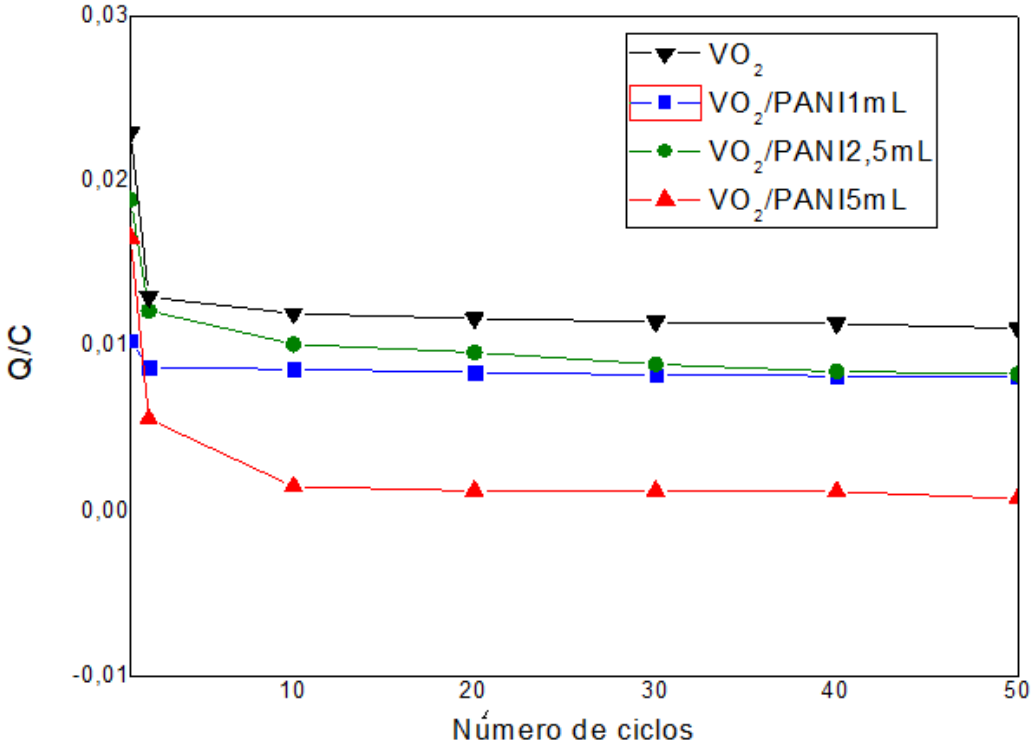


5.4.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

A partir da Figura 44 observam-se as curvas de variação de carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5. Para o composto VO_2/PANI1 foi observada uma carga inicial de 0,01038 C. Os 10°, 30° e 50° ciclos apresentaram valores de carga de 0,0086, 0,0082, 0,0081 C, correspondente a uma diminuição de 82,3, 78,99, e 78,03%, respectivamente. O composto VO_2/PANI2,5 obteve 0,0189C de carga total inicial no 1°ciclo e para os 10°, 30° e 50° ciclos, apresentou uma queda na carga total de 0,0101, 0,0089, 0,0084 C, que representa uma diminuição de 53,44%, 46,93 e 44,51%, respectivamente. Já para o VO2/PANI5 foi obtida uma carga inicial de 0,016 C e nos 10°, 30° e 50° ciclos apresentaram uma queda de carga total de 0,0014, 0,0011 e 0,00078 C que refere a 8,79, 7,21 e 4,69%, respectivamente.

O composto híbrido de VO_2/PANI1 apresentou menor variação de carga total até 50 ciclos comparado com VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, e também apresentou, carga total inferior comparada ao VO_2. Já os VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5 iniciaram com uma carga total menor, e também, apresentaram estabilidade da carga total até 50 ciclos menor do que o VO_2.

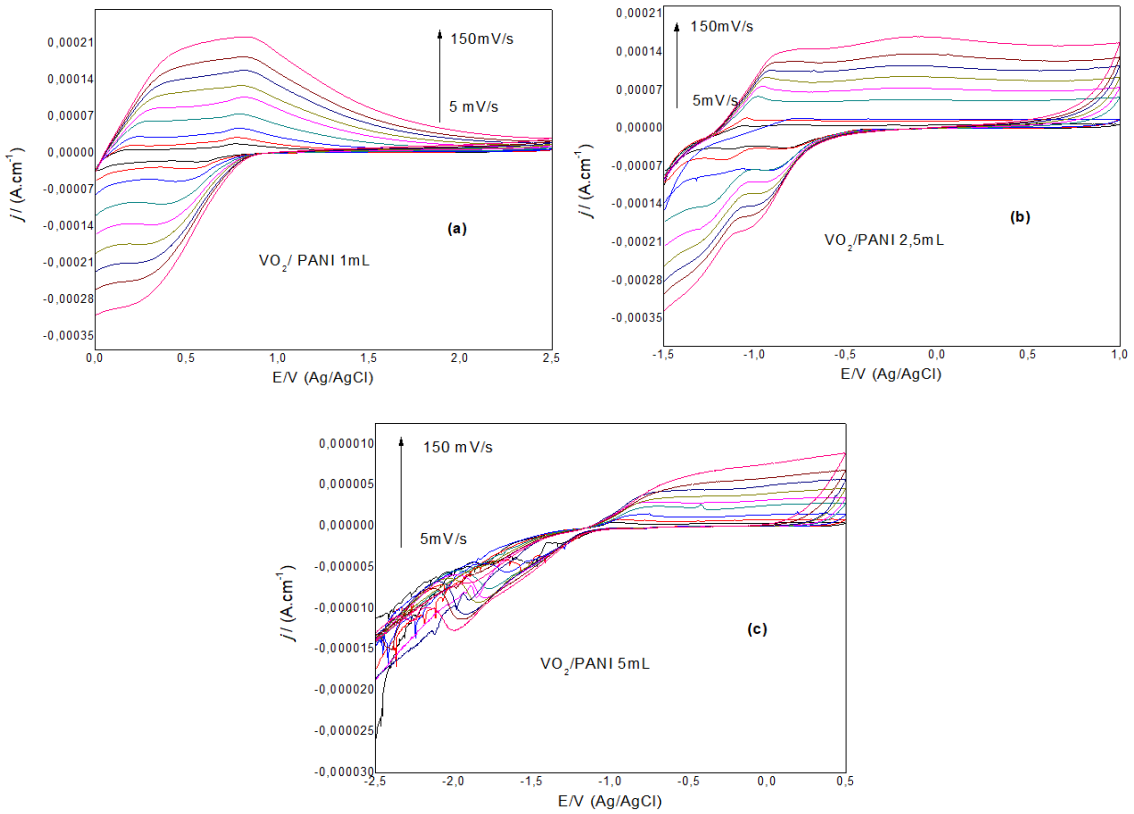
Figura 44 - Estudo da carga total em função do número de ciclos de VO_2, VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.



5.4.6 Estudo da variação da velocidade de varredura de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

A partir da Figura 45 estão apresentados os voltamogramas cíclicos de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, respectivamente, com velocidades de varredura de 5 mV/s a 150 mV/s. Foram observados picos de oxidação e redução com o aumento da velocidade de varredura e, como consequência, o aumento da área total, o que indica uma transferência de carga mais rápida sendo a maior área para a amostra de VO_2/PANI1.

Figura 45 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 5 a 150 mV/s de a) VO_2/PANI1, b) VO_2/PANI2,5 e c) VO_2/PANI5, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.

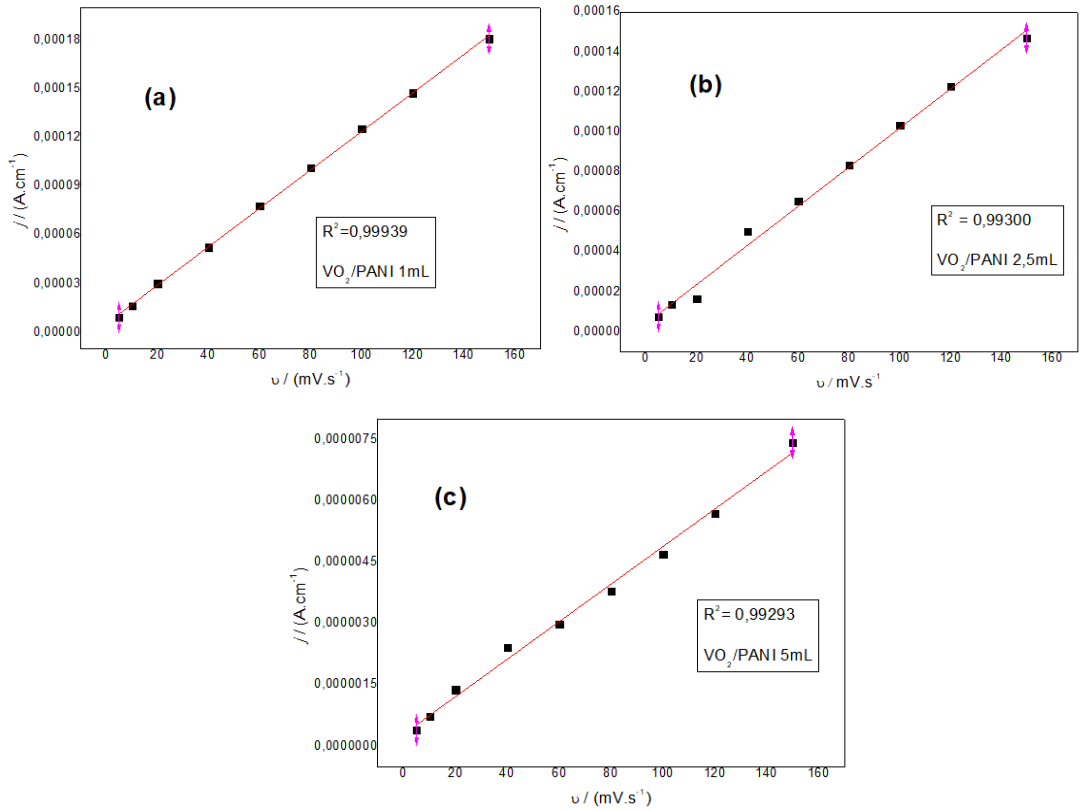


A partir da Figura 46 são apresentadas as relações lineares obtidas a partir da densidade de corrente em função da variação da velocidade de varredura. Para VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, o coeficiente de correlaçao, R^2, foi calculado sendo 0,9993, 0,9930 e 0,9929, respectivamente.

O FR foi calculado sendo 0,0197, 0,0163 e 0,00764 para VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, respectivamente. Baseado na literatura, (Trasatti (1993))[70], foi verificado que um valor de FR abaixo de 0,3 é indicativo de uma superfície de eletrodo

com baixa porosidade eletroquímica e, consequentemente, uma pequena área eletroquímica ativa, porém as amostras de VO_2/PANI foram superiores ao VO_2 e o valor de FR diminuiu com o aumento da concentração de polímero.

Figura 46 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura de a) VO_2/PANI1, b) VO_2/PANI2,5 e c) VO_2/PANI5.

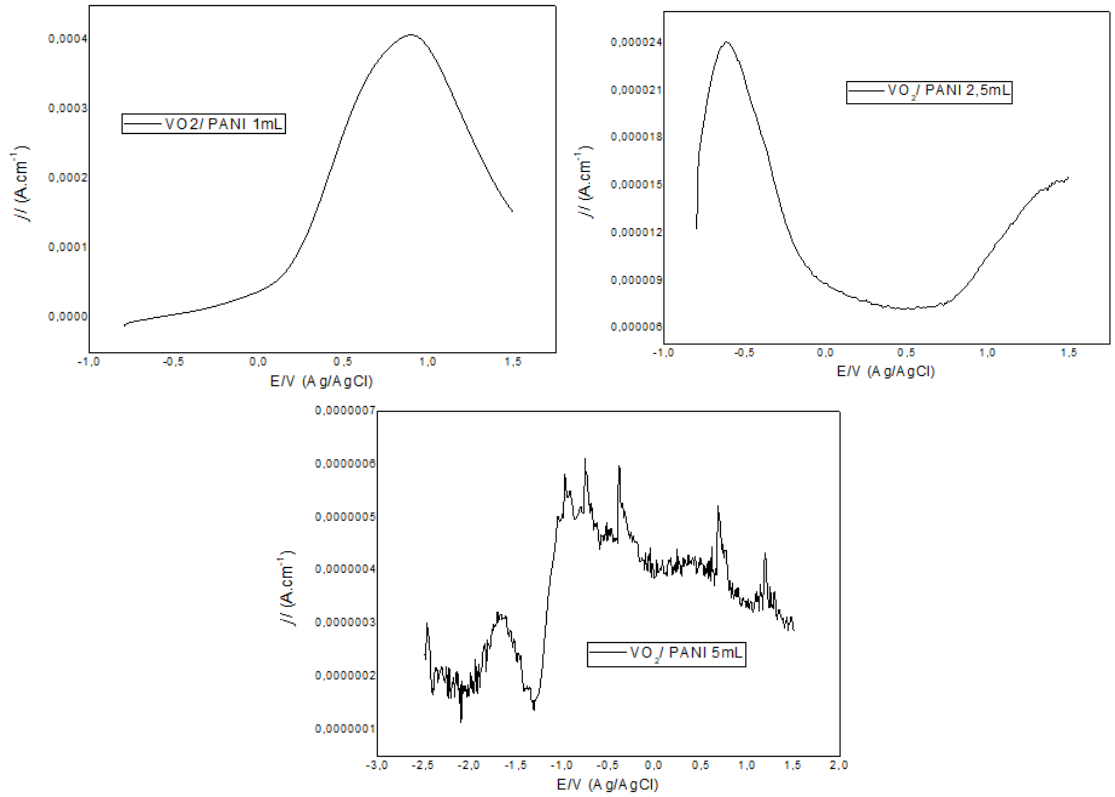


5.4.7 Voltametria de onda quadrada de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

A partir da Figura 47 são apresentadas as voltametrias de onda quadrada de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5 com velocidade de varredura de 20mV/s. Os resultados foram parecidos com os testes de voltametria cíclica e com o estudo da velocidade de varredura apresentando picos de oxidação largos de oxidação para o VO_2/PANI 1mL em torno de 0,5 a 1,5V *vs* Ag/AgCl, para o composto híbrido VO_2/PANI 2,5mL em torno de -0,5 a 0,0V *vs* Ag/AgCl. A corrente de pico foi crescente para as amostras de VO_2/PANI 1 e VO_2/PANI2,5 que apresentou transferência de carga mais rápida em função dos picos mais estreitos e foi inferior na amostra de VO_2/PANI5,

resultado corroborado pelo cálculo de verificação de reversibilidade que seguiu o mesmo comportamento.

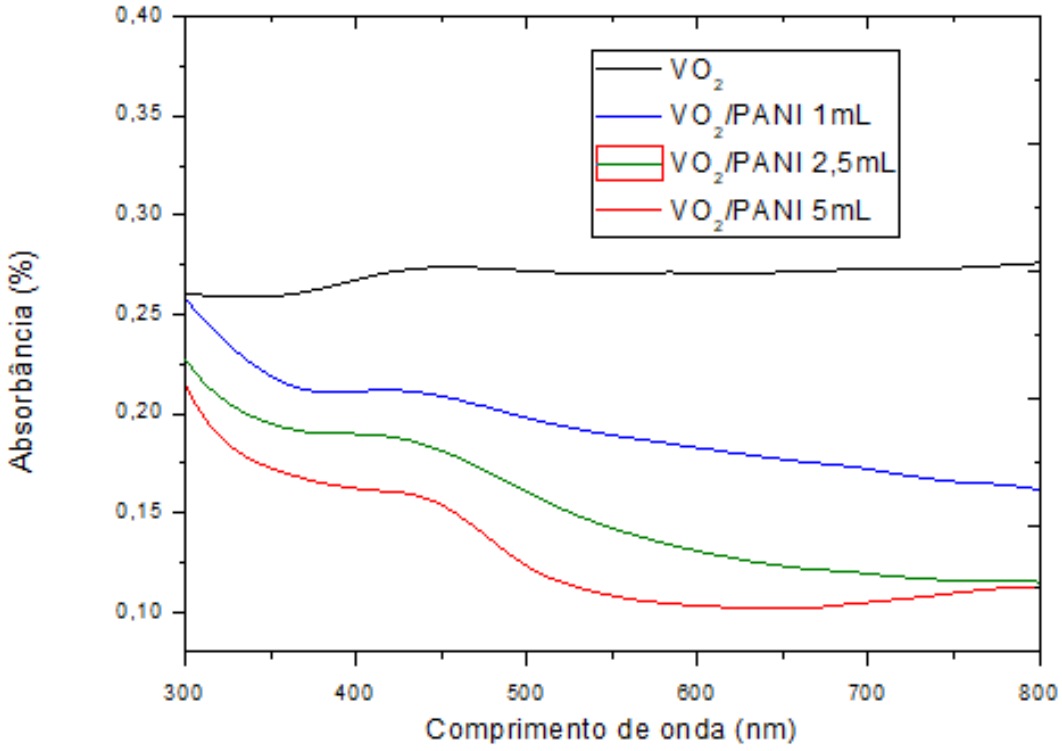
Figura 47 - Voltamogramas de onda quadrada de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.4.8 Espectro de UV-Vis de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

O espectro UV-Vis do VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5 em comparação com o VO_2 é mostrado na Figura 48. A PANI em sua forma esmeraldina possui uma banda de absorção na região do visível, que é atribuída a transição eletrônica π–π* dos anéis benzenóides aromáticos. As bandas de absorção observadas entre de 400 e 500 nm são atribuídas à transição eletrônica do HOMO do anel benzenóide aromático para o LUMO do anel quinóide. [88,108]

Figura 48 - Espectro UV-Vis do VO_2 e VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.



5.4.9 Energia de *Bandgap* de VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

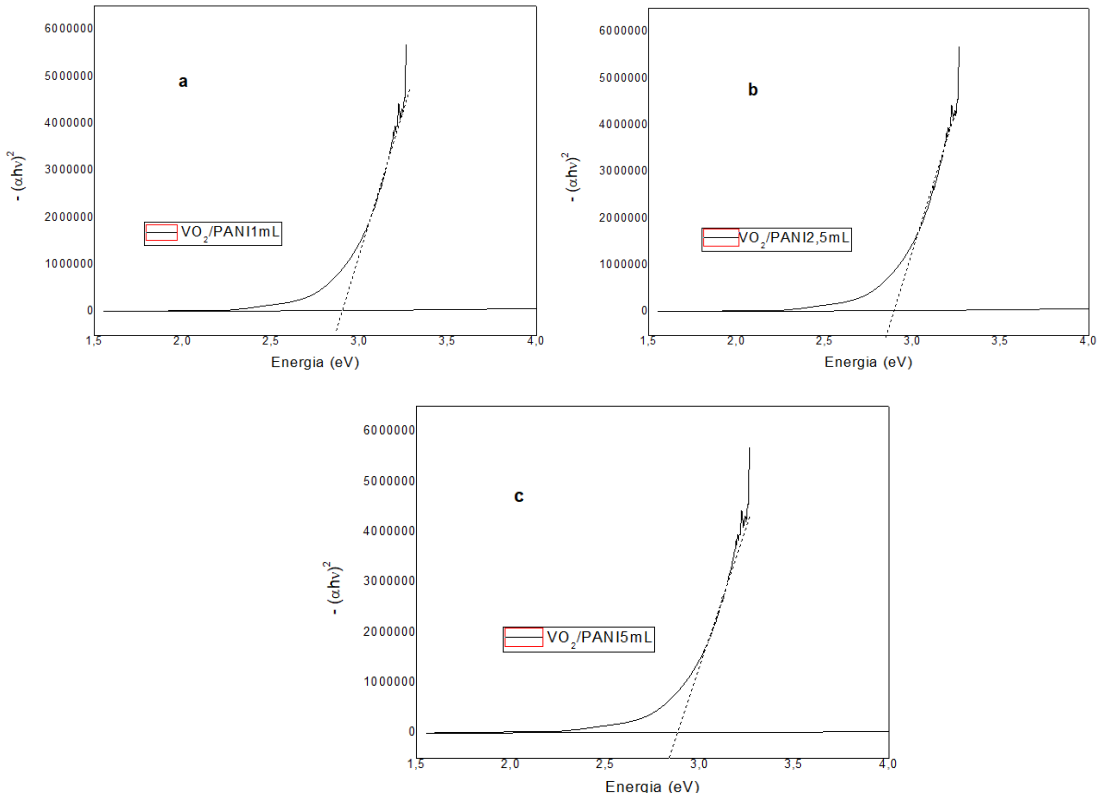
Na Tabela 9 estão listados os valores de *bandgap* medidos para os compostos híbridos VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5, como também são apresentados os valores de níveis de energia HOMO e LUMO.

Tabela 9 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5 e VO_2/PANI5.

VO_2/PANI	E_{gap} (eV)	E_{ox} (V) vs Ag/AgCl	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
1mL	2,86	0,35	-5,34	-2,48
2,5mL	2,85	-0,93	-4,06	-1,21
5mL	2,82	-0,85	-4,14	-1,32

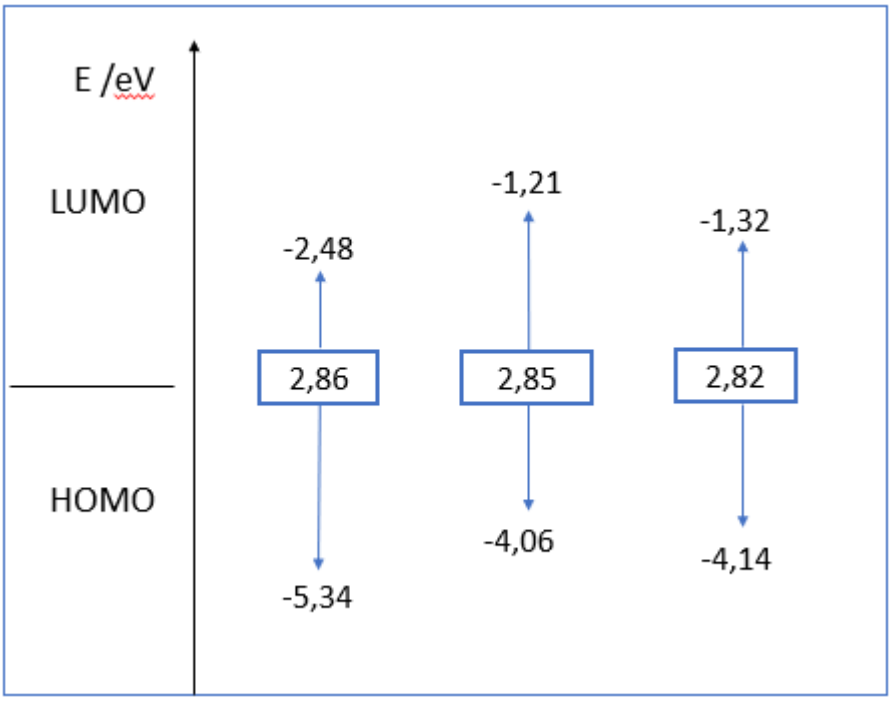
Esta redução nos intervalos de bandas ópticas em comparação com VO_2 podem ser devidas à criação de estados localizados dentro do intervalo de bandas ópticas da matriz hospedeira quando adicionadas com diferentes concentrações de PANI e o intervalo de bandas ópticas é reduzido em conformidade.[109] A Figura 49 mostra a determinação do *bandgap* para os compostos híbridos VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5, VO_2/PANI5.

Figura 49 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PANI1, b) VO_2/PANI2,5 e c) VO_2/PANI5.



Então, a partir dessas Equações 15 e 16 foram obtidos os valores E_{gap}, EHOMO e ELUMO para os compostos híbridos VO_2/PANI1, VO_2/PANI2,5, e VO_2/PANI5, conforme mostra a Figura 50.

Figura 50 - Diagramas de bandas de energia do VO2/PANI1, do VO2/PANI2,5 e do VO2/PANI5.



5.5 Reações de intercalação dos polímeros PEO/QUI à matriz de VO_2

5.5.1 Difração de Raios-X de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5

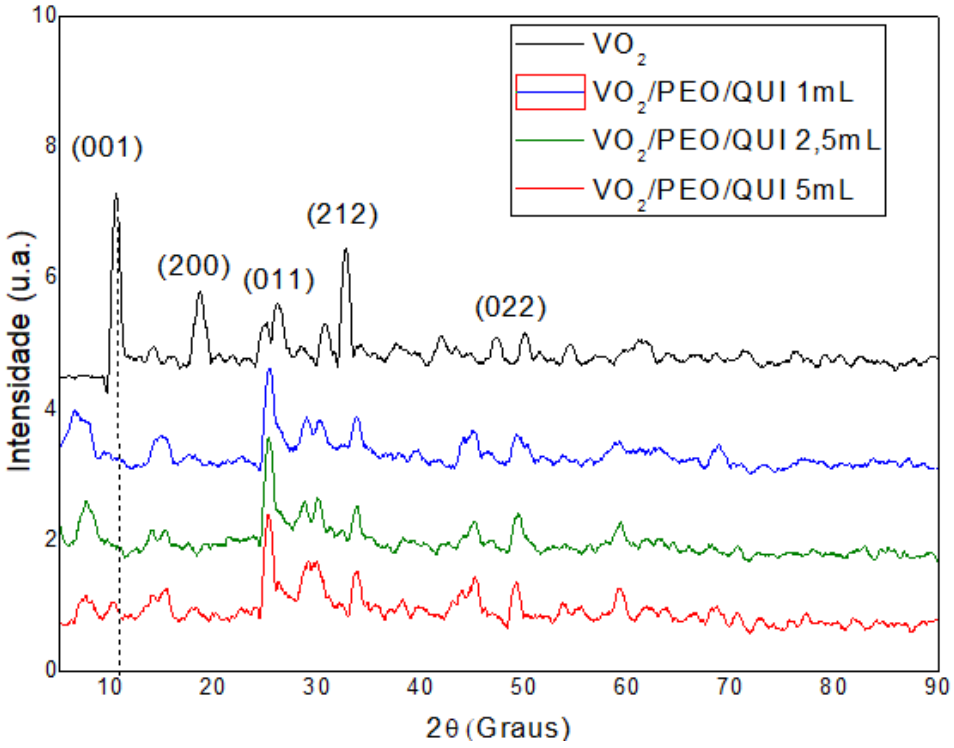
Na Figura 51 são apresentados os difratogramas para os produtos ternários de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. É possível observar um pico intenso em 25,80° e 50,24° característicos da matriz VO_2 e de PEO. No DRX observa-se uma diminuição do pico em 9,58° referente ao VO_2 e aumento do pico em 60,8° conforme aumento da concentração de polímero. O perfil dos picos no difratograma aponta a mudança do pico (001), indicativo da ocorrência de uma reação de intercalação dos polímeros na matriz. Esse deslocamento está deslocado levemente para esquerda e a distância lamelar calculada foi de d_{hkl} 1,363, 1,182, 1,157nm, para VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5, sendo um aumento de Δd 0,518, 0,337 e 0,312 nm, respectivamente, como apresentado na Tabela 10.

Estes resultados e o aumento das distâncias interlamelares sugerem uma intercalação entre os polímeros PEO/QUI e o óxido, obtendo um produto ternário. [98]

Tabela 10 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5em comparação com o VO_2.

Amostra	**d_{hkl} (nm)**	**Δd**
VO_2	0,845	------
VO_2/PEO/QUI1,	1,363	0,518
VO_2/PEO/QUI2,5	1,182	0,337
VO_2/PEO/QUI5	1,157	0,312

Figura 51 - Difratogramas do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

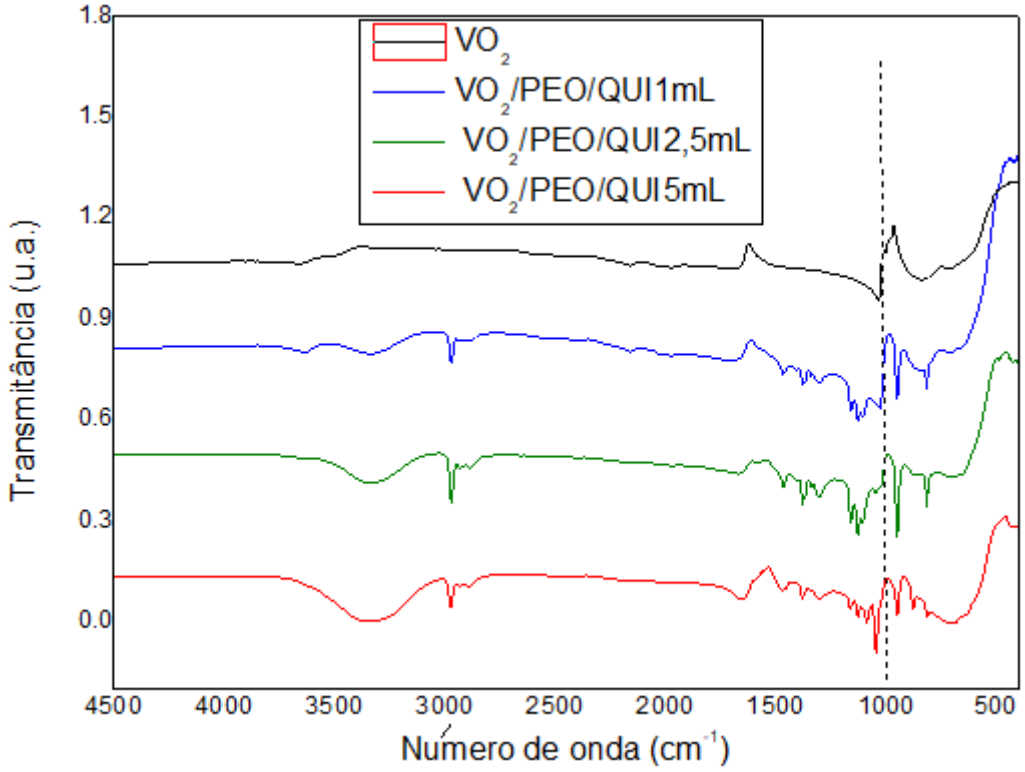


5.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

A partir da Figura 52 apresentam-se os espectros de FTIR do VO_2, e dos compostos híbridos ternários VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. É possível observar bandas características de VO_2 como relatado no item 5.1.2. Nota-se também bandas predominantes de PEO e Quitosana 1500 cm^{-1} da ligação C-O-C, estiramento -CH em 3000 cm^{-1} e em 1200 cm^{-1}, em 1100 cm^{-1} -CN, 3400 de -OH e -NH

da quitosana. [94] Há intensificação das bandas conforme aumento da concentração dos polímeros e um deslocamento do pico em 1050cm^{-1} para maiores comprimentos de onda. Esses resultados sugerem que houve uma interação química entre os polímeros e o óxido.

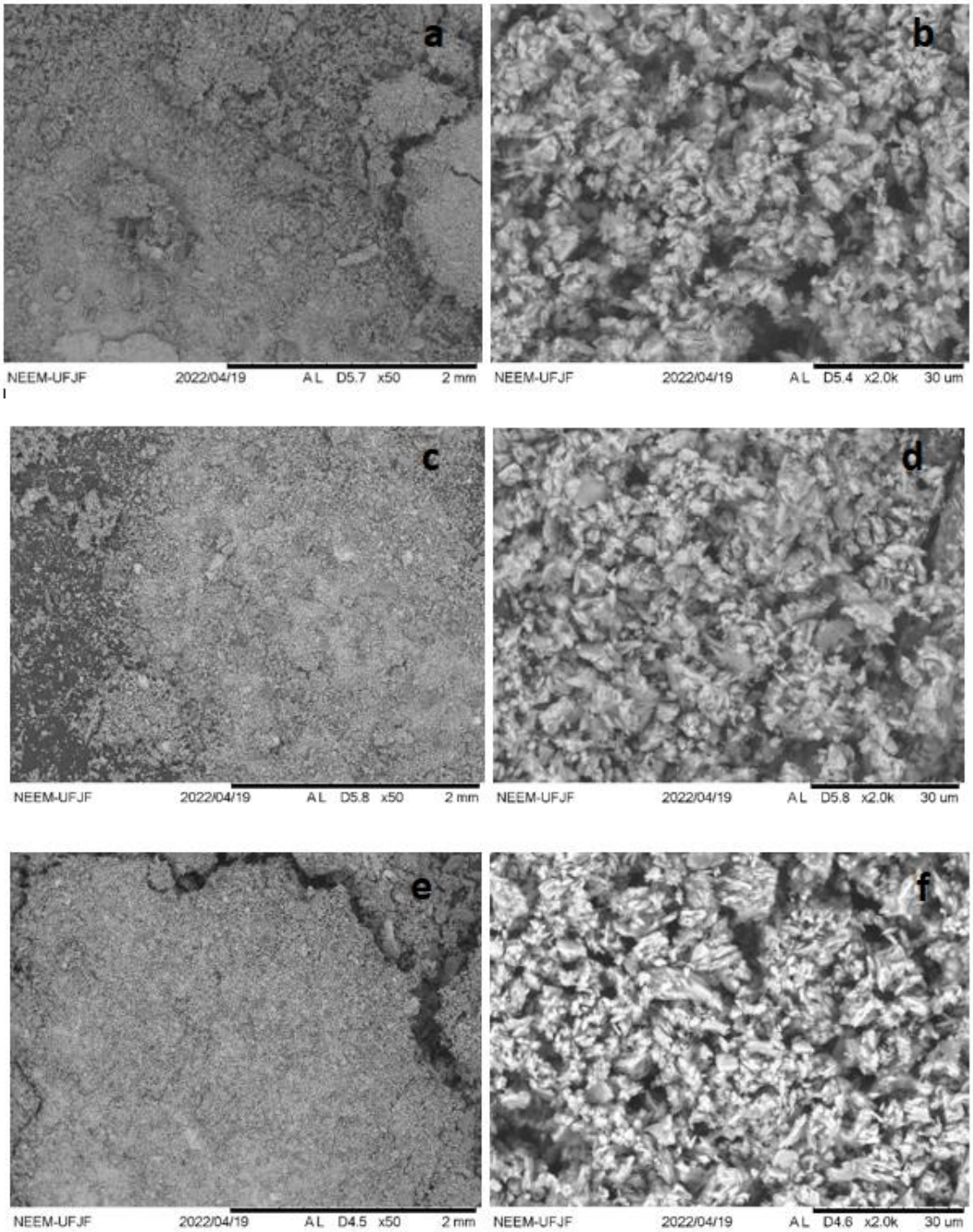
Figura 52 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.



5.5.3 Imagens de MEV do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

A Figura 53 mostra as imagens da superfície dos compostos ternários de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. Assim como as micrografias dos compostos híbridos binários, os compostos do grupo VO_2/PEO/QUI apresentaram porosidade e rugosidade, com formação de micro cristais em sua superfície. Desta forma, nas reações de intercalação, o polímero pode ter interagido com o VO_2, indicado pela mudança de superfície. [98]

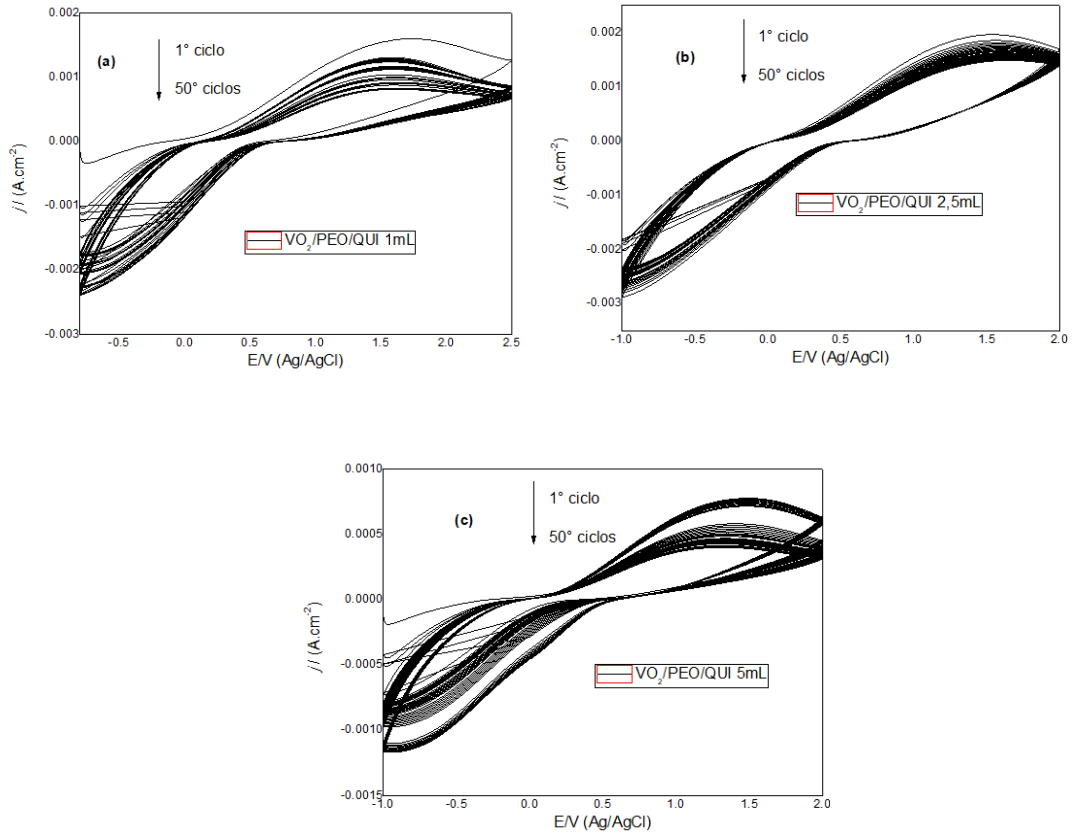
Figura 53 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do VO_2/PEO/QUI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/PEO/QUI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/PEO/QUI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x.



5.5.4 Voltametria cíclica do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

A partir dos voltamogramas cíclicos dos compostos ternários de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5 é possível observar (Fig. 54) a presença dos picos catódicos e anódicos em -2,0 a 2,5V *vs* Ag/AgCl. As principais diferenças em relação aos demais compostos híbridos e ao VO_2 consiste no fato de que os picos são menos definidos, o que deriva do fato de que a presença do material polimérico ocasiona um aumento do espaçamento da estrutura do dióxido de vanádio. Este aumento permite um acesso dos íons às regiões mais internas do material híbrido, fazendo com que a transferência de carga seja mais lenta, causando assim o alargamento dos picos. O estudo de reversibilidade através da razão entre as cargas q+/q- apresentou valores de 0,5709, 0,7766 e 0,7644 para o VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5 respectivamente, sendo que para VO_2/PEO5 houve uma diminuição na reversibilidade possivelmente devido ao impedimento estérico como observado para os compostos híbridos contendo PANI e quitosana na matriz. Contudo, a reversibilidade foi maior quando comparada ao VO_2 que obteve um valor de 0,3828.

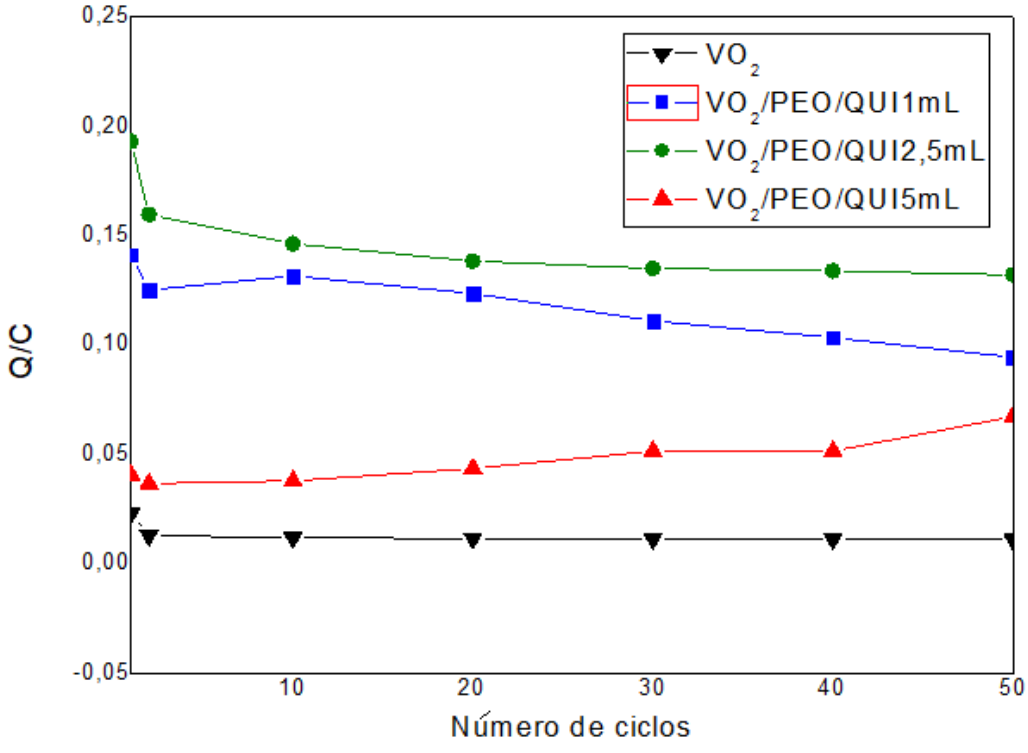
Figura 54 - Voltamogramas cíclicos de a) VO_2/PEO/QUI1, b) VO_2/PEO/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/QUI5. com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.5.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

A partir da Figura 55 observam-se as curvas de variação de carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5. O composto VO_2/PEO/QUI1 apresentou carga total inicial de 0,141 C, e nos 10°, 30° e 50° ciclos, as cargas totais foram de 0,1314, 0,1108 e 0,0948 C que correspondem a diminuição de 93,12, 78,52 e 67,19% de carga total inicial. Para o composto VO_2/PEO/QUI2,5 a carga total inicial foi de 0,1931 C, e nos 10°, 30° e 50° ciclos, obteve-se valores de carga de 0,1463, 0,1352, 0,1318 C que representam a diminuição de 75,76, 70,01% e 68,25%. Já para o composto VO_2/PEO/QUI5 foi observado que a carga total inicial foi de 0,04 C, ou seja, bem menor que aos demais resultados de VO_2/PEO/QUI1 e VO_2/PEO/QUI2,5, e também apresentou uma carga crescente até 50 ciclos. A carga total para os 10°, 30° e 50° foi de 0,038, 0,0518 e 0,067 C que corresponde a 95%, 129,5 e 167,5%. Ao contrário da estrutura contendo compostos individuais, a combinação de compostos orgânicos com estruturas inorgânicas deu origem a um material com melhores características. Com alta carga total inicial o VO_2/PEO/QUI2,5 foi o que apresentou melhores resultados deste grupo, sendo superior também ao VO_2. Quanto à estabilidade, todos os compostos híbridos atingem a acomodação estrutural após vários ciclos, o que resulta em melhor desempenho.

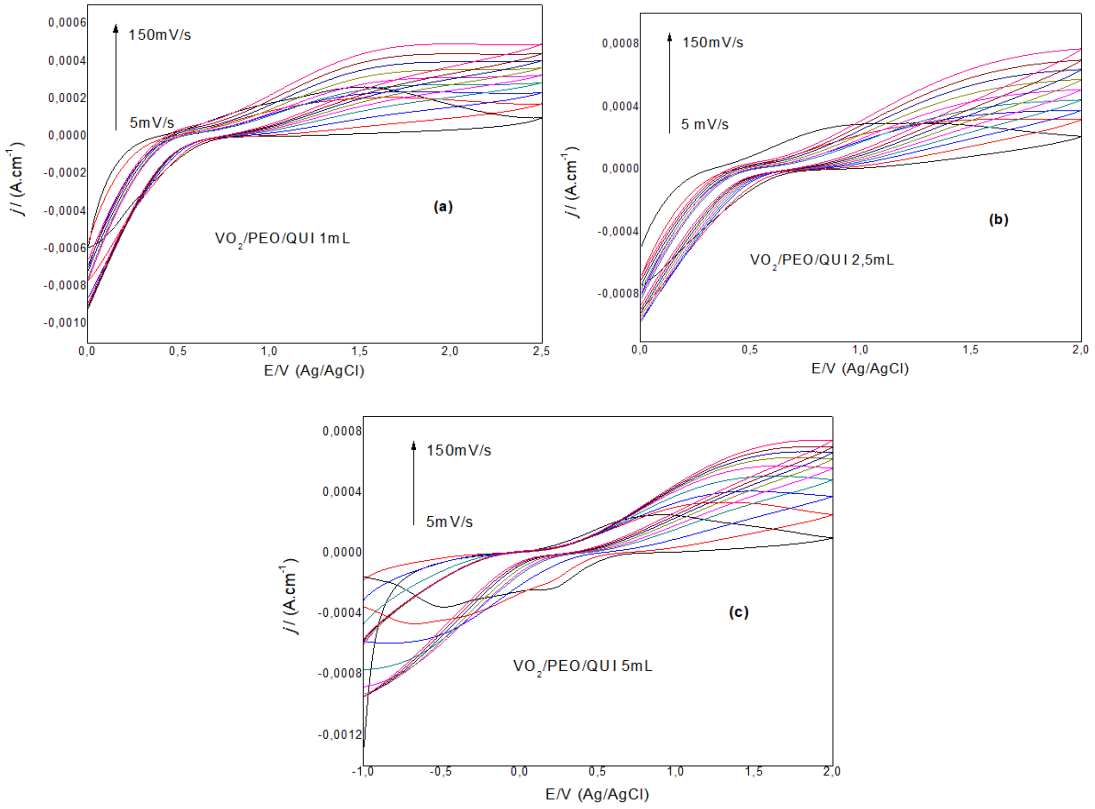
Figura 55 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.



5.5.6 Estudo da variação da velocidade de varredura de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

A partir da Figura 56 apresentam-se os voltamogramas cíclicos de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5 com velocidades de varredura de 5mV/s a 150mV/s. É possível observar nos compostos híbridos VO_2/PEO/QUI1 e VO_2/PEO/QUI2,5 um pico largo de oxidação entre 1,0 e 2,5V *vs* Ag/AgCl indicando uma transferência de carga mais lenta. Já para o composto VO_2/PEO/QUI5 foi observado picos estreitos de oxidação e redução que revela uma transferência de carga mais facilitada. Todos os compostos híbridos desse grupo se comportaram com maior carga total e maior área total com o aumento da velocidade de varredura.

Figura 56 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 5 a 150 mV/s do a) VO_2/PEO/QUI1, b) VO_2/PEO/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/QUI5., em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.

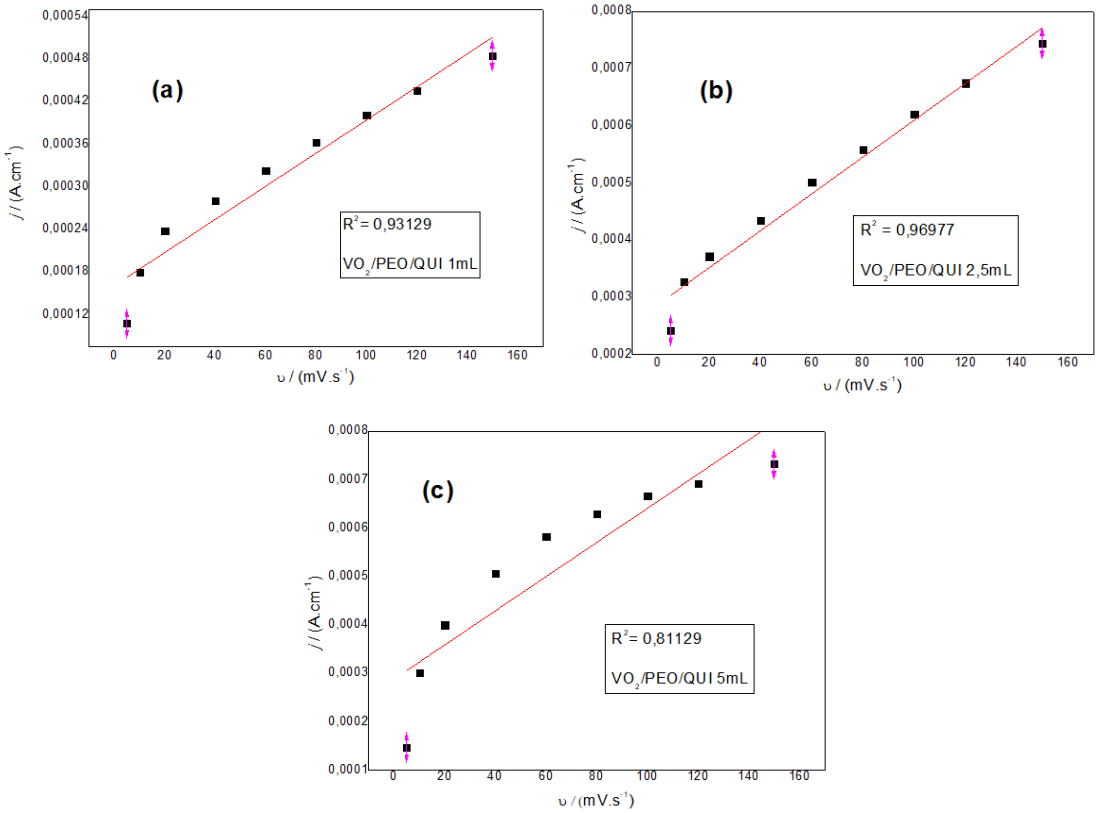


A partir da Figura 57 observam-se as relações lineares da densidade de corrente em função da variação da velocidade de varredura. Para VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5 o coeficiente de correlaçao R foi calculado sendo 0,93129, 0,96977 e 0,81129, respectivamente.

O FR foi calculado em 0,03886, 0,0589 e 0,0537 para VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5, respectivamente. Baseado na literatura, Trasatti

(1993), [70] o valor de FR abaixo de 0,3 é indicativo de uma superfície de eletrodo com baixa porosidade eletroquímica e, consequentemente, uma pequena área eletroquímica ativa. Porém as amostras de VO_2/PEO/QUI foram superiores ao VO_2 e o valor de FR com melhor resultado foi o composto de VO_2/PEO/QUI2,5, indicando uma melhor difusão, fato corroborado pelo resultado de voltametria cíclica no item 5.5.4.

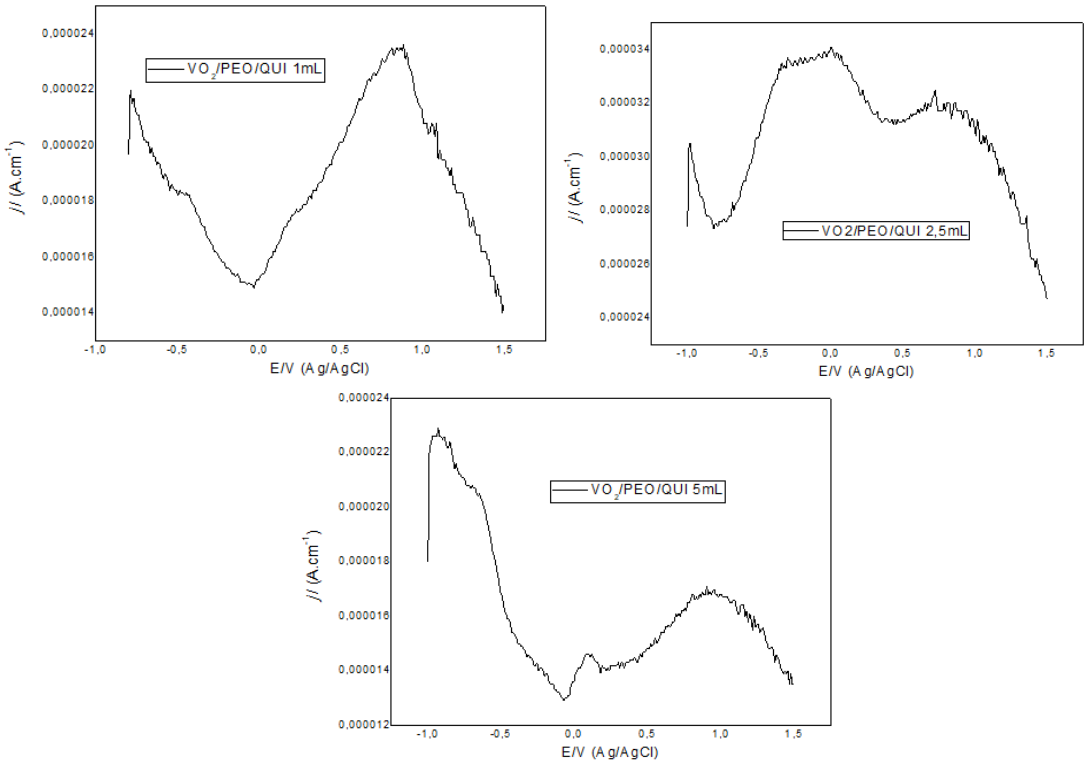
Figura 57 - Variações das densidades de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PEO/QUI1, b) VO_2/PEO/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/QUI5.



5.5.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

A partir da Figura 58 estão apresentadas as voltametrias de onda quadrada do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5 com velocidade de varredura de 20mV/s. Os resultados apresentaram picos de oxidação largos para o VO_2/PEO/QUI1 em torno de 0,0 a 1,5V *vs* Ag/AgCl, para o composto VO_2/PEO/QUI2,5 cerca de -0,5 a 1,5V *vs* Ag/AgCl e para o VO_2/PEO/QUI5 não apresentou um pico evidente. A corrente de pico foi crescente para as amostras de VO_2/PEO/QUI1 e 2,5 e foi inferior na amostra de VO_2/PEOQUI5 resultado corroborado pelo cálculo de reversibilidade que seguiu o mesmo desempenho.

Figura 58 - Voltamogramas de onda quadrada do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5 em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.

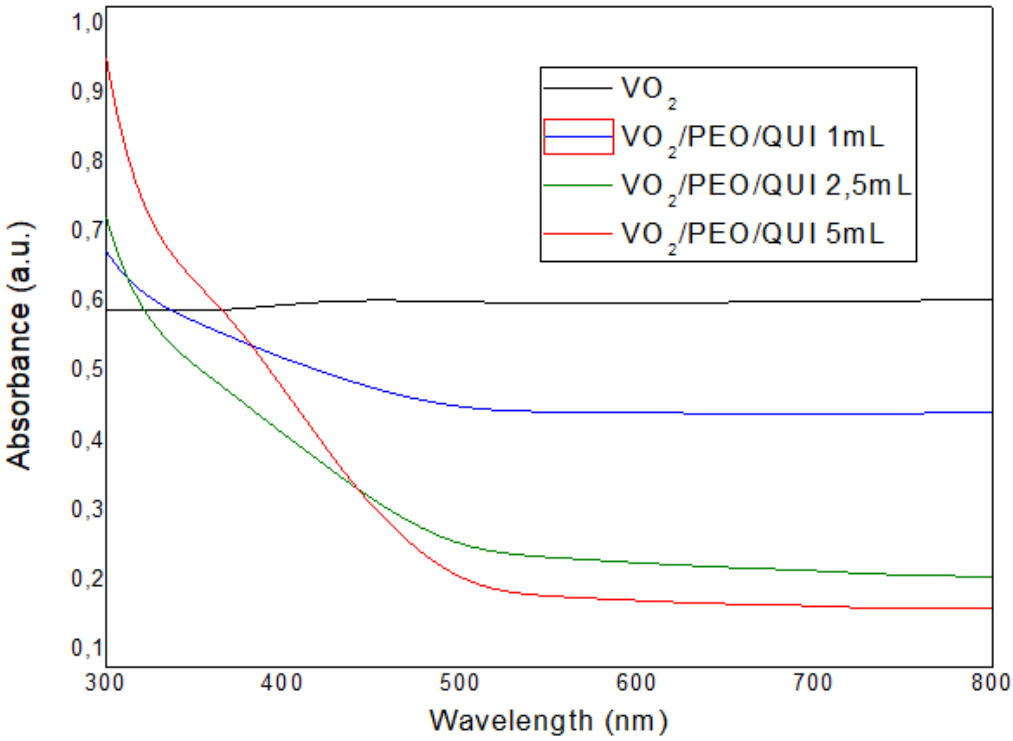


5.5.7 Espectro UV-Vis do VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

Os espectros de UV-Vis do composto híbrido VO_2/PEO/QUI em comparação com o VO_2, são mostrados na Figura 59. O pico de absorção evidente em 300 nm foi atribuído ao grupo carbonila devido aos grupos de transferência de carga que ocorrem na transição de n-$\pi*$. [95] A absorção na região visível diminui para os compostos híbridos em relação ao VO_2, sendo o valor mais baixo apresentado pela amostra VO_2/PEO/QUI5.

Na Figura 59 não é observado nenhum pico de absorção claro na faixa de comprimento de onda (390–590) nm para o filme de PEO puro. Com o aumento do volume de polímero essa banda fica menos evidente devido o PEO ser transparente o que não influencia o espectro UV-Vis. [89,96]

Figura 59 - Espectro UV-Vis do VO_2, VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.



5.5.8 Energia de *Bandgap* de VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

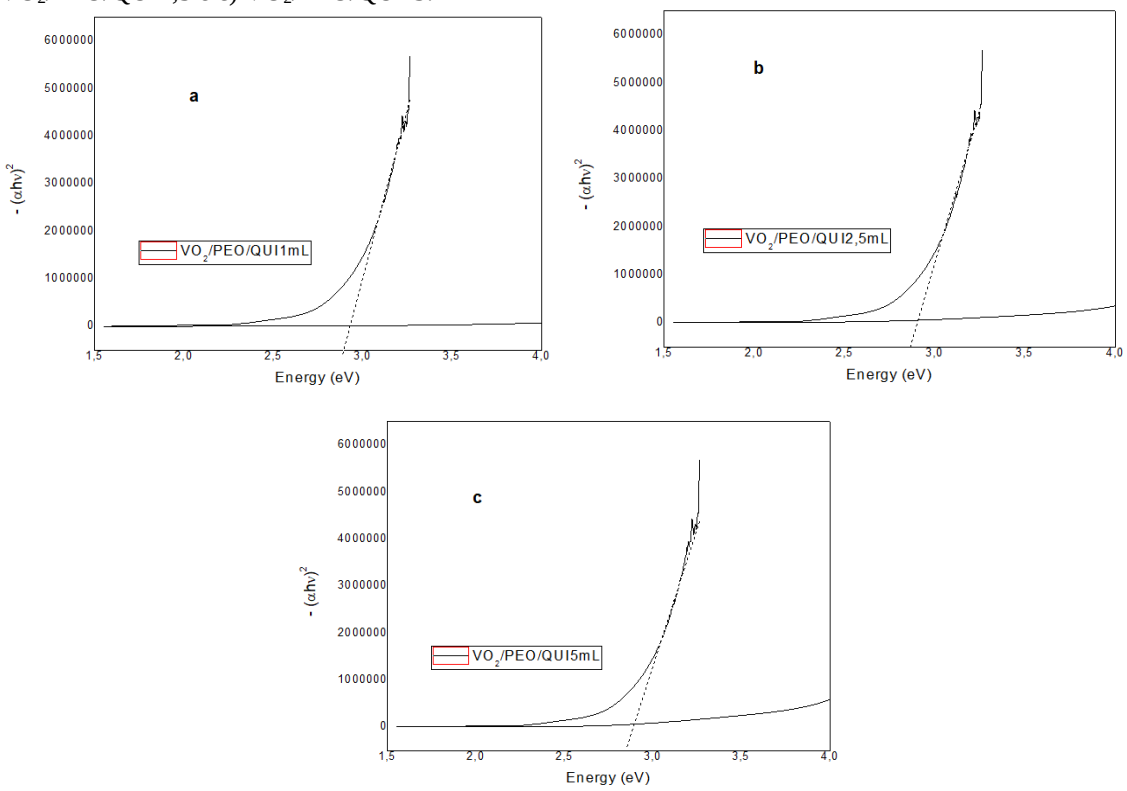
Semelhante ao VO_2 foi possível estimar o *bandgap* dos compostos híbridos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis utilizando o método Tauc plot. Na Tabela 11 estão listados os valores de *bandgap* medidos para os compostos híbridos, como também são apresentados os valores de níveis de energia HOMO e LUMO.

Tabela 11- Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI5.

VO_2/PEO/QUI	**E_{gap} (eV)**	**E_{ox} (V) vs Ag/AgCl**	**E_{HOMO} (eV)**	**E_{LUMO} (eV)**
1mL	2,86	1,68	-6,67	-3,81
2,5mL	2,84	1,48	-6,47	-3,63
5mL	2,87	1,53	-6,52	-3,65

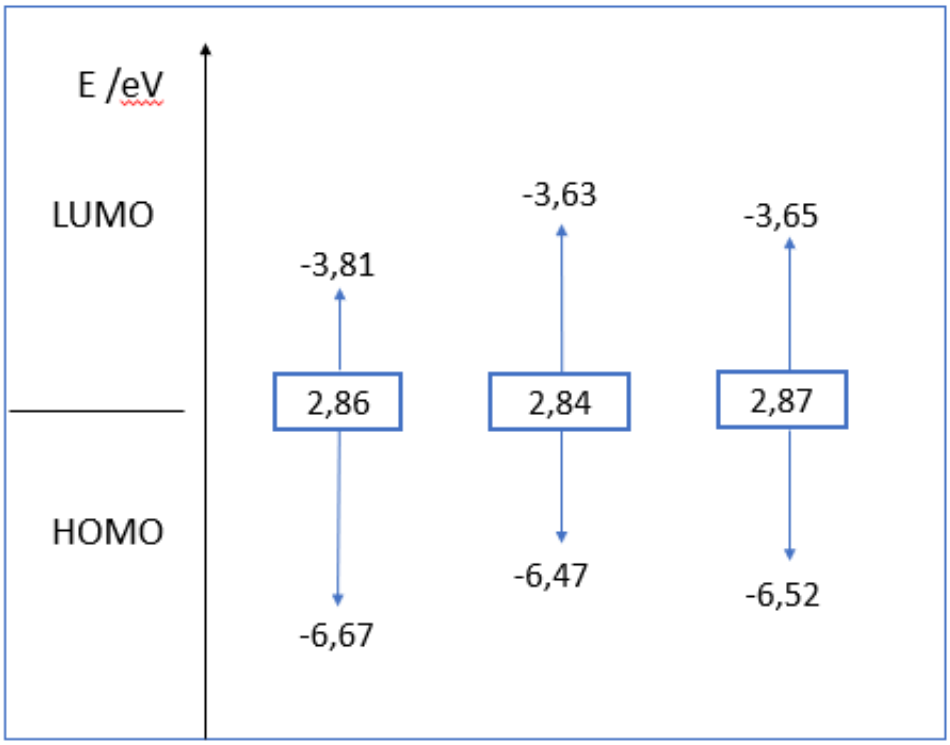
Durante o estudo do *bandgap*, percebe-se que geralmente está relacionado com os comprimentos de onda e suas absorções. O maior band gap está relacionado à absorção em comprimentos de onda mais curtos, como ocorreu em VO_2 e VO_2/PEO/QUI5 enquanto o menor *bandgap*, encontrado em VO_2/PEO/QUI2,5, está relacionado à absorção em comprimentos de onda maiores.[88] A Figura 60 mostra a determinação do *bandgap* para os compostos híbridos.

Figura 60 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PEO/QUI1, b) VO_2/PEO/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/QUII5.



Então, a partir dessas Equações 15 e 16 foram obtidos os valores E_{gap}, EHOMO e ELUMO para os compostos híbridos VO_2/PEO/QUI1, VO_2/PEO/QUI2,5, e VO_2/PEO/QUI5, conforme mostra a Figura 61:

Figura 61 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PEO/QUI1, do VO_2/PEO/QUI2,5 e do VO_2/PEO/QUI5, respectivamente.



5.5.9 Análise de área superficial específica pelo método de BET

As áreas superficiais pelo método BET foram realizadas e foram encontrados os valores de 1.797 m^2/g, 7.758 m^2/g e 5.123 m^2/g para VO_2/PEO/QUI5, VO_2/PEO/QUI2,5 e VO_2/PEO/QUI1, respectivamente. A eficiência coulombiana e a carga total dependem da área eletroquimicamente ativa e não necessariamente da área superficial. Porém, foi possível notar que a área eletroquimicamente ativa aumentou quando houve aumento da área superficial, indicando que o processo de transferência de íons de lítio foi facilitado conforme observado na Figura 55. [110,111]

5.6 Reações de intercalação dos polímeros PEO/PANI à matriz de VO_2.

5.6.1 Difração de Raios-X do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

A Figura 62 mostra os padrões de difração de raios-X do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. Foram observados picos intensos em 9,8°, 25,80° e 32.6° referentes a matriz VO_2, PEO e PANI. O perfil dos picos no difratograma

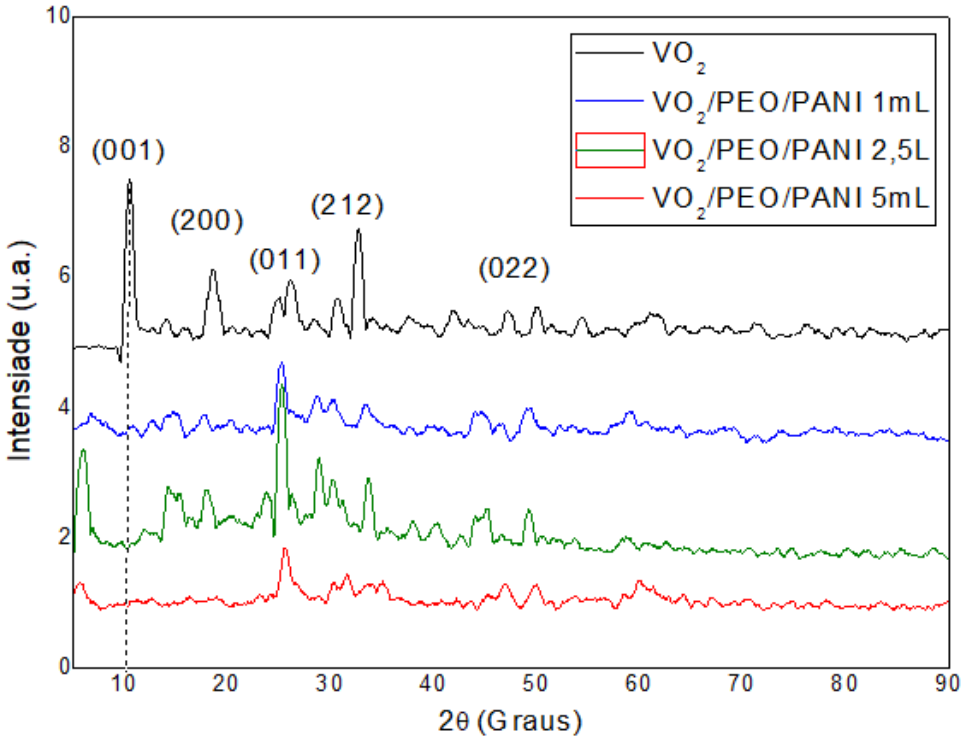
aponta a deslocamento do pico (001), indicativo de lamela, com a inserção do polímero PEO/PANI e foi calculado obtendo um valor de d_{hkl} 1,310, 1,438, 1,610 nm para VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5, sendo um aumento de Δd de 0,465, 0,593 e 0,765 nm, respectivamente, como mostrado na Tabela 12.

Estes resultados e a diferença das distâncias interlamelares sugerem uma intercalação entre os polímeros PEO/PANI e o óxido, obtendo um produto ternário. [94]

Tabela 12 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 em comparação com o VO_2.

Amostra	**d_{hkl} (nm)**	**Δd**
VO_2	0,845	------
VO_2/PEO/PANI1	1,310	0,465
VO_2/PEO/PANI2,5	1,438	0,593
VO_2/PEO/PANI5	1,610	0,765

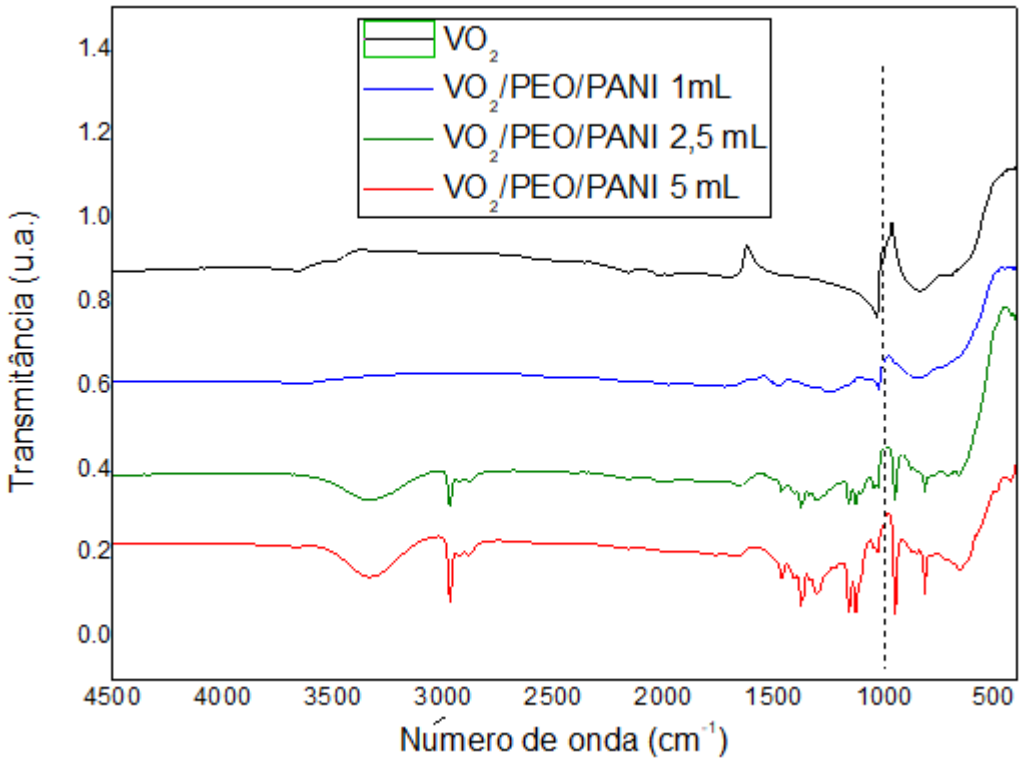
Figura 62 - Difratogramas de VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.



5.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

A Figura 63 apresenta os espectros de FTIR do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. em comparação com o VO_2. O espectro contém todos os picos característicos de PEO e PANI como descrito no item 5.2.2 e 5.4.2. No entanto, há mudanças nas intensidades e a posição dos picos existentes a partir de 1565 cm^{-1} a 680 cm^{-1} além da banda muito larga em 3500–3000 cm^{-1} que aumenta com o aumento da adição dos polímeros. Há também um deslocamento de picos entre 1050 a 1500 cm^{-1}, que sugere uma possível intercalação. Esses resultados indicam que uma interação química significativa ocorreu entre o PEO, a PANI e o dióxido de vanádio. [112]

Figura 63 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

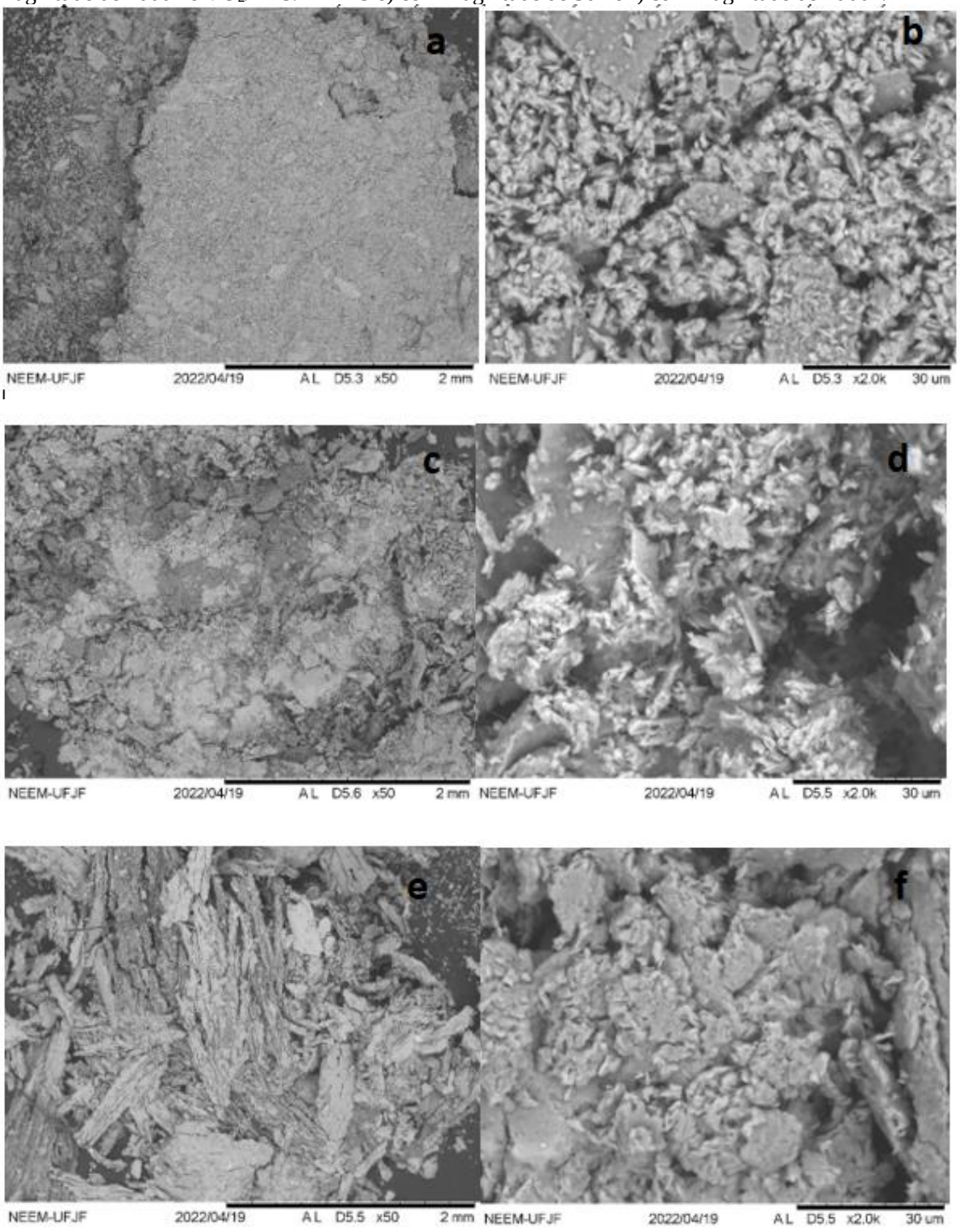


5.6.3 Imagens de MEV VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

As micrografias dos compostos ternários de VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. são mostradas na Figura 64. Apesar de as imagem mostrarem que as superfícies das amostras é porosa, as micrografias deste grupo com volumes diferentes apresentaram partículas de micro cristais e cristais maiores sendo

mais heterogêneos, diferente dos outros grupos. Em comparação com o VO_2, as amostras apresentaram superfícies diferentes caracterizando uma interação entre o óxido e os polímeros. [112]

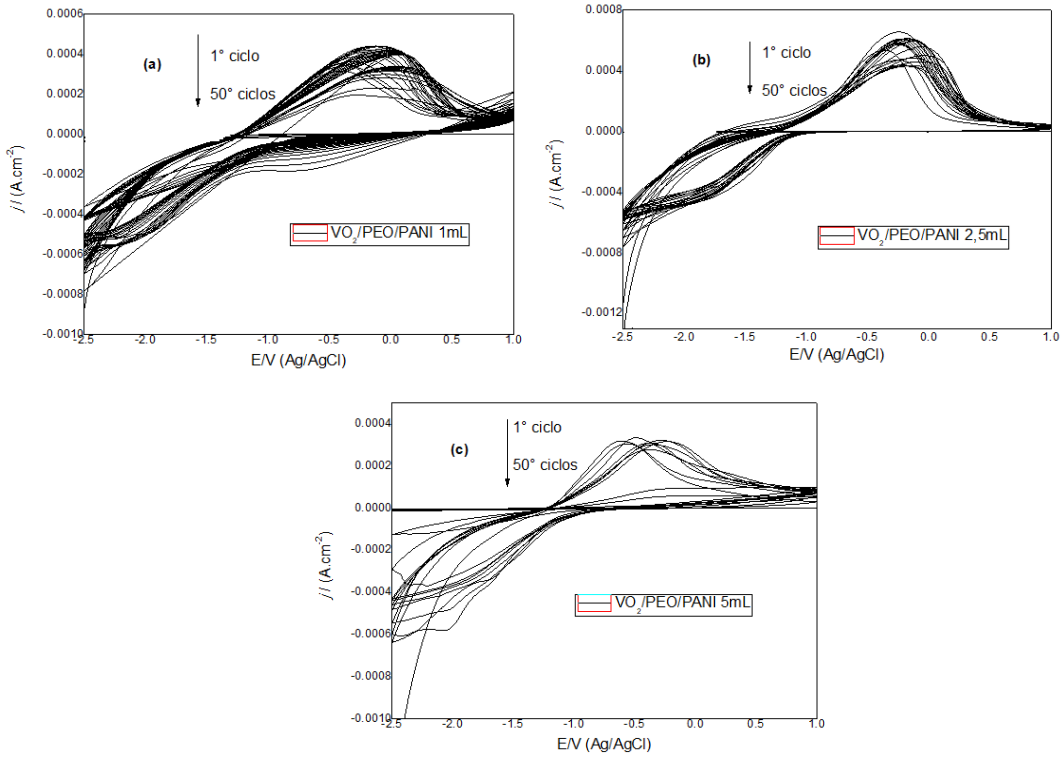
Figura 64 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do VO_2/PEO/PANI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/PEO/PANI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/PEO/PANI 5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x.



5.6.4 Voltametria cíclica, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

Na Figura 65 são mostrados os voltamogramas cíclicos dos compostos híbridos ternários VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. Os gráficos de VC mostram para esse grupo picos anódicos de oxidação em de -1,0 a 0,5V vs Ag/AgCl e picos catódicos de redução entre -1,0 a 2,5V vs Ag/AgCl do processo redox de V(IV)/V(III). Os picos dos processos redox mais definidos foram os do VO_2/PEO/PANI2,5 indicando uma transferência de carga mais rápida, além de uma menor variação de carga até 50 ciclos. Este grupo também apresentou reversabilidade apresentando um valor de q+/q- de 0,5233, 0,8667 e 0,4523, respectivamente, para cada volume. Todos se mostraram melhores resultados comparados ao VO_2 que apresentou um valor de 0,3828, mesmo o composto híbrido VO_2/PEO/PANI5 ter apresentado um valor menor, que pode ser devido ao excesso de volume e impedimento estérico dos polímeros.

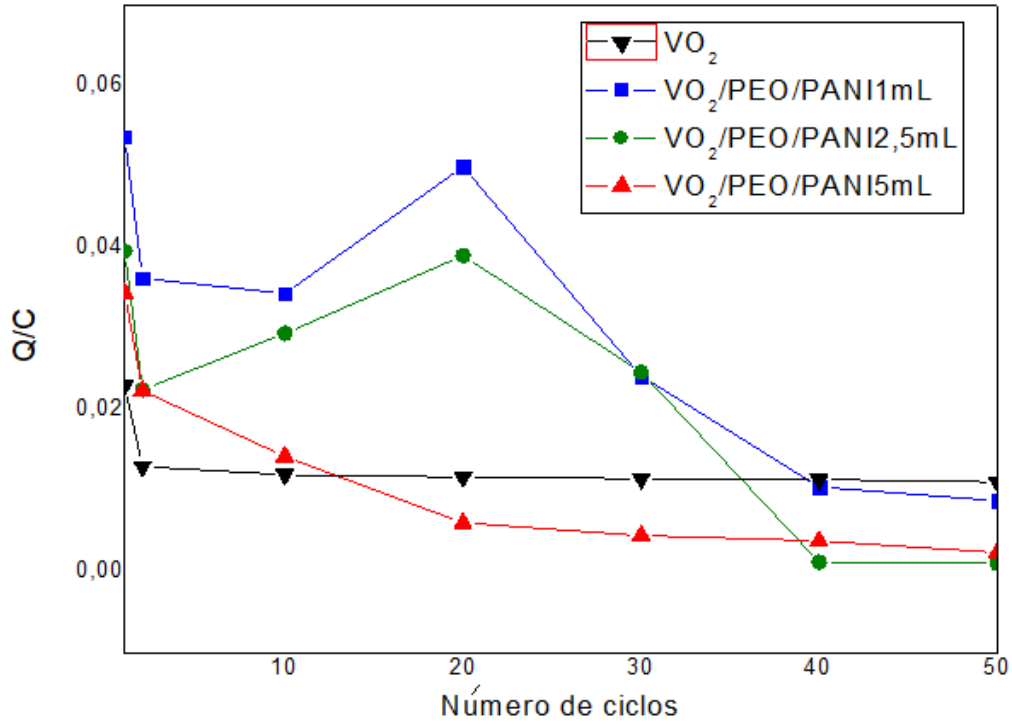
Figura 65 - Voltamogramas cíclicos do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.6.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

As curvas de variação de carga do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 são apresentadas na Figura 66. Para o composto VO_2/PEO/PANI1 foi obtida uma carga total inicial de 0,054C. Nos ciclos 10°, 30° e 50° apresentou carga total de 0,034, 0,024 e 0,0086 C que representa 62,96, 44,44 e 15,92% de carga total inicial. O composto VO_2/PEO/PANI2,5 apresentou carga inicial total de 0,039 C. No 10°, 30° e 50° ciclo apresentou carga de 0,029, 0,024 e 0,0011 C que corresponde a 75,36%, 61,54% e 2,82% da carga total, respectivamente. Esses dois compostos híbridos citados apresentaram um aumento de carga no 20° ciclo, e nos outros ciclos adiante voltou a decrescer. Já o composto VO_2/PEO/PANI5 obteve 0,034 C de carga inicial. No 10°, 30° e 50° ciclo mostraram carga de 0,014, 0,045 e 0,0021 C, que representa, em porcentagem, 41,28%, 32,35% e 6,176%, respectivamente. A presença de tanto um polímero condutor de íons quanto um polímero condutor de elétrons na matriz VO_2 obteve a melhora de características eletroquímicas nos primeiros ciclos. Em suma, na presença dos polímeros PEO e PANI os compostos apresentaram carga inicial superior ao VO_2, porém, esse novo material ainda não apresenta estabilidade na carga total até 50 ciclos.

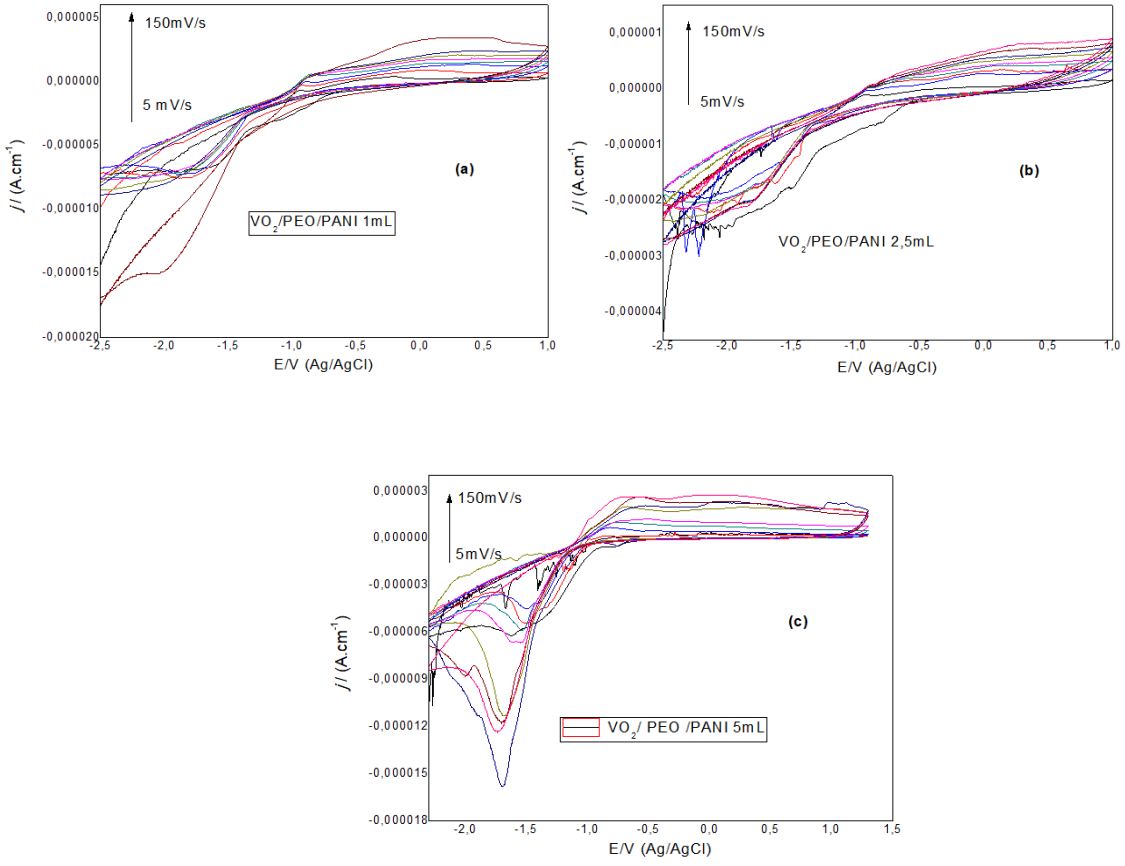
Figura 66 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.



5.6.6 Estudo da variação de velocidade de varredura do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

A Figura 67 mostra os voltamogramas cíclicos do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 com velocidades de varredura de 5mV/s a 150mV/s. É possível observar picos largos de oxidação nos compostos híbridos e um pico de redução mais evidente em VO_2/PEO/PANI5, o que torna possível inferir que ocorre uma difusão de íons lítio mais facilitada nesse composto. Ao contrário dos anteriores, esse grupo apresentou diminuição de carga total e área total com o aumento da velocidade de varredura.

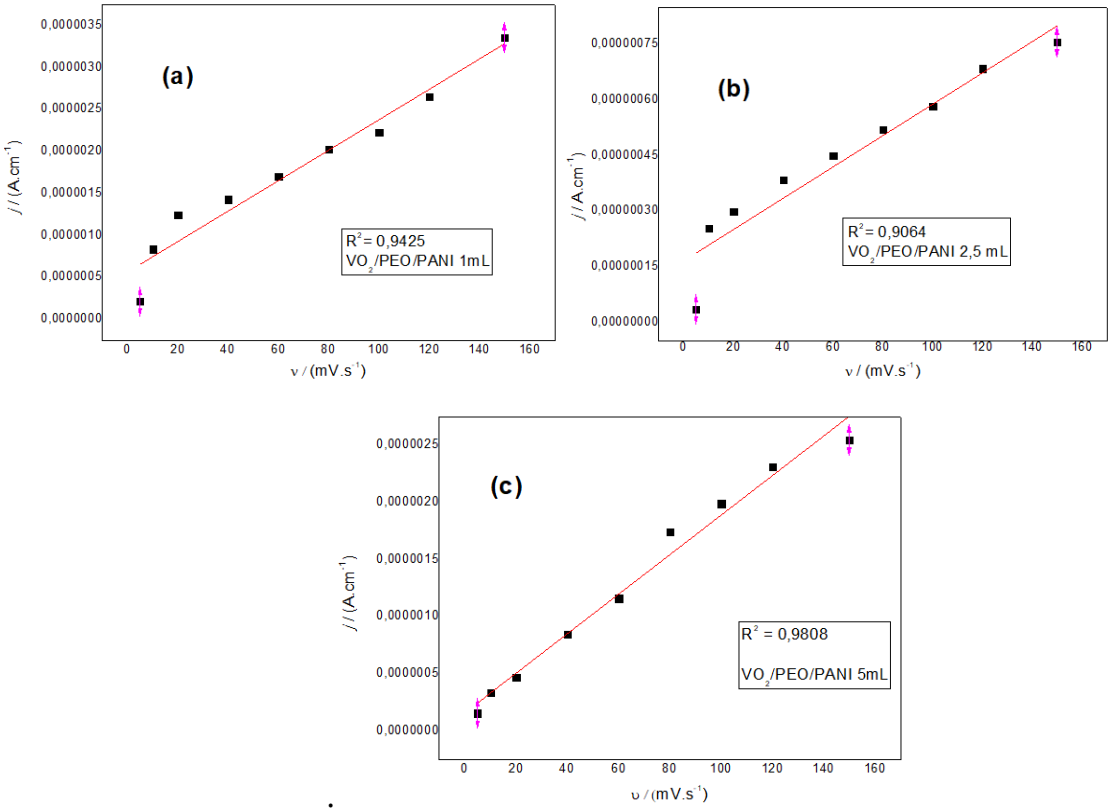
Figura 67 - Voltamograma cíclico com velocidade de varredura de 5 a 150 mV/s do a) VO_2/PEO/PANI1, b) VO_2/PEO/PANI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI5, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de LiClO4/ACN.



A Figura 68 mostra a relação linear quando a densidade de corrente foi plotada em relação à variação da velocidade de varredura para o VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5. O coeficiente de correlaçao R foi calculado em 0,9425, 0,90638 e 0,9808, respectivamente, quando υ varia de 5 a 150 mV/s.

O FR foi calculado em 0,0256, 0,0512 e 0,0288 para cada concentração, respectivamente. Baseado na literatura, Trasatti (1993)[70], foi obtido um valor de FR abaixo de 0,3 é indicativo de uma superfície de eletrodo com baixa porosidade eletroquímica e, consequentemente, uma pequena área eletroquímica ativa, sendo o composto com melhor área ativa o VO_2/PEO/PANI2,5. Todos os compostos híbridos deste grupo obtiveram valor de FR maior comparado ao VO_2.

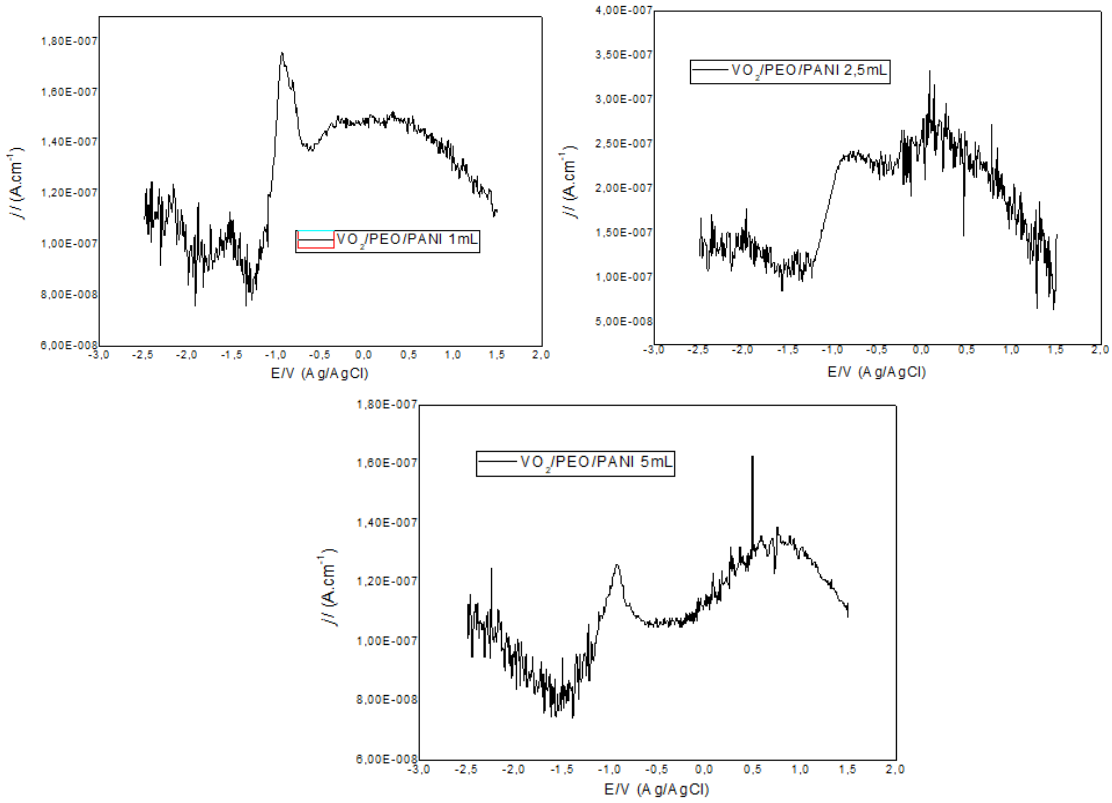
Figura 68 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PEO/PANI1, b) VO_2/PEO/PANI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI5.



5.6.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

A partir da Figura 69 está apresentada a voltametria de onda quadrada doVO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 com velocidade de varredura de 20mV/s. Os resultados obtidos foram um pico de oxidação mais evidente em torno de -1,0 a -0,5V *vs* Ag/AgCl, e um pico mais alongado entre -0,5 a 1,5V *vs* Ag/AgCl, em todos deste grupo. A corrente de pico foi crescente para as amostras de VO_2/PEO/PANI1 e VO_2/PEO/PANI2,5 e foi inferior na amostra de VO_2/PEO/PANI5, resultado semelhante pelo cálculo de reversibilidade que seguiu o mesmo comportamento.

Figura 69 - Voltamogramas de onda quadrada do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.

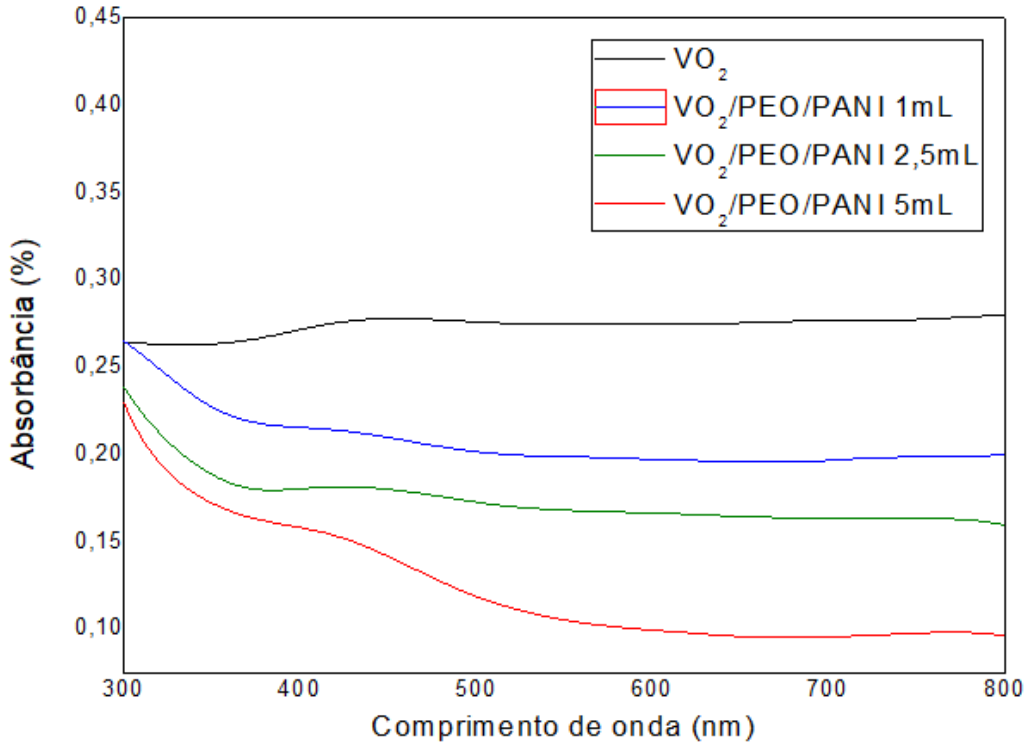


5.6.8 Espectro UV-Vis do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

Os espectros de UV-Vis dos compostos híbridos VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5 em comparação com o VO_2, são mostrados

na Figura 70. Os polímeros condutores PEO e PANI possuem um sistema conjugado de ligações duplas em um polímero de base. Esses polímeros apresentam algumas transições convencionais como $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. [113] O pico espectral UV-visível na região de 300 nm é devido aos grupos anilina e as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ representam os anéis benzenoides/quinóides nas regiões próximas a 400 nm que corresponde ao estado eletricamente condutor da PANI, o sal esmeraldina. [114]

Figura 70 - Espectro UV-Vis do VO_2, VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.



5.6.9 Energia de *Bandgap* do VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

Na Tabela 13 estão listados os valores de *bandgap* medidos para os compostos híbridos VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5, como também são apresentados os valores de níveis de energia HOMO e LUMO.

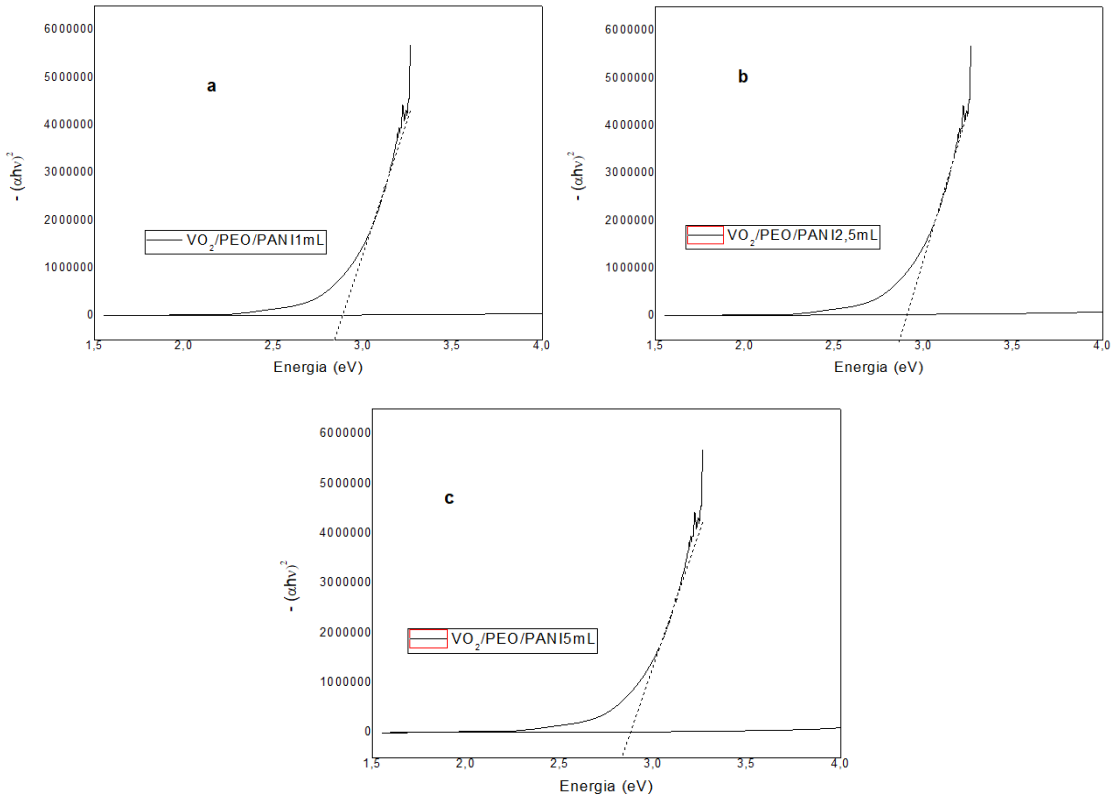
Tabela 13 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

VO_2/PEO/PANI	E_{gap} (eV)	E_{ox} (V) vs Ag/AgCl	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
1mL	2,84	-0,11	-4,88	-2,04
2,5mL	2,84	0,49	-5,48	-2,64

5mL	2,86	-0,26	-4,73	-1,87

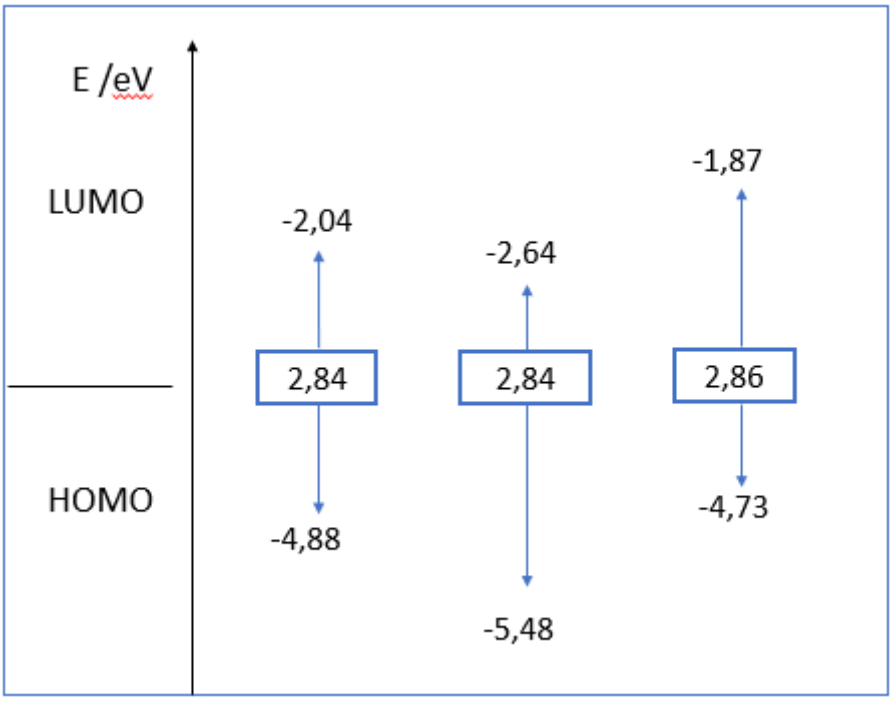
Como pode ser observado, o valor de *bandgap* para os compostos híbridos VO_2/ PEO/PANI apresentaram menor valor comparado com VO_2 como explicado nos compostos anteriormente. Mas, ao aumentar a concentração de polímero, aconteceu também o aumento do banda de energia, que pode estar relacionada a redução do tamanho das partículas. [115,116] A Figura 71 mostra a determinação do *bandgap* para os compostos híbridos VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5 e VO_2/PEO/PANI5.

Figura 71 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PEO/PANI1, b) VO_2/PEO/PANI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI5.



Então, a partir dessas Equações 15 e 16 foram obtidos os valores E_{gap}, EHOMO e ELUMO para os compostos híbridos VO_2/PEO/PANI1, VO_2/PEO/PANI2,5, e VO_2/PEO/PANI5, conforme mostra a Figura 72.

Figura 72 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PEO/PANI1, do VO_2/PEO/PANI2,5 e do VO_2/PEO/PANI5.



5.7 Reações de intercalação dos polímeros PANI/QUI à matriz de VO_2.

5.7.1 Difração de Raios-X do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5.

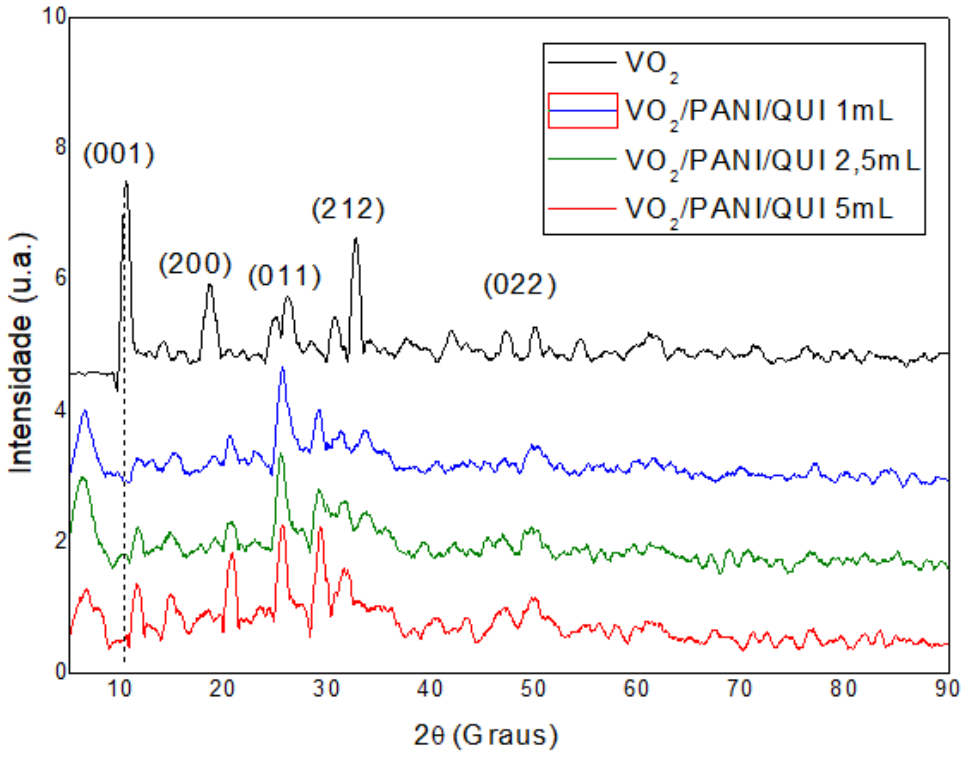
A Figura 73 representa os padrões de DRX de compostos do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI5. São observados picos em, 15,7° e 20,4° característicos do polímero quitosana. [118] Apresenta um pico intenso em 25,1° referente ao polímero condutivo PANI.[96] E ainda mostra picos em 9,6°, 26,8°, 34,7° e em 50,24° da matriz VO_2. Estes resultados são corroborados com resultados anteriores que indicam que houve interação entre o VO_2 e os polímeros adicionados. O perfil dos picos no difratograma aponta a mudança do pico (001), indicativo de lamela, com a inserção dos polímeros PANI/QUI e apresentando um valor de espaçamento interlamelar de d_{hkl} de 1,363, 1,402 e 1,331 nm, para VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5, sendo um aumento de Δd 0,518, 0,593 e 0,486 nm, respectivamente, como apresentado na Tabela 14.

Estes resultados e a diferença das distâncias interlamelares sugerem uma intercalação entre os polímeros PANI/QUI e o óxido, obtendo um produto ternário. [94]

Tabela 14 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5 em comparação com o VO_2.

Amostra	**d_{hkl} (nm)**	**Δd**
VO_2	0,845	------
VO_2/PANI/QUI1	1,363	0,518
VO_2/PANI/QUI2,5	1,402	0,557
VO_2/PANI/QUI5	1,331	0,486

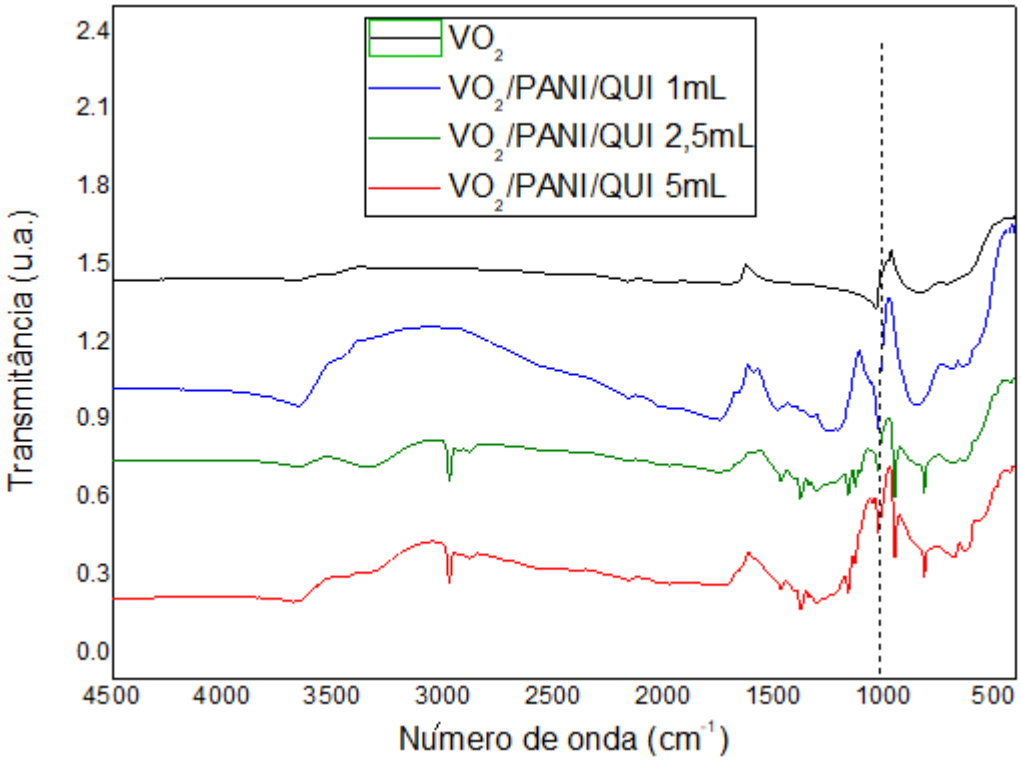
Figura 73- Difratogramas do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5.



5.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5.

Os FTIRs do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5 são mostrados na Figura 74 e foram empregados para investigar as interações entre VO_2, PANI e quitosana. Pode-se observar que os espectros dos compostos híbridos ternários são semelhantes ao da quitosana e PANI com VO_2 como apresentado no item 5.3.2 e 5.4.2. Há uma pequena diferença no alargamento das bandas características entre 2880 e 3440 cm^{-1} associadas às ligações de -OH e grupos $-NH_2$ que indica uma interação entre os polímeros e o óxido. Há também um deslocamento da banda entre 1050 a 1500cm^{-1}, indicativo de interação por intercalação. [118]

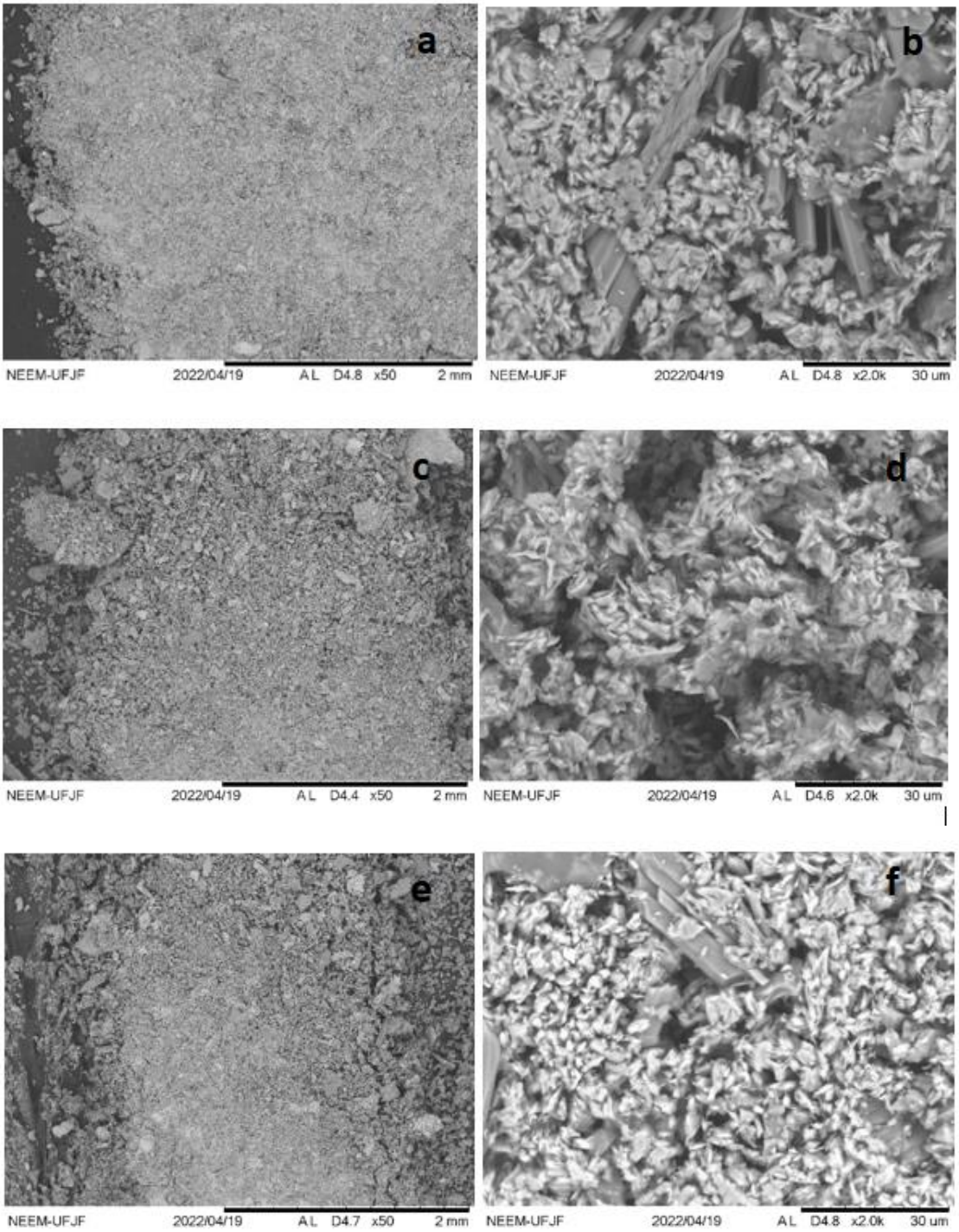
Figura 74 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5.



5.7.3 Imagens de MEV do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5.

A Figura 75 ilustra a superfície do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5 que foi estudada usando MEV. Semelhante às micrografias do composto VO_2/PEO/PANI, as micrografias deste grupo apresentaram alta porosidade, porém apresentaram superfície heterogênea com micro cristais e cristais maiores que se devem a presença do polímero PANI. Mesmo assim os polímeros apresentaram interação com o óxido formando um composto híbrido. [117]

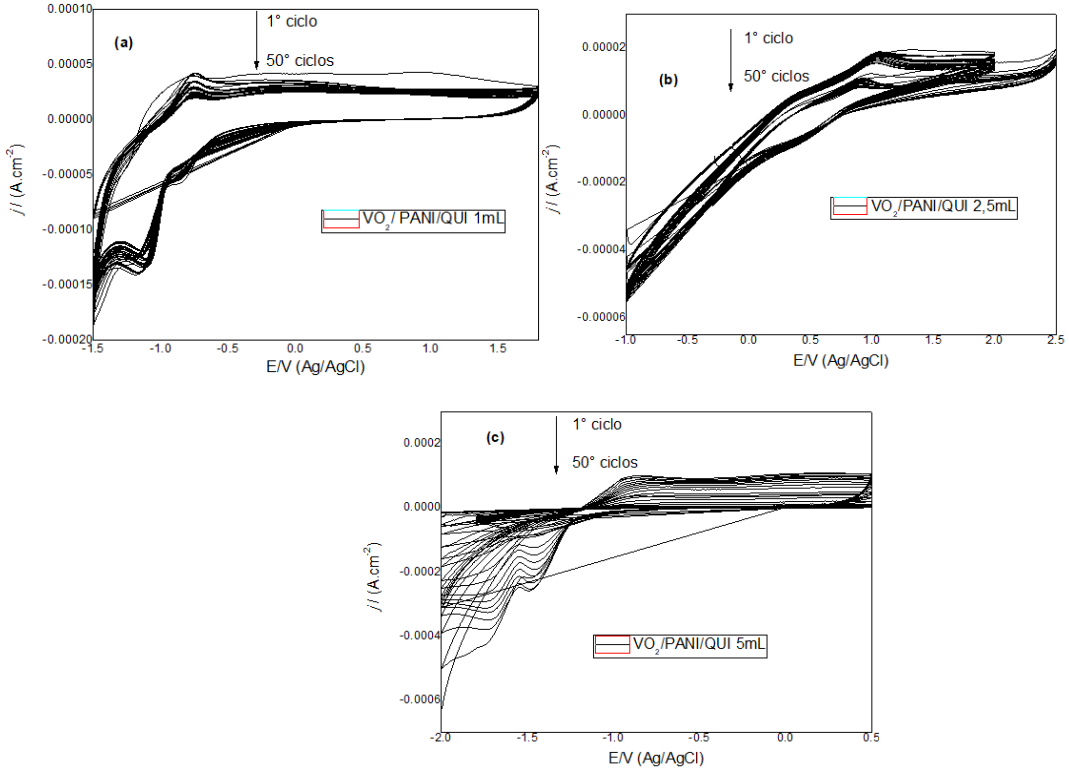
Figura 75 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de VO_2/PANI/QUI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/PANI/QUI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/PANI/QUI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x.



5.7.4 Voltametria cíclica do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI5.

Na Figura 76 são mostrados os voltamogramas cíclicos VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5. Foram observados picos estreitos de oxidação em -1,0 a -0,5V vs Ag/AgCl e redução em -1,5 a 0,5V vs Ag/AgCl para a amostra de VO_2/PANI/QUI1, indicando uma melhor difusão de íons lítio para esse composto corroborado pela alta reversibilidade apresentando um valor q+/q- em 0,9685, ou seja, maior área ativa para inserção/desinserção. O composto híbrido VO_2/PANI/QUI2,5 apresentou pico de oxidação em 0,5 a 1,5V vs Ag/AgCl e um leve pico de redução em 0,0 a 0,5V vs Ag/AgCl, com difusão intermediária desse grupo, com reversão de 0,5089. Já para o VO_2/PANI/QUI5 os picos da reação redox foram mais alargados indicando uma transferência de carga mais lenta, apresentando reversibilidade de 0,4834, apesar da diminuição da reversão.

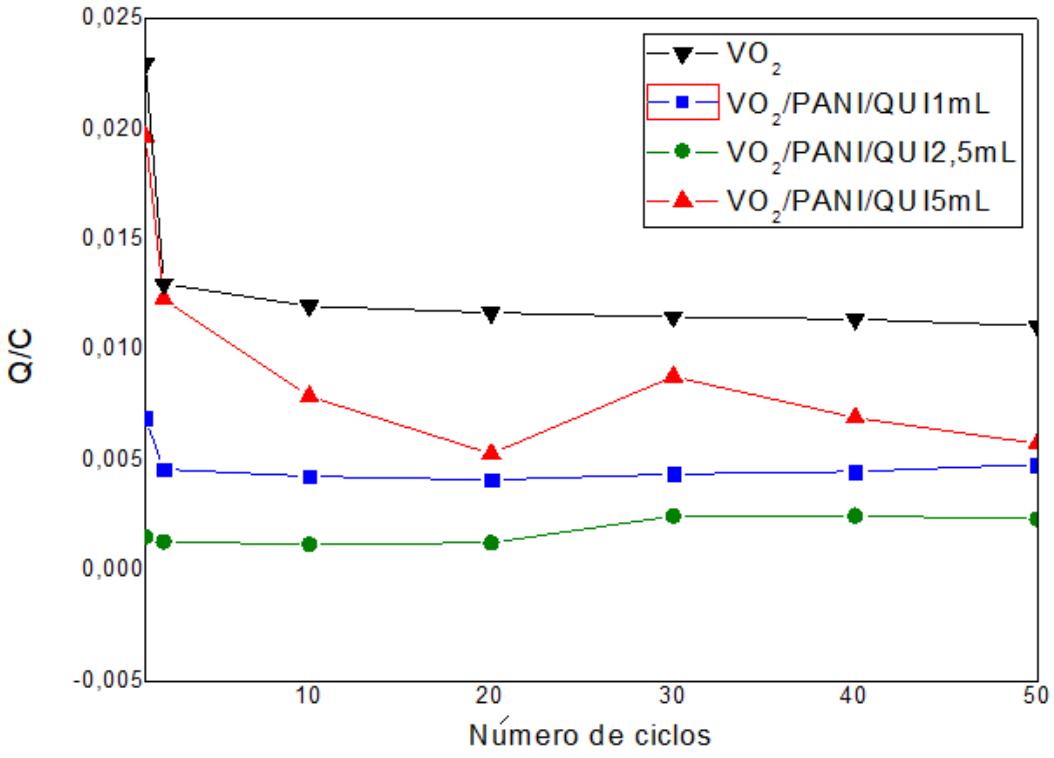
Figura 76 - Voltamogramas cíclicos do a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5 com ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.7.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5.

A Figura 77 mostra as curvas de variação de carga do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5. O composto VO_2/PANI/QUI1 apresentou carga total inicial de 0,0069C no primeiro ciclo. No 10°, 30° e 50° obteve de carga total 0,0042, 0,0044 e 0,0048C, que corresponde a 60,02, 63,77 e 69,56%, respectivamente. Para o composto VO_2/PANI/QUI2,5 foi obtido uma carga inicial total de 0,001537C no primeiro ciclo. No 10°, 30° e 50° ciclos apresentou, respectivamente, carga de 0,0012, 0,0025 e 0,0023C, com porcentagem de carga de 80,00, 166,66 e 153,33%. Apesar de ter ocorrido um aumento de carga até 50 ciclos neste composto híbrido, comparado a ciclagem do VO_2 apresentou resultado muito inferior. Já para o composto VO_2/PANI/QUI5 mostrou 0,019C de carga total inicial, a maior carga deste grupo, porém essa carga decresceu, apresentando no 10°, 30° e 50° ciclos cargas de 0,0081, 0,0087 e 0,0028C, que representa 42,63, 45,79 e 28,94%, de carga, respectivamente. Todos deste grupo apresentaram carga inicial total muito inferior comparada ao VO_2, que pode estar relacionada com o impedimento estérico pelo volume muito maior dos dois polímeros PANI e Quitosana.

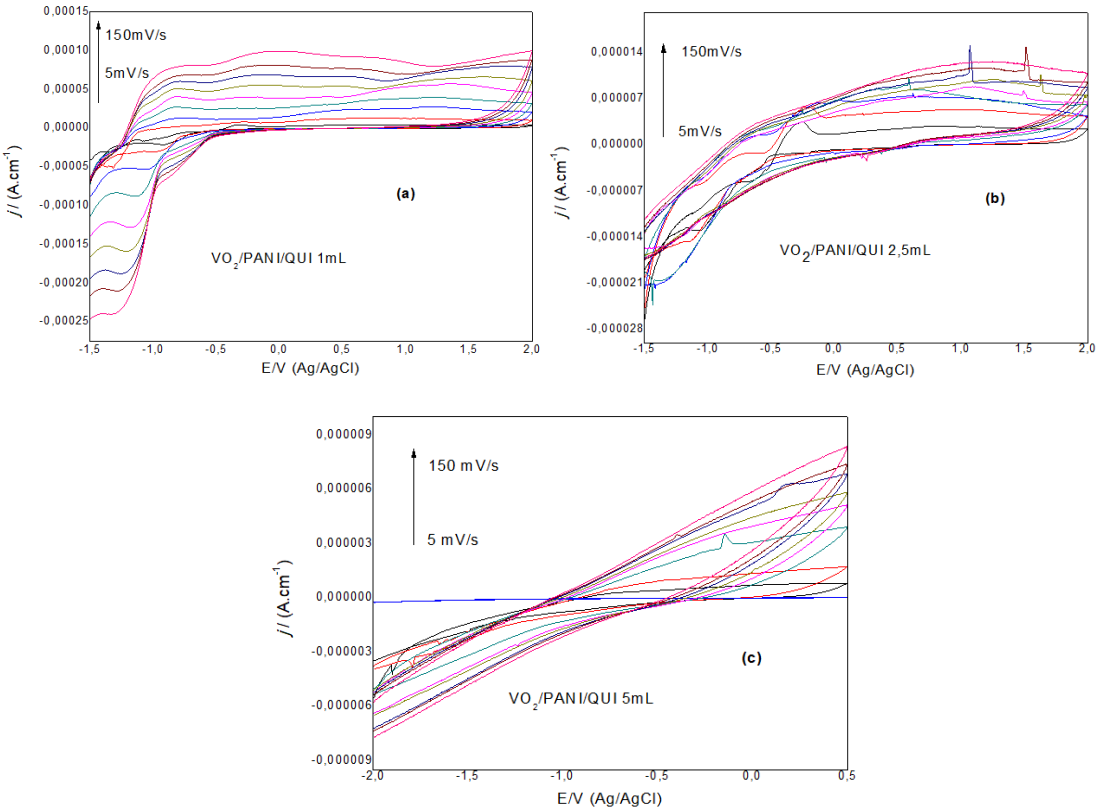
Figura 77 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5.



5.7.6 Estudo da variação da velocidade de varredura do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5.

A Figura 78 apresenta os voltamogramas cíclicos do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5 em com velocidades de varredura de 5mV/s a 150mV/s. É possível observar picos largos de oxidação nas amostras de VO_2/PANI/QUI1 e VO_2/PANI/QUI2,5 que indica que há a difusão mais facilitada e picos de redução mais evidente em -1,5 a -0,5 vs Ag/AgCl. Já para a amostra de VO_2/PANI/QUI5, que é possível inferir que ocorre uma difusão de íons lítio menos facilitada pois apresenta apenas pico de oxidação mais estreito indicativo de transferência de carga mais rápida.

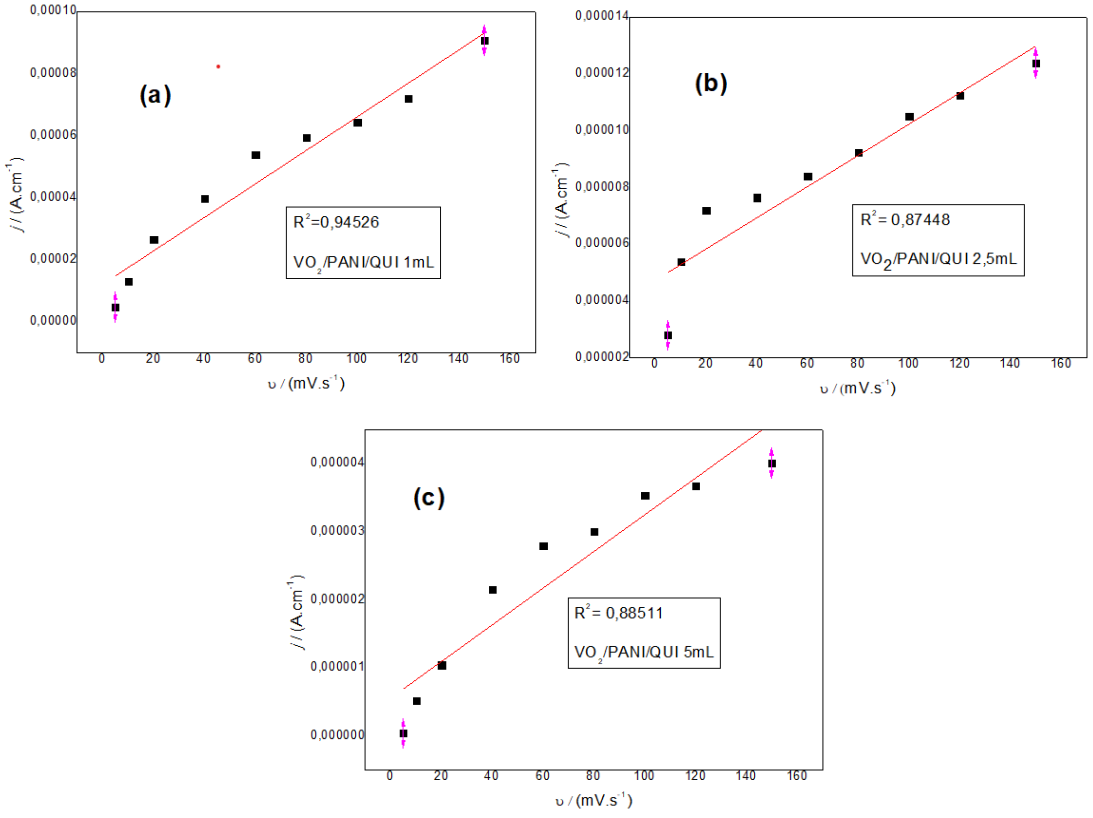
Figura 78 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 5 a 150 mV/s do a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5., em meio de 0,1mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



A relação linear é mostrada na Figura 79 quando a densidade de corrente foi plotada em relação à variação da velocidade de varredura. O coeficiente de correlaçao R foi calculado em 0,94526, 0,88511 e 0,87448 e, respectivamente, para as amostras VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5 quando υ varia de 5 a 150 mV/s.

O FR foi calculado em $9{,}00x10^{-3}$, $9{,}166x10^{-4}$ e $4{,}48x10^{-4}$, respectivamente, para cada composto híbrido. Baseado na literatura, Trasatti (1993)[70], foi obtido um valor de FR abaixo de 0,3 que é indicativo de uma superfície de eletrodo com baixa porosidade eletroquímica e, consequentemente, uma pequena área eletroquímica ativa. Porém a amostra de VO_2/PANI/QU1 apresentou resultado semelhante ao VO_2 para a amostra de 1mL e inferiores para as amostras de VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5, que pode estra relacionada ao volume dos polímeros que impede a difusão de íons lítio na superfície do óxido. Corroborado com o estudo da variação de carga na qual este grupo não apresentou estabilidade até 50 ciclos comparada os outros compostos híbridos, e apresentou uma variação de espaçamento interlamelar muito alta.

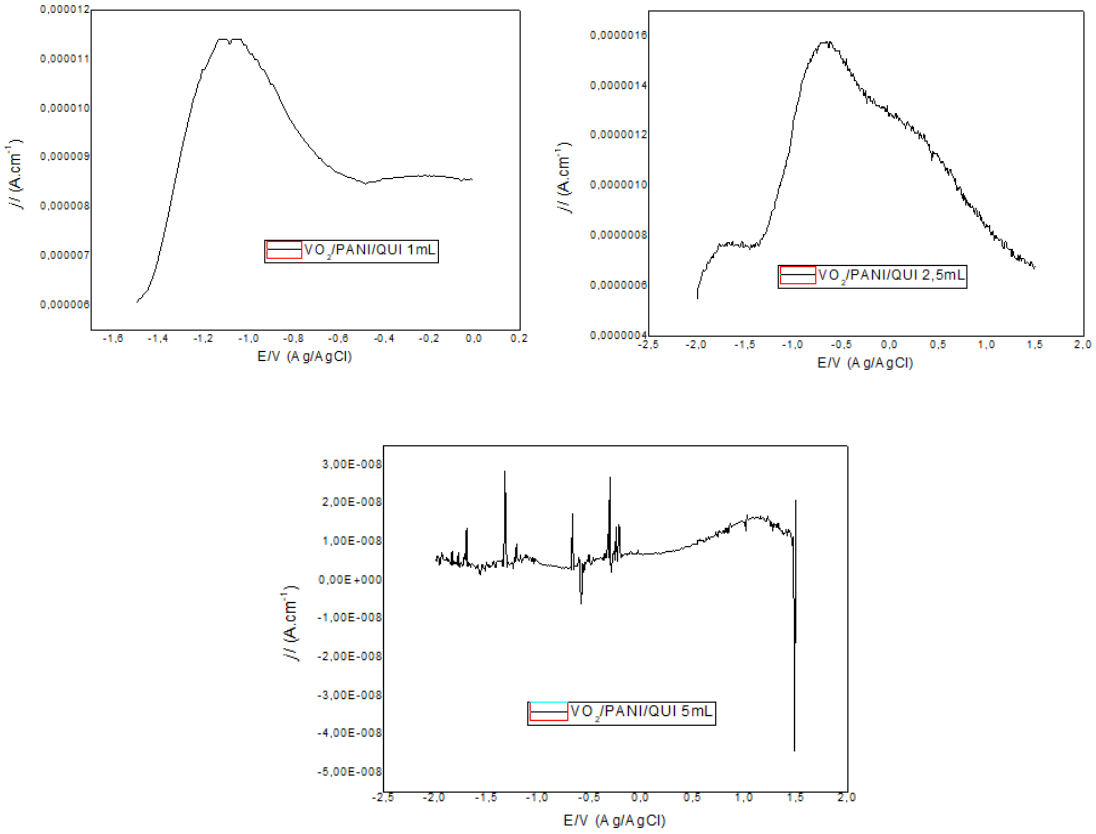
Figura 79 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5.



5.7.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI5.

A partir da Figura 80 estão apresentadas as voltametrias de onda quadrada do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5 com velocidade de varredura de 20mV/s. Os resultados apresentados foram um pico de oxidação mais em torno de -1,0 a -0,5V *vs* Ag/AgCl para a amostra de VO_2/PANI/QUI1 e um pico mais alongado entre -1,5 a -0,5V *vs* Ag/AgCl para o composto híbrido VO_2/PANI/QUI2,5. Já para o híbrido VO_2/PANI/QUI5 o experimento não obteve um pico muito evidente em torno de de 0,5 a 1,5V *vs* Ag/AgCl, fato que pode estar relacionado ao impedimento estérico, devido ao grande volume de polímero. A corrente de pico foi decrescente para as amostras deste grupo, resultado semelhante pelo cálculo de reversão que seguiu o mesmo comportamento.

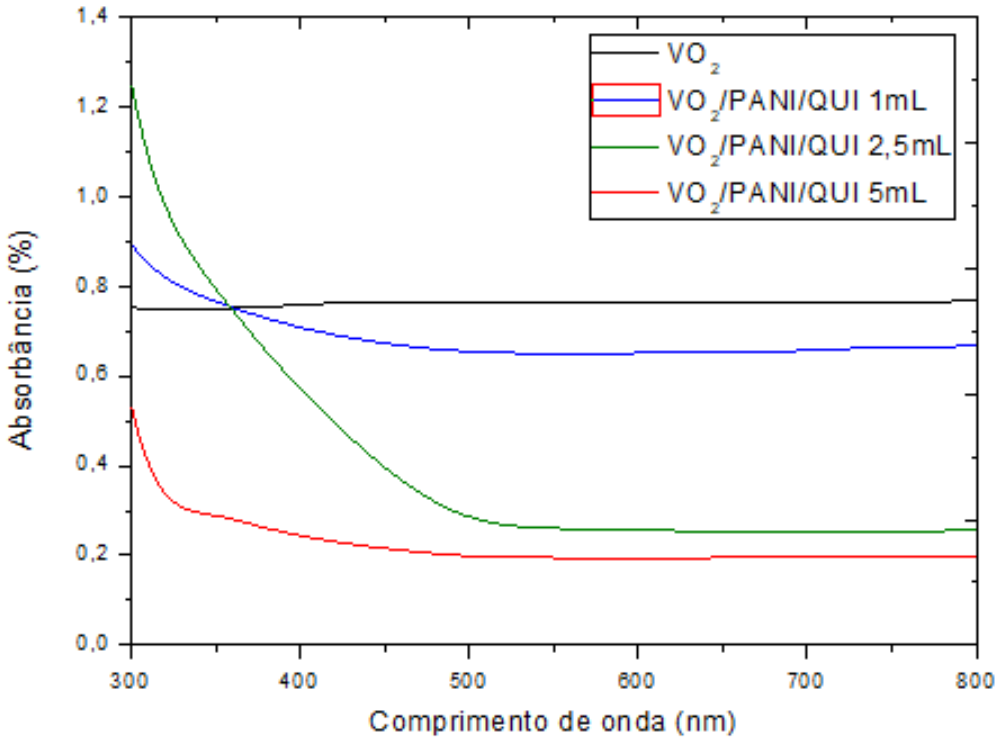
Figura 80 - Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5.



5.7.8 Espectro UV-Vis do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5.

O espectro UV-Vis do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5 em comparação com o VO_2 é mostrado na Figura 81. A quitosana apresenta banda larga em 320 nm que pode ser atribuída à unidade glucosamina, enquanto PANI exibe banda UV-Visível à transição π-π* próxima a 400 nm dos anéis benzenóides. [119,120]

Figura 81 - Espectro UV-Vis do VO_2, VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5.



5.7.9 Energia de *Bandgap* do VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PANI/QUI 5.

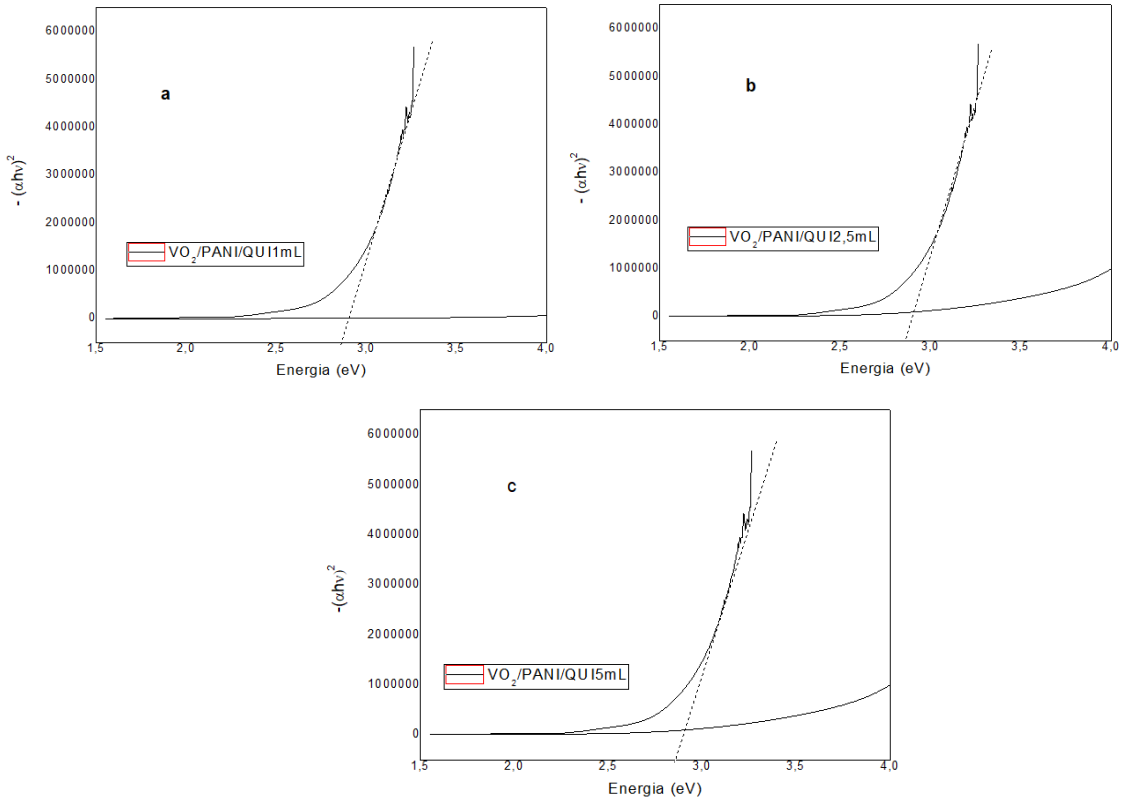
Semelhante ao VO_2 foi possível estimar o *bandgap* dos compostos híbridos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis utilizando o método Tauc-plot, mostrado na Figura 82. Na Tabela 15 estão listados os valores de *bandgap* medidos para os compostos híbridos VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5, como também são apresentados os valores de níveis de energias HOMO e LUMO.

Tabela 15 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5 e VO_2/PANI/QUI5.

VO_2/PANI/QUI	E_{gap} (eV)	E_{ox} (V) vs Ag/AgCl	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
1mL	2,84	-0,75	-4,24	-1,40
2,5mL	2,84	-0,91	-4,08	-1,24
5mL	2,86	1,04	-6,03	-3,17

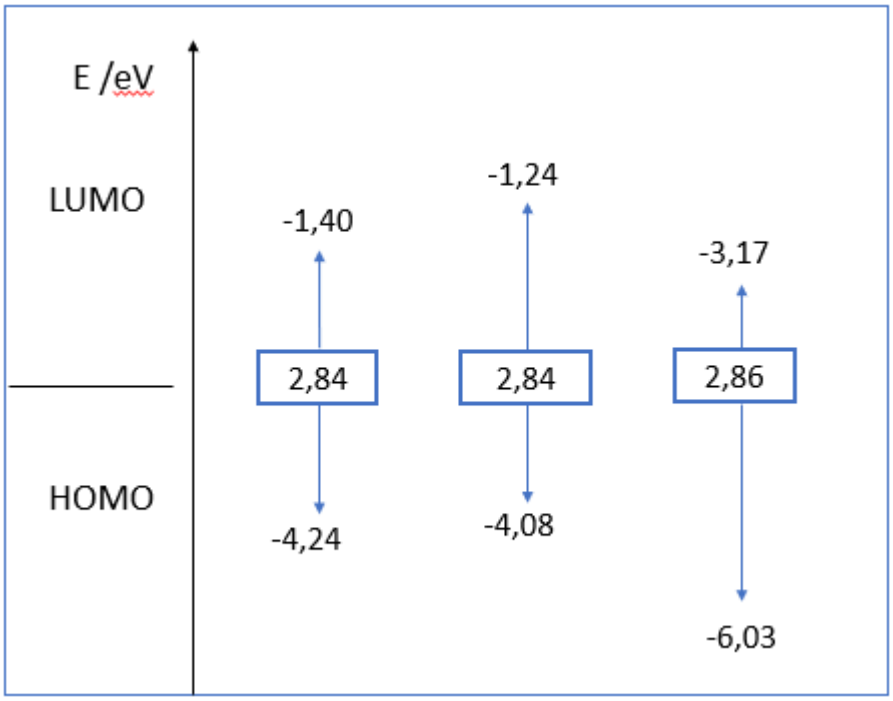
Os compostos híbridos VO_2/PANI/QUI apresentaram valores de *bandgap* mais baixos comparados com VO_2, que pode ser atribuído à quitosana causando a formação de barreiras e reduzindo o transporte de cargas transportadoras na estrutura PANI. Por outro lado, após a inserção de maior quantidade de polímeros foi observado um aumento no valor de *bandgap*, que pode estar relacionado à redução do tamanho das partículas, consequentemente à maior extensão dos estados localizados dentro da lacuna. [115,116,121]

Figura 82 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PANI/QUI1, b) VO_2/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PANI/QUI5.



Então, a partir dessas Equações 15 e 16 foram obtidos os valores E_{gap}, HOMO e LUMO para os compostos híbridos VO_2/PANI/QUI1, VO_2/PANI/QUI2,5, e VO_2/PANI/QUI5, conforme mostra a Figura 83.

Figura 4 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PANI/QUI1, do VO_2/PANI/QUI2,5 e do VO_2/PANI/QUI5.



5.8 Reações de intercalação dos polímeros PEO/PANI/QUI à matriz de VO_2.

5.8.1 Difração de Raios-X do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI 2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI 5.

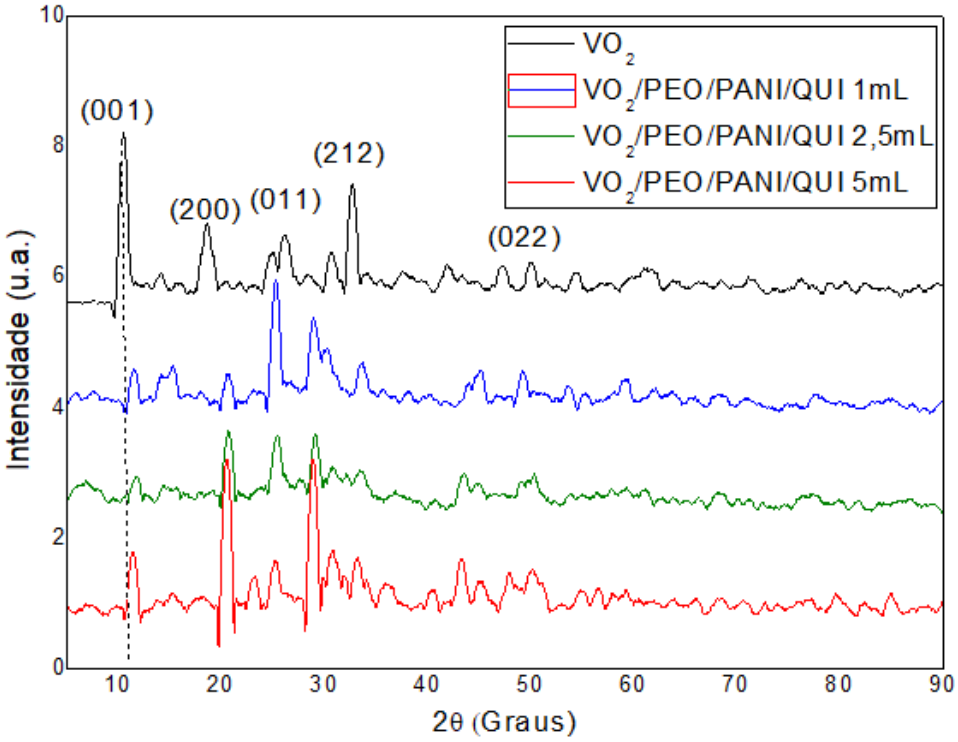
Na Figura 84 são mostrados os difratogramas do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. Pode-se observar picos já conhecidos como em 10,47° e 50,24° característico do VO_2. [94] É possível observar também um pico característico em 20,2°, 25,80° e 29,90° da intercalação dos polímeros. Diferente dos grupos anteriores, o perfil dos picos no difratograma aponta a mudança do pico (001), indicativo de lamela, levemente a direita, com a inserção do polímero PEO/PANI/QUI obtendo um espaçamento interlamelar de d_{hkl} 0,756, 0,757 e 0,783 para os compostos híbridos VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 sendo uma diminuição de Δd de -0,0886, -0,0882 e -0,0621nm, respectivamente, como apresentado na Tabela 16.

Tabela 15 - Espaçamento interlamelar e variação do deslocamento de VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 em comparação com o VO_2.

Amostra	**d_{hkl} (nm)**	**Δd**
VO_2	0,845	------
VO_2/PEO/PANI/QUI1	0,756	-0,0886
VO_2/PEO/PANI/QUI2,5	0,757	-0,0882
VO_2/PEO/PANI/QUI5	0,783	-0,0621

Estes resultados e a diferença das distâncias interlamelares sugerem que não ocorreu uma intercalação entre os polímeros PEO/PANI/QUI e ainda houve uma perda de água.

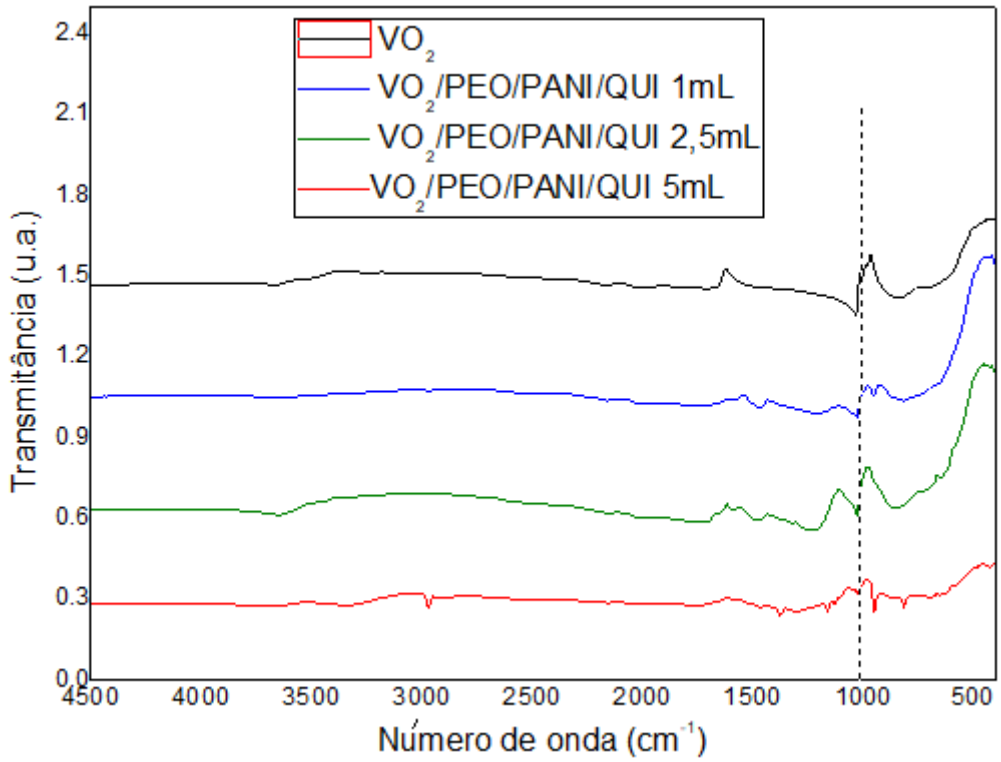
Figura 84 - Difratogramas de VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.



5.8.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

A estrutura química do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 é elucidada usando análise FTIR como mostrado na Figura 85. É observado em 1024 cm^{-1} um pico característico do V=O, em 958 cm^{-1} é notado o pico de V-O e picos menos intensos na região entre 1100 e 1500 cm^{-1} da ligação de C-O-C e 3400 cm^{-1} da ligação de -OH. Há também uma leve variação para maiores comprimentos de onda do pico em 1050cm^{-1} dos compostos híbridos. Esses resultados sugerem uma ocorrência de interação do VO_2 com os polímeros formando um composto híbrido por intercalação.

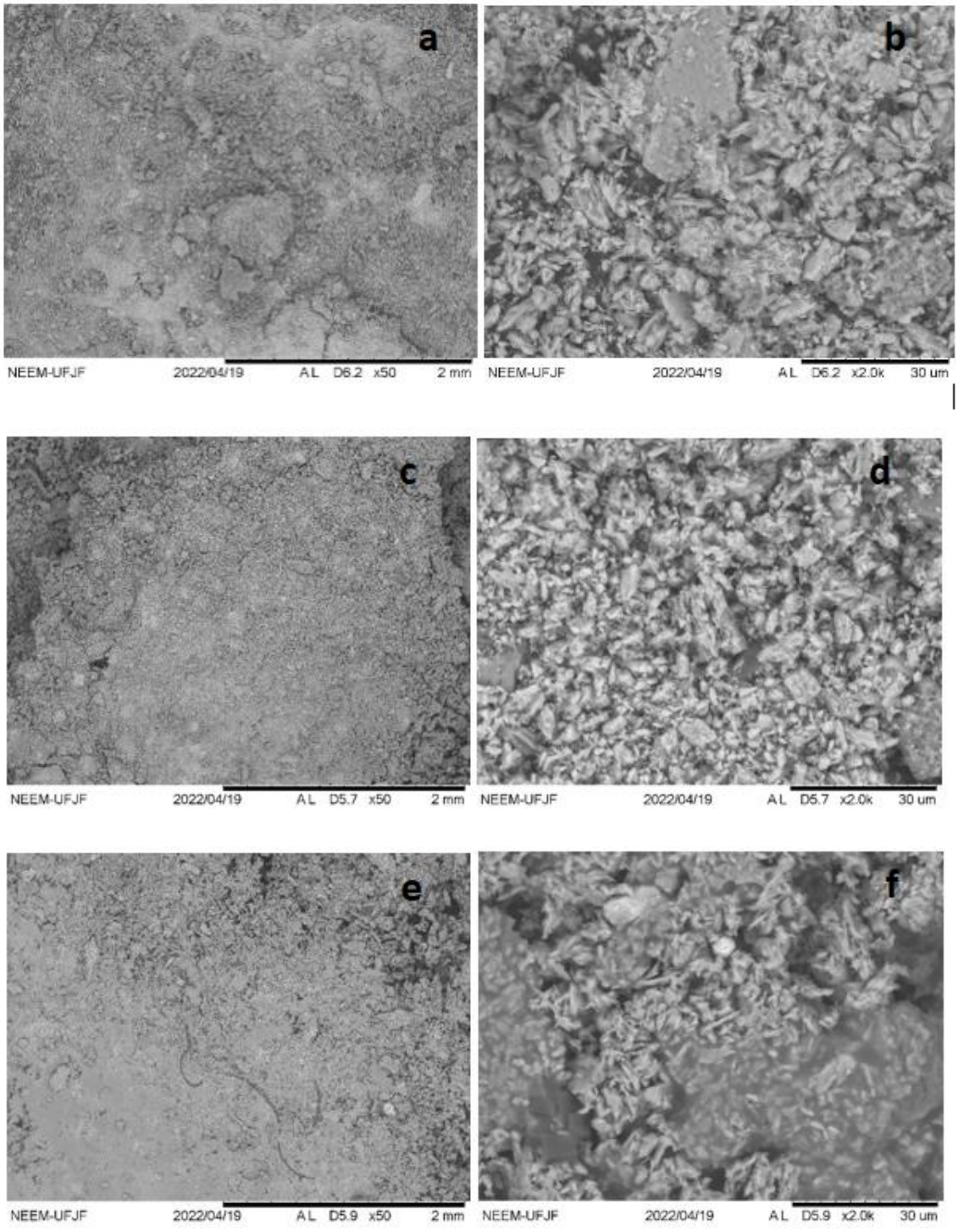
Figura 85 - Espectros de FTIR do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.



5.8.3 Imagens de MEV do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

A Figura 86 apresenta a imagem da superfície do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura é possível identificar que o material apresenta alta rugosidade e porosidade, sendo constituído por micro cristais, semelhante aos outros compostos híbridos.

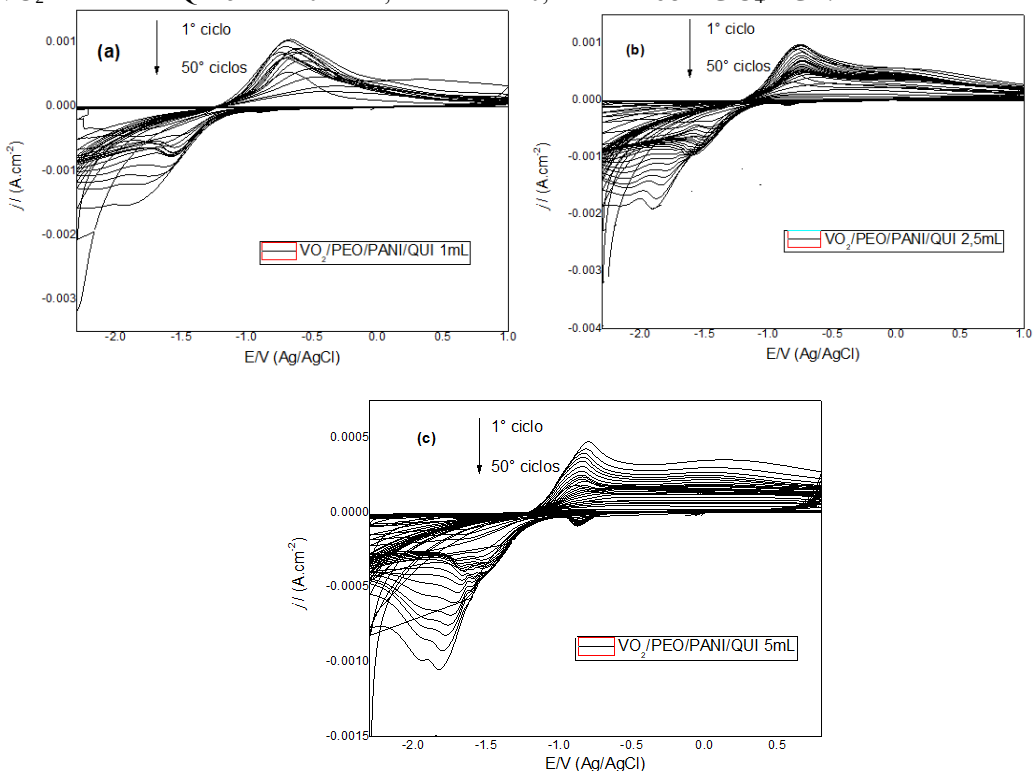
Figura 86 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura doVO_2/PEO/PANI/QUI1 a) com magnitude de 50x e b) com magnitude de 2000x, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 c) com magnitude de 50x e d) com magnitude de 2000x e VO_2/PEO/PANI/QUI5 e) com magnitude de 50x e f) com magnitude de 2000x.



5.8.4 Voltametria cíclica do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

Os gráficos de voltametria cíclica do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 são mostrados na Figura 87. É possível notar, para os três compostos híbridos, resultados semelhantes. Apresentam picos anódicos de oxidação -1,0 a 0,0V vs Ag/AgCl e picos de redução entre -1,5 a -2,5v vs Ag/AgCl, confirmando a reação redox do par V^{4+}/V^{3+} e a transferência de carga lenta através dos picos largos. A reversibilidade sugerida por q+/q- para cada composto hídrido foi de 0,66119, 07884 e 0,6652, respectivamente. Mais uma vez a reversão para o composto de maior concentração de polímero diminuiu, indicando que a quantidade de polímeros condutivos intercalados na matriz pode ter sido excessiva. Mesmo assim, os resultados foram superiores comparado ao VO_2, que apresentou 0,3828. Ao comparar o primeiro ciclo e o último ciclo, há uma mudança no valor da corrente devido às reações de transferência de carga entre eletrodo e eletrólito que causam a reestruturação do óxido, e, consequentemente, a carga total diminui conforme os ciclos ocorrem.

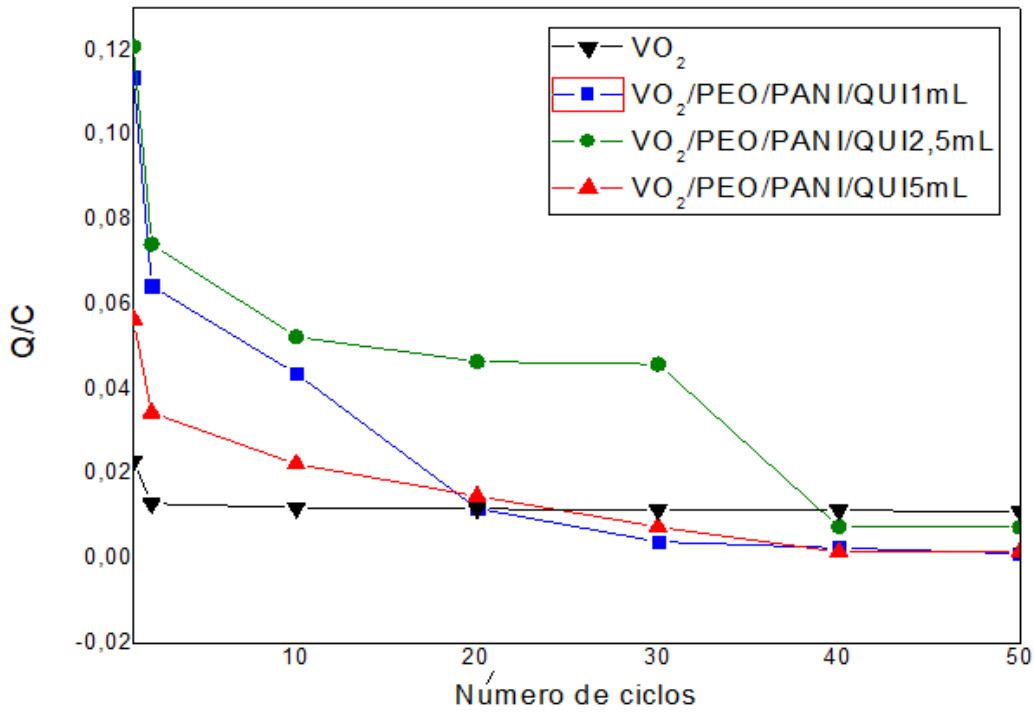
Figura 87 - Voltamogramas cíclicos do a) VO_2/PEO/PANI/QUI1, b) VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI/QUI5. ν = 20 mV/s, em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.8.5 Análise da estabilidade de carga total do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

A Figura 88 apresenta as curvas de variação de carga do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. Para o composto VO_2/PEO/PANI/QUI1 foi obtida uma carga inicial total de 0,1128 C que após a ciclagem apresentou no 10°, 30° e 50° ciclos carga de 0,043, 0,0027 e 0,0022 C que representa 38,12, 2,39 e 1,95%, respectivamente. O composto híbrido VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 obteve 0,1207 C de carga inicial total. Nos 10°, 30° e 50° ciclos apresentou 0,0523, 0,0461 e 0,0068 C com 43,33, 38,19 e 5,63% de carga total, respectivamente. Já para o composto VO_2/PEO/PANI/QUI5 a carga inicial foi a mais baixa desse grupo apresentando carga inicial de 0,056 C. Nos 10°, 30° e 50° ciclos, foi obtida carga de 0,0222, 0,0077 e 0,0014 C, que em porcentagem equivalem a 39,64, 13,75 e 2,5% de carga. Os compostos híbridos quaternários com polímeros condutivos apresentaram carga total inicial superior ao VO_2, mas não apresentaram estabilidade da carga total até 50 ciclos, fato provavelmente devido ao grande volume dos polímeros e com isso, dificultarem a difusão de íons lítio ocasionando a baixa de carga total.

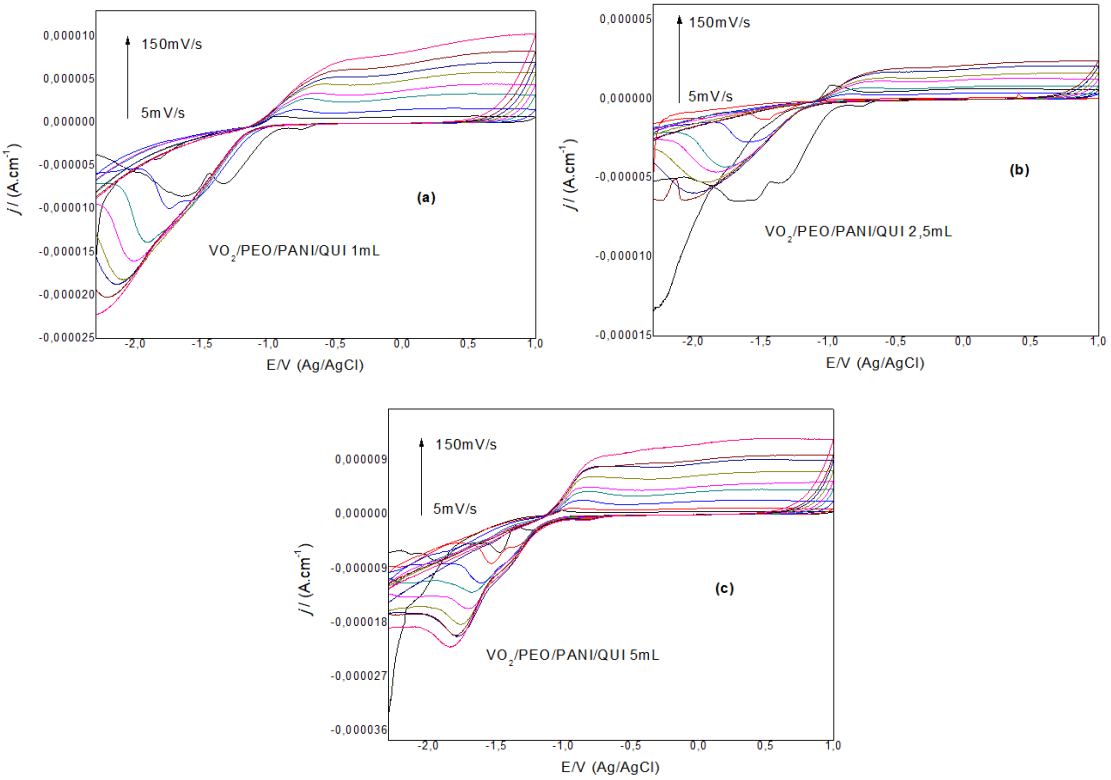
Figura 88 - Estudo da carga total em função do número de ciclos do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.



5.8.6 Estudo da variação de velocidade de varredura do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

A Figura 89 apresenta os voltamogramas cíclicos do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 com velocidades de varredura de 5mV/s a 150mV/s. É possível observar picos largos de oxidação nas três amostras de -1,0 a 1,0 vs Ag/AgCl e picos de redução mais evidente em -2,5 a -1,0 vs Ag/AgCl indicando que há uma difusão mais facilitada com maior mobilidade de íons lítio. Os picos mais largos apresentados nos perfis deste grupo indicam uma transferência de carga mais lenta.

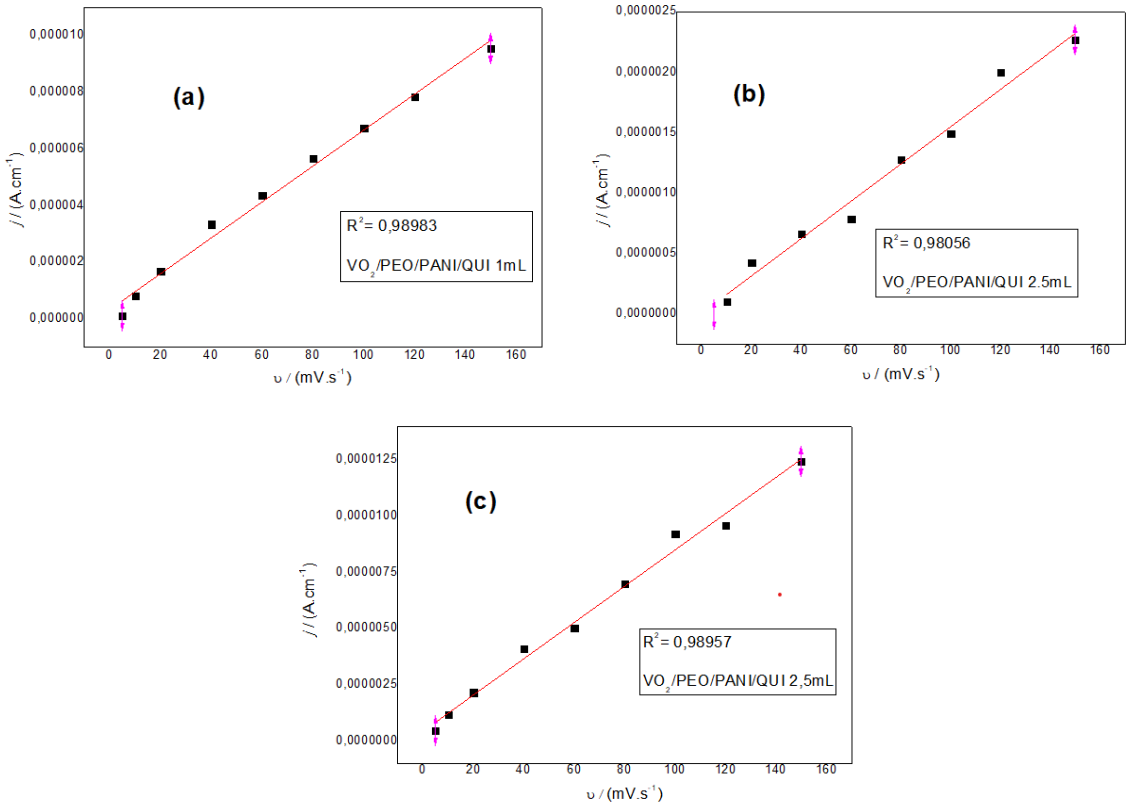
Figura 89 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de 5 a 150mV/s do a) VO_2/PEO/PANI/QUI1, b) VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI/QUI5 em meio de 0,1 mol.L^{-1} de LiClO4/ACN.



A Figura 90 é mostrada a relação linear quando a densidade de corrente foi plotada em relação à variação da velocidade de varredura para VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5. O coeficiente de correlação R foi calculado em 0,98983, 0,98957 e 0,98056 , respectivamente, quando υ varia de 5 a 150 mV/s.

O FR foi calculado em $1{,}059x10^{-3}$, $1{,}345x10^{-3}$ e $2{,}569x10^{-4}$, respectivamente. Baseado na literatura, Trasatti (1993)[70], foi obtido um valor de FR abaixo de 0,3 que é indicativo de uma superfície de eletrodo com baixa porosidade eletroquímica e, consequentemente, uma pequena área eletroquímica ativa. Porém as amostras de VO_2/PEO/PANI/QUI 1 e VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 apresentaram resultados semelhantes ao VO_2 e a amostra de VO_2/PEO/PANI/QUI 5 apresentou resultado inferior, que pode estar relacionado com a diminuição do espaçamento interlamelar, apresentado no DRX, que impede a difusão de íons lítio na superfície do óxido.

Figura 90 -Variação da densidade de corrente na região de dupla camada em função da velocidade de varredura do a) VO_2/PEO/PANI/QUI1, b) VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI/QUI5.

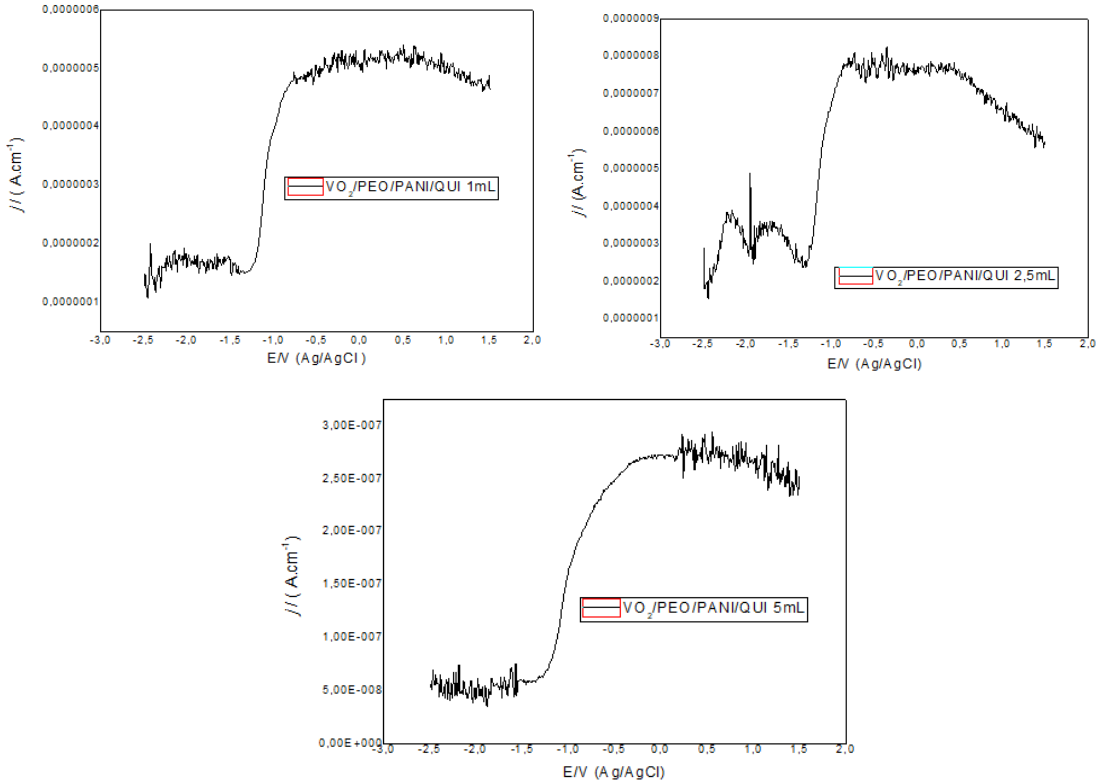


5.8.7 Voltametria de onda quadrada do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

A partir da Figura 91 está apresentada a voltametria de onda quadrada dos compostos híbridos quaternários, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 com velocidade de varredura de 20mV/s. Os resultados apresentados foram um pico de oxidação mais alongado em torno de -1,0 a 1,5V *vs*

Ag/AgCl, em todos deste grupo. A corrente de pico foi crescente para as amostras de VO_2/PEO/PANI1 VO_2/PEO/PANI2,5 e foi inferior na amostra de VO_2/PEO/PANI5, resultado semelhante pelo cálculo de reversão que seguiu o mesmo comportamento, provavelmente devido ao grande volume de polímero. Comparado ao VO_2, todos os compostos híbridos deste trabalho apresentaram resultados superiores de reversibilidade, consequentemente, maior área total ativa, maior mobilidade e difusão de íons lítio na presença de polímeros condutivos.

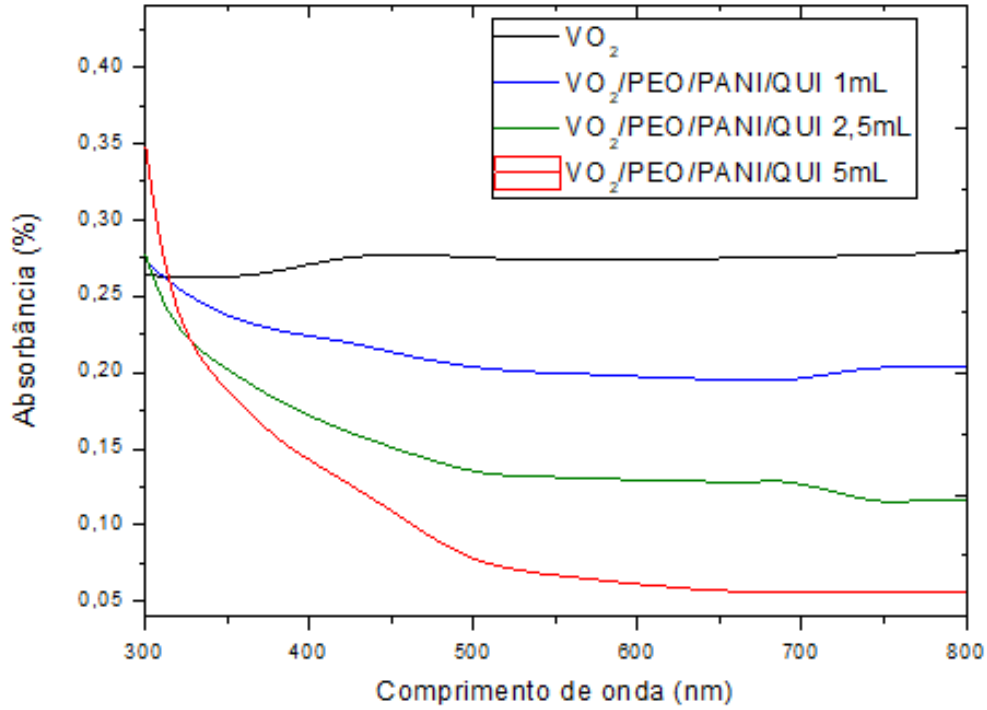
Figura 91 - Voltamogramas de onda quadrada do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 em meio de 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.8.8 Espectro UV-Vis do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

O espectro UV-Vis do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5 em comparação com o VO_2 é mostrado na Figura 92. Os picos característicos de VO_2, PEO, PANI e Quitosana são confirmados entre 350 a 450 nm. Para os compósitos, todos os picos puderam ser observados com pouca mudança, confirmando a interação entre os componentes individuais. [122]

Figura 92 - Espectro UV-Vis do VO_2, VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.



5.8.9 Energia de *Bandgap* do VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

Na Tabela 17 estão listados os valores de *bandgap* medidos para os compostos híbridos VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5, como também são apresentados os valores de níveis de energia EHOMO e ELUMO.

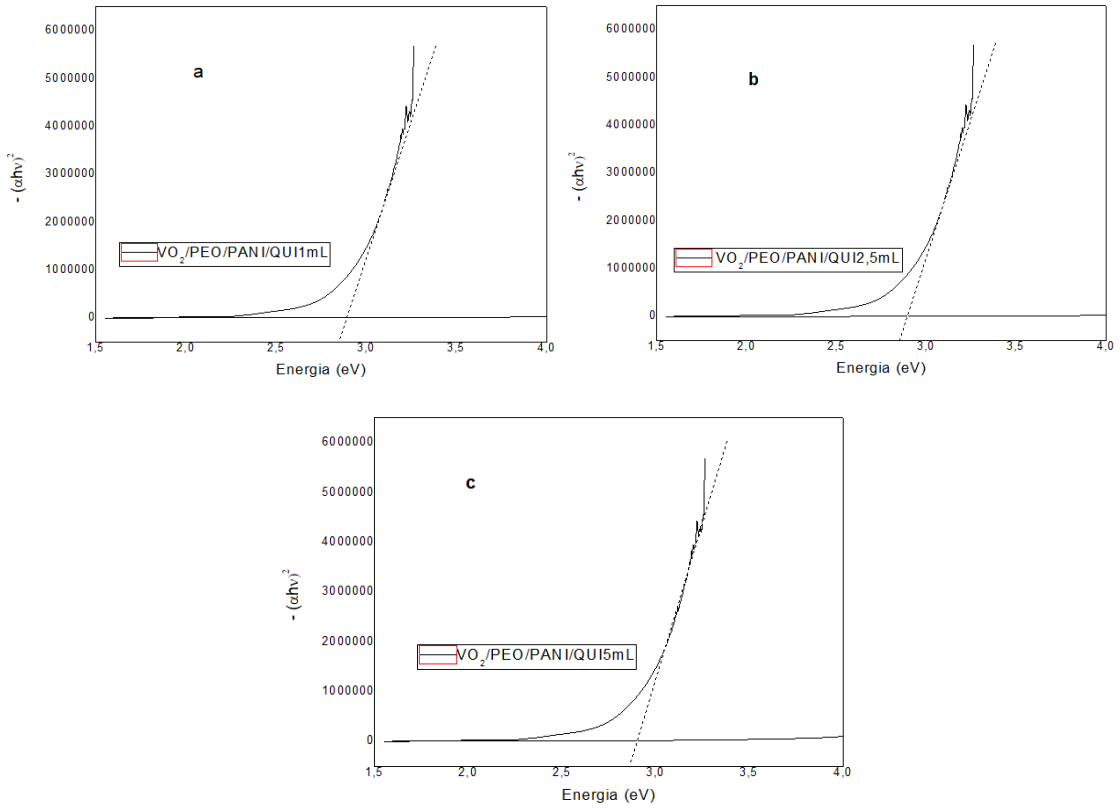
Tabela 16 - Estimativa dos valores de *bandgap*, potencial de pico anódico, EHOMO e ELUMO para o VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

VO_2/PEO/PANI/QUI	E_{gap} (eV)	E_{ox} (V) vs Ag/AgCl	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
1mL	2,86	-0,69	-4,30	-1,44
2,5mL	2,85	-0,76	-4,23	-1,38
5mL	2,87	-0,86	-4,24	-1,37

Como pode ser observado, o valor de *bandgap* para os compostos híbridos VO_2/PEO/PANI/QUI também apresentaram menor valor de gap comparado com VO_2 como explicado nos compostos anteriormente. A variação do *bandgap* com a variação de

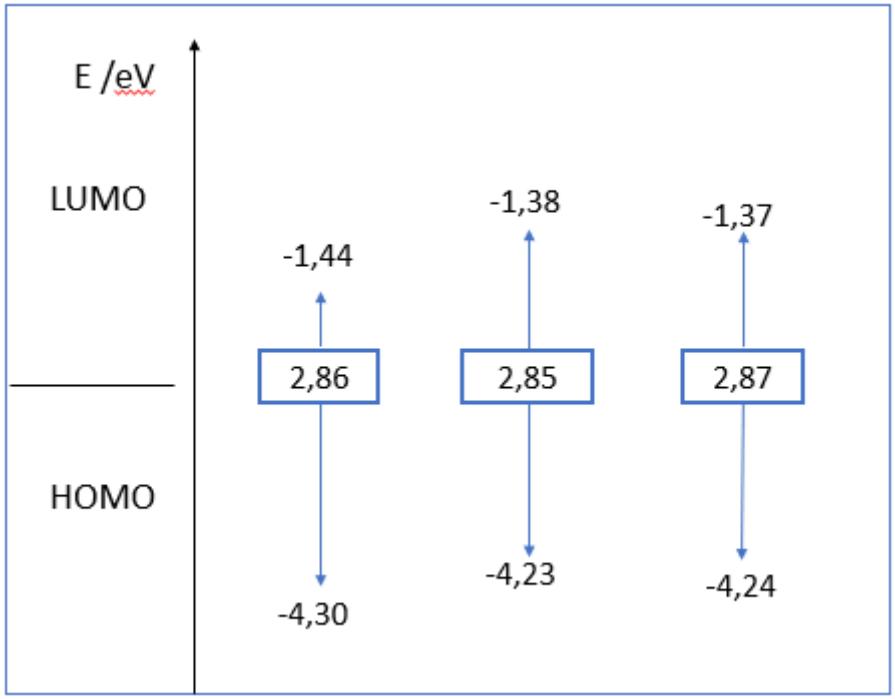
concentração nos compostos híbridos nao foi significativa, mas ao aumentar a concentração de polímero, aconteceu também o aumento do banda de energia, que pode estar relacionada a redução do tamanho das partículas. [115,116] A Figura 93 mostra a determinação do *bandgap* para os compostos híbridos VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e VO_2/PEO/PANI/QUI5.

Figura 93 - Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o a) VO_2/PEO/PANI/QUI1, b) VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e c) VO_2/PEO/PANI/QUI5.



Então, a partir dessas Equações 15 e 16 foram obtidos os valores E_{gap}, HOMO e LUMO para os compostos híbridos VO_2/PEO/PANI/QUI1, VO_2/PEO/PANI/QUI2,5, e VO_2/PEO/PANI/QUI5, conforme mostra a Figura 94:

Figura 94 - Diagrama de bandas de energia do VO_2/PEO/PANI/QUI1, do VO_2/PEO/PANI/QUI2,5 e do VO_2/PEO/PANI/QUI5.



É possível observar uma diminuição no intervalo de banda direta nos compostos híbridos em comparação ao VO_2. A inserção dos polímeros PEO, PANI e QUI na matriz de VO_2, é responsável pela formação de defeitos nos filmes. Esses defeitos produzem os estados localizados no *bandgap*. Essas sobreposições são responsáveikiras por diminuir o gap de energia quando o teor de polímero é aumentado. Em outras palavras, a diminuição do *bandgap* resulta em um aumento no grau de desordem nos filmes, sendo o composto VO_2/PEO/QUI2,5 o que apresenta menor valor. [123] Estes resultados estão de acordo com os obtidos nos estudos de DRX com perfis dos compostos híbridos mais amorfos e, na maioria dos compostos híbridos, aumento na condutividade neste presente trabalho.

6 CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho foi possível obter VO_2 monoclínico pela síntese hidrotérmica utilizando como precursor V_2O_5 e monohidrato ácido cítrico. Os ensaios de caracterização, de DRX, FTIR indicaram a formação de uma mistura de dióxido de vanádio (M) e (B) monoclínico e o ensaio de MEV mostrou a superfície do óxido com morfologia microfiliamentosa, rugosa e estrutura cristalina.

Foram sintetizados também os compostos híbridos VO_2/PEO, VO_2/QUI, VO_2/PANI, VO_2/PEO/QUI, VO_2/PEO/PANI, VO_2/PANI/QUI e VO_2/PEO/PANI/QUI, em diferentes concentrações, a partir da inserção dos polímeros tais como óxido de polietileno, quitosana e polianilina na matriz inorgânica do dióxido de vanádio.

Os resultados das bandas de difração de raios-X apresentam picos diferentes para o VO_2 em comparação com os compostos híbridos, indicando uma intercalação, e também apresentaram distâncias do pico de lamela em (001) com ~Δd 0,765nm indicando que a intercalação foi efetiva, sendo o composto híbrido com maior distancia o VO_2/PEO/PANI5. As bandas de estiramento e vibração demonstram que o dióxido de vanádio foi obtido e inserção dos polímeros e seus conjugados deslocou algumas bandas para o lado de maior comprimento de onda indicando uma interação química. As micrografias de MEV mostram uma a diferença da superficie microfilamentosa VO_2 e esponjosa do VO_2 intercalado com polimeros em diferentes volumes. Com base nos resultados da voltametria cíclica, foi possível observar que os compostos híbridos apresentaram picos anódicos e catódicos ligados ao processo redox do par V(IV)/V(III) com correntes mais altas, uma maior área eletroativa e maior reversibilidade sugerida que o VO_2. O composto híbrido com maior área ativa calculado pelo FR foi o VO_2/PEO/QUI2,5 e o que apresentou melhor valor de reversibilidade sugerida foi o VO_2/PANI/QUI1. As curvas de carga e descarga demonstraram carga total inicial e ciclabilidade melhor do VO_2/polímeros comparado ao VO_2, apresentando o melhor resultado os compostos híbridos VO_2/PEO/QUI. Os compostos híbridos também apresentaram maior área eletroquimicamente ativa comparada ao VO_2. As análises de voltametria de onda quadrada confirmam os resultados de voltametria cíclica evidenciando processos de oxidação e redução. Os espectros UV-Vis mostram as absorções dos materiais que podem ser atribuídas às suas transições. A absorção na região visível diminui para os compostos híbridos em relação ao VO_2. Os compostos híbridos apresentaram menores valores de *bandgap*, ~2,82-2,91 eV, comparados ao VO_2, 2,94 eV,

devido a inserção dos polímeros causarem uma maior desordem, sendo o composto híbrido mais condutivo o VO_2/PANI5. Os compostos híbridos apresentaram menores valores de *bandgap*, comparado ao dióxido de vanádio, Em geral, as amostras contendo 5mL de polímero condutivo apresentaram menores valores comparadas as amostras de 1 e 2,5mL, o que pode ser devido ao grande volume causando um impedimento estérico. Esses resultados demonstram que o VO_2, apesar de apresentar boa ciclagem, tem menor carga total comparado aos compostos híbridos, sendo esses com carga total maior até 50 ciclos e sendo candidatos a materiais catódicos para baterias de íons lítio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ali Saeed, Nader Karimi, Manosh C. Paul, Analysis of the unsteady thermal response of a Li-ion battery pack to dynamic loads, Energy, Volume 231, 120947, ISSN 0360-5442, 2021. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120947.

2. Bocchi, N.; Biaggio, S. R.; Rocha-Filho, R. C. Prêmio Nobel de Química de 2019 Láurea pelo Desenvolvimento das Baterias de Íons Lítio. Química Nova na Escola, v. 41, n° 4, p. 320-326, 2019.

3. Santana, Í. L. Reciclagem de eletrodo positivo de baterias de íon-Li exauridas utilizando ácido cítrico como lixiviador e precursor na formação de eletroquímica de Co(OH)2/Co3O4/LiCoO2 e química de Co3O4/LiCoO2 e LiCoO2. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.

4. Sales, S. L. Estudo de sistemas V2O5 mesoporoso, V2O5 mesoporoso/PEO, V2O5 mesoporoso/PANI e V2O5 mesoporoso/PANI/PEO com potencial aplicação em baterias recarregáveis. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Minas, Rede Temática em Engenharia de Materias, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, p. 95, 2016.

5. Karthik, K.; Pradeeswari, K.; Mohan Kumar, R.; Murugesanet, R. Microwave-assisted V2O5 nanoflowers for efficient lithium-ion battery. Materials Research Innovations, v. 00, n. 00, p. 1–5, 2019.

6. Yujie Wang, Xingchen Zhang, Zonghai Chen, Low temperature preheating techniques for Lithium-ion batteries: Recent advances and future challenges, Applied Energy, Volume 313, 2022, 118832, ISSN 0306-2619. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118832.

7. Liu, W. et al., Capacity fading mechanisms and state of health prediction of

commercial lithium-ion battery in total lifespan, Journal of Energy Storage, Volume 46, 2022, 103910, ISSN 2352-152X. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103910.

8. Guerra, E. M; Preparação e Caracterização de Pentóxido de Vanádio Mesoporoso e Reações de Intercalação. 178p. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

9. Rosa, A. V. Processos de Energias Renováveis. 3ª Ed. Editora Elsevier, Rio de Janeiro, 2015.

10. Kharton, V. V. Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications. Ed. Wiley-VCH. 2009.

11. Li, D., Xie Y., Na, X., Li, Y., Dai, C., Li, Y., Tan, M., Insights into melanoidin conversion into fluorescent nanoparticles in the Maillard reaction. Food & Function, 10 (7) pp. 4414-4422, 2019.

12. Pan, J.; Li, M.; Luo, Y.; Wu, H.; Zhong, L.; Wang, Q.; LI, G. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of V2O5 nanorods assemblies with an improved Li-ion batteries performance. Materials Research Bulletin, v. 74, p. 90–95, 2016.

13. Feng, C; Li, H; Zhang, C; Guo, Z; Wua, H; Tanga, J. Synthesis and electrochemical properties of non-stoichiometric Li–Mn-spinel (Li1.02MxMn1.95O4−yFy) for lithium ion battery application. Electrochimica Acta. v. 61, p. 87–93, 2012.

14. Rajeshwari, S. Kumar, J.; Rajendrakumar, R.; Ponpandian, N.; Thangadurai, P. Influence of Sn ion doping on the photocatalytic performance of V2O5 nanorods prepared by hydrothermal method. Materials Research Express, v. 5, n. 2, 2018.

15. Nzereogu P.U., Omah A.D., Ezema F.I., Iwuoha E.I., Nwanya A.C., Anode materials for lithium-ion batteries: A review, Applied Surface Science Advances, 100233, ISSN 2666-5239. 2022. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233.

16. Yuanyuan Liu, Xiaowen Liu, Xin Zhang, Xiaodan Miao, Yuanfan Wang, Peng Wang, A novel carbon microspheres@SnO2/reduced graphene composite as anode for lithium-ion batteries with superior cycle stability, Ceramics International, ISSN 0272-8842. 2022. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.

17. Fagundes, W.S. Síntese e caracterização do compósito de LiFePO4/PAni para aplicação em baterias de íons lítio. Universidade Federal De Uberlândia. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2015.

18. Bocchi, Nerilso, Luiz Carlos Ferracin, and Sônia Regina Biaggio. "Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental." Química Nova na escola 11.3 5-6, 2000.

19. Fergus, J. W; Recent developments in cathode materials for lithium íon batteries, Journal of Power Sources, v. 195, p. 939–954, 2010.

20. Miranda, D; Costa, C. M; Lanceros-Mendez, S. Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations, Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 739, p. 97–110, 2015.

21. Xu, B.; Qian, D.; Wang Z.; Meng, Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium batteries. Materials Science and Engineering R, v. 73, p. 51-65, 2012.

22. Yoshino, A.; Sanechika, K. e Nakajima, T. Secondary Battery. Patente japonesa n. 1989293 / Patente americana n. 4668595, 1985.

23. Shim, H., Budak, Ö. Haug, V., Widmaier, Presser, M. V. Comparison of organic electrolytes at various temperatures for 2.8 V–Li-ion hybrid supercapacitors, Electrochimica Acta, Volume 337, 135760, ISSN 0013-4686. 2020. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135760.

24. Scrosati, B; Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future, Journal of Power Sources, v. 195, p. 2419–2430, 2010.

25. Da Silva, Adriel Martins. Estudo de processos para recuperar o titânio contido num rejeito de concentração de magnetita. Dissertação de Mestrado. PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2020. 73. Ahmed, N. et al., Near room temperature, SMT and visible photo-response in pulsed laser deposited VO2 (M1) thin film. Physica B 635, 41384, 2022. https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413841.

26.De Aguiar, Erick Max Mourão Monteiro.Recuperação de titânio e vanádio de fon te secundária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2021.

27. Soares, A. B. Avaliação do uso do V2O5 produzido pela Vanádio de Maracás (Bahia) para produção de eletrólitos para bateria redox de vanádio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA. 2021.

28. Rodriguez, P. C.; Da Silva, L. A.; Xavier, F. V.; Campbell, R. A. ; Ferreira, G. G.. An Updated Mine Plan, Mineral Reserve and Preliminary Economic Assessment of the Inferred Resources. Technical report, Maracás Menchen Project, Bahia, Brazil, Belo Horizonte, 2017.

29. Nkosi, S.; Dire, P.; Nyambeni, N.; Goso Mintek, X., A comparative study of vanadium recovery from titaniferous magnetite using salt, sulphate, and soda ash roast-leach processes. In: THE SOUTHERN AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, Pretoria, 2017.

30. Filho, F. A. R., Carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos do seu comportamento químico. PhD thesis, Rio de Janeiro, 2005.

31. Lisboa, Mauricio Santos. A Exploração Do Minério De Vanádio No Município De Maracás/Ba: Os Impactos Socioambientais Da Mineração E Seu Beneficiamento No Povoado De Água Branca. Universidade Católica Do Salvador. Salvador, 2016.

32. Nurulhuda, B. M., Jae-Sang, P., Jae-Ho P., Kyung Y. C., Su Y. Y., Yang-Kook S., Seung, T M.. Vanadium dioxide – Reduced graphene oxide composite as cathode materials for rechargeable Li and Na batteries, Journal of Power Sources, Volume 326, Pages 522-532, ISSN 0378-7753, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.026.

33. Ivanov, A. V., Olga N. Makarevich, Olga V. Boytsova, Dmitry M. Tsymbarenko, Andrei A. Eliseev, Vadim A. Amelichev, Artem M. Makarevich. Citrate-assisted hydrothermal synthesis of vanadium dioxide textured films with metal-insulator transition and infrared thermochromic properties, Ceramics International,Volume 46, Issue 12, Pages 19919-19927, ISSN 0272-8842, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.058.

34. Numan, N., I.G. Madiba, B.S. Khanyile, Z.M. Khumalo, M. Maaza. Hydrothermal synthesis and characterization of undoped and W-doped vanadium dioxide nanorods for thermochromic application, Journal of Crystal Growth, Volume 590, 126702, ISSN 0022-0248, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126702.

35. Xiuxian, Z., Junhua Sun, Zeyi Guo, Jianhui Su, Tongyao Liu, Riming Hu, Wei Yao, Xuchuan Jiang. One-step hydrothermal synthesis of monoclinic vanadium dioxide nanoparticles with low phase transition temperature, Chemical Engineering Journal, Volume 446, Part 5, 137308, ISSN 1385-8947, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137308.

36. Tutov, E. A., Alekseeva E. V., Samoylov A. M., Berezina O. Ya., Boriskov P. P. Effect of ethanol vapour sorption on the semiconductor-metal phase transition in powdered vanadium dioxide. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases. 24 (1): 95–100 2022. https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9059.

37. Meenu, S., Brijnandan S. D., Ahmad U., Goyat, M.S., Phase modulation in nanocrystalline vanadium di-oxide (VO2) nanostructures using citric acid via one pot hydrothermal method, Ceramics International, Volume 45, ISSN 0272-8842, 18452-18461. 2019. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.063.

38. Zhao, X., J. Sun, Z. Guo, J. Su T. Liu, R. Hu, W. Yao, X. Jiang. Síntese

hidrotérmica em uma etapa de nanopartículas monoclínicas de dióxido de vanádio com baixa temperatura de transição de fase. Química. Eng. J. 446, 137.308, 2022.

39. Lidan, T., Jingsong W., Yunfeng G., Yi J., Zhangwei X., Hui Z., Qin Z., Xuanke L, Zhijun D., Ye C. Dual conductive confinement effects on enhancing Li-ion storage of NaV6O15@VO2(M)@V2C heterojunction. Journal of Alloys and Compounds, Volume 964, 171242, ISSN 0925-8388, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171242.

40. Li, et al., Polycrystalline VO2 (M) with well-dispersed crystalline zones for enhanced electroactivity of lithium-ion batteries, Journal of Alloys and Compounds, 152122, ISSN 0925-8388, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152122.

41. Koudoumas, Emmanuel, Top Le, Khac, Vernardou, Dimitra, Recent advances of chemical vapor deposited thermochromic vanadium dioxide materials, Energy Nexus, Vol 11, 100237, ISSN 2772-4271, 2023. https://doi.org/10.1016/j.nexus.2023.100237.

42. Kui Su, Takuya Naka, Nurul Hanis Azhan, Kunio Okimura, Masashi Higuchi, Oriented growth of VO2 (B) thin films on Mo foils by reactive sputtering for lithium ion batteries, Thin Solid Films, Vol 616 Pages 95-100, ISSN 0040-6090, 2016. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.056.

43. Gomes, A.R. Costa, L.A.T. Silva, M.P.A. Tomé, N.S.R. Cestarolli, D.T Guerra, E.M. Preliminary Investigation on Application of VO2, Polyaniline, and Ethanolic Extracts of Different Fruits as Components for DSSCs, International Journal of Electrochemical Science, Volume 17, Issue 12, 221256, ISSN 1452-3981, 2022. https://doi.org/10.20964/2022.12.56.

44. Wenbin Li, Jianfeng Huang, Liyun Cao, Xifei Li, Shaoyi Chen e Liangliang Feng Polycrystalline VO2(M) with well-dispersed crystalline zones for enhanced electroactivity of lithium-ion batteries. Journal of Alloys and Compounds. Volume 812, 152122, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152122.

45. Sandoval, W.J.T, et al., Fabricación y caracterización de películas de dióxido de vanadio (VO2) depositadas por sputtering con corriente continua pulsadaManufacture and characterization of vanadium dioxide (VO2) films deposited by sputtering with pulsed direct current. ISSN : 2216-1368-VOLUMEN 19, N 1, 2021. http:://doi.org/10.15665/rp.v19i1.2532.

46. Bazito, F. F. C. and Torresi, R. M. Cathodes for Lithium Ion Batteries: The Benefits of Using. Nanostructured Materials, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brazil. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 17, No. 4, 627-642, 2006.

47. Li, Q. et al,. 3D porous V2O5 architectures for high-rate lithium storage. Journal

of Energy Chemistry, v. 40, p. 15–21, 2020.

48. Batista, C., Ribeiro, R.M., Teixeira, V. Síntese e caracterização de filmes finos termocrômicos à base de VO2 para janelas energeticamente eficientes. Res. em nanoescala. Vol. 6, pág. 301. 2011. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-301

49. Megale, Júlia Duarte, De Souza,Djenaine. New approaches in antibiotics detection: The use of square wave voltammetry, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Volume 234, 115526, ISSN 0731-7085, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2023.115526.

50. Zeng, M.; Yin, H.; Yu, K. Synthesis of V2O5 nanostructures with various morphologies and their electrochemical and field-emission properties. Chemical Engineering Journal, v. 188, p. 64–70, 2012.

51. Guofeng Ren, Ruibo Zhang, Zhaoyang Fan. VO2 nanoparticles on edge oriented graphene foam for high rate lithium ion batteries and supercapacitors, Applied Surface Science, Pages 466-473, ISSN 0169-4332, 2018. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.059.

52. Guerra, E. M; Oliveira, H. P; Synthesis and characterization of ternary hybrid material based on poly-o-methoxyaniline and poly(ethylene oxide) in mesostructured V2O5. Journal Sol-Gel Science Technology. v. 50, p. 103–110, 2009.

53. Laraib Kiran, Mehmet Kadri Aydınol, Syed Sakhawat Shah, Aneela Anwar, Syed Mustansar Abbas, Doruk Bahtiyar, Muhammad Siddiq, Abdul Rehman, Mohamed Ouladsmane, Muhammad Imran Shahzad, Mesoporous Cr2O3/MWCNTs/PANI nanocomposite as a high performance anode material for rechargeable lithium ion batteries, Fuel, Vol 352, 128961, ISSN 0016-2361, 2023. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128961.

54. Iryna Ivanko, Ivana Šeděnková, Andrii Mahun, Libor Kobera, Milena Hajná, Elena Tomšík. Elucidation of the role of electrolyte nature on electrochemical performance of PANI in energy storage device, Journal of Energy Storage, Vol 76, 109672, ISSN 2352-152X, 2024. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109672.

55. Aliaksandr Kraskouski, Kseniya Hileuskaya, Viktoryia Nikalaichuk, Alena Ladutska, Volha Kabanava, Wanzi Yao, Lijun You, Chitosan-based Maillard self-reaction products: Formation, characterization, antioxidant and antimicrobial potential, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, Volume 4, 100257, ISSN 2666-8939, 2022. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100257.

56. Amru Daulay, Widi Astuti, Fika Rofiek Mufakhir, Hendra Prasetia, Lukmanul

Hakim Samada. Chitosan grafted alginate and polyvinylpyrrolidone as the binder for porous silicon nanoparticles from coal fly ash in lithium-ion batteries, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 952, 117984, ISSN 1572-6657, 2024. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117984.

57. Boyang Huang, Pengbin Lai, Haiming Hua, Ruiyang Li, Xiu Shen, Xueying Yang, Peng Zhang, Jinbao Zhao, A copolyether with pendant cyclic carbonate segment for PEO-based solid polymer electrolyte, Journal of Power Sources, Volume 570, 233049, ISSN 0378-7753, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233049.

58. Nian Wang, Yuting Wei, Shuang Yu, Wenchao Zhang, Xiaoyu Huang, Binbin Fan, Hua Yuan, Yeqiang Tan, A flexible PEO-based polymer electrolyte with cross-linked network for high-voltage all solid-state lithium-ion battery, Journal of Materials Science & Technology, Vol 183, Pages 206-214, ISSN 1005-0302, 2024. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.10.00556.

59. Feng, W. Huirong L., Mingliang Z., Jianling L., Feiyu K,. Improving interfacial stability by in situ protective layer formation in 4.2V poly(ethylene oxide) based solid state lithium batteries, Journal of Power Sources, 231062, ISSN 0378-7755, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231062.

60. Da Silva, B. L. Desenvolvimento de Células Solares Flexíveis Sensibilizadas Por Corantes Naturais, a Base de V2O5, Via Sol-Gel, E Polianilina. Dissertação de Mestrado. DQBio. Universidade Federal De São João Del-Rei. Ouro Branco – MG, 2018.

61. Bontempelli, G., & Toniolo, R. (2009). Métodos de Medição, Eletroquímica: Varredura Linear e Voltametria Cíclica. Enciclopédia de Fontes de Energia Eletroquímica, 643–654, 2009. doi:10.1016/b978-044452745-5.00069-1

62. Elgrishi, N., Bontempelli G., Toniolo R., Methods, instruments and techniques | Electrochemical: Linear sweep and cyclic voltammetry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier, ISBN 9780124095472, 2024. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96022-9.00257-7.

63. Coelho, D.; Luiz, G.; Machado, S. Estimating the Electrochemically Active Area: Revisiting a Basic Concept in Electrochemistry. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 00, n. 00, p. 1–6, 2021.

64. Silva, Amanda Araujo. Estudo da otimização de área eletroquímica ativa dos nano-compósitos cnt-go e sua aplicação em deionização capacitiva. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. 2019

65. Mjejri, I., Etteyeb, N., Sediri, F.. Nanoestruturas mesoporosas de óxido de vanádio: síntese hidrotérmica, propriedades ópticas e eletroquímicas. Ceram. Internacional pp. 1387 - 1397, volume40.2014.https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.020

66. Shi, Weidong; Song, Shuyan; Zhang, Hongjie. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. Chemical Society Reviews, [s.l.], v. 42, n. 13, p.5714-5743, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60012b.

67. Zhu, H. Zhang, Z. e Jiang, X. Síntese glicotérmica de nanopartículas de VO2 (B) para aplicação em detecção de gases. J. Nanosci. Nanotecnologia, Volume 20, pp. 1946 - 1954, 2020. https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17167.

68. Mehmet Cabuk, Mustafa Yavuz, H. Ibrahim Unal, Electrokinetic properties of biodegradable conducting polyaniline-graft-chitosan copolymer in aqueous and non-aqueous media, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 460, Pages 494-501, ISSN 0927-7757, 2014. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.053.

69. Zhang Y., W. Bao, H. Li, L. Zhao, B. Yi, H. Zhao, Y. Zuo, L. Su, X. Cai, L. Liu, J. Xie. Incorporating highly dispersed alumina in PEO-based solid electrolytes by vapor phase infiltration for all-solid-state lithium metal batteries, Materials Today Energy, S2468-6069(22)00132-0, 2022. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101074.

70. Tauc, J., Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Semiconductors. In: Optical Properties of Solids, Springer US, Boston, 123-136, 1969. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1123-3_5.

71. Ruiqi Bai, Chengzhen Fan, Xiaojia Bi, Zhe Wang, Changjiu Li, Fanhou Kong, Influence of Mo/V coupled multi-electron reactions and the crystalline phase transition of VO2 on high specific capacity of lithium-ion batteries, Journal of Solid State Chemistry, Volume 331, 124532, ISSN 0022-4596. 2024. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124532.

72. Hashemi, Hamed e Namazi, Hassan., Understanding the pH dependent fluorescence and doxorubicin release from graphene oxide functionalized citric acid dendrimer as a highly efficient drug delivery system, Materials Today Communications,

ISSN 2352-4928, 102593, 2021. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102593.

73. L.A.T. Costa, P.M. Gonçalves, D.T. Cestarolli, E.M. Guerra, Synthesis, intercalation reactions, and electrochemical studies for VO2/PEO/Chitosan, Materials

Chemistry and Physics, Volume 325, 129759, ISSN 0254-0584, 2024. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129759.

74. Fan, X. et al., β-VO2/carbon nanotubes core-shelled microspheres and their applications for advanced cathode in aqueous zinc ion batteries. Electrochimica Acta 400, 139425, 2021. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139425.

75. Penin, N. et al., VO2 films obtained by V2O5 nanoparticle suspension reduction. Optical Materials 127, 112117, 2022. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112117.

76. Shichang Han, Zhaoming Huang, Jing Xu, Weiwei Han, Tian Chen. Facile synthesis of Co-doped VO2 (B) as the Cathode Material for Lithium-Ion Batteries with Enhanced Electrochemical Performance, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 14, Issue 11, Pages 10410-10419, ISSN 1452-3981, 2019. https://doi.org/10.20964/2019.11.42.

77. Zhengguang Zou, Shichang Han, Yanwei Li, Xingyu Wu, Qian Yang, Tingting Lv. Hydrothermal Synthesis of Flower-like Fe-doped VO2(B) with Enhanced Lithium Ion Storage Performance, International Journal of Electrochemical Science, Vol 13, Issue 8, Pages 8127-8136, ISSN 1452-3981, 2018. https://doi.org/10.20964/2018.08.24.

78. Shuchao Zhang, Zhengguang Zou, Tingting Lv, Shengyu Li, Yanjiao Zhang. Excellent Cyclic Stability of Pre-lithiated VO2 (B) Nanorods as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries, International Journal of Electrochemical Science, Pages 7203-7213, ISSN 1452-3981, Vol 15, Issue 8, 2020. https://doi.org/10.20964/2020.08.05.

79. Fangan Liang, Zhengguang Zou, Shuchao Zhang, Min Chen, Fagang Yu, Shengkun Jia, Jinxia Nong, Ultrathin VO2 (B) nanosheets assembled into 3D micro/nano structured flower-like microspheres for high-performance cathode materials of Li-ion batteries, Journal of Energy Storage, Vol 77, 109787, ISSN 2352-152X, 2024. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109787.

80. Phoempoon P. e Sikong L. Phase Transformation of VO2 Nanoparticles Assisted by Microwave Heating Prince of Songkla University, Hat Yai 90112, Thailand, 2013.

81. Dilna, U. Prasad, S.N. An efficient in-memory carry select adder realization using resistive switching crossbar array with Ti-doped VO2 -based selector device, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 171, 108008, ISSN 1369-8001, 2024. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.108008.

82. Geng, J. et al., Unique CO2-modified VO2 (B) nanosheets for lithium batteries with high electrochemical performance, Journal of Alloys and Compounds, V. 936, 168215, ISSN 0925-8388, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168215.

83. Assis, O. B. G., da Silva L. Water sorption capacity and structural characterization of chitosan thin-films processed from different concentrations. Polímeros 13 (4). 2003 • https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000400006.

84. Andreas Østergaard Drejer, Bettina Pilgaard Andersen, Dorthe Bomholdt Ravnsbæk. Structural evolution dependency on depth-of-discharge in VO2(B) Li-íon battery electrodes, Journal of Power Sources, Vol. 556, 232435, ISSN 0378-7753, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232435.

85. Jayalakshmi T., Harini R. Nagaraju G.,Lithium ion battery performance of micro and nano-size V2O5 cathode materials, Materials Today: Proceedings, Volume 65, Part 1, Pages 200-206, ISSN 2214-7853, 2022. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.095Zhang Y., W. Bao, H. Li, L. Zhao, B. Yi, H.

86. Trasatti S., Petrii, O.A. Real surface area measurements. J. Eletroanal. Chem. , 321 , pp . 353 – 376, 1993.

87. Guerra E.M., Cestarolli, D.T. Azithromycin electrochemical detection using a VO2 thin film, Journal of Alloys and Compounds, 160997, ISSN 0925-8388, 2021, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160997.

88. Guerra E.M., et al., Development of amperometric biosensors using VO2/GOx films for detection of glucose, Materials Science in Semiconductor Processing, v. 121, 105337, ISSN 1369-8001, 2021. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105337.

89. Da Silva, B. L., Cestarolli, DT e Guerra, EM., Caracterização espectroeletroquímica de materiais orgânico-inorgânicos contendo óxido de vanádio (V) poroso, poli-o-metoxianilina e poli (óxido de etileno). Jornal de Ciência de Materiais e Engenharia Química, 7, 12-23, 2019. https://doi.org/10.4236/msce.2019.710002

90. Xiaoqing Liu, Ze Xu, Jinjiang Wu, Kexin Wang, Chuang Yu, Synergistic effect of oxygen defects and calabash-like hollow carbon matrix enables VO2 as high-performance cathode for zinc ion battery, Journal of Colloid and Interface Science, Pages 35-44, ISSN 0021-9797, Volume 678, Part C, 2025. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.09.097.

91. Fariba, M., Mohammad R. R., Seyed M., Ali Z., Abouzar M., Arezoo G., Optimization of the PEO process for in-situ synthesis of SiO2 and hydroxyapatite on Mg alloy and assessment of biodegradation and bioactivity, Surface and Coatings Technology, 129774, ISSN 0257-8972, 2023. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129774.

92. Haiming Xie, Fang Fu, Yue Zheng, Nan Jiang, Ying Liu, Chen Sun, Aotian

Zhang, Hong Teng, Liqun Sun., A Dual-Salt PEO-based polymer electrolyte with Cross-Linked polymer network for High-Voltage lithium metal batteries. Chemical Engineering Journal 450, 137776, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137776.

93. Masahisa Okada, Mutsumi Kuno, Yasusei Yamada. Fast synthesis of monoclinic VO2 nanoparticles by microwave-assisted hydrothermal method and application to high-performance thermochromic film. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 255, 112311, ISSN 0927-0248, 2023. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112311.

94. Xiaoqing Liu, Peixing Qian, Ze Xu, Lixin Zhang, Chuang Yu, Tailored crystal planes of VO2 cathode power fast Zn2+ storage, Applied Surface Science, Volume 672, 160675, ISSN 0169-4332, 2024. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160675.

95. Waly, A.L., Abdelghany, A.M. e Tarabiah A.E., Study the structure of selenium modified polyethylene oxide/polyvinyl alcohol (PEO/PVA) polymer blend, Journal of Materials Research and Technology, Volume 14, Pages 2962-2969, ISSN 2238-7854, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.078.

96. Ragab, H.M., Optical, thermal and electrical characterization of PEO/CMC incorporated with ZnO/TiO2 NPs for advanced flexible optoelectronic technologies, Ceramics International, Issue 8, Pages 12563-12569, ISSN 0272-8842, 2023. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.118.

97. Fwzah H. Alshammari, Physical characterization of PVP/PEO modified by graphene oxide for optical and electrical applications, Optical Materials, Volume 132, 112812, ISSN 0925-3467, 2022. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112812.

98. Nasser S. Awwad, Hala A. Ibrahium, M.F.H. Abd El-Kader, H. Elhosiny Ali, Ayman M. Mostafa, A.A. Menazea, Improvement in electrical conductivity characterization of chitosan/Poly (ethylene oxide) incorporated with V2O5 NPs via laser ablation, Journal of Materials Research and Technology, Pages 1272-1282, ISSN 2238-7854, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.022.

99. Mahmoud Nasrollahzadeh, Narjes Motahharifar, Mohaddeseh Sajjadi, Alireza Naserimanesh, Mohammadreza Shokouhimehr. Functionalization of chitosan by grafting Cu(II)-5-amino-1H-tetrazole complex as a magnetically recyclable catalyst for C-N coupling reaction. Inorganic Chemistry Communications, 136, 109135, 2022. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109135.

100. Hui Zheng, Shiwen Cui, Bingxin Sun, Baiqing Zhang, Dongbing Tao, Zhiyong Wang, Yunhe Zhang, Fengming Ma. Synergistic effect of discrete ultrasonic and H2O2 on physicochemical properties of chitosan. Carbohydrate Polymers 291, 119598, 2022.

https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119598.

101. Karamjyoti Panigrahi, Promita Howli, Kalyan Kumar Chattopadhyay, Three-dimensional VO2@PANI micro flower array for flexible supercapacitor,Materials Letters, Pages 90-94, ISSN 0167-577X, Volume 253, 2019. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.034.

102. Alhusaiki Alghamdi, H.M., Structural, morphological, optical, and electrical characteristics of polyethylene oxide/ chitosan-copper oxide nanoparticles for optoelectronic applications, Optical Materials, Volume 134, Part A, 113101, ISSN 0925-3467, 2022. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113101.

103. Emad A. Khudaish, Reversible potentiodynamic deposition of VO2/V2O5 network onto strongly oxidative glassy carbon electrode for quantification of tamoxifen drug, Microchemical Journal, 104327, ISSN 0026-265X, Volume 152, 2020. https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104327.

104. Krishna Veni K., Agalya S., Kavitha R., Fatimah Is, Suresh Sagadevan, Nehru L.C., Efficient photocatalytic activity of chitosan/tin oxide nanocomposite for environmental remediation, Inorganic Chemistry Communications, Volume 154, 110865, ISSN 1387-7003, 2023. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110865.

105. Niknezhad Atefeh, Nima Nabian, Mohammad Soleimani Lashkenari, Mohsen Ghorbani, PANI-ZnO/Pt–Ru electrocatalyst for methanol oxidation: Synthesis, characterization, electrocatalytic performance and artificial neural network modeling, Chemical Engineering Research and Design, Pages 123-133, ISSN 0263-8762, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.02.010.

106. Sumanta Sarkar, Rohan Borah, A.L. Santhosha, R. Dhanya, Chandrabhas Narayana, Aninda J. Bhattacharyya, Sebastian C. Peter, Heterostructure composites of rGO/GeO2/PANI with enhanced performance for Li ion battery anode material, Journal of Power Sources, Pages 791-800, ISSN 0378-7753, 2016. https://doi.org/10.1sumanta016/j.jpowsour.2015.12.094.

107. Shalaby, M.S. Abdelhaleem, S. e Sotelo,A. (Bi2Te3)1−x(PANI)x compositions-synthesis, structural, spectroscopic characterization with enhanced thermoelectric performance, Synthetic Metals, 117025, ISSN 0379-6779, 2022. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117025.

108. Hanan A. Matar, Medhat A. Ibrahim, M. El-Hagary, Simple and cost-effective route for PANI-ZnO-rGO nanocomposite as a biosensor for L-arginine detection, Diamond and Related Materials, Volume 133, 109703, ISSN 0925-9635, 2023.

https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109703.

109. El-naggar, A.M., Alaa Alsaggaf, Zein K. Heiba, A.M. Kamal, A.M. Aldhafiri, Amanullah Fatehmulla, Mohamed Bakr Mohamed, Exploring the structural, optical and electrical characteristics of PVA/PANi blends, Optical Materials, Volume 139, 113771, ISSN 0925-3467, 2023. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113771.

110. Li, F., Sun, Y.Y. Yao, Z.H. Cao, J.S. Wang, Y.L. Ye S.H., Enhanced initial coulombic efficiency of Li1.14Ni0.16Co0.08Mn0.57O2 cathode materials with superior performance for lithium-ion batteries, Electrochim. Acta. 182 723–732, 2015. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.163.

111. Takahashi, G.H., Desenvolvimento de material híbrido anódico para baterias de íons lítiobaseado em carvão ativado e nanotubos de carbono decorados com prata, Thesis, Universidade de São Paulo, 2015.

112. Eman S. Mansor, Heba Ali, Ahmed Abdel-Karim, Efficient and reusable polyethylene oxide/polyaniline composite membrane for dye adsorption and filtration, Colloid and Interface Science Communications, 100314, ISSN 2215-0382, 2020. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100314.

113. Rahmouni, A., Belbachir, M. Estrutura molecular de PANI e seu homólogo PANI – PEO 2000 catalisado por Maghnite-H+ (MMT argelino): síntese, caracterização e propriedades físicas e químicas. Polim. Touro. 76, 4677–4701, 2019. https://doi.org/10.1007/s00289-018-2620-7

114. Rijos, L. M., Melendez, M., Oyola, R., Pinto, N. J., Effect of polyethylene oxide on camphor sulfonic acid doped polyaniline thin film field effect transistor with ionic liquid gating, Synthetic Metals, Volume 257, ISSN 0379-6779, 116176, 2019. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116176.

115. Ganeshbabu, M., Shiva Priya, J., Murali Manoj G., Prasanna Naga N. Puneeth, C. Shobana, H. Shankar, R. Kalai Selvan. Photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics using chitosan biopolymer functionalized copper oxide nanoparticles prepared by facile sonochemical method, International Journal of Biological Macromolecules, 127027, ISSN 0141-8130, Vol 253, 2023. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127027.

116. Gobind Mandal, Choudhary, R.B. Solution processed PANI-rGO-SiO2 nanocomposite with inflated electron injection and transport capabilities as ETL for OLED applications, Materials Science and Engineering: B, Vol 300, 117118, ISSN 0921-5107. 2024. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117118.

117. Aswathy, N.R., Akshaya K. Palai, Mohanty, S., Nayak S.K., Freestanding electrically conducting flexible membranes based on novel chitosan/PANI/rGO nanocomposites, Materials Letters, 126777, ISSN 0167-577X, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126777.

118. Didem Balun Kayan, Derya Koçak, Merve İlhan, The activity of PAni-Chitosan composite film decorated with Pt nanoparticles for electrocatalytic hydrogen generation, International Journal of Hydrogen Energy, Issue 25, Pages 10522-10529, ISSN 0360-3199, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.024.

119. Santos, N. A. V., Pulido, M. T. R., Doebner von C. Tumacder, Kathrina Lois M. Taaca, Effect of polyaniline on the structural, conductivity, and dielectric properties of chitosan, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, Volume 2, 100129, ISSN 2666-8939, 2021. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100129.

120. Raghavendra N., Mahesh R.T., B. Mahanthesh, J. M., Optimization of anti-corrosion performance of novel magnetic polyaniline-Chitosan nanocomposite decorated with silver nanoparticles on Al in simulated acidizing environment using RSM, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 195, Pages 329-345, ISSN 0141-8130, 2022. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.207.

121. Mini V., Kamath Archana, Raghu S., Sharanappa C., Devendrappa H., Nanostructured multifunctional core/shell ternary composite of polyaniline-chitosan-cobalt oxide: Preparation, electrical and optical properties, Materials Chemistry and Physics, Volume 170, Pages 90-98, ISSN 0254-0584, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.023.

122. Fahad Usman, et al., Synthesis and characterisation of a ternary composite of polyaniline, reduced graphene-oxide and chitosan with reduced optical bandgap and stable aqueous dispersibility, Results in Physics, Volume 15, 102690, ISSN 2211-3797, 2019. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102690.

123. K. Kiran Kumar, M. Ravi, Y. Pavani, S. Bhavani, A.K. Sharma, V.V.R. Narasimha Rao, Investigations on the effect of complexation of NaF salt with polymerblend (PEO/PVP) electrolytes on ionic conductivity and optical energy band gaps, Physica B: Condensed Matter, Volume 406, Issue 9, Pages 1706-1712, ISSN 0921-4526, 2011. https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.02.010.