

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“COMPÓSITOS DE POLIPIRROL E  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ :  
PREPARAÇÃO POR “*DIP COATING*” OU “*CASTING*”  
E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA”**

RICARDO FRANCISCO BROSCENSKI

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM  
QUÍMICA (área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA)

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dra. Sonia Regina Biaggio

\*Bolsista CAPES

São Carlos – SP

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B863cp

Brocenschi, Ricardo Francisco.

"Compósitos de Polipirrol e  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  : preparação por "dip coating" ou "casting" e caracterização eletroquímica" / Ricardo Francisco Brocenschi. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

100 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

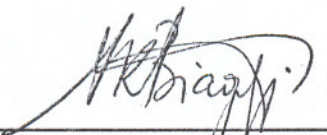
1. Eletroquímica. 2. Baterias de lítio. 3. Eletrodos de inserção. 4. Óxido de manganês. 5. Polímeros condutores. 6. Compostos de intercalação. I. Título.

CDD: 541.37 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Mestrado

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato Ricardo Francisco Brocenschi, realizada em 21 de agosto de 2009:*



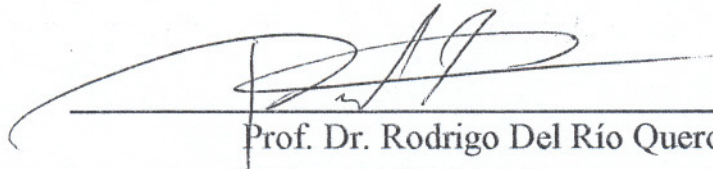
---

Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



---

Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre



---

Prof. Dr. Rodrigo Del Río Quero

Dedico este trabalho aos meus pais Alberto e Luiza Brocenschi

Aos meus irmãos Sirlene e Emerson

Sobrinhos Letícia, Luís Gustavo, Vinícius e Manuela

Por serem o meu alicerce e por todo amor recebido.

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup> Dra. Sonia R. Biaggio pela orientação, amizade e confiança em mim depositada para a realização deste trabalho;

Aos professores Dr. Romeu C. Rocha-Filho e Dr. Nerilso Bocchi pela co-orientação e pelos momentos de descontração;

Ao meu grande amigo Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral pela enorme contribuição ao desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus pais, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida, e por não terem medido esforços para me proporcionar a melhor formação;

Aos meus irmãos Sirlene e Emerson, pelo carinho, respeito e apoio decisivo durante todos esses anos;

Aos meus sobrinhos Letícia, Luís Gustavo, Vinícius e Manuela, por tornarem minha vida mais feliz e alegre;

Aos meus cunhados Edgar e Vanessa, pelos bons momentos compartilhados nesses últimos anos;

Aos amigos inesquecíveis de longa data, Fernanda Barbosa, Adriano Bueno e Wanderson Santos;

Aos amigos do LaPE que me ajudaram, direta ou indiretamente, no desenvolvimento deste trabalho, em especial a Laís, Lucio, Karina e Sheila pela amizade e sábia paciência em ouvir;

Com carinho a Pamela e Wesley que não dividiram somente a casa, mas momentos inesquecíveis;

A todas as amigas feitas em São Carlos;

Às meninas da secretaria por fazerem tudo com descontração e alegria;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso”. (Albert Einstein)

“À ciência permanecerá sempre a satisfação do desejo mais alto da nossa natureza, a curiosidade; fornecerá sempre ao homem o único meio que ele possui de melhorar a própria sorte”. (Ernest Renan, *O futuro da ciência*)

## RESUMO

Filmes de compósitos de polipirrol/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram preparados por síntese química sobre substratos de fibra de carbono, utilizando as técnicas *dip coating* e *casting*, visando melhorias no desempenho desses materiais como catodos de baterias secundárias de lítio ou de íons lítio. Para isso, foi necessário investigar: i) o comportamento eletroquímico de ambos os materiais (polímero e óxido) sobre a superfície da fibra de carbono; ii) a estabilidade e características eletroquímicas dos compósitos obtidos pelos diferentes métodos; iii) o melhor eletrólito para operar em altos potenciais ( $\geq 4$  V vs. Li/Li<sup>+</sup>); iv) a condutividade eletrônica dos compósitos; v) a morfologia de ambos os constituintes do compósito; vi) o desempenho dos compósitos como catodos numa bateria de íons lítio. Os resultados permitiram concluir que ambas as técnicas de *dip coating* e *casting* não resultam em filmes com um bom contato elétrico entre os cristais do espinélio e as fibras de carbono, o qual é necessário para que os eletrodos apresentem alto desempenho para armazenamento de carga. Para os materiais preparados por *dip coating*, o uso de planejamento fatorial efetivamente ajudou na obtenção de um valor mais alto de capacidade específica para o polipirrol (118 mA h g<sup>-1</sup>), mas isto não ocorreu para o compósito polipirrol/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (20 mA h g<sup>-1</sup>). Por outro lado, para os filmes preparados por *casting*, a condutividade eletrônica do espinélio foi aumentada devido à mistura de polipirrol e *carbon black*, enquanto que o eletrólito mais adequado para as caracterizações eletroquímicas foi LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v). Entretanto, nos testes de carga/descarga observou-se somente o comportamento predominantemente capacitivo da fibra de carbono. Finalmente, testes de carga e descarga do compósito polipirrol/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compactado sobre platina resultaram em valores de  $\sim 70$  mA h g<sup>-1</sup> para os primeiros ciclos e melhor estabilidade que a do espinélio puro.

## ABSTRACT

Films of polypyrrole/ $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  composites were prepared by chemical synthesis over a carbon-fiber substrate, using the dip-coating and casting techniques, aiming at improving the performance of these materials as cathodes in secondary lithium or lithium-ion batteries. For this the following were investigated: i) electrochemical behavior of both materials (polymer and oxide) over the carbon-fiber surface; ii) electrochemical characteristics and stability of the composites obtained by the different methods; iii) best electrolyte to work at high potentials ( $\geq 4$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ); iv) electronic conduction of the composites; v) morphology of both components of the composites; vi) behavior of the composites as cathodes of lithium-ion batteries. From the obtained results it could be concluded that neither preparation technique led to films with a good electrical contact between the spinel crystals and the carbon fibers, which is necessary for them to show a high performance for charge storage. For the materials prepared by dip coating, the use of factorial design effectively helped in obtaining a higher specific-capacity value for polypyrrole ( $118 \text{ mA h g}^{-1}$ ), but that was not the case for the polypyrrole/ $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  composite (only  $20 \text{ mA h g}^{-1}$ ). On the other hand, for the films prepared by casting, the electronic conduction of the spinel was increased due to the polypyrrole and carbon black mixture, while the most appropriate electrolyte for the electrochemical characterizations was  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$  in EC:DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ). However, only the predominantly capacitive behavior of the carbon fiber was observed in the charge/discharge tests. Finally, the charge/discharge tests of the polypyrrol/ $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  composite compacted over platinum yielded values of  $\sim 70 \text{ mA h g}^{-1}$  for the first cycle and a better stability than that presented by the pure spinel.



## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.1</b> – Estrutura de alguns polímeros condutores. .....	<b>03</b>
<b>FIGURA 1.2</b> – Representação da estrutura tipo espinélio para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . .....	<b>09</b>
<b>FIGURA 1.3</b> – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo Ppi/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . .....	<b>15</b>
<b>FIGURA 1.4</b> – Mecanismo de formação do polipirrol. .....	<b>17</b>
<b>FIGURA 1.5</b> – Possíveis defeitos estruturais apresentados pelo polipirrol. .....	<b>19</b>
<b>FIGURA 2.1</b> – Representação esquemática do eletrodo de trabalho. .....	<b>21</b>
<b>FIGURA 2.2</b> – Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado. .....	<b>22</b>
<b>FIGURA 2.3</b> – Representação esquemática do contra-eletrodo utilizado. .....	<b>23</b>
<b>FIGURA 2.4</b> – Representação esquemática da célula eletroquímica. ET: eletrodo de trabalho; CE: contra-eletrodo; ER: eletrodo de referência. .....	<b>24</b>
<b>FIGURA 2.5</b> – Fotografia da célula eletroquímica utilizada nos testes de carga e descarga. .....	<b>25</b>
<b>FIGURA 2.6</b> – Arranjo para medidas de condutividade ou resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). .....	<b>27</b>

**FIGURA 2.7** – Câmara de atmosfera controlada utilizada nos experimentos de carga/descarga.

.....**30**

**FIGURA 3.1** – Perfis voltamétricos do compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em solução de LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em carbonato de propileno, a várias velocidades de varredura.

.....**33**

**FIGURA 3.2** – Perfis voltamétricos dos compósitos Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC, Ppi/FC e Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em carbonato de propileno.  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....**34**

**FIGURA 3.3** – Micrografias de MEV para o compósito Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC, a diferentes ampliações: a) 1000x, b) 5000x e c) 20000x.

.....**35**

**FIGURA 3.4** – Micrografias de MEV para o compósito Ppi/FC: a) 5000x e b) 20000x.

.....**36**

**FIGURA 3.5** – Micrografias de MEV a) 5000x, b) 5000x, c) 20000x e d) Espectro de EDX (obtido em c) para o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC.

.....**37**

**FIGURA 3.6** - Variação da carga anódica específica *vs.*  $v$  dos compósitos (óxidos dopados ou não), em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em carbonato de propileno.

.....**40**

**FIGURA 3.7** – Gráfico de probabilidade acumulativa *vs.* os contrastes de cada variável.

.....**41**

**FIGURA 3.8** – Probabilidade acumulativa *vs.* os contrastes de cada variável a diferentes velocidades de varredura: a) 2,5 mV s<sup>-1</sup> b) 5 mV s<sup>-1</sup> e c) 10 mV s<sup>-1</sup>.

.....**45**

**FIGURA 3.9** - Perfis voltamétricos dos compósitos Ppi/FC e Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em solução de LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), a 1 mV s<sup>-1</sup>.

.....46

**FIGURA 3.10** – Curvas cronopotenciométricas obtidas para os eletrodos de Ppi/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c$  e  $I_d = 1$  mA.

.....47

**FIGURA 3.11** – Curvas cronopotenciométricas obtidas para o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c$  e  $I_d = 1$  mA.

.....48

**FIGURA 3.12** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para os compósitos Ppi/FC e Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c$  e  $I_d = 1$  mA.

.....49

**FIGURA 3.13** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c = 40$  μA e  $I_d = 80$  μA.

.....50

**FIGURA 3.14** - Micrografias de MEV (a) e mapeamento do elemento Mn por EDX (b) para o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC.

.....51

**FIGURA 3.15** – Difractogramas de raios X da amostra de Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

.....52

**FIGURA 3.16** – Micrografias de MEV para o compósito Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC. a) 1000x e b) 5000x.

.....57

**FIGURA 3.17** – Micrografias de MEV para os compósitos Ppi/FC. a) 1000x e b) 5000x.

.....**58**

**FIGURA 3.18** – Micrografias de MEV para o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC. a) 5000x, b) e c) 10000x.

.....**60**

**FIGURA 3.19** – Perfis voltamétricos do compósito Ppi/FC a diferentes composições de eletrólitos.

.....**62**

**FIGURA 3.20** – Carga anódica específica do compósito Ppi/FC vs. número de ciclos voltamétricos a diferentes composições de eletrólitos.

.....**63**

**FIGURA 3.21** – Perfil voltamétrico do compósito Ppi/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....**65**

**FIGURA 3.22** – Perfil voltamétrico do compósito Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....**66**

**FIGURA 3.23** – Perfil voltamétrico do compósito Ppi**50%**/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**50%**/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....**67**

**FIGURA 3.24** – Perfis voltamétricos dos diferentes compósitos em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .  $\Delta E = -0.75 \text{ V a } 0.8 \text{ V}$ .

.....**68**

**FIGURA 3.25** – Dependência da carga anódica específica dos compósitos com o número de ciclos voltamétricos realizados no intervalo de -0,75 V a 0,8 V.

.....**69**

**FIGURA 3.26** – Carga anódica específica do compósito Ppi/FC com diferentes massas de polímero.

.....70

**FIGURA 3.27** – Perfis voltamétricos para o compósito Ppi/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (V/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....71

**FIGURA 3.28** – Perfis voltamétricos para o compósito Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (V/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....72

**FIGURA 3.29** – Perfis voltamétricos para os compósitos a) Ppi50%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>50%/FC; b) Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85%/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (V/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....74

**FIGURA 3.30** – Dependência das cargas anódicas específicas dos diferentes compósitos com o número de ciclos voltamétricos realizados no intervalo de -1,0 V a 1,0 V.

.....75

**FIGURA 3.31** – Perfil voltamétrico para o compósito Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (V/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....76

**FIGURA 3.32** – Perfil voltamétrico para Ppi/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (V/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....77

**FIGURA 3.33** – Perfis voltamétricos dos compósitos: a) Ppi50%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>50%/FC; b) Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85%/FC em 1 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> em EC:DMC 1:1 (V/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

.....78

**FIGURA 3.34** – Dependência das cargas anódicas específicas dos diferentes compósitos com o número de ciclos voltamétricos realizados no intervalo de -1,0 V a 1,4 V.

.....**79**

**FIGURA 3.35** - Perfis voltamétricos dos materiais obtidos por *casting* sobre Pt: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e b) Ppi**15%**/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ **85%** em solução de  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $v/v$ ), a  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .  $A \approx 0,3 \text{ cm}^2$ .

.....**81**

**FIGURA 3.36** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sobre Pt em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $v/v$ ), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ .  $A \approx 0,3 \text{ cm}^2$ .

.....**83**

**FIGURA 3.37** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o compósito Ppi**15%**/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ **85%** sobre Pt em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $v/v$ ), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ .  $A \approx 0,3 \text{ cm}^2$ .

.....**84**

**FIGURA 3.38** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e Ppi**15%**/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ **85%** sobre Pt, em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $v/v$ ).  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ .  $A \approx 0,3 \text{ cm}^2$ .

.....**85**

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.1</b> - Condições operacionais para a preparação química de um filme de polipirrol sobre a fibra de carbono. .....	<b>18</b>
<b>TABELA 2.1:</b> Variáveis estudadas na síntese do compósito Ppi/Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /FC. .....	<b>28</b>
<b>TABELA 3.1</b> – Planejamento fatorial 2 <sup>8-4</sup> para o estudo das melhores condições de síntese dos compósitos Ppi/Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (dopado ou não)/FC. .....	<b>39</b>
<b>TABELA 3.2</b> – Confundimentos dos contrastes das variáveis significativas. .....	<b>42</b>
<b>TABELA 3.4</b> – Valores de condutividade eletrônica dos diferentes materiais, obtidos pelo método de quatro pontas. .....	<b>55</b>
<b>TABELA 3.5</b> – Constantes dielétricas de alguns solventes orgânicos usados em baterias de íons lítio. .....	<b>63</b>
<b>TABELA 3.6</b> – Capacidades específicas de alguns catodos testados para baterias secundárias. .....	<b>87</b>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
1.1	ÓXIDOS DE INTERCALAÇÃO	06
1.2	PARTICULARIDADES DO $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	08
1.3	COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES COM ÓXIDOS	12
1.4	POLIPIRROL (Ppi) E SEUS COMPÓSITOS	15
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>20</b>
2.1	ELETRODOS E ELETRÓLITOS	21
2.1.1	Eletrodo de Trabalho	21
2.1.2	Eletrodo de Referência	22
2.1.3	Contra-Eletrodo	23
2.1.4	Célula Eletroquímica	23
2.1.5	Soluções Eletrolíticas	25
2.2	EQUIPAMENTOS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS	26
2.2.1	Equipamentos	26
2.2.2	Metodologias de Síntese do Compósito Ppi/óxido	27
2.2.3	Testes de Estabilidade Eletroquímica	29
2.2.4	Caracterização Física dos Filmes Poliméricos e dos Compósitos	29
2.2.5	Testes de Carga e Descarga	29



<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
3.1	PARTE A: FILMES PREPARADOS POR <i>DIP COATING</i> .....	32
3.1.1	Caracterização Eletroquímica dos Compósitos Ppi / FC, $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ / FC e Ppi / $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ / FC.....	32
3.1.2	Planejamento Fatorial Fracionário $2^{8-4}$ .....	37
3.1.3	Testes de Carga e Descarga.....	46
3.2	PARTE B: FILMES PREPARADOS POR <i>CASTING</i> .....	54
3.2.1	Caracterização Eletrônica dos Materiais .....	54
3.2.2	Caracterização Morfológica dos Materiais .....	57
3.2.3	Estudo do Eletrólito .....	61
3.2.4	Caracterização Eletroquímica dos Compósitos Ppi / $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....	65
3.2.5	Testes de Carga e Descarga dos Compósitos Ppi / $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....	80
4	<b>CONCLUSÕES</b> .....	88
5	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	92

## PRÓLOGO

Ao entrar no mundo da era digital, é desafiador imaginar as proporções do avanço tecnológico para daqui a alguns anos. Alguns equipamentos que existem hoje jamais eram pensados há algumas décadas atrás. Por este fato, grandes estudos vieram com o aperfeiçoamento desses equipamentos, sendo a multifuncionalidade e o *design* bons exemplos. Porém, não foi dada a devida atenção aos materiais que fornecem energia e que garantem o bom funcionamento e portabilidade desses produtos durante longos períodos de tempo.

No entanto, ao se considerar o volume ocupado pelas baterias, fator que é limitante para a miniaturização dos equipamentos eletrônicos, muitos estudos começaram a ganhar grandes proporções no desenvolvimento de novas baterias. Alguns materiais que têm recebido bastante foco no desenvolvimento de catodos em baterias de íons lítio são os óxidos de metais de transição, polímeros condutores, hidretos metálicos, etc. Dentre eles, o espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e o polímero condutor polipirrol, objetos de estudo neste trabalho, apresentam características promissoras para o desenvolvimento de catodos em baterias de íons lítio.

Os óxidos de metais de transição, litiados ou não, são amplamente utilizados em baterias secundárias de íons lítio e lítio metálico. No entanto, alguns problemas apresentados por esses materiais, como a baixa condutividade eletrônica e a perda de capacidade de armazenamento de carga quando utilizados a altas temperaturas, podem comprometer os processos de carga e descarga essenciais para o bom desempenho das baterias.

Por outro lado, as propriedades dos polímeros condutores são fortemente dependentes de sua microestrutura e morfologia, relacionadas à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores, que são determinados pelo método de síntese, pela natureza dos contra-íons do eletrólito e por outras variáveis

experimentais. Os desafios com relação a esses materiais são, portanto, a busca de maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade.

Visando a complementar os estudos sobre polímeros condutores e espinélios  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como catodos em baterias de íons lítio já realizados no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE – do Departamento de Química da UFSCar, os objetivos desse trabalho foram:

- sintetizar o polipirrol (Ppi), utilizando a via química, sobre fibra de carbono;
- otimizar a preparação dos compósitos de Ppi com os espinélios  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sobre fibra de carbono, utilizando diferentes metodologias;
- caracterizar morfológica e eletroquimicamente esses compósitos.

A utilização da fibra de carbono (FC) neste estudo foi pensada em termos de poder fornecer bom suporte mecânico e alta área superficial aos materiais de eletrodo, ser leve, não apresentar toxicidade, ser resistente a altas temperaturas e ter altas condutividade e flexibilidade, todos requisitos importantes quando se pensa em dispositivos de conversão e armazenamento de energia.

Com o intuito de oferecer uma melhor compreensão sobre o desenvolvimento e caracterização desses materiais, esta dissertação foi dividida em quatro capítulos:

*Capítulo 1*, onde se apresenta uma visão geral sobre o avanço tecnológico das baterias de íons lítio, características dos materiais catódicos (viabilidade e problemas) e um levantamento bibliográfico mostrando os vários caminhos apontados para a solução desses problemas.

*Capítulo 2*, onde estão descritos os materiais e métodos empregados na obtenção do compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC e de seus constituintes, além daqueles empregados nas diversas caracterizações eletroquímicas e morfológicas.

*Capítulo 3*, onde se apresentam os principais resultados do estudo de síntese por *dip-coating* empregando-se um planejamento fatorial; estudos dos eletrólitos; estudo dos intervalos de potencial onde aparecem os processos redox; preparação dos compósitos por espalhamento via pincel (*coating*) sobre fibra de carbono e platina; caracterização morfológica e testes de carga e descarga dos compósitos obtidos; interpretação e discussão destes resultados.

*Capítulo 4*, que contém um resumo das principais conclusões obtidas através dos resultados apresentados.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

## 1 - INTRODUÇÃO

Com o grande avanço tecnológico observado a partir do século passado, a elaboração e o desenvolvimento de novos materiais tornaram-se imprescindíveis, proporcionando, aos mais variados setores da indústria e da pesquisa, a busca por substâncias que apresentem novas propriedades físico-químicas, menor impacto ambiental e menor custo de produção.

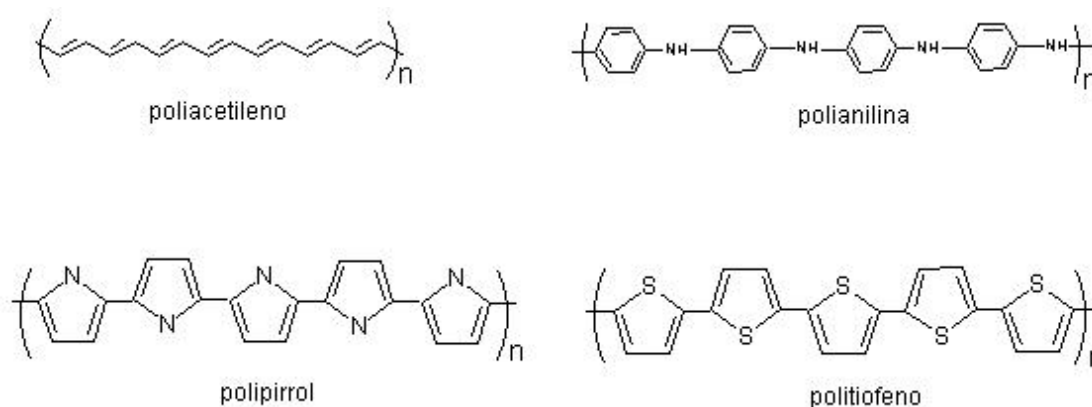
A necessidade de desenvolver e aplicar esses novos materiais em dispositivos conversores de energia surgiu como resultado da miniaturização desses dispositivos e outros fatores como baixo custo e impacto ambiental. Isto viabilizou o consumo em massa dos diversos dispositivos existentes em telefones celulares, equipamentos de informática (*laptops*, agendas eletrônicas) e equipamentos médicos (marca passos, aparelhos auditivos), dentre outros.

Com relação a esses materiais, e considerando os aspectos já citados de baixo custo e segurança, trabalhos relatados na literatura mostram a influência de compósitos poliméricos no desenvolvimento dos dispositivos de armazenamento e conversão de energia. SIVAKKUMAR *et al.* (2007), por exemplo, estudaram a influência de óxidos e polímeros condutores no desenvolvimento de materiais de eletrodos para a utilização em supercapacitores e baterias secundárias de íons lítio ou de lítio.

Os polímeros condutores foram descobertos em meados da década de 70 (MATTOSO citado em OLIVEIRA-KAIBARA, 2003; TRAN *et al.*, 2009) e desde então vêm sendo amplamente estudados no desenvolvimento de dispositivos conversores de energia. Os polímeros condutores se caracterizam por possuírem elétrons  $\pi$  conjugados ao longo da cadeia polimérica, o que permite a condutividade eletrônica pela alternância das ligações duplas e simples da cadeia polimérica, obtida por um estímulo elétrico ou fotoelétrico, por exemplo.

Exemplos de alguns dos polímeros condutores mais estudados são dados na Fig. 1.1. Atualmente, alguns desses polímeros orgânicos condutores estão

sendo usados como eletrodos em baterias, com destaque para polianilina e polipirrol (GEMEAY *et al.*, 2007; SIVAKKUMAR *et al.*, 2007; CANOBRE *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2008) por demonstrarem melhores condutividades iônicas para os processos de eletrodos (LIU & OLIVEIRA, 2007), como também por apresentarem boa ciclabilidade aos processos redox, boa condutividade (DIONE *et al.*, 2007), alta capacidade de estocagem de energia teórica, baixa massa e boa resistência mecânica (OLIVEIRA-KAIBARA, 2003). Por essas inúmeras propriedades, têm sido alvos constantes de pesquisas para aplicações em supercapacitores e/ou baterias secundárias de íons de lítio (DIONE *et al.*, 2007, JULIEN *et al.*, 2006).



**FIGURA 1.1** – Estrutura de alguns polímeros condutores (MAIA *et al.*, 2000).

O desenvolvimento na área dos supercapacitores, em conjunto com as baterias, tem sido impulsionado pela necessidade de altas densidades de energia em curtos espaços de tempo, requeridas para a ignição em veículos elétricos ou em equipamentos que necessitam desta propriedade. A diferença entre esses dois dispositivos está no princípio de armazenamento de carga: no caso de baterias o armazenamento é unicamente faradaico e no caso dos supercapacitores podem ser faradaicos e capacitivos (FONSECA citado por BROSCENSKI, 2007).

Em 1995, BECK desenvolveu a primeira bateria de íons lítio utilizando o polipirrol como catodo, preparado através da síntese eletroquímica (BENGOECHEA *et al.*, 2006). Desde então, abriu-se um novo caminho para polímeros condutores sintetizados eletroquimicamente, porém alguns problemas como a baixa energia específica ( $90 \text{ mA h g}^{-1}$ ) foram constatados para os polímeros condutores em geral (BOYANO *et al.*, 2007).

Atualmente, os materiais mais utilizados como capacitores são os óxidos de irídio, rutênio e materiais a base de carbono (LIPING citado por BROCCENSCHI, 2007). No entanto, devido às dificuldades de processamento, impacto ambiental e elevado custo de síntese, os polímeros surgem como alternativa promissora para a substituição dos materiais tradicionais.

A tecnologia mais recente nas pesquisas em baterias recarregáveis de lítio ou íons lítio está baseada em catodos compósitos de polímeros condutores com materiais de intercalação, sendo os mais comumente utilizados os óxidos de metais de transição. O uso de polímeros condutores associados aos óxidos tem sido proposto com o intuito de melhorar as propriedades eletrônicas do compósito que ocorre através do sinergismo entre seus materiais constituintes (WANG *et al.*, 2007; GERMEAY *et al.*, 2007; SIVAKKUMAR *et al.*, 2007).

Os óxidos de metais de transição, litiados ou não, são amplamente utilizados em baterias secundárias de íons lítio e lítio metálico (OKUMARA *et al.*, 2009; PATOUX *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2009; KAMARULZAMAN *et al.*, 2009; KUTHANAPILLIL *et al.*, 2008). No entanto, um dos problemas apresentados por esses materiais é a baixa condutividade eletrônica e a instabilidade de capacidade de armazenamento de carga, quando operados em altas temperaturas (MANTHIRAM *et al.*, 2006; LUO *et al.*, 2009), podendo comprometer os processos de carga/descarga essenciais para o bom desempenho das baterias. Por outro lado, as propriedades dos polímeros condutores são fortemente dependentes de sua microestrutura e morfologia, relacionadas à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores, que são determinados pelo método de



síntese, pela natureza dos contra-íons no eletrólito e por outras variáveis experimentais. Um dos maiores desafios com relação a esses materiais é, portanto, a busca de maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade.

## 1.1 - OS ÓXIDOS DE INTERCALAÇÃO

Numerosos materiais de inserção/intercalação têm sido propostos para desempenhar o papel de catodo em baterias recarregáveis de íons lítio. Com o intuito de otimizá-los, o desenvolvimento de catodos para baterias secundárias de lítio tem sido objeto de pesquisa desde a década de 70 (PESQUERO *et al.*, 2008). Os principais requisitos que um material catódico deve possuir para que possa ser empregado com êxito são:

- o íon do metal de transição deve ter uma função trabalho alta , quando no composto de inserção, para maximizar a voltagem da célula;
- o composto de inserção deve permitir a inserção/extração de uma alta quantidade de lítio para maximizar a capacidade da célula;
- o composto de inserção deve sofrer um mínimo de mudanças estruturais em função da composição de lítio, o que garantirá boa reversibilidade do processo redox;
- ter estabilidade química para ambas as formas redox do catodo;
- o composto de inserção deve suportar a alta condutividade iônica do  $\text{Li}^+$  para maximizar a polarização da célula;
- o perfil do potencial com o tempo deve ser relativamente contínuo para um bom controle da energia nas baterias (PESQUERO *et al.*, 2008).

Assim, de um ponto de vista comercial, o material de inserção deve ser de baixo custo (LI & XU, 2007), ambientalmente benévolo (WANG *et al.*, 2007) e leve para minimizar o peso da bateria, além de alta capacidade de armazenamento de energia que está diretamente relacionada com sua capacidade de inserção reversível de lítio na estrutura cristalina.

Óxidos como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNiO}_2$  estão sendo amplamente estudados para aplicação em baterias secundárias de íons lítio. Entre estes, os óxidos de manganês com a forma espinélio são considerados os mais promissores para esta utilização (TU *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2007; LUO *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2009; KOPÉC *et al.*, 2009) devido a alta voltagem em seu estado carregado (3V) e a flexibilidade estrutural do material durante o processo de inserção e extração de íons  $\text{Li}^+$ .

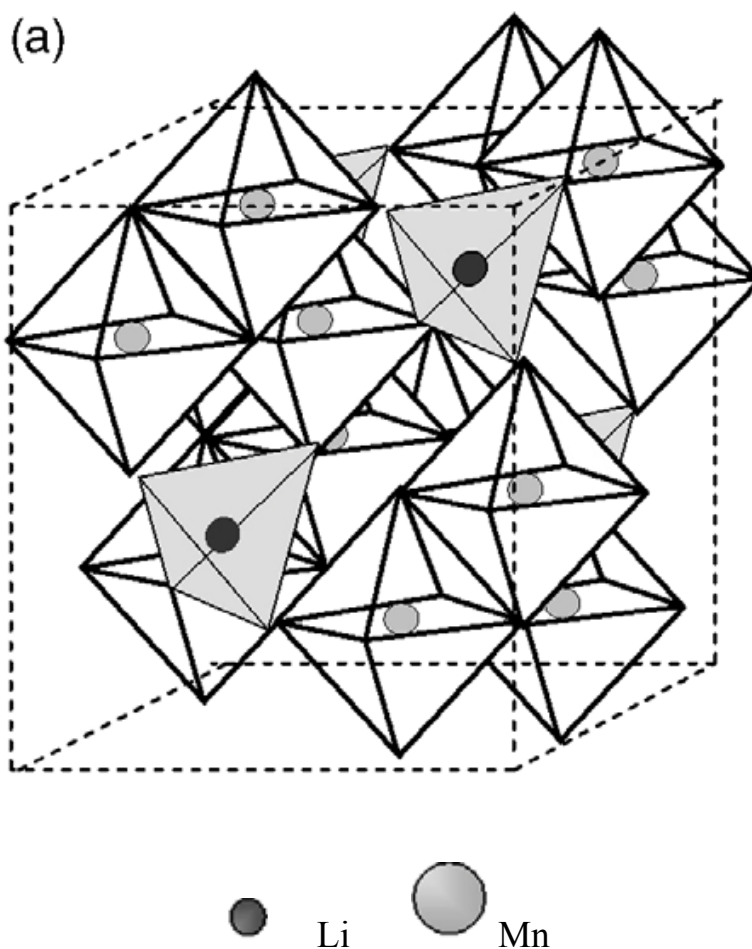
No caso do  $\text{LiNiO}_2$ , o material é bastante promissor no uso como catodo, pois possui uma elevada capacidade de carga além de apresentar um baixo custo devido à utilização do níquel. Em questões ambientais, este material é menos agressivo. Apesar das vantagens, sua preparação é muito difícil quando comparada à de  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (PESQUERO *et al.*, 2008)

O óxido  $\text{LiCoO}_2$ , embora apresente a desvantagem do alto custo relacionado ao cobalto, o alto desempenho e propriedades eletroquímicas favoráveis tornam este material também promissor para a aplicação em baterias de íons lítio. O bom funcionamento desse catodo se deve à perfeita bidimensionalidade de sua estrutura (lamelar) e à estabilidade da mesma durante os numerosos ciclos de carga e descarga. Entretanto, sua capacidade específica é, na prática,  $140 \text{ mA h g}^{-1}$ , que corresponde somente à metade de sua capacidade teórica,  $274 \text{ mA h g}^{-1}$  (PESQUERO *et al.*, 2008). Embora o  $\text{LiCoO}_2$  apresente boa estabilidade eletroquímica, está sujeito à dissolução química com produção de íons  $\text{Co}^{2+}$ , que podem migrar, no processo da descarga, para a superfície do eletrodo negativo. Sendo assim, a quantidade de cobalto metálico na superfície do eletrodo negativo está diretamente relacionada com o decréscimo da capacidade da bateria de íons lítio no carregamento acima de 4.2 V, causando uma severa deterioração devido às transições de fase irreversíveis e à decomposição do eletrólito como consequência da formação de oxigênio fortemente oxidante nos estados altamente delitiados (PESQUERO *et al.*, 2008; KANEVSKII & DUBASOVA, 2005).

O  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com estrutura espinélio têm-se mostrado um material catódico promissor devido as suas propriedades como baixa toxicidade, baixo custo e maior facilidade de processamento. Entretanto, a perda de capacidade durante consecutivos processos de carga e descarga devido à distorção Jahn-Teller do manganês (POLO FONSECA *et al.*, 2009; PATOUX *et al.*, 2009; MURALIGANTH *et al.*, 2009) torna necessária a otimização deste material, principalmente com relação à estabilidade eletroquímica (PESQUEIRO *et al.*, 2008). Os detalhes de cristalinidade, estrutura, tamanho de grão (AMARAL, 2005) e distribuição destes possuem papel importante e decisivo no desempenho eletroquímico do óxido (KANEVSKII & DUBASOVA, 2005).

## 1.2 - PARTICULARIDADES DO $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Espinélios são compostos de fórmula geral  $\text{AB}_2\text{X}_4$  pertencentes ao grupo espacial  $Fd3m$ , onde os íons oxigênio estão arrançados em um empacotamento cúbico compacto e os cátions A e B ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente (LI & XU, 2007; KOPÉC *et al.*, 2009; IVANOV & TALANOV, 2008). A estrutura do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  é atraente para reações de inserção e desinserção de íons lítio porque apresenta túneis tridimensionais para a difusão desses íons e sua rede com vacâncias e interstícios permite a compensação de cargas através da variação do estado de oxidação de um dos átomos do retículo (manganês), sem alteração da estrutura da rede.



**FIGURA 1.2** – Representação da estrutura tipo espinélio para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (JULIEN, 2006).

A principal desvantagem do espinélio como catodo de bateria está na perda de sua capacidade específica durante sucessivos processos de carga e descarga (ciclagem) e na auto-descarga durante o armazenamento dos eletrodos nos eletrólitos, especialmente a altas temperaturas ( $> 40\text{ }^\circ\text{C}$ ) como é típico durante o funcionamento de equipamentos eletrônicos (ANTONINI, *citado por* AMARAL, 2005; WU X. M. *et al.*, 2007).

A queda da capacidade específica pode ser compreendida através dos processos de extração/inserção de íons lítio que ocorrem no interior do espinélio. Os íons lítio podem ser intercalados eletroquimicamente em  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  até 4 V quando  $0 < x < 1$  (KUTHANAPILLIL *et al.*, 2008). Nestas condições, as ciclagens do

eletrodo são consideradas satisfatórias porque a estrutura cúbica compacta formada pelos íons  $O^{2-}$  do espinélio contrai e expande de forma isotrópica durante o processo de inserção de íons lítio (AMARAL, 2005).  $Li_xMn_2O_4$  também pode ser litiado para  $1 < x < 2$ , quando os íons lítio são inseridos na estrutura espinélio por uma reação que envolve dois processos distintos em torno de 3 V vs.  $Li/Li^+$ . Esta reação está relacionada com o início de uma distorção anisotrópica, variando da simetria cúbica compacta formada pelos íons  $O^{2-}$  no espinélio  $LiMn_2O_4$  para uma simetria tetragonal no  $Li_2Mn_2O_4$ , conhecida como efeito de Jahn-Teller (AMARAL, 2005; TU *et al.* 2007; YI *et al.* 2007; LU *et al.* 2007; EFTEKHARI *et al.*, 2006; ZENG *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2008; POLO FONSECA *et al.*, 2009; PATOUX *et al.*, 2009; MURALIGANTH *et al.*, 2009). Esta distorção local está relacionada ao preenchimento (processo de descarga) e desocupação (processo de carga) do orbital antiligante *eg* dos íons  $Mn^{3+}$  durante sucessivos ciclos de carga e descarga realizados no catodo de espinélio  $LiMn_2O_4$ .

No início do processo de descarga, há somente íons  $Mn^{4+}$  na rede cristalina, havendo apenas preenchimento dos orbitais ligantes  $t_{2g}$  do íon manganês. Durante o processo de descarga, parte dos íons  $Mn^{4+}$  se reduz para  $Mn^{3+}$  com preenchimento de orbitais antiligantes *eg* e conseqüente inserção de íons lítio para balanço de cargas. O preenchimento destes orbitais *eg* antiligantes pelos elétrons adicionais é acompanhado de expansão da célula unitária do espinélio e gradativo aumento na repulsão entre os elétrons que estão ocupando estes orbitais *eg*. Como conseqüência, a simetria cúbica do espinélio  $LiMn_2O_4$  (grupo espacial  $Fd3m$ ) com os íons lítio ocupando os sítios tetraédricos passa para a simetria tetragonal do  $Li_2Mn_2O_4$  (grupo espacial  $F4_1/ddm$ ), na qual os íons lítio passam a ocupar sítios octaédricos da rede (THACKERAY citado por AMARAL, 2005; HUANG *et al.*, 2009). Desta maneira, os processos de preenchimento e desocupação de orbitais anti-ligantes *eg* dos íons manganês,

associados à expansão e contração da célula unitária, são os responsáveis pela distorção Jahn-Teller.

Além da distorção Jahn-Teller (AMARAL, 2005 e LIU *et al.*, 2007), há outros fatores que podem influenciar a acentuada queda de capacidade específica dos catodos de espinélio  $\text{LiMnO}_4$ :

- degradação do eletrólito na região de altos potenciais (acima de 4,4 V *vs.*  $\text{Li/Li}^+$ ) (POLO FONSECA *et al.*, 2009);
- lenta dissolução do espinélio  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , ocasionada pela reação de desproporcionamento  $2 \text{Mn}^{3+}_{(s)} \rightarrow \text{Mn}^{4+}_{(s)} + \text{Mn}^{2+}_{(sl)}$  (ZENG *et al.*, 2007; MANTHIRAN *et al.*, 2006; LUO *et al.*, 2009);
- instabilidade da estrutura delitiada (ao final do processo de carga) pela perda de oxigênio da estrutura do espinélio  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  (LI & XU, 2007; KOPÉC *et al.*, 2009).

Algumas alternativas vêm sendo propostas por alguns autores para tentar minimizar esses efeitos no desempenho do espinélio como catodos de baterias de íons lítio, tais como:

- dopagem do espinélio com diferentes íons metálicos trivalentes,  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , onde  $M = \text{Al, Co, Cr, Ni, Fe, etc.}$  (ZHOU *et al.*, 2008; GOU *et al.*, 2009);
- utilização de um espinélio com ligeiro excesso de íons lítio,  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (AMARAL, 2005);
- mudança na morfologia e no tamanho das partículas do espinélio (AMARAL, 2005; PATEY *et al.*, 2009).

### 1.3 - COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES COM ÓXIDO

O avanço contínuo da tecnologia perante a descoberta de novos materiais trouxe consigo a necessidade e interesse em investigar as propriedades dos polímeros condutores e dos óxidos de metais de transição, surgindo então alguns compósitos com propriedades interessantes na aplicação como eletrodos em baterias secundárias de íons lítio (NEVES *et al.*, 2009).

Embora os óxidos de metais de transição apresentem diversas vantagens eletroquímicas, possuem baixa condutividade eletrônica, o que levou a indústria a utilizar métodos alternativos para poder contornar o problema. Assim, propôs-se aumentar a condutividade do material através da adição de carbono (DALMOLIN, 2001). Esse sistema tornou-se muito prático para uso em baterias de íons lítio, mas apresenta uma série de problemas como a perda de massa e área ativa do material para o processo redox, além da redução da densidade de energia aparente pela adição de material sem nenhuma atividade eletroquímica (OLIVEIRA-KAIBARA, 2003).

JANG (*citado por* OLIVEIRA-KAIBARA, 2003) mostrou perdas severas de capacidade em catodos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com baixos teores de carbono. Por outro lado, estudos com somente polímeros condutores como eletrodos para baterias mostraram que a capacidade de carga/descarga desses materiais é limitada (SIVAKKUMAR *et al.*, 2007) pela quantidade máxima de ânions incorporados na matriz polimérica.

KANATZIDIS (*citado por* BOYANO *et al.*, 2007), iniciou um trabalho fundamental na síntese de materiais híbridos em 1989. Muitas experiências têm sido realizadas no desenvolvimento dos compósitos  $\text{V}_2\text{O}_5$ / polímeros condutores no uso como catodos em baterias de íons lítio. Desde então, muitos estudos vêm sendo feitos com esse material, que apresenta valores de capacidade específica



em torno de  $130 \text{ mA h g}^{-1}$  utilizando  $\text{HClO}_4$  como protonante (BOYANO *et al.*, 2007; KUWABATA *et al.*, 2000).

Outros estudos relatam uma melhora significativa no desempenho de baterias de íons lítio contendo eletrodos do tipo compósitos óxido/polímero condutor com relação às baterias de íons lítio convencionais. KUWABATA *et al.* (1999) prepararam quimicamente compósitos do tipo  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Ppi}$  e  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Pani}$  através da síntese com diferentes proporções óxido/polímero e prensagem do material em uma malha de Ni, ou por *casting* (evaporação da solução do material) sobre uma placa de Ni. Porém, os testes de carga e descarga destes materiais apresentaram problemas como degradação do eletrólito no decorrer das ciclagens e dissolução das partículas de óxido no meio reacional. Apesar disso, a capacidade específica obtida para o compósito  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Ppi}$  foi de  $115 \text{ mA h g}^{-1}$  e para seus constituintes, Ppi e  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $62 \text{ mA h g}^{-1}$  e  $100 \text{ mA h g}^{-1}$  respectivamente.

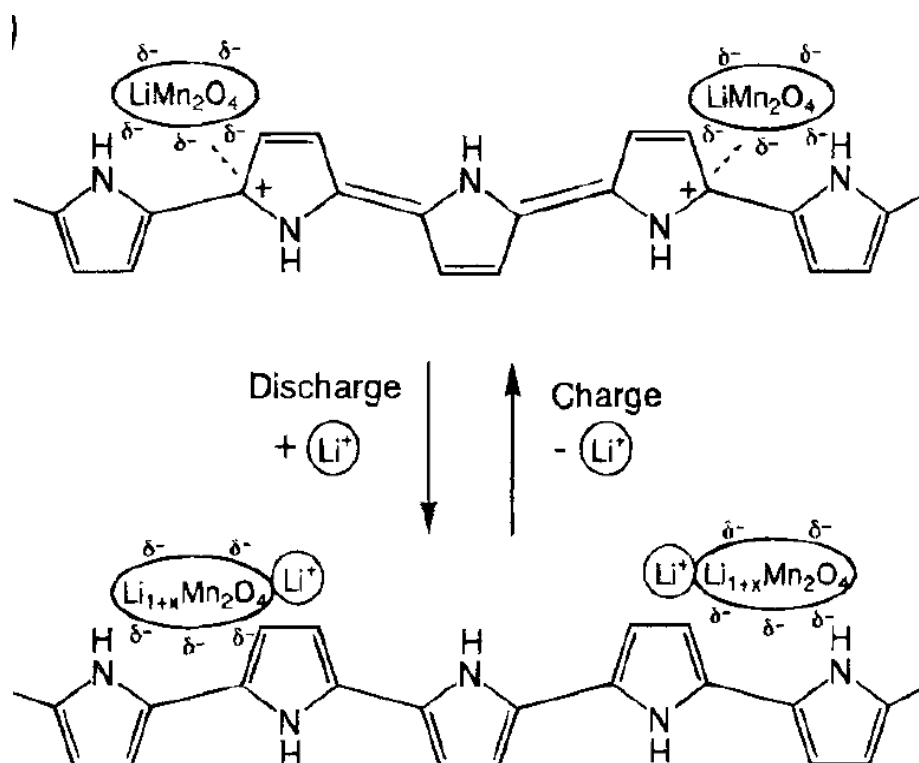
O objetivo de utilizar-se compósitos de polímeros condutores/óxidos é o de aprimorar suas propriedades com relação à de seus componentes individuais. Os óxidos, em sua maioria, são usados como matrizes hospedeiras para o crescimento de polímeros condutores, proporcionando um aumento na condutividade dos polímeros através do maior ordenamento da cadeia polimérica (SINGLA *et al.*, 2007). O polímero minimiza o problema da baixa condutividade dos óxidos metálicos, enquanto que o óxido adsorvido à matriz polimérica age como um dopante, melhorando a reação de carga/descarga do polímero condutor.

Alguns estudos relatam uma melhora significativa no desempenho de baterias de íons lítio contendo eletrodos do tipo compósitos óxido/polímero condutor, como no caso dos compósitos polianilina/ $\text{MnO}_4$  (GEMEAY *et al.*, 2007) e polipirrol/ $\text{MnO}_2$  (SIVAKKUMAR *et al.*, 2007) preparados quimicamente. Segundo OLIVEIRA-KAIBARA (2003), outros autores também prepararam, sempre via química em solução, polipirrol (Ppi) e polianilina (Pani) com óxidos de

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  com o objetivo de recobrir as partículas de óxido pelo polímero para melhorar os tão conhecidos problemas de diminuição de capacidade específica nos processos de carga e descarga observadas ao longo dos ciclos a  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , que é a temperatura de operação da grande maioria dos equipamentos.

O processo de carga/descarga, na maioria dos polímeros condutores, está associado à inserção/desinserção de ânions ( $\text{X}^-$ ) no eletrodo positivo para a compensação de carga (XIE *et al.*, 1997). Consequentemente, a concentração do eletrólito muda durante as ciclagens, pois durante a descarga há a formação de sal por cátions provenientes do eletrodo negativo e ânions do eletrodo positivo. Isso é desfavorável para a energia específica e operação da bateria, sendo ainda uma limitação do uso de polímeros eletroativos como o polipirrol e a polianilina (OLIVEIRA-KAIBARA, 2003).

GERMEAY *et al.* (1999) propuseram que um compósito de Ppi/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tem o comportamento conforme apresentado na Fig. 1.3, onde o espinélio age como um compensador de carga fixo para o polipirrol mantendo-se com cargas negativas, ou seja, atuando como um poliânion. Sendo assim, no processo de descarga do compósito, íons lítio entrariam na estrutura do polímero para contrabalancear a carga parcial negativa do espinélio e também em sua estrutura.



**FIGURA 1.3** – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo Ppi/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (GEMEAY *et al.*, 1995).

#### 1.4 – POLIPIRROL E SEUS COMPÓSITOS

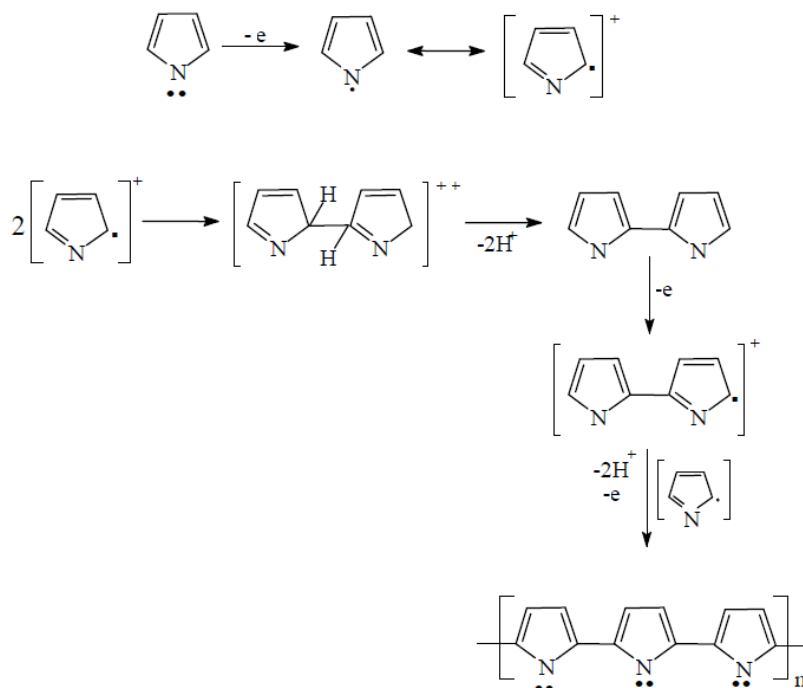
As propriedades condutoras do polipirrol foram descobertas por Gardini e Diaz (KANAZAWA *et al.*, 1979/80; DIAZ *et al.*, 1985) e desde então, tornou-se um dos polímeros condutores mais populares no desenvolvimento de materiais promissores para a utilização em baterias secundárias de íons lítio e supercapacitores.

Polipirróis podem ser formados em solução pelo uso de agentes oxidantes (polimerização química), ou por oxidação em um substrato condutor (polimerização eletroquímica ou eletropolimerização). Na primeira, o polímero é gerado na presença de vários agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio, ácido acético, cloreto férrico, ácido nítrico entre outros (OLIVEIRA-KAIBARA, 2003; BROCENSCHI, 2007) obtendo-se como produto final o polímero em forma de pó e economicamente mais viável.

Basicamente, o processo de polimerização é dividido em três partes (CHANDRASEKHAR *citado por* DALMOLIN, 2006):

- *iniciação*: geração de um radical do monômero, via oxidação eletroquímica;
- *propagação*: combinação radical-radical seguida da perda de dois prótons do intermediário de reação, gerando um dímero. A oxidação do dímero gera outro radical que combina-se com os demais radicais oligoméricos, respectivamente;
- *terminação*: após a exaustão das espécies radicalares reativas na vizinhança do eletrodo (no caso da síntese eletroquímica).

A composição final do polímero será uma função da velocidade destes processos simultâneos em diferentes condições de síntese (OLIVEIRA-KAIBARA, 2005; DALMOLIN, 2006; CANOBRE, 2004; TRAN *et al.*, 2009; MAIA *et al.*, 2002; XU *et al.*, 2009). A Figura 1.4 mostra um esquema das reações que ocorrem a partir do monômero até a formação da cadeia polimérica.



**FIGURA 1.4** – Mecanismo de formação do polipirrol (OTERO & CANTERO, 1999)

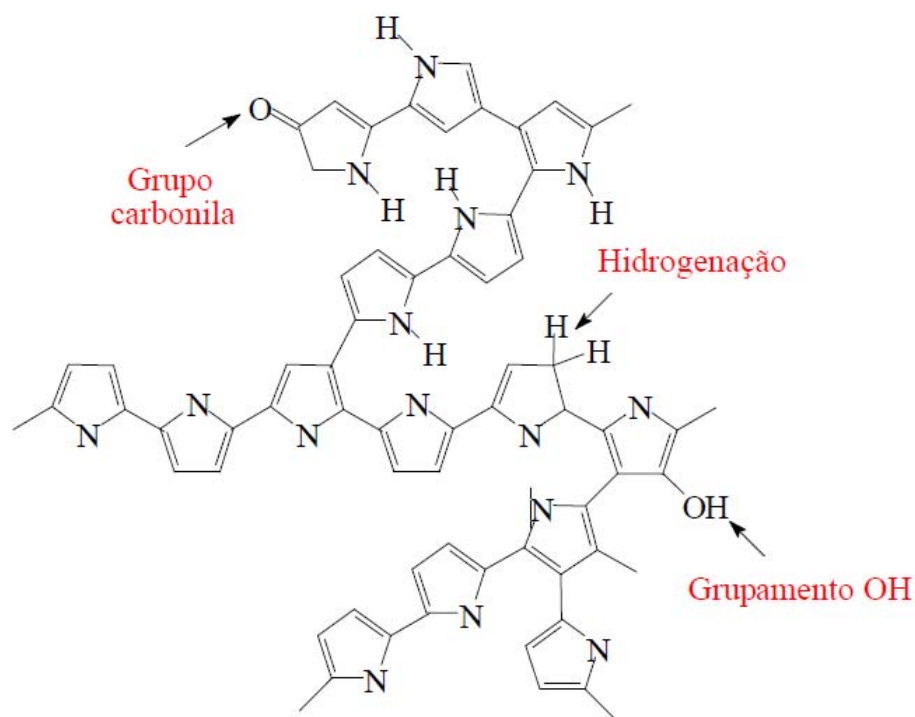
PARK *et al.* (2002) desenvolveram um método de síntese química do polipirrol pela técnica chamada “*dip-coating*”, obtendo filmes com espessuras maiores que as obtidas pelos outros métodos. A oxidação química foi realizada na superfície de fibra de carbono através de imersões alternadas numa solução contendo o monômero e em outra contendo o oxidante. As condições operacionais para um ciclo de deposição encontram-se na Tabela 1.1. Os eletrodos construídos desta maneira apresentaram características semelhantes às do polipirrol eletrodepositado, somadas à vantagem da obtenção de filmes de espessura controlada.

**TABELA 1.1** - Condições operacionais para a preparação química de um filme de polipirrol sobre fibra de carbono (PARK *et al.*, 2002).

Etapa	Operação	Meio	Duração / s
1	imersão na solução de monômero	pirrol em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4
2	Secagem em atmosfera inerte		300
3	imersão na solução de oxidante	Fe(NO) <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> em metanol	3
4	Polimerização		360
5-8	lavagens subseqüentes	metanol	60
9	Secagem em atmosfera inerte		600

A polimerização via eletroquímica é considerada de fácil execução, rápida e limpa. No entanto, variáveis como eletrólito, sais dopantes, temperatura, natureza e forma do substrato devem ser bem controladas, pois influenciam diretamente as propriedades dos polímeros sintetizados (OLIVEIRA-KAIBARA *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2007).

Tanto na síntese química como na eletroquímica, o crescimento ideal das cadeias do polipirrol consiste em acoplamentos nas posições 2 e 5 nos átomos de carbono do anel pirrólico, situações onde a conjugação entre as ligações duplas e simples é maximizada (LEVI & AURBACH, 2008). Contudo, um grande número de acoplamentos em outros átomos de carbono do anel é verificado, diminuindo a mobilidade dos portadores de carga (SKOTHEIN citado por BROCENSCHI, 2007; MAIA *et al.*, 2000).



**FIGURA 1.5** – Possíveis defeitos estruturais apresentados pelo polipirrol (MAIA *et al.*, 2000).

Os métodos de síntese do polipirrol vêm sendo amplamente investigados para aplicações tecnológicas, dentre elas os dispositivos emissores de luz (AMAIKE *et al.*, 2006), os capacitores (SIVAKKUMAR *et al.*, 2007) e as baterias secundárias de lítio (BOYANO *et al.*, 2006; BENGOCHEA *et al.*, 2006).

Sendo assim, as características eletrônica e físico-química dos polímeros condutores são importantes para o desenvolvimento dos dispositivos citados acima, com o intuito de deixá-los mais acessíveis no mercado, ambientalmente compatíveis com a sociedade moderna, e principalmente, que possam oferecer uma vasta gama de aplicações que é imprescindível nos dias atuais.

# **CAPÍTULO 2**

## **MATERIAIS E MÉTODOS**



## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 – ELETRODOS E ELETRÓLITOS

#### 2.1.1 – Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi a fibra de carbono (FC) (PWB-3/Stackpole - USA espessura de 0,3 mm), devidamente tratada, cortada em pedaços de 10 mm x 10 mm e apresentando aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> de área geométrica aparente. Cada pedaço era preso entre duas placas de Teflon<sup>®</sup> (10 cm x 1cm x 2 mm) juntamente com uma lâmina condutora de platina e outra de cobre para a conexão elétrica (Figura 2.1). As peças eram mantidas unidas por uma fita de Teflon<sup>®</sup>.

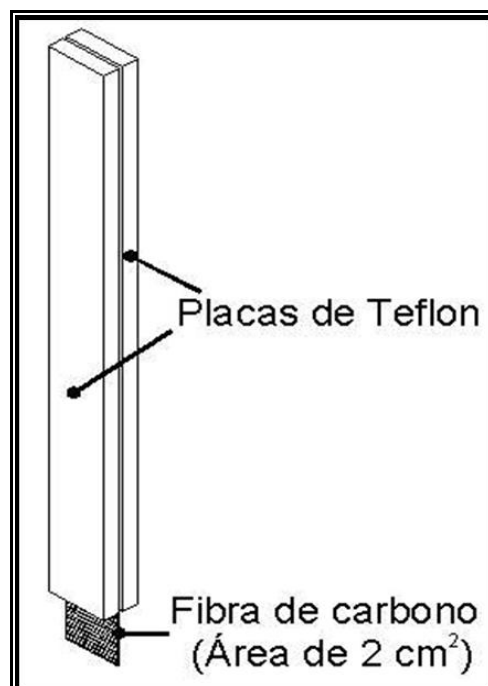
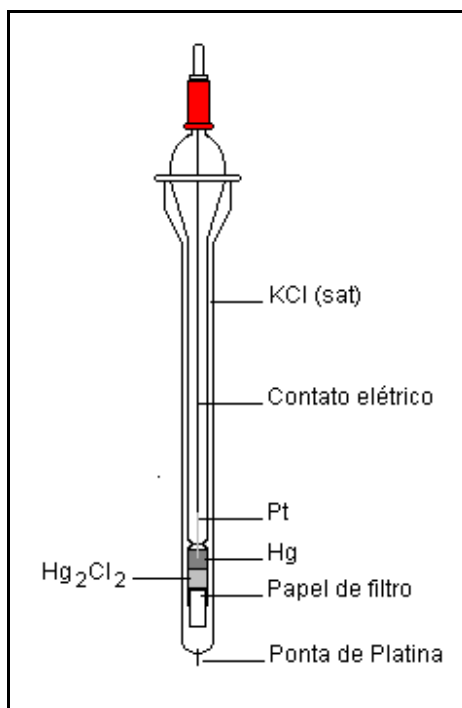


FIGURA 2.1 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho.

Para a utilização mais eficiente da fibra de carbono, livrando-a de possíveis impurezas e favorecendo sua molhabilidade, foi necessário submetê-la a um pré-tratamento. Este consistiu em colocar uma porção da FC em mufla (EDG Equipamentos, modelo 1800) a 450 °C, por uma hora, imergindo-a em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Mallinckrodt<sup>®</sup>, 98,5% de grau de pureza P.A.) 50% (v/v), previamente aquecida até no máximo 70 °C. Em seguida, a FC foi lavada com água desionizada (Milli-Q, Millipore<sup>®</sup>) e por fim, deixada em água por no mínimo 24 horas antes de sua utilização.

### 2.1.2 – Eletrodo de referência

Utilizou-se como eletrodo de referência o Eletrodo de Calomelano Saturado ( $E^o = 0,244 \text{ V vs. H}_2/\text{H}^+$ ) (ECS) com ponta de platina (Figura 2.2), que foi confeccionado em nosso laboratório e sistematicamente checado antes da realização de qualquer medida.



**FIGURA 2.2** – Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado

### 2.1.3 – Contra-eletrodo

O contra-eletrodo utilizado nos experimentos foi um fio de platina em forma de espiral com aproximadamente 5 cm de comprimento (Figura 2.3). Foram usados dois contra-eletrodos de platina na célula eletroquímica, que eram posicionados paralelamente em ambas as faces da FC.

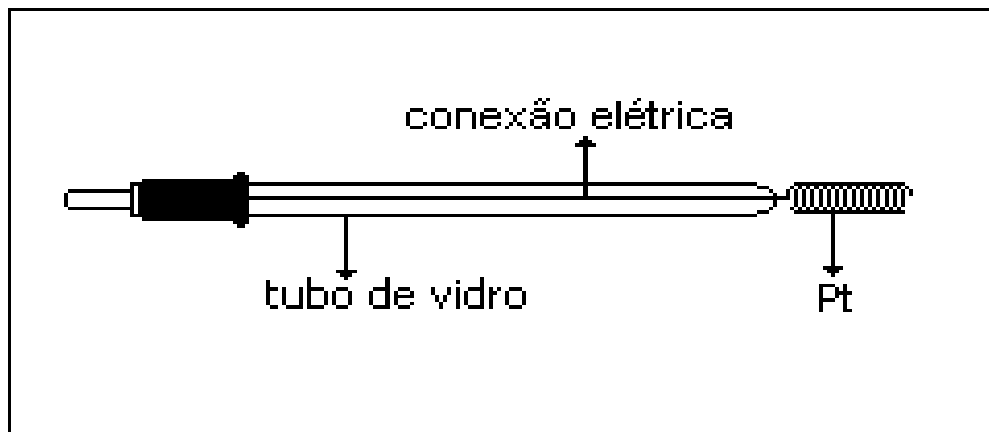
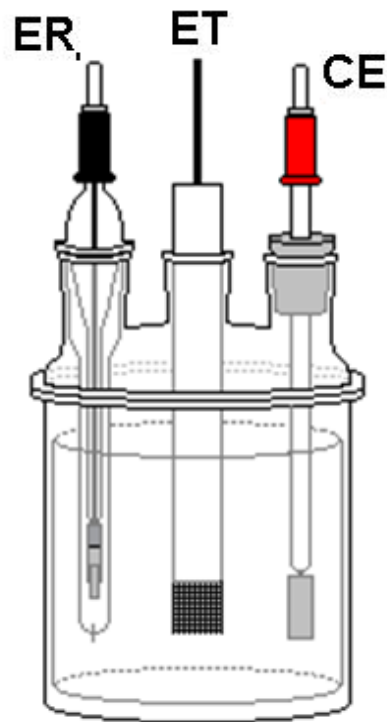


FIGURA 2.3 – Representação esquemática do contra-eletrodo utilizado.

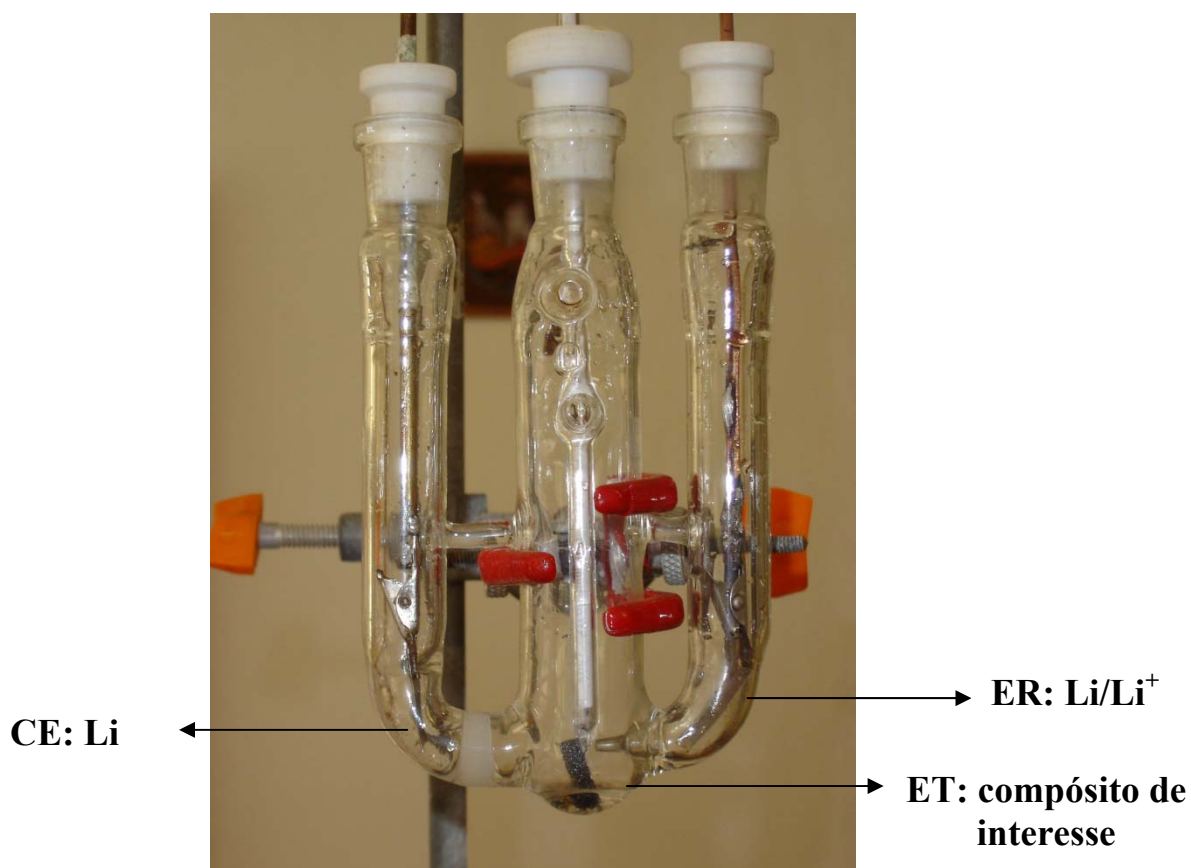
### 2.1.4 – Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para a caracterização dos compósitos Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2,00</sub>O<sub>4,00</sub>/FC era composta de um compartimento único de vidro, com capacidade para aproximadamente 50 mL de solução eletrolítica, contendo uma tampa com entrada para três eletrodos, conforme apresentado na Figura 2.4.



**FIGURA 2.4** – Representação esquemática da célula eletroquímica. ET: eletrodo de trabalho; CE: contra-eletrodo; ER: eletrodo de referência.

Para a realização dos testes de carga e descarga, realizado dentro de uma câmara com atmosfera controlada, foi utilizada uma célula eletroquímica com abertura central para a entrada do eletrodo de trabalho e duas entradas laterais para a entrada do eletrodo auxiliar e eletrodo de referência, neste caso, ambos constituídos por uma fita de Li metálico (vide esquema na Fig. 2.5).



**FIGURA 2.5** – Fotografia da célula eletroquímica utilizada nos testes de carga e descarga.

### 2.1.5 – Soluções

A caracterização dos compósitos Ppi/FC,  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  e Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  foi realizada em solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Aldrich<sup>®</sup>, pureza 99,7%) em carbonato de propileno (Aldrich<sup>®</sup>). Para os testes de carga/descarga utilizou-se uma solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Aldrich<sup>®</sup>, pureza 99,7%) em uma mistura de carbonato de etileno e carbonato de dimetileno (EC:DMC) na proporção 1:1 (v/v).

As amostras de espinélio foram obtidas por reação em estado sólido entre os precursores LiOH (Riedel; PA), dióxido de manganês eletrolítico, DME (LAURINDO *et al.*, 1999) e os respectivos óxidos/sal ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) (Aldrich; PA) do metal dopante (FERRACIN *et al.*, 2000). As misturas foram preparadas mantendo

uma razão molar (Mn + M)/Li de 2,00/1,05 a fim de se obter os espinélios  $\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,02$ ) (AMARAL, 2005; FERRACIN *et al.*, 2000). Após homogeneização, as misturas foram aquecidas em um forno tubular (EDF, modelo 1P 1800) até 750 °C, mantidas nesta temperatura por 72 h e resfriadas lentamente em aproximadamente 10 °C min<sup>-1</sup> até temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C.

O monômero pirrol 99% (Acros Organics®) foi previamente purificado por destilação sob pressão reduzida a uma temperatura de aproximadamente 60 °C. O destilado foi então transferido para um vidro escuro e armazenado sob refrigeração.

## **2.2 – EQUIPAMENTOS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS**

### **2.2.1 – Equipamentos**

A caracterização da estabilidade eletroquímica dos compósitos foi feita com um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 Autolab – Echochemie, interfaceado a um microcomputador para aquisição e registros de dados.

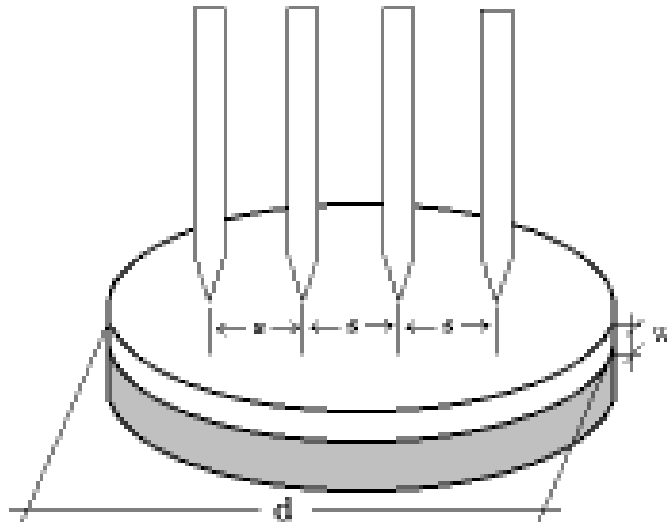
A caracterização morfológica e elementar dos filmes compósitos foi feita com um microscópio eletrônico de varredura de marca Philips, modelo XL30 FEG.

Os testes de carga e descarga foram realizados em uma GLOVE BOX – LABCONCO (modelo 50600) com umidade controlada (< 10 ppm de H<sub>2</sub>O) pela passagem de argônio (procedência Air Liquid, pureza de 99,999 %).

Os estudos de difração de raios X foram realizados em um difratômetro SIEMENS modelo D-5005 com radiação CuK $\alpha$ .

A condutividade dos compósitos foi obtida com o respectivo material na forma de pastilha prensada a 12 MPa em uma prensa hidráulica e determinada através do acoplamento de 2 multímetros digitais comerciais, uma fonte de

potência e um sistema de quatro pontas Cascade Microtech C4S-54. A Figura 2.6 ilustra o método quatro pontas.



**FIGURA 2.6** – Arranjo para medidas de condutividade ou resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra “s” representa a distância que deve ser mantida entre as pontas (GIROTTO & SANTOS, 2002).

### 2.2.2 – Metodologias de síntese do compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC

Diferentes propostas foram estudadas para a síntese química do compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2,00</sub>O<sub>4,00</sub>/FC, que procederam basicamente através das técnicas de *dip-coating* e de espalhamento sobre a fibra de carbono e/ou platina.

- (a) Na primeira metodologia proposta, a síntese do compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC foi feita pela técnica *dip-coating*. Imergiu-se a fibra de carbono em uma solução contendo pirrol 1 mol L<sup>-1</sup> + óxido (massas variadas) + solvente e em seguida no agente oxidante (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, seguindo o procedimento de planejamento fatorial fracionário 2<sup>8-4</sup> conforme apresentado na Tabela 2.1.

**TABELA 2.1:** Variáveis estudadas na síntese do compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC.

Variáveis	níveis	
	-1	1
(1) tempo de secagem	15 min	30 min
(2) temperatura das soluções	0 °C	25 °C
(3) tempo de imersão na dispersão de pirrol 0,1 mol L <sup>-1</sup> + óxido + solvente	10 min	15 min
(4) natureza do solvente	acetonitrila	água
(5) tempo de imersão no agente oxidante (persulfato de amônio)	5 s	7 s
(6) número de imersões	1	2
(7) natureza do óxido	Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>1,98</sub> Ga <sub>0,02</sub> O <sub>4</sub>
(8) concentração de óxido	0,12 g L <sup>-1</sup>	0,50 g L <sup>-1</sup>

(b) Na segunda metodologia, a síntese do Ppi foi realizada em solução aquosa contendo HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e LiCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> a temperatura de 0 °C, com razão em quantidade do monômero pirrol/agente oxidante (NH<sub>4</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (4:1). Adicionou-se o agente oxidante lentamente durante 2 horas e deixou-se a mistura sob agitação por mais 1 hora. A solução foi filtrada a vácuo e o polímero lavado até a água ficar com coloração clara. Na montagem do compósito, usaram-se razões de 50/50 ou 15/85 (%/%) de polipirrol/óxido e adicionou-se 10 % de negro de fumo para aumentar a condutividade e 5% de PVDF como aglutinante. Foi adicionada a ciclo-pentanona como solvente do PVDF e a pasta resultante foi pincelada sobre a FC ou platina de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> ou 0,3 cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Os eletrodos obtidos com Pt foram prensados em uma termoprensa do Laboratório de Polímeros do DQ-UFSCar e mantidos sob pressão de



500 lb/pol<sup>2</sup> a uma temperatura de 130 °C por um tempo de 20 min para a completa evaporação do solvente e polimerização do PVDF. Posteriormente, os eletrodos (tanto com FC ou com Pt) foram mantidos sob vácuo a uma temperatura de 80 °C por um tempo de 24 h.

### **2.2.3 – Testes de estabilidade eletroquímica**

Os compósitos preparados foram submetidos a testes de estabilidade eletroquímica para observar as respectivas respostas frente à capacidade de armazenagem de carga. Os perfis de voltametria cíclica foram registrados com velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>, nos intervalos de potencial de -0,75 V a 0,8 V, -1 a 1 V e -1 V a 1,4 V, durante 25 ciclos.

### **2.2.4 – Caracterização física dos filmes poliméricos**

A análise morfológica e elementar dos compósitos Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC foi acessada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersivas de raio-X (EDX), com aumentos de 1000, 5000 e 20000 vezes, com filmes recém-preparados e mantidos em dessecador por 48 horas.

### **2.2.5 – Teste de carga e descarga**

Os ensaios de carga e descarga foram realizados como testes preliminares simulando uma bateria secundária de íons lítio. Como anodo utilizou-se o lítio metálico e como catodo os compósitos de Ppi e Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre a FC ou Pt (todos os compósitos foram previamente secados a vácuo a 80 °C por 12 horas). Os eletrodos foram carregados e descarregados entre os intervalos de potenciais de 2,5 V – 4,0 V e 3,5 V – 4,35 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. As correntes de carga ( $I_c$ ) e de descarga ( $I_d$ ) aplicadas foram  $I_c = I_d = 1$  mA durante 100 ciclos (CANOBRE,

2001) e  $I_c = 40 \mu\text{A}$ ,  $I_d = 80 \mu\text{A}$  durante 10 ciclos (AMARAL, 2001; AMARAL, 2005).



**FIGURA 2.7** – Câmara de atmosfera controlada utilizada nos experimentos de carga/descarga.

# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

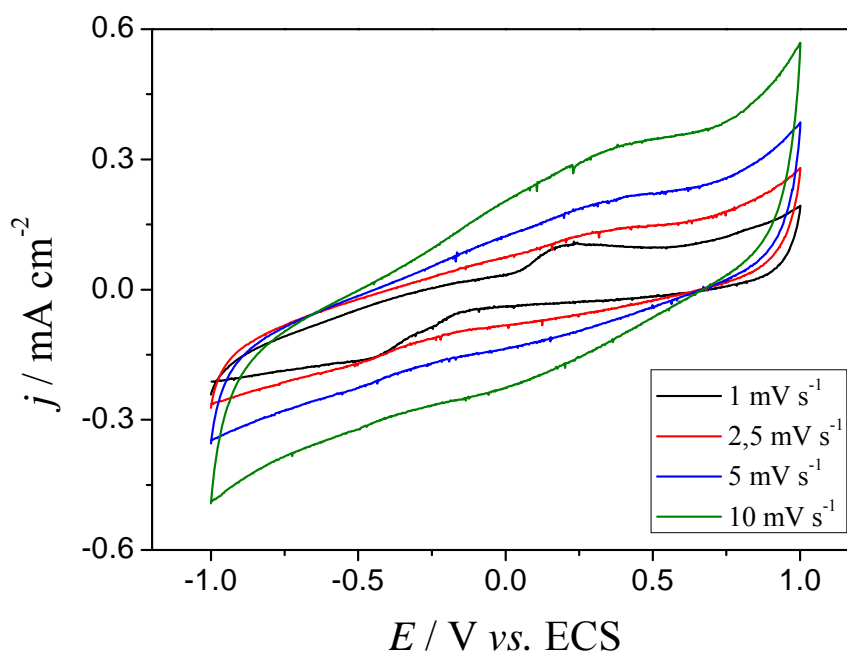
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 - PARTE A: FILMES PREPARADOS POR *DIP-COATING*

Como medidas iniciais, foram feitas voltametrias cíclicas para analisar os perfis eletroquímicos dos compósitos preparados por *dip coating* Ppi/FC,  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  e  $\text{Ppi}/\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ , com o intuito de avaliar o sinergismo de ambos materiais constituintes do compósito de interesse.

##### 3.1.1 Caracterização Eletroquímica dos Compósitos Ppi/FC, $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ e $\text{Ppi}/\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$

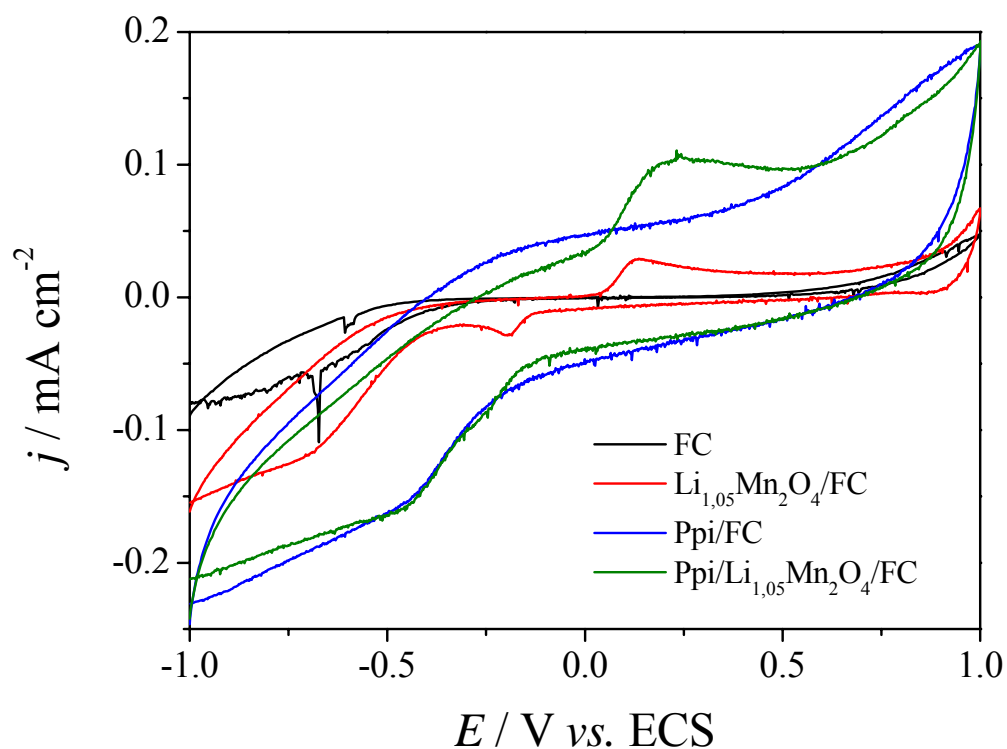
Os perfis voltamétricos do compósito  $\text{Ppi}/\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  obtidos em solução de  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em carbonato de propileno, variando-se a velocidade de varredura ( $v$ ) entre 1  $\text{mV s}^{-1}$  a 10  $\text{mV s}^{-1}$ , estão apresentados na Fig. 3.1. A baixas velocidades, observam-se picos redox referentes ao par  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  característico do sistema  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) a aproximadamente 0,2 V e -0,4 V, porém, a maiores  $v$ , esse processo redox não fica definido e evidencia-se a contribuição capacitiva associada ao polímero condutor. Tal comportamento pode ser devido aos processos de migração dos íons na interface eletrodo/solução responderem melhor em baixas velocidades de varredura, pois os processos de extração/inserção dos íons  $\text{Li}^+/\text{ClO}_4^-$  na estrutura do espinélio/polímero ocorrem lentamente. Assim, as altas velocidades de varredura permitem visualizar preferencialmente um perfil voltamétrico característico do polipirrol, devido a sua alta área superficial e às duplas ligações alternadas, que respondem rápida e reversivelmente à aplicação do potencial (ZHOU *et al.*, 2008).



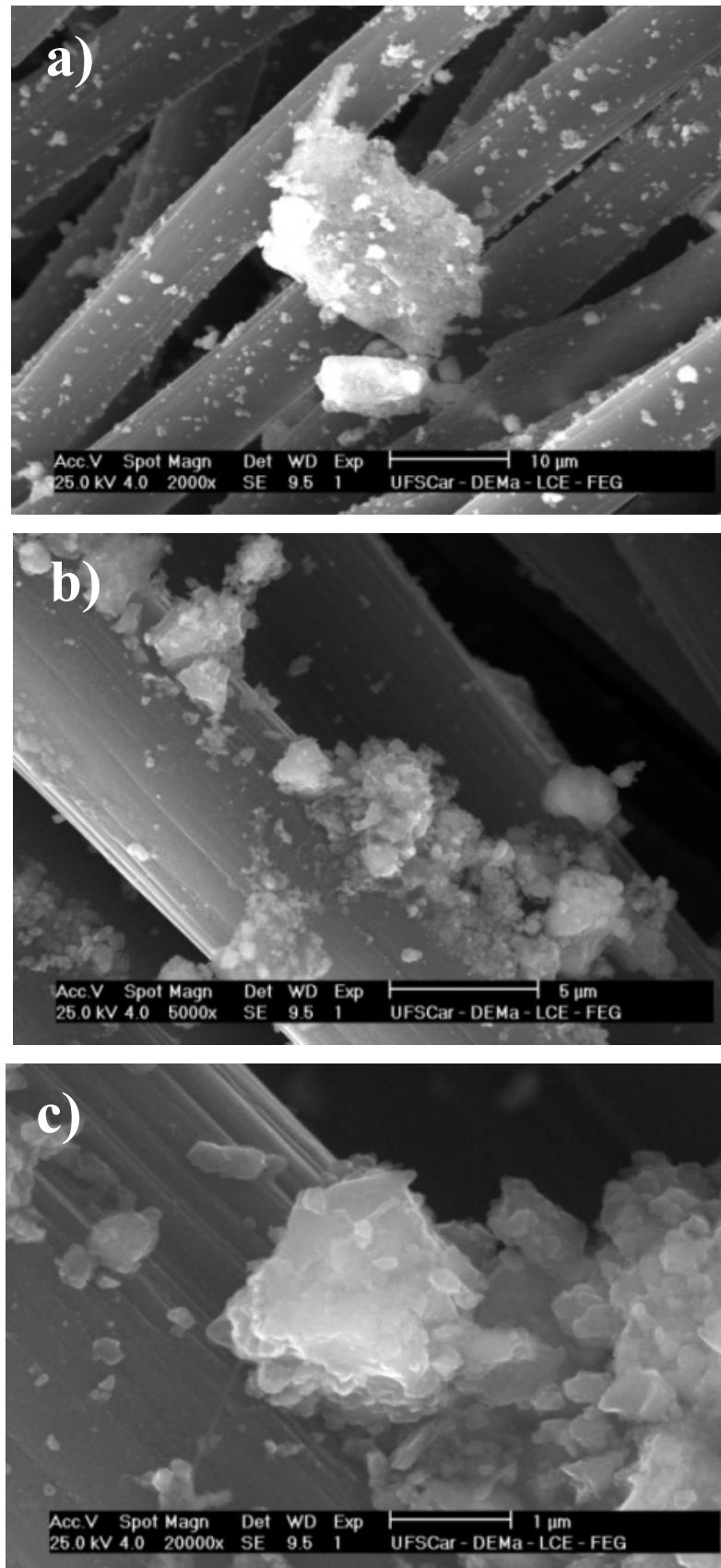
**FIGURA 3.1** – Perfis voltamétricos (3<sup>o</sup> ciclo) do composto Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em solução de LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em carbonato de propileno, a várias velocidades de varredura.

Tendo-se estabelecido que 1 mV s<sup>-1</sup> é uma velocidade de varredura adequada para o estudo voltamétrico dos compostos de Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC, o sinergismo entre os materiais pôde ser investigado analisando-se seus constituintes individualmente. Assim, os perfis voltamétricos dos compostos Ppi/FC, Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC e Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC foram obtidos em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em carbonato de propileno e estão apresentados na Fig. 3.2. Observam-se nesta Figura perfis voltamétricos distintos dos processos redox e/ou capacitivos dos materiais constituintes. Para o composto Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC, os picos de corrente são referentes aos processos de inserção/extração de íons lítio que ocorrem para a compensação de carga durante o processo redox do manganês (Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>) (FERRACIN *et al.*, 2000; ZHOU *et al.*, 2008).

Em relação à morfologia e homogeneidade do filme de óxido obtido, as micrografias de MEV da Fig. 3.3 mostram cristais com diferentes tamanhos de partículas irregularmente distribuídas sobre a superfície da FC.

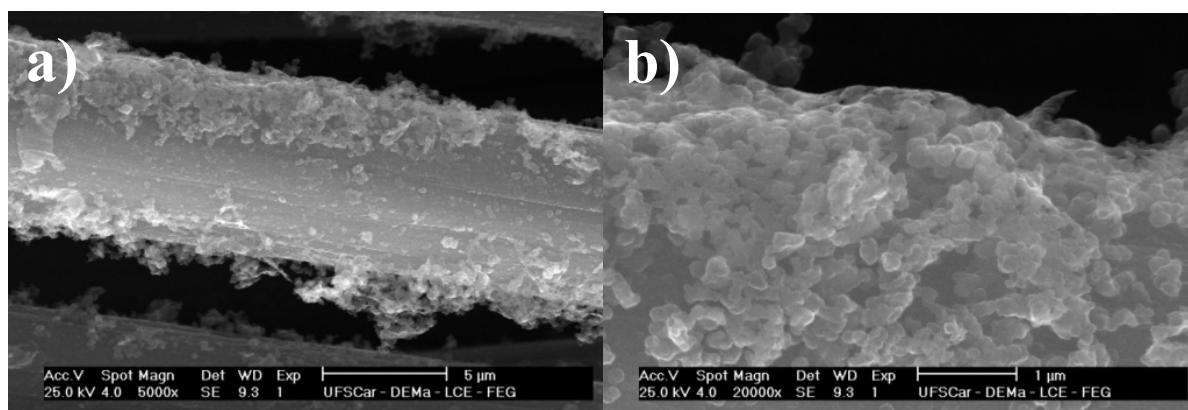


**FIGURA 3.2** – Perfis voltamétricos (3<sup>o</sup> ciclo) da fibra de carbono e dos compostos  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ , Ppi/FC e Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em carbonato de propileno.  $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .



**FIGURA 3.3** – Micrografias de MEV para o composto  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ , a diferentes ampliações: a) 1000x, b) 5000x e c) 20000x.

Por outro lado, observa-se para o compósito polimérico Ppi/FC uma mescla de ambos os perfis (capacitivo e faradaico), através do aumento da densidade de corrente apresentada no respectivo perfil voltamétrico (DIONE *et al.*, 2007). A maior carga associada ao filme polimérico pode ser explicada pelo aumento da área ativa em contato com o eletrólito, conforme pode ser depreendido das micrografias de MEV apresentadas na Fig. 3.4. Observa-se nesta Figura um compósito de alta área superficial, com estruturas globulares de diversos tamanhos crescidas sobre a fibra de carbono, além de um filme com estrutura compacta junto à fibra e mais porosa nas camadas mais externas.

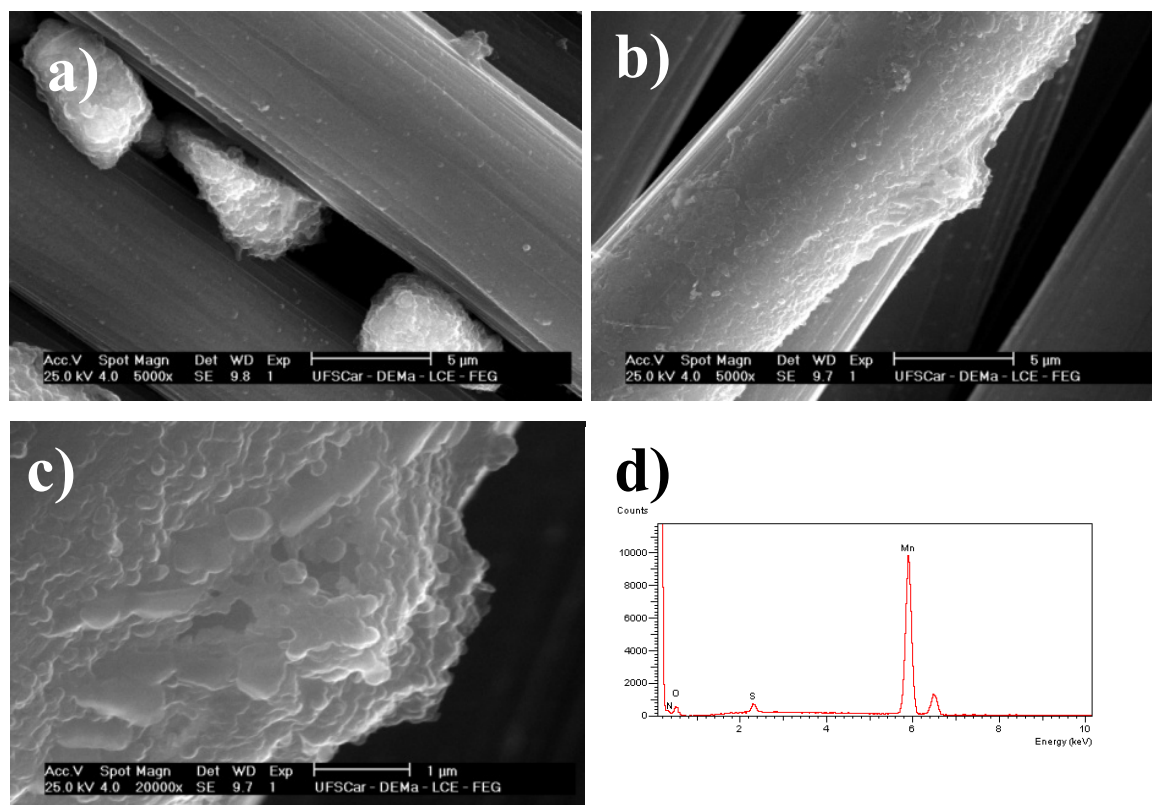


**FIGURA 3.4** – Micrografias de MEV para o compósito Ppi/FC: a) 5000x e b) 20000x.

Finalmente, o perfil voltamétrico apresentado pelo compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC (vide Fig. 3.2) pode ser visualizado como uma mescla de comportamentos capacitivo e faradaico do Ppi e apenas faradaico do Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, havendo portanto, um ganho nas propriedades eletroquímicas pelo aumento da carga anódica do material. Tais comportamentos são melhores compreendidos analisando-se as micrografias de MEV da Fig. 3.5. Observa-se na Fig. 3.5(a) regiões contendo partículas do óxido Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> relativamente grandes e que não foram totalmente recobertas pelo polipirrol, justificando os



picos redox vistos no voltamograma devido a seu contato com a solução eletrolítica, bem como regiões em que tanto a FC como o óxido foram recobertos pelo Ppi (Fig. 3.5(b) e (c)), que justifica o aumento no caráter capacitivo.



**FIGURA 3.5** – Micrografias de MEV a) 5000x, b) 5000x, c) 20000x e d) Espectro de EDX (obtido em c) para o composto Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC.

### 3.1.2 Planejamento Fatorial Fracionário 2<sup>8-4</sup>

Os compostos Ppi/FC, Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC e Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC foram investigados segundo um planejamento fatorial fracionário 2<sup>8-4</sup> (total de 16 experimentos), com o intuito de verificar quais variáveis de sistema são importantes na síntese do composto Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC e que podem afetar as propriedades eletroquímicas do mesmo.

A ferramenta estatística fez-se necessária devido ao grande número de variáveis que podem ser significantes na síntese e, para não correr o risco de

excluir fatores que poderiam ser importantes, optou-se por utilizar um maior número possível de variáveis sem aumentar o número de experimentos.

Segundo BARROS *et al.* (2007), para entender melhor como é realizado um planejamento fatorial, os experimentos são realizados em todas as combinações possíveis dos níveis das variáveis. No caso de um planejamento fatorial completo com  $k$  variáveis (fatores) e cada variável investigada em  $n$  níveis, são necessários no mínimo  $n^k$  ensaios (experimentos). Portanto, para o planejamento fatorial completo com 8 variáveis, seriam necessários 256 ensaios. No entanto, 256 ensaios é um número relativamente alto para serem realizados em um laboratório, como também as informações desejadas às vezes podem ser obtidas a partir de um número de ensaios bem menor. Isso pode ser possível por dois motivos:

- o número de interações de ordem alta aumenta dramaticamente com o número de fatores. Na maioria dos casos, essas interações têm valores pequenos e não têm tanta importância prática. É como uma expansão em série de uma função, onde os efeitos principais (primeira ordem) tendem a ser maiores que as interações de dois fatores (segunda ordem), que por sua vez são mais importantes que as interações de três fatores, e assim por diante. Se esses efeitos não são significativos, determinar o seu valor não é motivo suficiente para levar a fazer todos os ensaios de um planejamento completo;

- quando o número de fatores aumenta, crescem as chances de que um ou mais deles não afetem significativamente a resposta, seja por meio de efeitos principais ou por meio de efeitos de interação.

Assim sendo, na Tabela 2.1 já foram apresentadas as variáveis estudadas neste trabalho por este método, utilizando-se as codificações de níveis 1 e -1 para estabelecer os limites de cada variável.

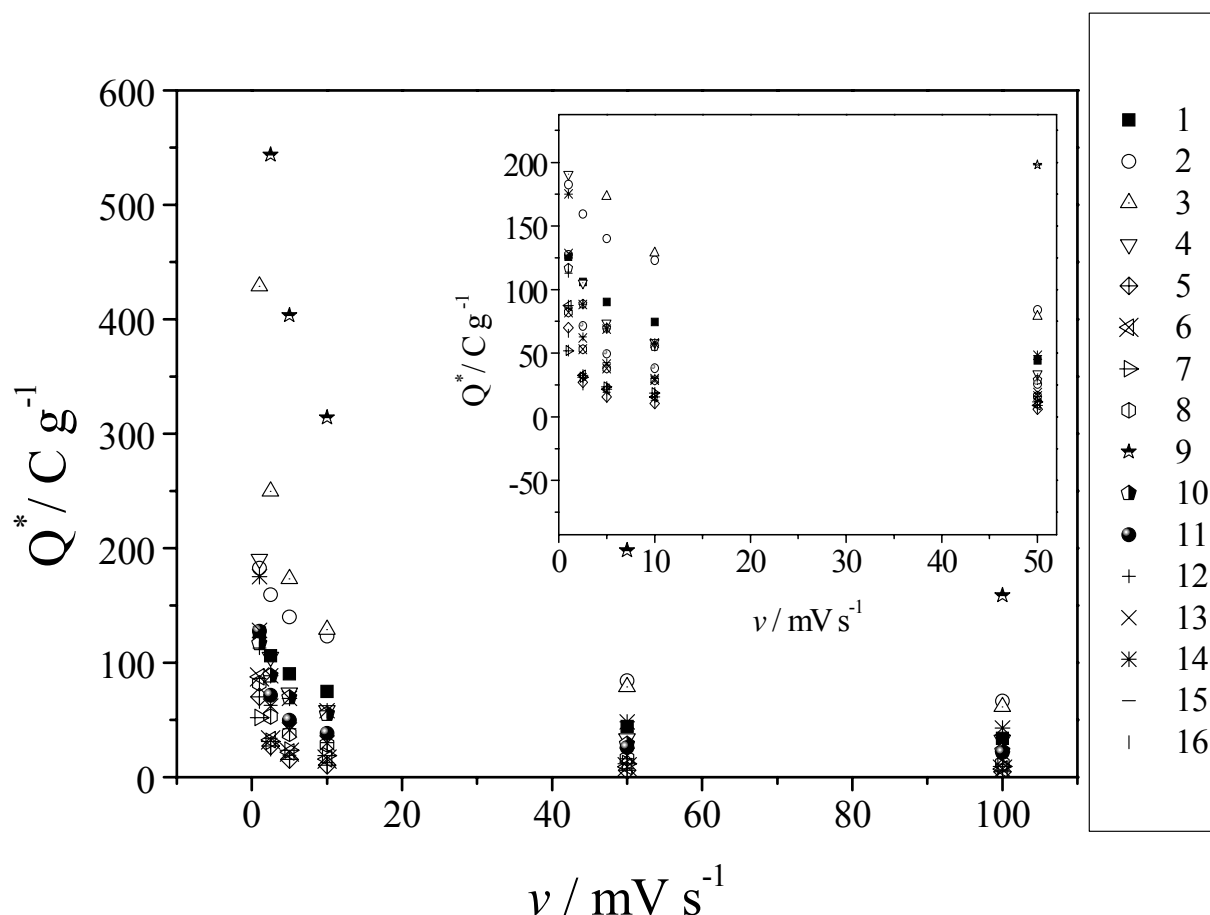
Com base na Tabela 3.1, foram realizados os dezesseis experimentos a diversas velocidades de varredura de potencial ( $v$ ) para avaliar tanto o

comportamento eletroquímico dos compósitos, como também a carga anódica específica ( $Q^* = Q \text{ m}^{-1}$ ) em função de  $v$ .

**TABELA 3.1** – Planejamento fatorial  $2^{8-4}$  para o estudo das melhores condições de síntese dos compósitos Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(dopado ou não)/FC.

variáveis	1	2	3	4	5	6	7	8
	1	2	3	4	123	124	234	1234
ID	secagem	temperatura	t béquer	meio	t imersão	n° imersões	natureza do óxido	[óxido]
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
5	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1	-1	1	1	1
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
10	1	-1	-1	1	1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
12	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	1	-1	1
14	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1
15	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1
16	1	1	1	1	1	1	1	1
-1	15 min	0 °C	10 min	Acetonitrila	5 s	1	Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,12 g/L
1	30 min	25 °C	15 min	Água	7 s	2	Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>1,98</sub> Ga <sub>0,02</sub> O <sub>4</sub>	0,5 g/L

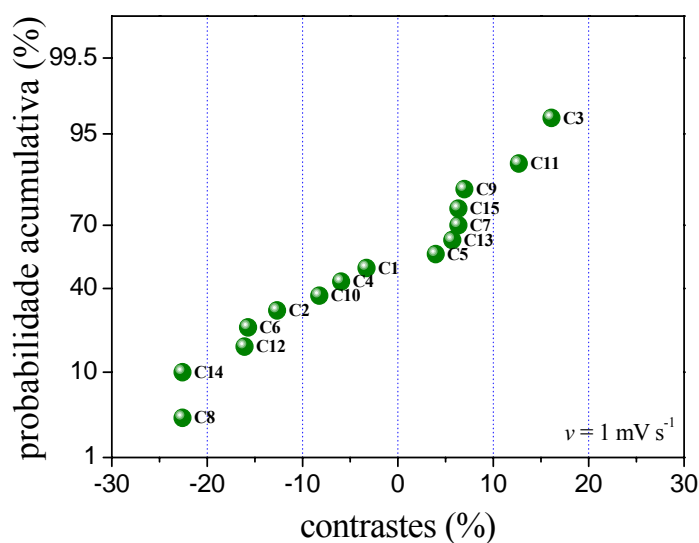
\*a variável 5 é a multiplicação das variáveis 123; 6 a multiplicação de 124; 7 a multiplicação de 234 e 8 a multiplicação de 1234.



**FIGURA 3.6** - Variação da carga anódica específica  $vs.$   $\nu$  dos compósitos (óxidos dopados ou não), em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em carbonato de propileno.

A Fig. 3.6 mostra que para  $\nu$  menores, todas as amostras apresentam maiores cargas anódicas específicas e, com o aumento de  $\nu$ , a carga anódica diminui. Isto pode ser explicado devido à diminuição da taxa de inserção/extração de íons perclorato/lítio no compósito, comprometendo a reversibilidade do sistema. Isto é evidenciado pela redução dos picos redox correspondentes ao óxido e também pelo aumento do caráter resistivo do sistema. Sendo assim, esta análise fornece a influência de  $\nu$  sobre as respostas eletroquímicas das amostras, mas não dá previsões de quais amostras realmente possuem características e propriedades eletroquímicas mais promissoras para o uso em dispositivos conversores de energia.

Para investigar melhor essas propriedades eletroquímicas usou-se como ferramenta tratamentos estatísticos. Esse tratamento consistiu em normalizar as cargas anódicas específicas considerando o maior valor como 100% e calculando-se os 15 contrastes possíveis, multiplicando-se cada variável pela resposta de interesse (cargas) e obtendo-se, portanto, o gráfico de probabilidade acumulativa *versus* os contrastes para a velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  (Fig. 3.7).



**FIGURA 3.7** – Gráfico de probabilidade acumulativa *vs.* os contrastes de cada variável.

Tendo em vista as variáveis apresentadas na Tabela 2.1 e o cálculo dos contrastes apresentados na Fig. 3.7, observa-se que todos os contrastes podem ser considerados significativos; no entanto, alguns se destacaram mais que outros. Levando-se em conta que acima de 10% os contrastes são significativos, as extremidades do gráfico indicam as melhores condições de síntese do compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC, ou seja: concentração de óxido  $0,12 \text{ g L}^{-1}$  (C8), temperatura de  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (C2), 1 (uma) imersão no agente oxidante persulfato de amônio (C6) e tempo de imersão na dispersão de pirrol + óxido + solvente (C3). Também o contraste C14 pode ser explicado pela interação com o efeito

primário (8) e os contrastes C11 e C12 estão sendo regidos por interações de efeitos secundários (Tabela 3.2).

**TABELA 3.2** – Confundimentos dos contrastes das variáveis significativas.

<b>efeitos contrastos</b>	<b>14 C11</b>	<b>15 C12</b>	<b>17 C14</b>
1	2345	23	2357
2	26	2456	2467
3	1237	123457	1234
4	238	23458	23478
5	1356	1346	13467
6	57	47	45
7	158	148	1478
8	3467	357	36
9	3468	135	13678
10	478	578	8
11	124567	1247	1256
12	1234578	268	2678
13	12678	12378	2358
14	24568	245678	12468
15	3578	2468	34568

Analisando-se as melhores condições encontradas para a síntese dos compósitos, a baixa concentração de óxido (C8) é mais adequada para minimizar uma possível dissolução ou perda de massa para o seio da solução durante as sucessivas ciclagens. A síntese a baixas temperaturas (C2) está diretamente relacionada aos processos cinéticos de polimerização, uma vez que quanto menor a temperatura (0 °C), mais lento e ordenado é o crescimento da cadeia polimérica, o que contribui para aumentar a condutividade eletrônica do material. Para a quantidade de imersões (C6), o resultado de uma imersão no agente oxidante resulta em filmes finos com alta área superficial, o que contribui para facilitar os processos de difusão iônica associados ao balanço de carga no interior da matriz polimérica. Além disso, a segunda exposição desses filmes em persulfato de amônio pode acarretar na super-oxidação do polipirrol e no

aumento das ramificações da cadeia polimérica, fazendo com que ocorra diminuição de sua condutividade. Finalmente, a variável tempo de imersão na dispersão de pirrol + óxido + solvente (C3) sugere que quanto mais tempo a fibra de carbono ficar na dispersão (>15 min), melhores serão os resultados obtidos. Esse comportamento é decorrente de maiores quantidades de massa de óxido e/ou polímero depositado sobre a superfície da fibra de carbono, principalmente quando não há uma segunda imersão no agente oxidante.

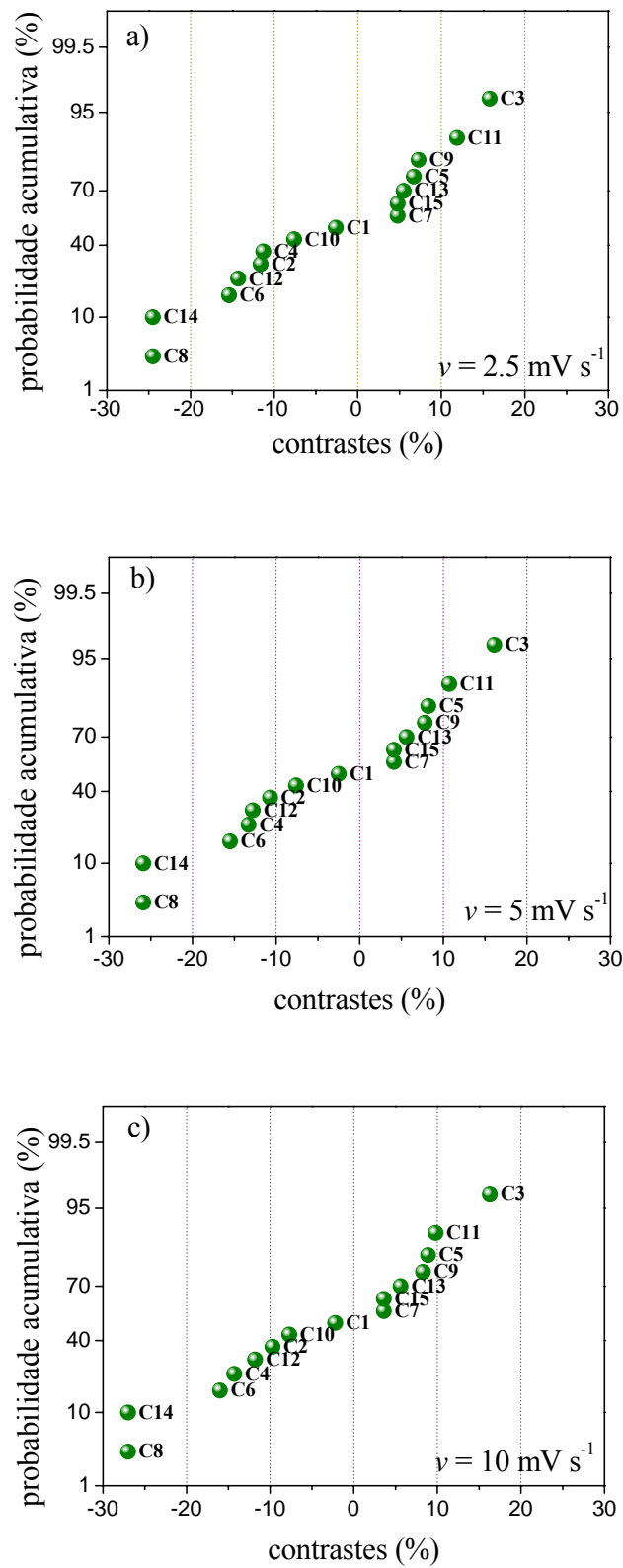
As variáveis que não foram significativas na triagem são: tempo de secagem depois da síntese (C1), tempo de imersão no agente oxidante (C5), natureza do óxido (C7) e natureza do solvente (C4). Algumas explicações podem ser dadas para justificar o porquê desses efeitos não serem significativos ao comportamento eletroquímico do compósito: pequena faixa de estudo dessas variáveis, impossibilitando visualizar sua importância; ou processos químicos envolvidos que não afetam a síntese do compósito nas condições determinadas.

Em relação aos contrastes em regiões menores que 10%, o referente ao tempo de secagem (C1) ocorreu devido à polimerização desencadear antes do tempo de 15 minutos, sendo não significante no comportamento eletroquímico analisado. O tempo de imersão no agente oxidante (C5) foi proposto com o intuito de estudar a oxidação polimérica, porém a faixa escolhida não influenciou as respostas de condutividade elétrica do material através da variação de defeitos na cadeia polimérica. Portanto, independente do tempo de imersão no agente oxidante ( $5 \text{ s} < x < 7 \text{ s}$ ), a oxidação das cadeias poliméricas ocorre de maneiras semelhantes. Variando-se a natureza do óxido (C7), esperava-se que a distorção Jahn-Teller fosse evidenciada para o espinélio sem dopagem pela diminuição da carga no decorrer das sucessivas ciclagens; contudo, não se observaram diferenças nas respostas com o número de ciclos realizados, como também já havia um ligeiro excesso de íons lítio na estrutura cristalina do material, funcionando como reservatório de íons lítio e minimizando a distorção (FERRACIN *et al.*, 2000; AMARAL, 2005). Em relação

à natureza dos solventes (C4), também não houve diferenças significativas se orgânico ou aquoso nas medidas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , porém, com o aumento de  $v$ , surgiram diferenças no acúmulo de carga do material, vistas pelo deslocamento de C4 para regiões mais negativas (vide Fig. 3.8).

Para as maiores velocidades de varredura estudadas, o deslocamento de C4 para regiões mais negativas pode ser devido à solubilidade do monômero pirrol no meio reacional, ao espalhamento do monômero na superfície da FC, e à formação de um polímero mais homogêneo e uniforme. Esta propriedade contribui diretamente na resposta eletroquímica do compósito durante os ciclos voltamétricos. Portanto, os compósitos sintetizados em meio aquoso parecem não apresentar uma resposta tão rápida quanto os sintetizados em meio orgânico.

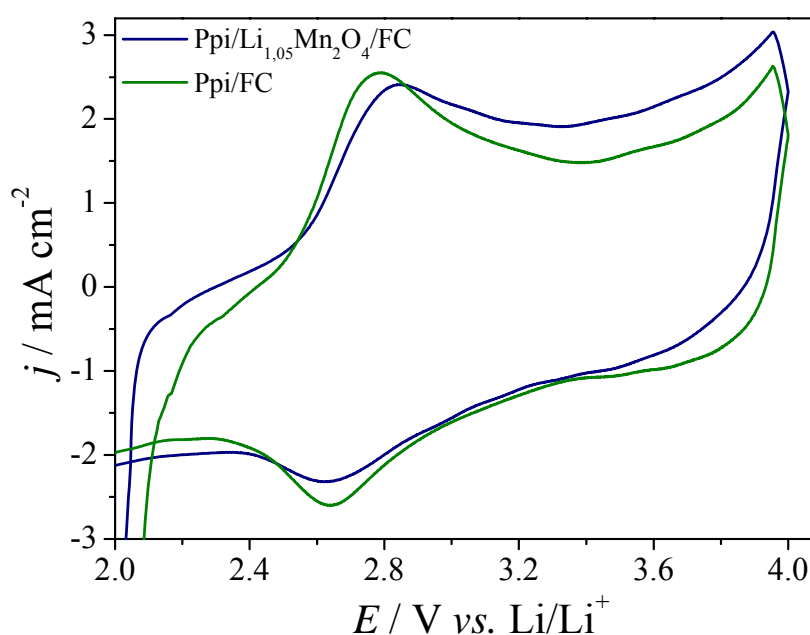




**FIGURA 3.8** – Probabilidade acumulativa vs. os contrastes de cada variável a diferentes velocidades de varredura: a)  $2,5 \text{ mV s}^{-1}$  b)  $5 \text{ mV s}^{-1}$  e c)  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.1.3 Testes de Carga e Descarga

Antes de iniciar os testes de carga e descarga, submeteu-se os compósitos constituídos de Ppi e  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  a uma voltametria cíclica para a ativação dos materiais. As voltametrias foram obtidas em solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em uma mistura EC:DMC 1:1 ( $\text{v/v}$ ), a velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  na faixa de potencial entre 2 V a 4 V *vs.*  $\text{Li/Li}^+$  (Fig. 3.9).

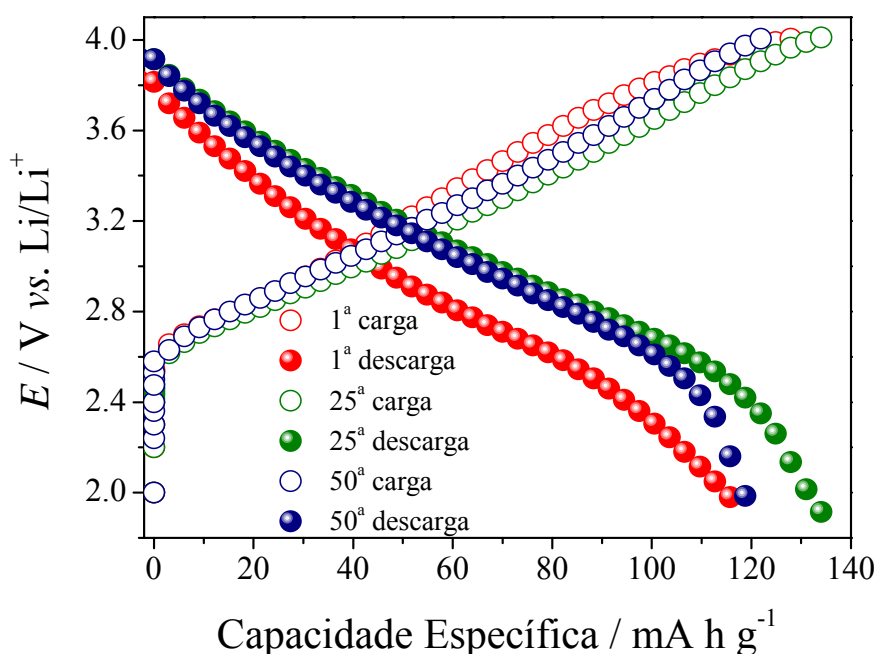


**FIGURA 3.9** - Perfis voltamétricos (3º ciclo) dos compósitos Ppi/FC e Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /FC em solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $\text{v/v}$ ), a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para o compósito de Ppi/FC, observam-se picos de oxidação e redução em aproximadamente 2,8 V e 2,6 V respectivamente, e nos potenciais mais positivos, correntes capacitivas característica dos polímeros condutores (KUWABATA *et al.*, 1999). Para o compósito Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /FC, observou-se um comportamento bem semelhante ao do Ppi/FC, com picos de oxidação e

redução na mesma faixa de potencial. Devido às altas correntes capacitivas do polímero, não foi possível observar os picos característicos do espinélio.

Após a análise dos perfis voltamétricos e da ativação dos eletrodos, realizou-se, no mesmo eletrólito, os testes de carga e descarga do Ppi/FC cujos perfis cronopotenciométricos encontram-se na Fig. 3.10. Para isso, utilizou-se  $I_c$  e  $I_d = 1$  mA e potenciais de corte estabelecidos em 4 V para o processo de carga e 2 V para o processo de descarga.

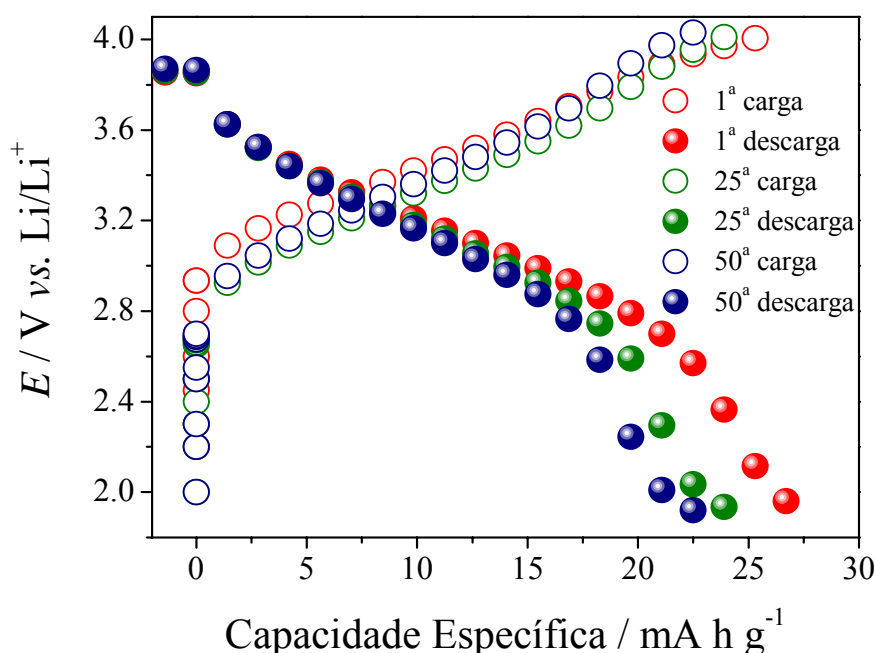


**FIGURA 3.10** – Curvas cronopotenciométricas obtidas para os eletrodos de Ppi/FC em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c$  e  $I_d = 1$  mA.

Observa-se na Fig. 3.10 as curvas de carga e descarga do composto de Ppi/FC, com inflexões correspondentes ao processo de inserção/extração de íons perclorato (preferencial) na matriz polimérica que ocorrem no intervalo aproximado de 2,6 V a 4 V. Porém, conforme observado no voltamograma cíclico da Fig 3.9, há uma corrente capacitiva associada aos processos redox do Ppi, fazendo com que potenciais próximos a 2 V também fossem considerados

nos cálculos de capacidade específica do material. Outro fator relevante a ser mencionado é a simetria dos processos de carga e descarga que se manteve constante e a pouca perda da capacidade específica no decorrer das ciclagens.

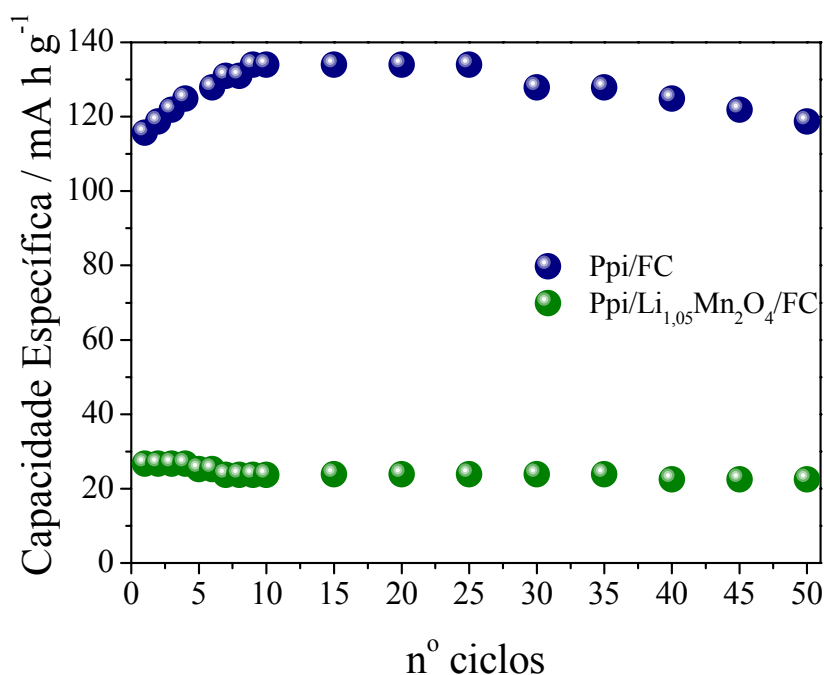
Na Fig. 3.11 são apresentadas as curvas cronopotenciométricas para o eletrodo de Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC caracterizado nas mesmas condições do eletrodo de Ppi/FC. Observa-se um comportamento semelhante ao do composto Ppi/FC,



**FIGURA 3.11** – Curvas cronopotenciométricas obtidas para o composto Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c$  e  $I_d = 1$  mA.

porém com diferenças nos potenciais de inflexão associados aos processos de carga/descarga, de aproximadamente 2,8 V a 4 V. Contudo, a capacidade específica obtida para este eletrodo foi muito inferior à do composto contendo apenas polímero. Para visualizar e entender melhor as possíveis causas que podem ter levado a essa queda de capacidade de armazenamento de carga, é apresentado na Fig. 3.12 um gráfico da capacidade específica dos compostos

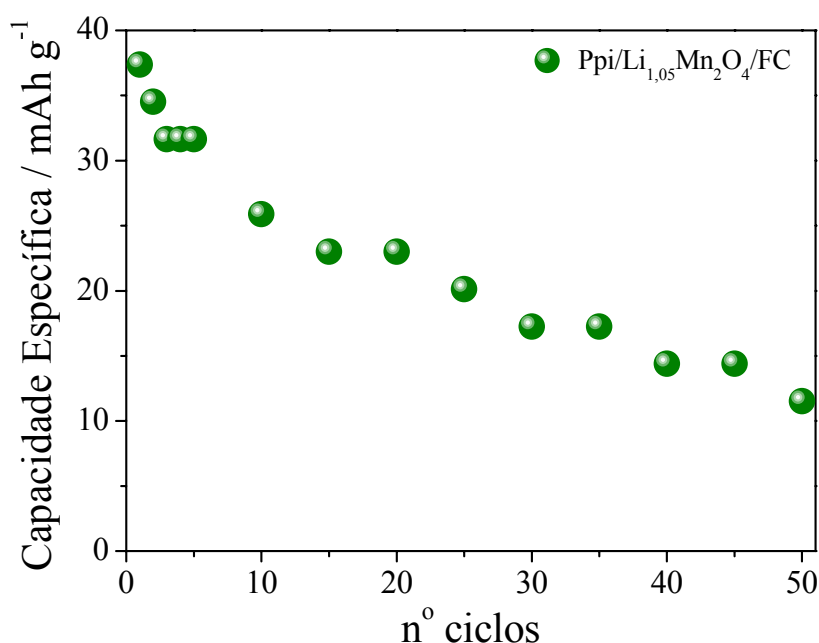
Ppi/FC e Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em função do número de ciclos. Como pode-se observar a capacidade específica do Ppi/FC foi de 118 mA h g<sup>-1</sup> após 50 ciclos



**FIGURA 3.12** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para os compostos Ppi/FC e Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c$  e  $I_d = 1$  mA.

de carga/descarga, valor este muito superior aos reportados na literatura, 61,1 mA h g<sup>-1</sup> (KUWABATA *et al.*, 1999) e 90,0 mA h g<sup>-1</sup> (BOYANO *et al.*, 2007). Este resultado indica que o composto obtido através de uma síntese química simples e de baixo custo é bastante promissor para aplicação em baterias secundárias. Por outro lado, ambos os materiais apresentaram alta estabilidade no decorrer das ciclagens, no entanto, para o composto Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC observou-se uma capacidade específica bem inferior à do composto Ppi/FC. Essa diferença pode estar relacionada com a corrente aplicada no eletrodo, pois a extração/inserção de íons Li<sup>+</sup> na estrutura cristalina do espinélio ocorre de maneira lenta. Para poder garantir a extração/inserção desses íons, alguns autores propõem o uso de correntes mais baixas a fim de

poder ativar sítios mais profundos do espinélio e ter o tempo suficiente para os demais processos. AMARAL (2003) estudou eletrodos constituídos de espinélios sobre Pt utilizando  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ . Assim, para estudos comparativos, optou-se em repetir as análises utilizando as correntes citadas acima e os resultados obtidos encontram-se na Fig. 3.13.

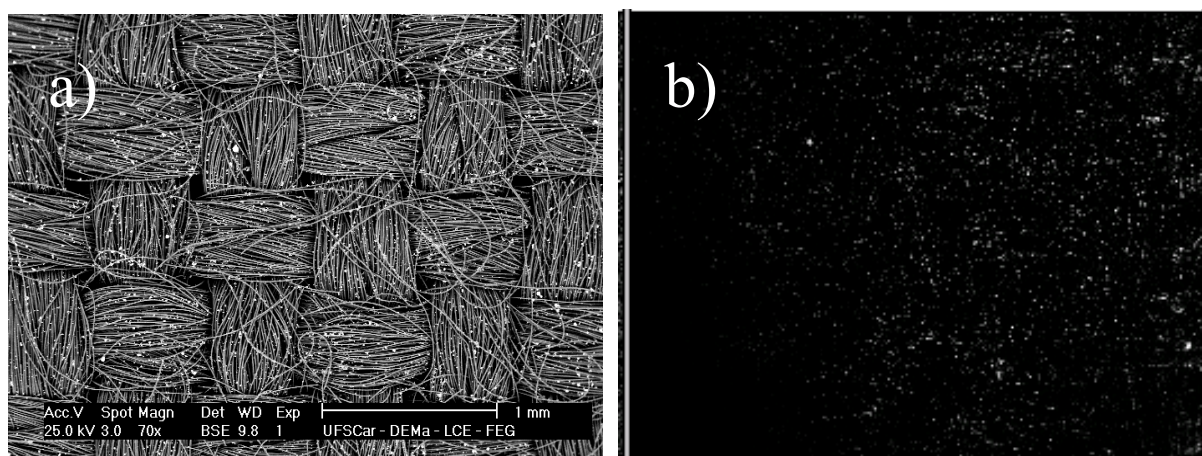


**FIGURA 3.13** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o composto Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ .

Embora se tenha diminuído consideravelmente a corrente aplicada nos testes cronopotenciométricos, isto não foi eficaz o suficiente para observar o sinergismo entre Ppi e Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A massa inativa do espinélio no composto acarreta a redução da capacidade específica do composto, havendo muito pouca contribuição do espinélio no processo de carga/descarga. Além disso, a redução da capacidade específica ao longo dos ciclos (de 37 mA h g<sup>-1</sup> para 12 mA h g<sup>-1</sup>)

para o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC pode ser decorrente da perda de contato elétrico dos cristais do espinélio com a fibra de carbono ou polímero.

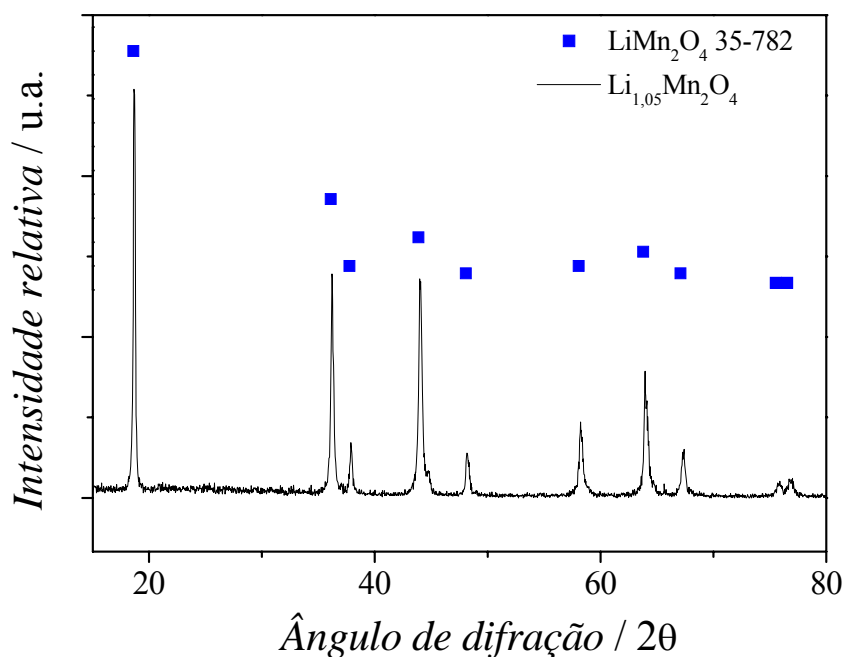
A distribuição e mapeamento desses cristais de espinélio sobre a superfície da fibra de carbono foram investigados por MEV e (x) e estão apresentados na Fig. 3.14. Observa-se o elemento manganês distribuído de forma homogênea na superfície da fibra de carbono; contudo, não foi possível obter informações sobre como os cristais estão distribuídos entre e/ou sobre as fibras. Também, os diferentes tamanhos e intensidade de pontos brancos observados na micrografia e no mapeamento podem ser decorrentes dos diferentes tamanhos de cristais de espinélio. Embora se tenha observado a homogeneidade da distribuição de Mn, a aderência e o tamanho de partícula afetam a inserção/extração de íons lítio na estrutura cristalina durante o processo redox do manganês.



**FIGURA 3.14** - Micrografias de MEV (a) e mapeamento do elemento Mn por EDX (b) para o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC.

Além da distribuição das partículas, investigou-se também se havia impurezas nos manganatos do tipo espinélio. A Fig. 3.15 ilustra difratograma de raios X referente ao espinélio Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtido por reação em estado sólido. Analisando o difratograma, pode-se observar que os principais picos encontram-

se no intervalo de  $2\theta$  entre 10 e 80 graus, sendo todos concordantes com os da ficha cristalográfica 35-782.



**FIGURA 3.15** – Difratoformas de raios X da amostra de  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Os índices de Miller em  $2\theta = 18, 36, 38, 44, 48, 58, 63, 67, 75$  e  $76$  graus são referentes, respectivamente, ao planos (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531), (533) e (522). Estes são indexados a uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  em que os íons lítio ocupam sítios tetraédricos (8a) e os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  ocupam sítios octaédricos (16a). A perfeita simetria observada entre os picos comprova a alta cristalinidade da amostra analisada. Impurezas do tipo  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , ou mesmo impurezas de outras fases como espinélios inversos ou mistos não foram detectadas no espectro obtido. Segundo Amaral (2001), nos espinélios inversos ou mistos há um aumento gradativo de um pico em  $2\theta = 31$  graus, referente ao índice de Miller (220) e uma diminuição gradativa de um pico em  $2\theta = 18$  graus, referente ao índice de Miller (111).



Com o intuito de melhorar o contato elétrico entre fibra carbono/espínélio, as amostras foram submetidas a pressões variáveis de 100, 250 e 500 Psi (0,7, 1,7 e 3,4 MPa). No entanto, tal procedimento ocasionou ruptura mecânica da fibra de carbono, com quebra dos fios de carbono entrelaçados e perda de massa. Um segundo ciclo de polimerização por *dip coating* seria uma outra solução, mas como já discutido anteriormente nos resultados do planejamento fatorial, acarretaria na redução da condutividade eletrônica do polímero.

Tendo em vista esses fatores limitantes, o melhor compósito obtido de espínélios com fibras de carbono utilizando o próprio polímero condutor como *binder* não resultou em um material que fosse eficaz como eletrodo de baterias secundárias. Assim, com o intuito de tentar associar ambos os materiais sobre um coletor de corrente que apresenta as propriedades interessantes da fibra de carbono (baixo custo, alta área superficial, não toxicidade e resistência a altas temperaturas), uma segunda metodologia foi investigada na obtenção deste compósito e será apresentada a seguir. Contudo, um ponto positivo que não deve ser negligenciado são os resultados de capacidade específica do compósito Ppi/FC obtidos através da técnica *dip-coating*, que também estão sendo focados em nosso laboratório para aplicação em supercapacitores.

## 3.2 – PARTE B: FILMES PREPARADOS POR CASTING

### 3.2.1 – Caracterização eletrônica dos materiais

A condutividade eletrônica das amostras constituídas de Ppi e  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  foram determinadas pelo método de quatro pontas, que consiste em medir os valores de corrente e voltagem, em eletrodos independentes, a partir dos quais se pode obter a resistividade em função da geometria da amostra. O sistema é constituído por um sensor formado por quatro eletrodos verticais, cujas pontas estão em um mesmo plano, orientadas colinearmente e regularmente espaçadas. Dois eletrodos estão acoplados a uma fonte de corrente e os outros dois a um voltímetro. Usualmente, os eletrodos externos servem como injetores e coletores de corrente, enquanto a diferença de potencial gerada é medida nos eletrodos internos. Entretanto, é possível a utilização de outras disposições geométricas, bem como a injeção de corrente através dos eletrodos internos. A medida é realizada quando o sensor entra em contato com a superfície da amostra. Utilizam-se molas controladoras da pressão, para garantir a qualidade desse contato entre as quatro pontas e a amostra. Esse método minimiza os erros de medida devido à baixa resistência de contato entre os eletrodos e a amostra, além de ser útil na caracterização de propriedades elétricas de superfícies condutoras, tais como a mudança de condutividade devido à oxidação superficial (ARAÚJO *et al.*, 2003).

O caráter condutor ou isolante do material é obtido através de cálculos matemáticos utilizando as equações 3.1, 3.2 e 3.3, onde  $\rho$  é a resistividade ( $\Omega\cdot\text{m}$ );  $s$  é a distância entre as pontas;  $V$  é o potencial (mV) medido através de duas pontas;  $i$  é a corrente (mA) aplicada nas outras duas pontas;  $w$  é a espessura da amostra (cm);  $F_1$  e  $F_2$  são fatores de correção baseados no tamanho e forma das amostras e  $d$  é a espessura da amostra (cm) (ARAÚJO *et al.*, 2003; GIROTTO & SANTOS, 2002; CANOBRE *et al.*; 2009).

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{l} F_1 F_2 \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$F_1 = \frac{\pi}{[\ln 2 + \ln\{[(d/s)^2 + 3]/[(d/s)^2 - 3]\}] \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$F_2 = \frac{2s \ln 2}{\{w + 4s[\sum_{n=1}^{\infty} ((1/\sqrt{(s/w)^2 + (2n)^2}) - (1/\sqrt{(2(s/w))^2 + (2n)^2}))]\}} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Os valores de condutividade eletrônica das amostras investigadas (materiais compósitos e seus constituintes isolados), determinados pelo método de quatro pontas, estão apresentados na Tabela 3.4.

**TABELA 3.4** – Valores de condutividade eletrônica dos diferentes materiais, obtidos pelo método de quatro pontas.

Material	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	$w / \text{cm}$	$d / \text{cm}$
Ppi	0,740	0,066	1,003
Li <sub>1.05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	< 10 <sup>-5</sup>	0,058	1,003
CB	2,892	-	1,003
Ppi/CB (90/10 m/m)	0,777	0,034	1,003
Li <sub>1.05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CB (90/10 m/m)	0,069	0,092	1,003
Ppi/Li <sub>1.05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (50/50 m/m)	0,069	0,049	1,003
Ppi/Li <sub>1.05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CB (45/45/10 m/m/m)	0,472	0,078	1,003

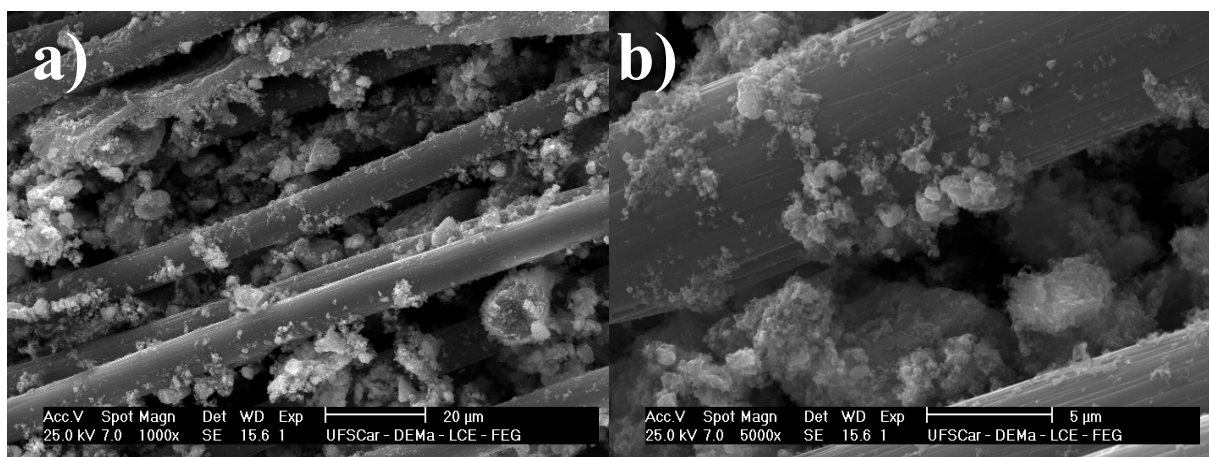
Através dos valores de condutividade eletrônica obtidos, foi possível confirmar a baixa condutividade do óxido Li<sub>1.05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cujo valor é inferior ao limite de detecção do equipamento (<10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>) (CANOBRE *et al.*, 2009); no entanto, quando adicionado ao óxido 10% de *carbon black* (CB), notou-se o aumento da condutividade para 0,069 S cm<sup>-1</sup>, igual à observada para a mistura

de Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1:1 (m:m), o que implica em seu efeito positivo sobre a condutividade do compósito final. De fato, ao adicionar-se CB na mistura, a condutividade do material aumentou para 0,47 S cm<sup>-1</sup>, bem superior à do compósito sem *carbon black* (0,069 S cm<sup>-1</sup>).

SAHOO *et al.* (2007) investigaram as propriedades elétricas de Ppi (polimerizado quimicamente) e nanotubos de carbono, a fim de se obter compósitos que apresentassem sinergismo entre seus constituintes. O valor relatado de condutividade para o Ppi foi 0,4 S cm<sup>-1</sup>, inferior ao encontrado neste trabalho. Entretanto, a condutividade do compósito nanotubo:Ppi 1:1 foi de 2,40 S cm<sup>-1</sup> devido a alta proporção de carbono em comparação à utilizada neste trabalho. Assim, podemos dizer que o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CB obtido apresenta propriedades elétricas compatíveis para eventual uso como eletrodo de baterias.

### 3.2.2 – Caracterização morfológica dos materiais obtidos por *casting*

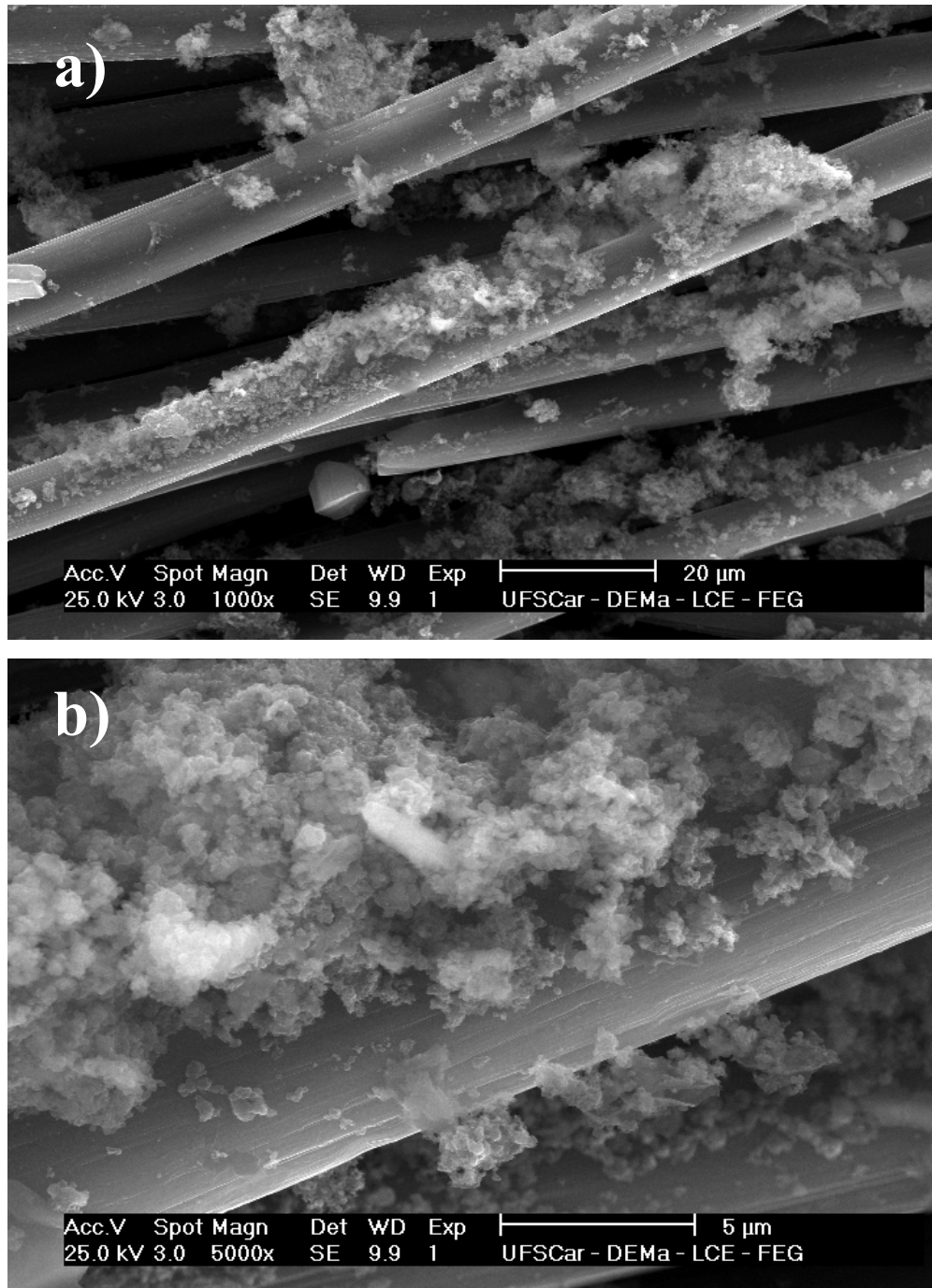
As micrografias do compósito  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  estão apresentadas na Fig. 3.16. As imagens mostram cristais do espinélio distribuídos sobre e entre as fibras de carbono. Por outro lado, pode-se também distinguir um material, disperso sobre as fibras e os cristais do óxido, que foi utilizado na mistura para melhorar a condutividade eletrônica do compósito (*carbon black* – CB) e sua aderência ao substrato (PVDF). Nota-se, no entanto, que apesar das tentativas em conseguir o melhor espalhamento possível do material sobre a FC, muita área superficial da fibra ainda ficou exposta, sem contato com o material eletroativo.



**FIGURA 3.16** – Micrografias de MEV para o compósito  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ . a) 1000x e b) 5000x.

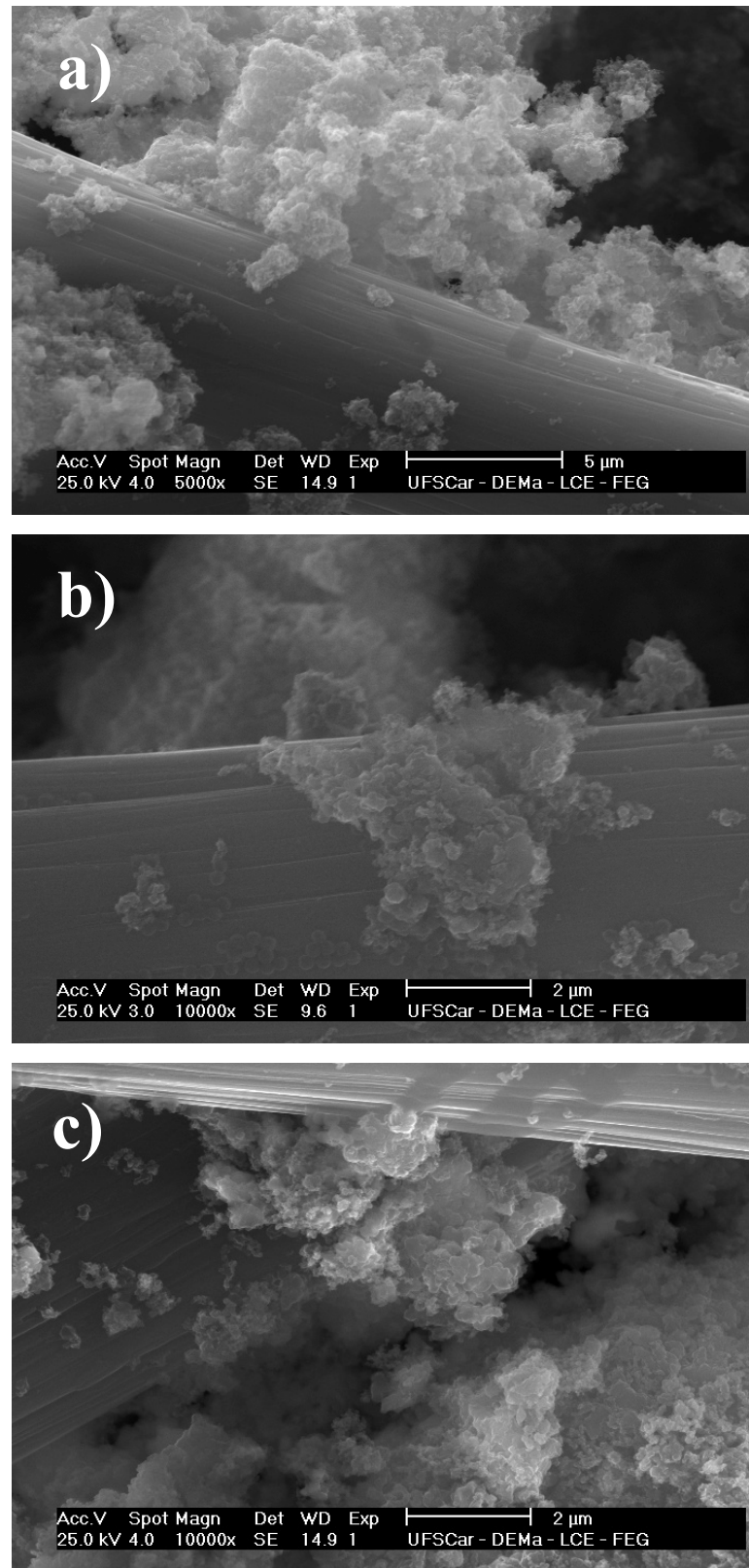
As micrografias de MEV para os compósitos Ppi/FC estão ilustradas na Fig. 3.17. Observa-se uma morfologia globular e a formação de um filme heterogeneamente distribuído sobre a superfície da fibra de carbono, que é condizente com o aspecto físico do Ppi. Contudo, juntamente ao polímero há também *carbon black* e PVDF, mas impossibilitados de distinção devido tanto à

baixa proporção na mistura como a uma possível similaridade na morfologia entre os polímeros Ppi e PVDF.



**FIGURA 3.17** – Micrografias de MEV para os compósitos Ppi/FC. a) 1000x e b) 5000x.

As micrografias de MEV para o compósito Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC estão ilustradas na Fig. 3.18. A morfologia observada para esse compósito é uma mistura daquela apresentada por seus constituintes puros. As imagens apresentam regiões em que os cristais do espinélio estão presos entre as fibras de carbono bem como recobertos pelo filme de Ppi, CB e PVDF. As micrografias de MEV não possibilitam, entretanto, obter informações sobre as interações entre os componentes do compósito ou os processos eletroquímicos que podem ocorrer na superfície da fibra de carbono. Por isso, a seguir, é feita a caracterização eletroquímica desses compósitos visando à compreensão desses processos.



**FIGURA 3.18** – Micrografias de MEV para o composto Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC.  
a) 5000x, b) e c) 10000x.



Finalmente, cabe aqui comparar os aspectos morfológicos apresentados pelo compósito Ppi/  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ / FC obtido por *dip coating* ou por *casting* sobre a fibra de carbono. Na síntese do Ppi por *dip coating*, houve a formação de um filme fino com alta área superficial recobrindo a fibra de carbono e o espinélio. Por outro lado, na síntese por *casting*, observou-se regiões em que o Ppi e o espinélio estavam presos entre as fibras de carbono, porém sem o recobrimento da mesma, deixando-a exposta à solução eletrolítica.

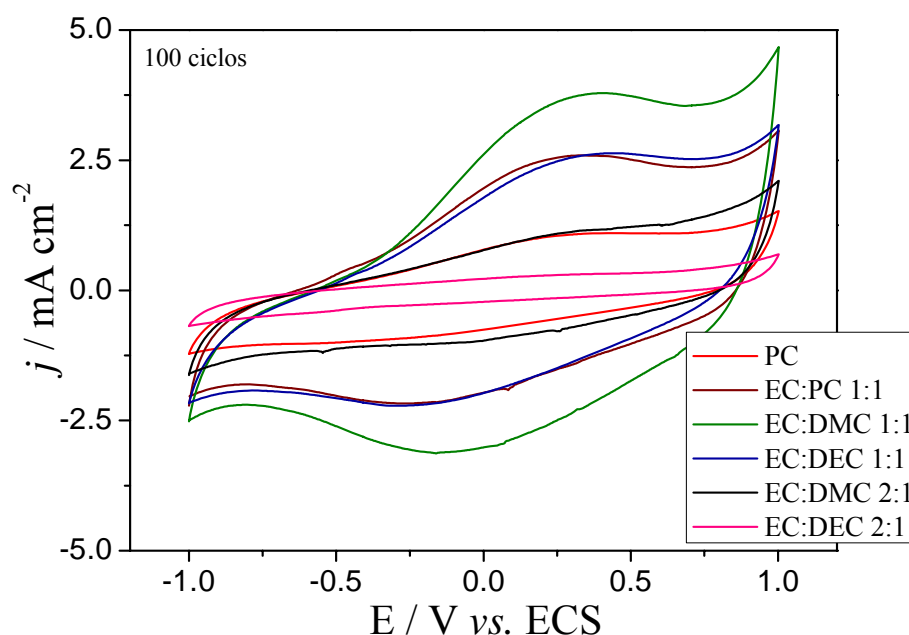
### 3.2.3 – Estudo do Eletrólito

Vários solventes orgânicos são usados como eletrólitos em baterias de íons lítio, como carbonatos cíclicos e lineares. Misturas de carbonato de etileno (EC) ou carbonato de propileno (PC) com carbonatos lineares como o carbonato de dimetileno (DMC) ou carbonato de dietileno (DEC) são frequentemente utilizadas para obter alta condutividade e tolerância de oxidação em altas cargas de voltagem (4,2 V) de células de íons lítio (KINOSHITA *et al.*, 2008). A aplicação de misturas binárias desses solventes em baterias de íons lítio deve-se à viscosidade relativamente baixa dos éteres ou ésteres (DMC e DEC) e à alta constante dielétrica e estabilidades química e eletroquímica do PC e EC (SASAKI *et al.*, 1997; AMARAL, 2005; KANEVSKII & DUBASOVA, 2005). Neste estudo, foram investigadas as misturas de EC:PC (1:1), EC:DMC (1:1 e 2:1), e EC:DEC (1:1 e 2:1).

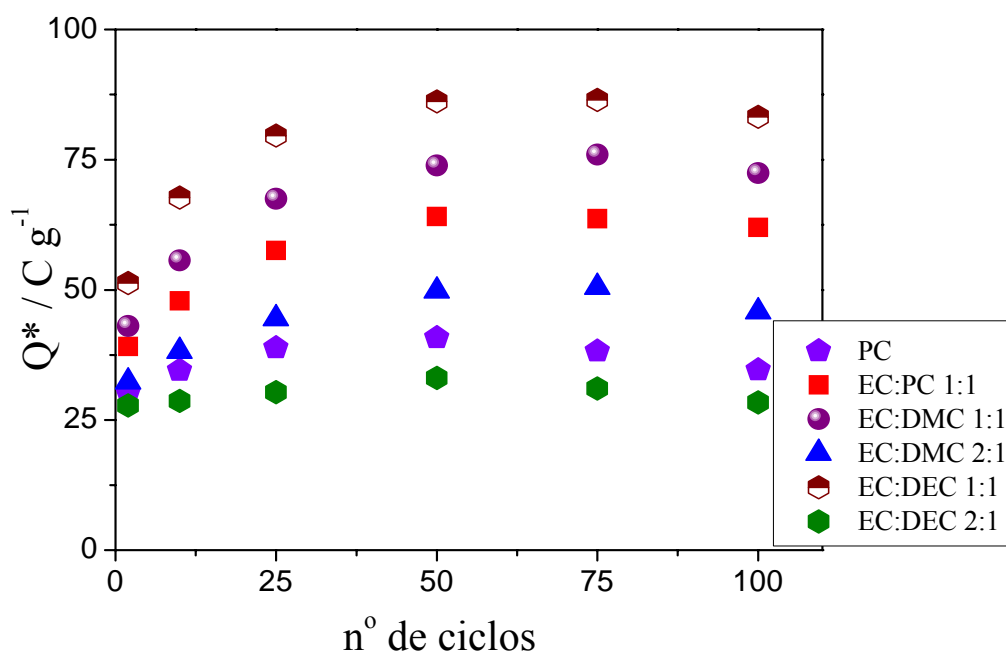
O eletrodo usado para a investigação inicial foi o compósito Ppi/FC, devido à degradação do polímero ocorrer em altos potenciais ( $\geq 4,2$  V) afetando o desempenho das baterias. Por outro lado, os espinélios podem ser operados em altos potenciais anódicos ( $\geq 4,2$  V) (GUYOMARD e TARASCON, 1995), o que enfatiza, portanto, o foco primeiramente no polipirrol, para então descobrir até

qual potencial positivo a célula eletroquímica poderia ser operada. Somente após essa etapa os estudos foram dirigidos aos compósitos Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC.

Os perfis voltamétricos dos eletrodos de Ppi/FC, obtidos em diferentes eletrólitos em um intervalo de potencial de -1 V a 1 V *vs.* ECS, estão ilustrados na Fig. 3.19. Os voltamogramas evidenciam a influência do eletrólito na resposta voltamétrica dos compósitos Ppi/FC. O caráter capacitivo, característico do Ppi, é mantido em todos os perfis, no entanto, observam-se diferenças entre as cargas que estão relacionadas com a quantidade de polímero depositada na superfície da FC. Para melhor avaliar esta questão, na Fig. 3.20 representa-se a variação da carga anódica específica em função do número de ciclos voltamétricos, medida em eletrólito com diferentes composições de solventes.



**FIGURA 3.19** – Perfis voltamétricos do compósito Ppi/FC a diferentes composições de eletrólitos.



**FIGURA 3.20** – Carga anódica específica do compósito Ppi/FC vs. número de ciclos voltamétricos a diferentes composições de eletrólitos.

Os resultados obtidos (vide Fig. 3.20) indicam que as misturas binárias de EC:DMC e EC:DEC razão 1:1 ( $v/v$ ) foram as que apresentaram maiores cargas anódicas específicas e as misturas de EC:DMC e EC:DEC razão 2:1 ( $v/v$ ) as menores. Tal comportamento pode estar relacionado com a influência das constantes dielétricas (Tabela 3.5) desses solventes, que afetam a atmosfera iônica e, portanto, a mobilidade dos íons lítio e perclorato na solução eletrolítica.

**TABELA 3.5** – Constantes dielétricas de alguns solventes orgânicos usados em baterias de íons lítio (KINOSHITA *et al.*, 2008<sup>\*</sup>; IZUTSU *et al.*, 1996<sup>#</sup>).

Solvente	Constante dielétrica a 25 °C
Carbonato de etileno (EC)	90 <sup>a*</sup>
Carbonato de propileno (PC)	65 <sup>*</sup>
Carbonato de dietileno (DEC)	2,8 <sup>#</sup>
Carbonato de dimetileno (DMC)	3,1 <sup>#</sup>

<sup>a</sup> 40 °C

As misturas dos demais solventes com o EC foram necessárias com o intuito de impedir a formação de espécies litiadas e/ou ésteres na superfície do anodo, como também aumentar a condutividade elétrica do eletrólito. Além disso, não é possível o uso exclusivo do EC como solvente, uma vez que a temperatura ambiente este encontra-se na forma sólida.

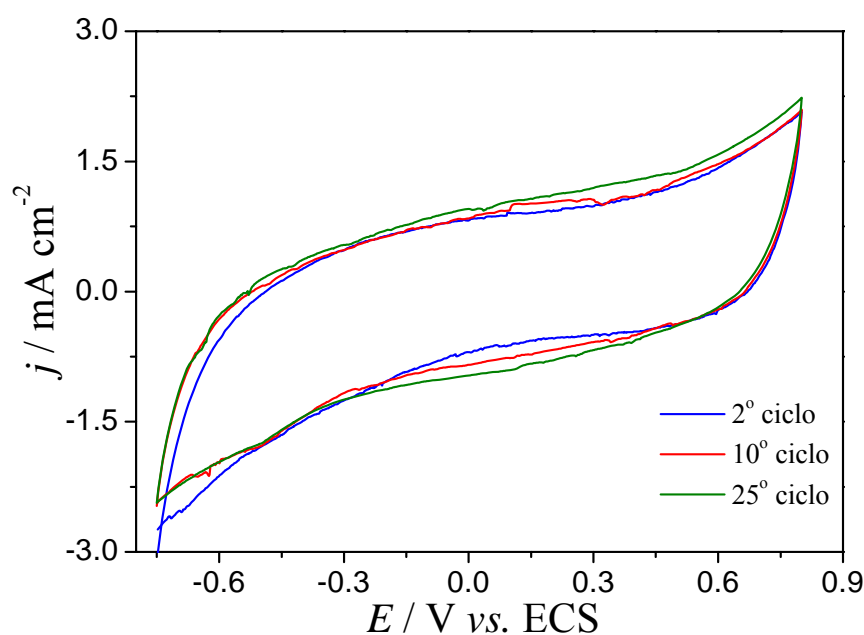
Nota-se também que os solventes DMC e DEC, com constantes dielétricas de 3,1 e 2,8, respectivamente, quando misturados ao EC em razões volumétricas diferentes, 1:1 e 2:1 (v/v), ambos apresentaram grandes diferenças nas respostas de cargas (Fig. 3.20), e amplitudes de correntes (Fig. 3.19), indicando que os solventes DMC e DEC ajudam a manter a alta condutividade do eletrólito, facilitando a difusão e inserção/extração dos íons  $\text{ClO}_4^-$  do seio da solução para a matriz polimérica para compensação de carga. Por outro lado, foi observado que, em todos os casos, houve a formação de uma fina camada negra sobre a superfície do eletrodo de platina (contra eletrodo) com o decorrer dos ciclos voltamétricos, o que pode ser indício da formação de uma pequena quantidade de compostos intermediários.

Em ambas as misturas, EC:DMC e EC:DEC razão 1:1 (v/v), os valores de cargas específicas foram bem maiores em relação às razões de 2:1 (v/v). Nesta, por sua vez, embora ocorram possíveis degradações na superfície do eletrodo, infelizmente o baixo desempenho impossibilitou seu uso. Chegou-se à conclusão que se poderia continuar os estudos com ambas as misturas EC:DMC e EC:DEC razão 1:1 (v/v), mas, por questões de experiência do grupo (AMARAL, 2001; AMARAL, 2005), optou-se estar utilizando como solvente para os demais estudos a mistura de EC:DMC 1:1 (v/v).

### 3.2.4 – Caracterização eletroquímica dos compósitos de Ppi e $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Os estudos voltamétricos apresentados no item 3.2.3 com os compósitos Ppi/FC foram realizados na faixa de potencial de -1 V a 1 V. Porém, devido à suspeita de formação de espécies litiadas intermediárias na superfície do contra eletrodo, optou-se por analisar faixas menores de potencial para avaliar o desempenho do compósito, utilizando-se assim uma faixa de -0,75 V a 0,8 V.

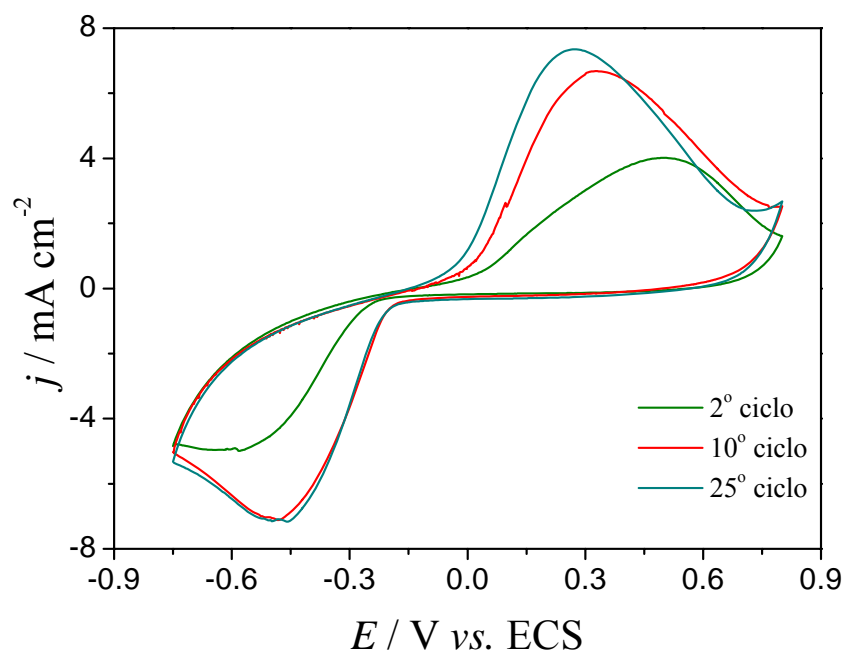
O perfil voltamétrico do compósito Ppi/FC, obtido a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido em uma mistura EC:DMC 1:1 ( $\text{v/v}$ ), é apresentado na Fig. 3.21. Nota-se que o comportamento  $j$  vs.  $E$  do polipirrol é condizente ao



**FIGURA 3.21** – Perfil voltamétrico do compósito Ppi/FC em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $\text{v/v}$ ).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

reportado na literatura e já relatado no item 3.1.1, que consiste no formato caixa devido ao comportamento capacitivo do polímero, sem picos definidos de oxidação, e um aumento da carga total durante as sucessivas ciclagens.

Analisou-se também o perfil voltamétrico do composto Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC no mesmo eletrólito (Fig. 3.22). Diferentemente do caso anterior, o perfil voltamétrico para o composto Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC é predominantemente faradaico, evidenciado pelos picos redox em 0,3 V e -0,5 V.

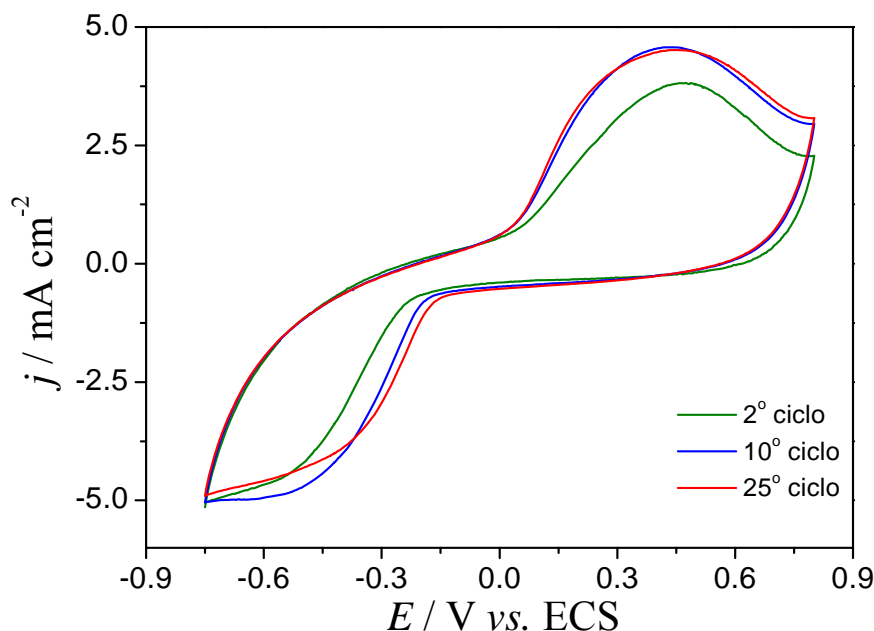


**FIGURA 3.22** – Perfil voltamétrico do composto Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Outro fator relevante observado na Fig. 3.17 é o deslocamento dos picos anódicos para potenciais mais negativos no decorrer das ciclagens. Atribui-se esses picos aos processos redox do manganês em espinélios do tipo Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $1 \leq x \leq 2$ ), embora as correntes capacitivas da FC e CB influenciam na definição dos picos, dificultando maiores análises dos processos.

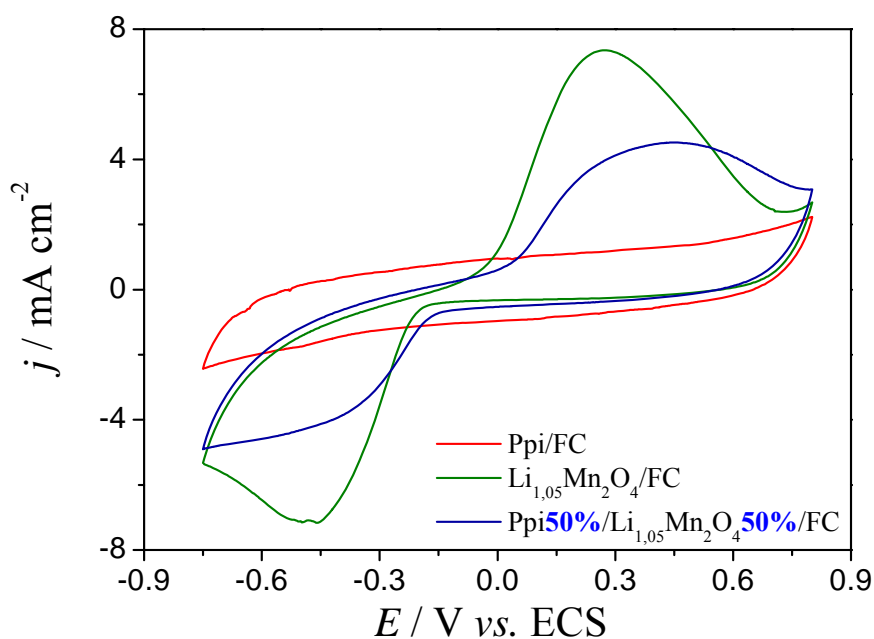
O composto Ppi**50%**/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**50%**/FC foi caracterizado nas mesmas condições que seus constituintes Ppi e Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, observando-se um comportamento eletroquímico bem semelhante ao do óxido, apresentando um

aumento na carga anódica do 2º ciclo para o 25º ciclo e picos arredondados (Fig. 3.23).



**FIGURA 3.23** – Perfil voltamétrico do composto Ppi50%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>50%/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

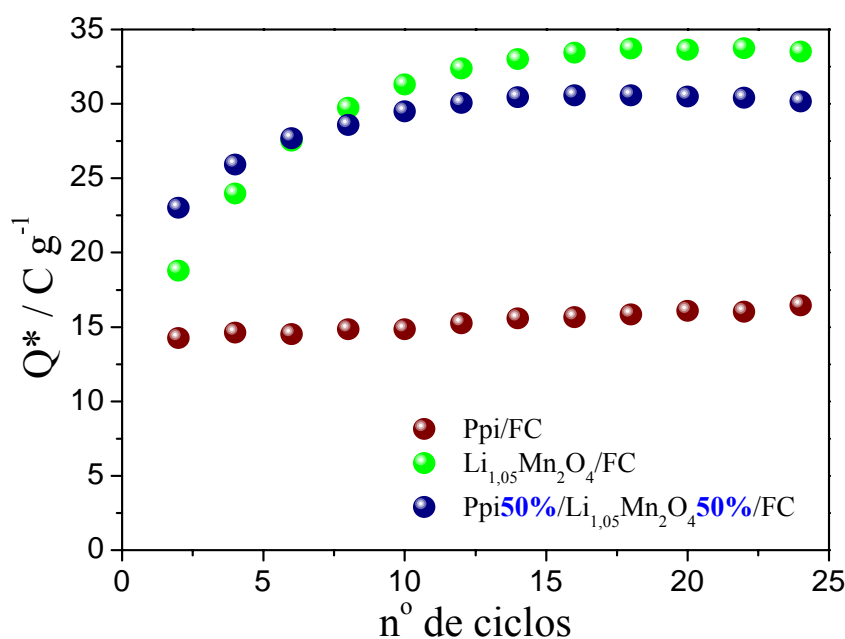
Comparando o comportamento eletroquímico dos três eletrodos (Fig. 3.24), observa-se que o composto Ppi50%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>50%/FC apresenta, além do alargamento dos picos de oxidação e redução, um aumento na largura do voltamograma entre -0,1 V a 0 V, correspondente à contribuição capacitiva do polímero, visto que para compostos de Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC não há contribuição faradaica nesta faixa de potencial.



**FIGURA 3.24** – Perfis voltamétricos (3<sup>o</sup> ciclo) dos diferentes compósitos em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 (v/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .  $\Delta E = -0.75 \text{ V}$  a  $0.8 \text{ V}$ .

As contribuições sinérgicas dos compósitos estão relacionadas com a quantidade de massa ativa sobre a FC e nas proporções de Ppi e  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $\text{m}/\text{m}$ ). Na Fig. 3.25 apresenta-se o gráfico da variação da carga anódica específica vs. o número de ciclos voltamétricos.

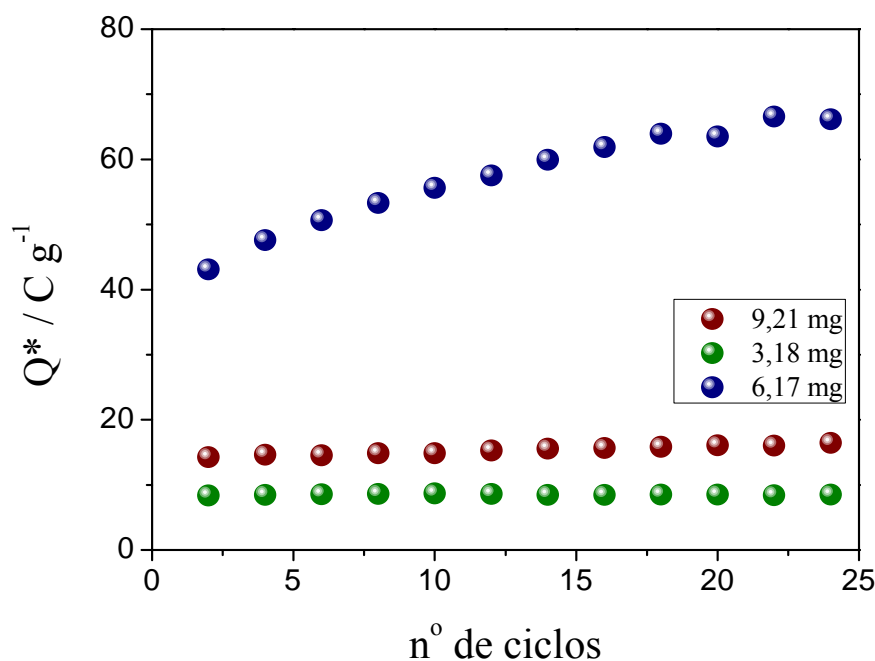




**FIGURA 3.25** – Dependência da carga anódica específica dos compósitos com o número de ciclos voltamétricos realizados no intervalo de -0,75 V a 0,8 V.

As cargas anódicas específicas obtidas para os compósitos nesta faixa de potencial foram muito baixas, até mesmo para o compósito Ppi/FC, que em estudos com faixa de potenciais maiores (em diversos eletrólitos, item 3.2.3) apresentou cargas específicas superiores aos resultados apresentados acima. Por outro lado, durante as ciclagens, ainda observou-se a formação da espécie de coloração preta nos eletrodos auxiliares de platina, embora em menores quantidades em relação às amostras submetidas a maiores potenciais.

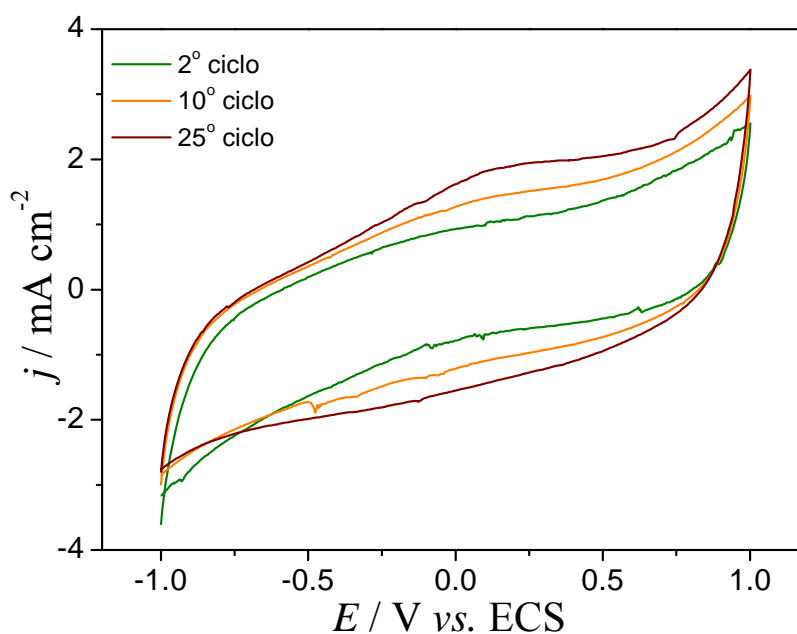
Com o intuito de descobrir se o intervalo de potencial ou a massa afetaria mais a carga armazenada pelo Ppi, repetiu-se o experimento utilizando-se diferentes massas de Ppi sobre a superfície da fibra e diferentes faixas de potenciais (Fig. 3.26). Observa-se que, mesmo variando a massa de Ppi sobre a FC, os valores de carga específica continuaram menores, provavelmente devido



**FIGURA 3.26** – Carga anódica específica do composto Ppi/FC com diferentes massas de polímero. (●)  $\Delta E = -1$  V a 1 V e (●-●)  $\Delta E = -0,75$  V a 0,8 V.

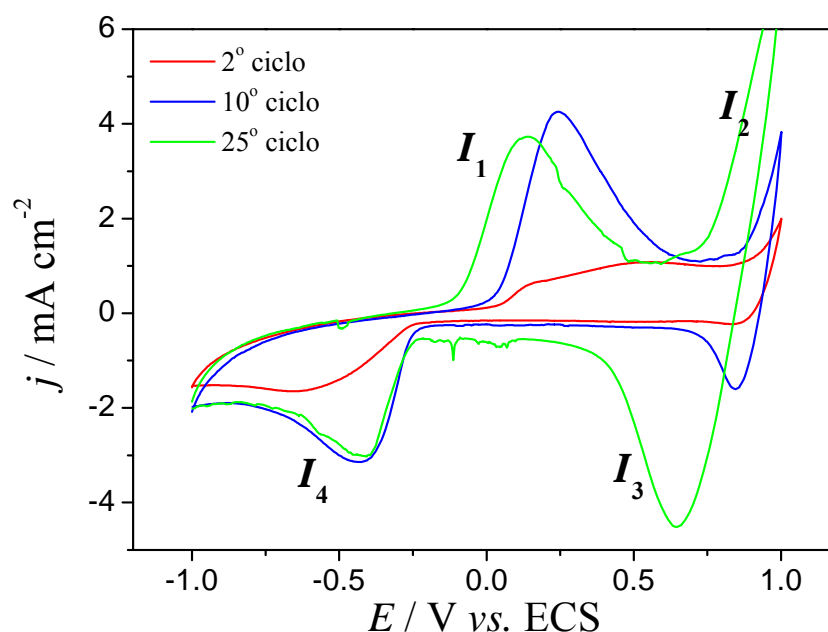
a questões da baixa ativação do polímero em região de potenciais de -0,75 V a 0,8 V. Embora ocorra a formação de espécies intermediárias nos contra eletrodos, nota-se que para potenciais de -1 V a 1 V a carga anódica específica foi superior às demais, mesmo usando valores de massa intermediários às estudadas em faixas de potenciais menores. Cabe ressaltar que todas as cargas anódicas específicas calculadas a partir da Fig. 3.18 apresentaram valores superiores a estas calculadas a partir da ciclagem em faixa de potenciais menores. Sendo assim, resolveu-se voltar a usar valores de potenciais maiores na continuidade dos estudos.

Ciclado-se, agora, o composto Ppi/FC no intervalo de -1,0 V a 1,0 V, observa-se um aumento da carga com o decorrer dos ciclos através do caráter capacitivo e o surgimento de picos redox não definidos (Figura 3.27).



**FIGURA 3.27** – Perfis voltamétricos para o compósito Ppi/FC em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{v}$ ).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Fig. 3.28 ilustra os perfis voltamétricos para o compósito  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  realizados nas mesmas condições que para o Ppi. Observam-se dois picos distintos anódicos ( $I_1$  e  $I_2$ ) e catódicos ( $I_3$  e  $I_4$ ). Os picos na varredura anódica correspondem à oxidação dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  à  $\text{Mn}^{4+}$ , com a consequente extração de íons lítio da estrutura do espinélio.



**FIGURA 3.28** – Perfis voltamétricos para o compósito  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

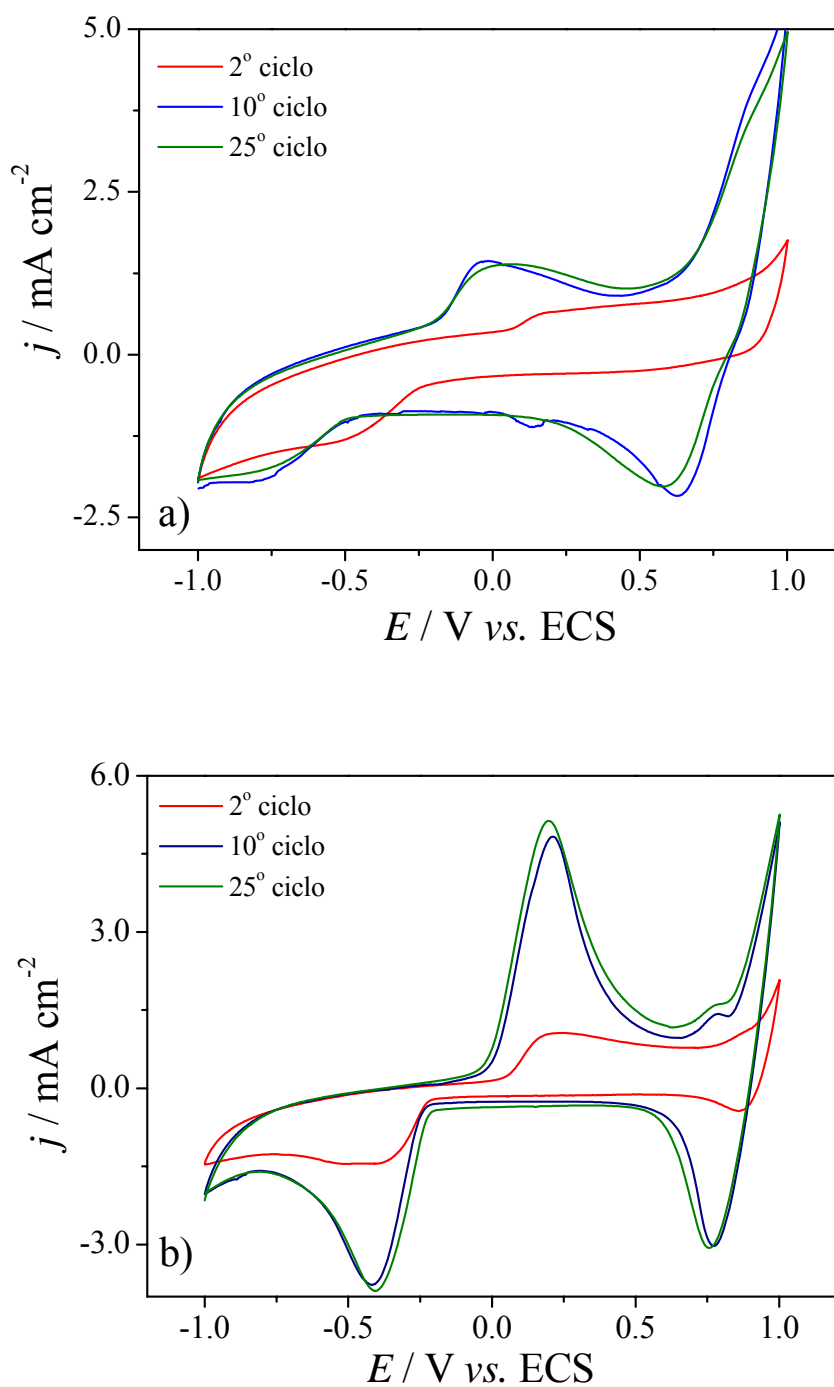
Os picos  $I_1$  e  $I_4$ , a aproximadamente  $0,13 \text{ V}$  e  $-0,4 \text{ V}$  respectivamente, mostram um comportamento característico para o sistema  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $1 \leq x \leq 2$ ). Na varredura catódica,  $I_4$  corresponde ao processo de inserção do segundo íon lítio na matriz hospedeira. É esta inserção ( $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ), com a redução da valência média do manganês de 3,5 para 3,0, que leva à distorção de uma estrutura cúbica para tetragonal, que induz a distorção Jahn-Teller (AMARAL, 2001; AMARAL, 2005; PARK *et al.*, 2008; SHAJU & BRUCE, 2008).

Embora essa distorção seja causada em regiões entre  $0,13 \text{ V}$  e  $-0,4 \text{ V}$ , a altos potenciais foram observados os picos anódico  $I_2$  e catódico  $I_3$ . É reportado na literatura (PARK *et al.*, 2008; PATOUX *et al.*, 2009; OKUMURA *et al.*, 2009) que a altos potenciais ( $\geq 4 \text{ V}$ ) há o surgimento de dois picos referentes à extração/inserção dos íons lítio na estrutura cristalina do espinélio. Este processo ocorre em duas etapas, de acordo com as equações (3.4) e (3.5) (AMARAL, 2005; KUWABATA *et al.*, 1999).



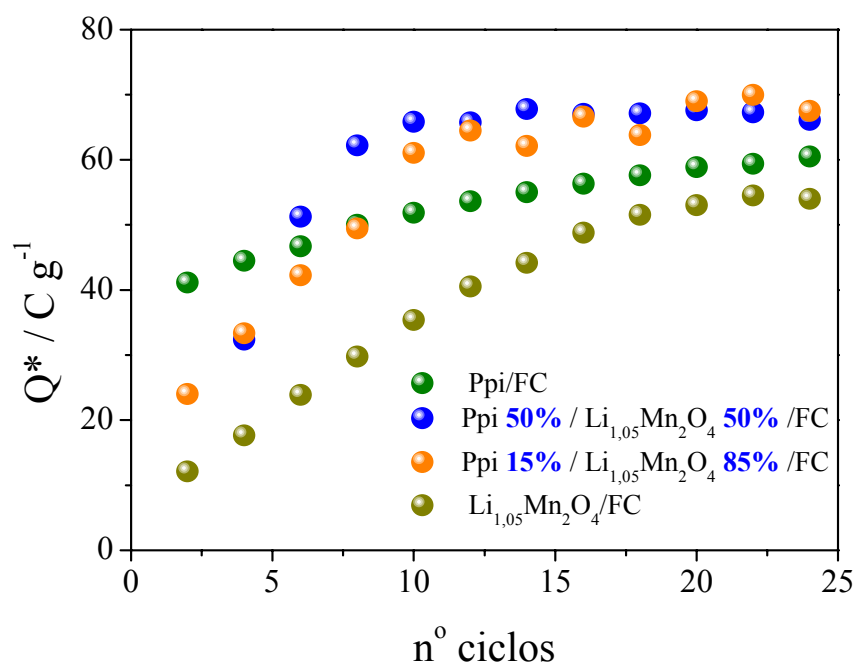
Os perfis voltamétricos para os compósitos Ppi/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FC com razões de Ppi/espínélio de 50/50 e 15/85 (m/m) estão ilustrados na Fig. 3.29. Observa-se que para ambos os compósitos há o comportamento predominante do espínélio, com os picos anódicos e catódicos bem evidenciados, e com menor intensidade para o compósito Ppi50%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>50%/FC devido à contribuição da corrente capacitiva do Ppi. Um compósito similar também de composição 15/85 (m/m) já havia sido estudado por KUWABATA *et al.* (1999), que apresentou resultados de capacidade específica de 100 mA h g<sup>-1</sup>.

Além dos picos já citados, em 0,8 V há um pico referente ao processo de oxidação do manganês. Segundo TANG *et al.* (2007), esse pico proveniente de uma extração de íons lítio que não foi totalmente removido em regiões mais negativas devido a uma desordem estrutural do espínélio.



**FIGURA 3.29** – Perfis voltamétricos para os compostos a) Ppi50% /Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>50%/FC; b) Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85%/FC em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (V/V).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

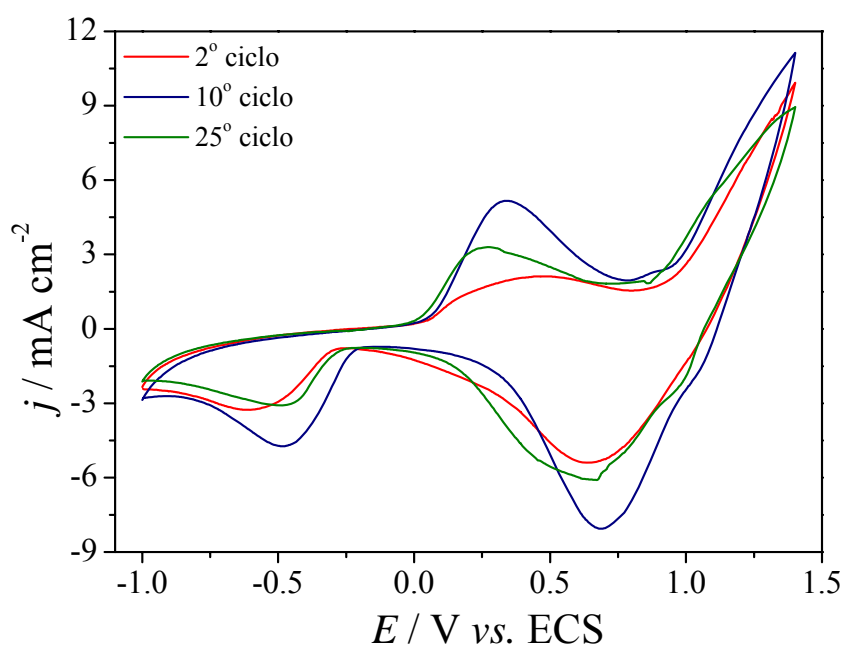
Na Fig 3.30 apresenta-se como as cargas anódicas específicas para os diferentes compósitos variam no decorrer da ciclagem. O aumento inicial da carga para o compósito  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  ocorre devido à inserção/extração de



**FIGURA 3.30** – Dependência das cargas anódicas específicas dos diferentes compósitos com o número de ciclos voltamétricos realizados no intervalo de -1,0 V a 1,0 V.

íons lítio em sítios mais profundos da estrutura cristalina do espinélio, e tende a estabilizar em torno de  $55 \text{ C g}^{-1}$ , enquanto para o Ppi, com a ativação do polímero nos ciclos iniciais, tende a estabilizar em aproximadamente  $60 \text{ C g}^{-1}$ . Para os compósitos  $\text{Ppi}50\%/\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_450\%/\text{FC}$  e  $\text{Ppi}15\%/\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_485\%/\text{FC}$  observou-se um comportamento semelhante ao do espinélio nos ciclos iniciais, acompanhado de um ganho nas cargas a partir do 8º ciclo, tendendo a uma estabilização nos demais. Esse ganho deve-se provavelmente ao sinergismo decorrente da contribuição de ambas as cargas provenientes do Ppi e do espinélio (KUWABATA *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2007).

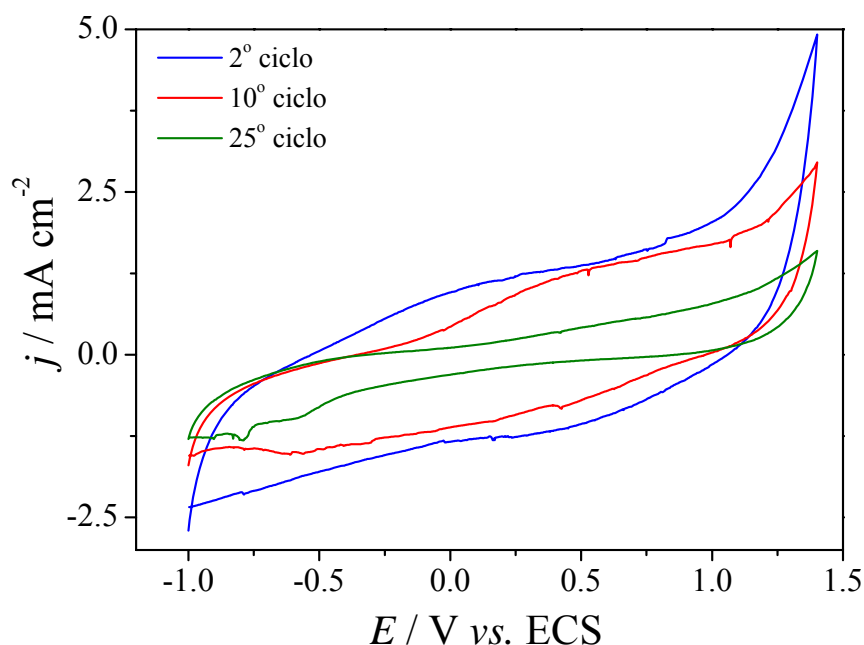
Com o intuito de investigar melhor o comportamento eletroquímico do espinélio, realizaram-se novas voltametrias em uma faixa de potencial maior, a fim de poder identificar os dois picos referentes aos processos de extração/inserção de íons lítio na estrutura do espinélio em altos potenciais conforme relatado por AMARAL (2005) e PATOUX *et al.*, 2009. A Fig. 3.31 ilustra o perfil voltamétrico do composto  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ) na faixa de potencial de -1,0 V até 1,4 V a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Este perfil condiz com os de outros obtidos com eletrodos de espinélio (KANEVSKII *et al.*, 2004; GOYOMARD & TARASCON, 1995), apresentando os dois picos referentes aos processos de extração/inserção dos íons lítio conforme já discutido anteriormente (Eq. 3.4 e 3.5). Comparando-se as regiões de 0 V e 1 V, observa-se que as cargas na região de 0 V são bem menores que a 1 V, como esperado, já que os espinélios obtidos a altas temperaturas armazenam maior quantidade de carga na região de maior potencial. (AMARAL, 2001; AMARAL, 2005)



**FIGURA 3.31** – Perfil voltamétrico para o composto  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{V}$ ).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



Na Fig. 3.32 é apresentado o perfil voltamétrico para o compósito Ppi/FC nas mesmas condições acima. Embora tenham sido observados picos de

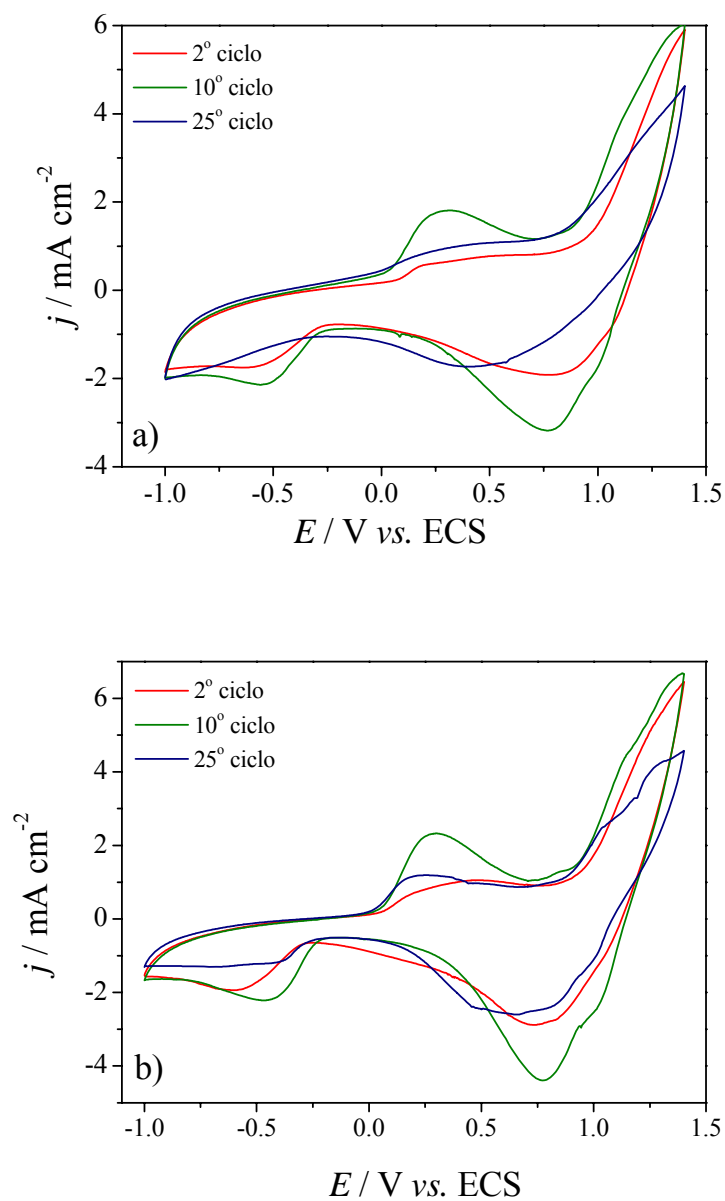


**FIGURA 3.32** – Perfil voltamétrico para Ppi/FC em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $\text{V}/\text{v}$ ).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

extração/inserção dos íons lítio em regiões de 1 V para o compósito  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ , observa-se, para o polipirrol, uma sobre-oxidação caracterizada pelo brusco aumento da corrente em potenciais mais positivos, que leva à degradação do polímero e causa a redução de seu caráter capacitivo e condutor.

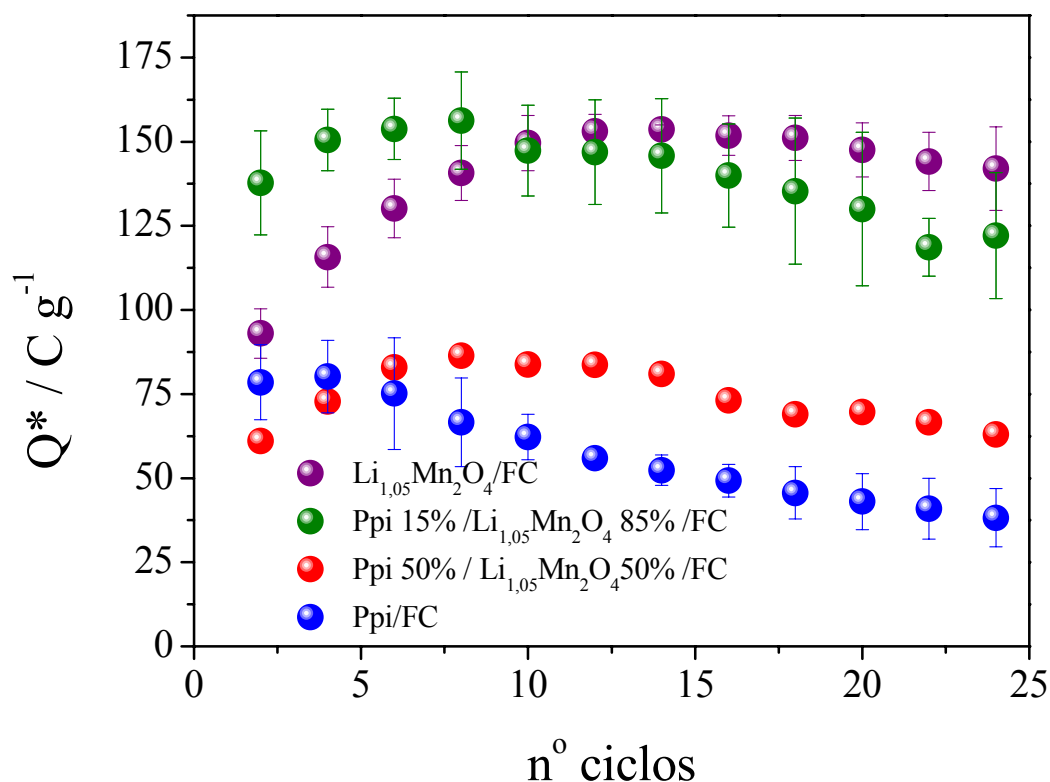
Os compósitos Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$  foram, então, preparados em duas proporções diferentes de polímero e espinélio, 50:50 e 15:85 ( $\text{m}/\text{m}$ ), e seus correspondentes perfis voltamétricos estão apresentados na Fig. 3.33. Observam-se características bem semelhantes às do compósito constituído por apenas espinélio, com picos redox em regiões de 0 V e 1 V referentes à inserção/extração de íons Li na estrutura do espinélio. No entanto, são observadas algumas diferenças em função da quantidade de polímero utilizado

como *binder* no compósito. Na Fig. 3.33 (a), com a maior proporção de polímero, nota-se um alargamento do voltamograma em regiões de 0 V que é explicado pelo caráter capacitivo do Ppi.



**FIGURA 3.33** – Perfis voltamétricos dos compósitos: a) Ppi50%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>50%/FC; b) Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85%/FC em 1 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> em EC:DMC 1:1 (v/v).  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Uma análise global desses voltamogramas pôde ser feita, comparando-se as cargas anódicas específicas dos diferentes materiais em função do número de ciclos voltamétricos (Fig. 3.34).



**FIGURA 3.34** – Dependência das cargas anódicas específicas dos diferentes compostos com o número de ciclos voltamétricos realizados no intervalo de -1,0 V a 1,4 V.

Devido à degradação do polipirrol em altos potenciais, a carga anódica específica diminui no decorrer da ciclagem. O mesmo é observado para o composto Ppi50%/ $Li_{1,05}Mn_2O_4$ 50%/FC devido à alta proporção do polímero no composto. Por outro lado, no composto Ppi15%/ $Li_{1,05}Mn_2O_4$ 85%/FC, o polipirrol favorece o ganho da carga nos ciclos iniciais enquanto as reações de ativação do espinélio ocorrem, aumentando a estabilidade do composto. Em relação ao intervalo de potencial, as cargas anódicas específicas foram

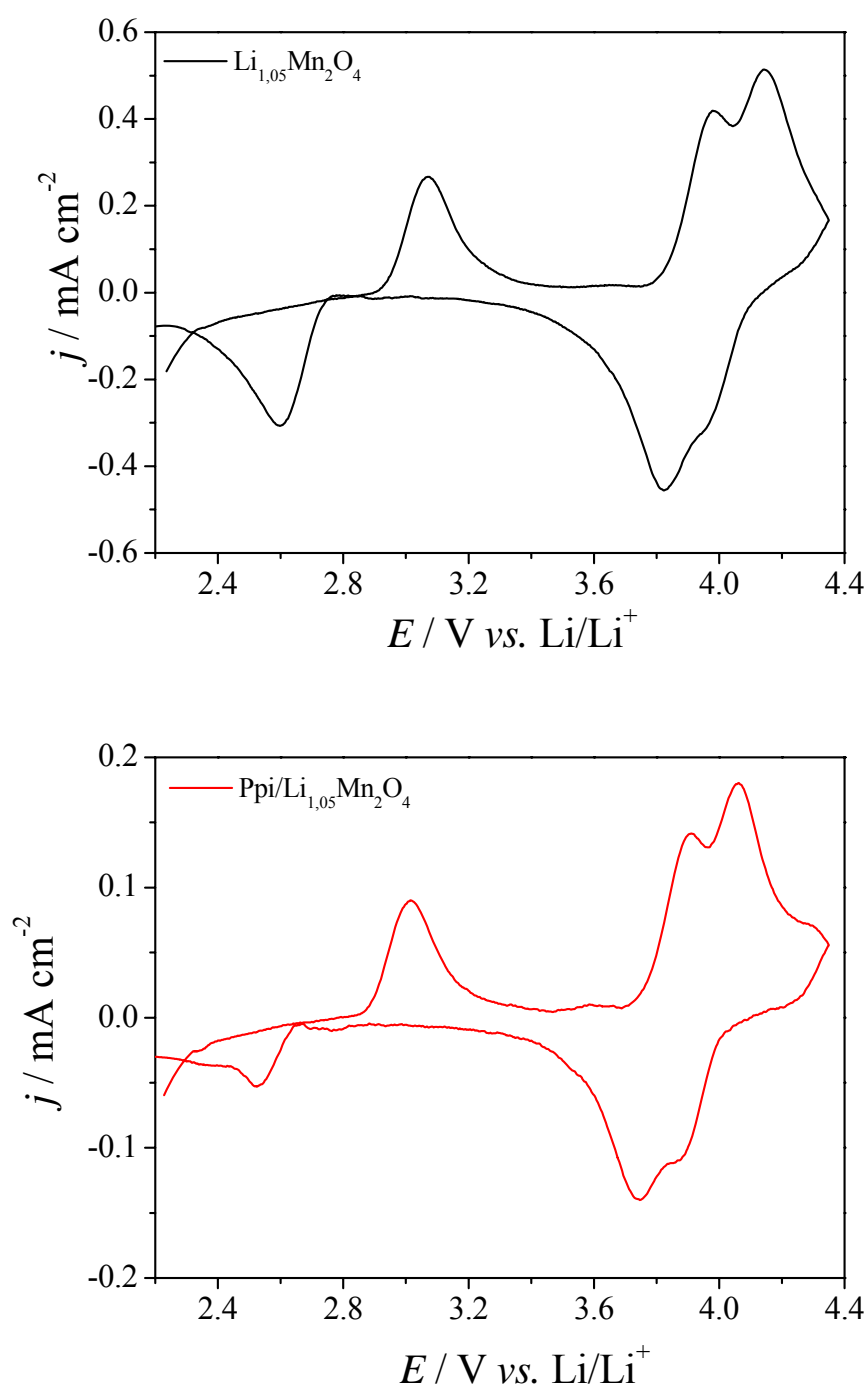
superiores às demais estudadas, devido à região analisada conter todos os processos redox do  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

### 3.2.5 - Testes de Carga e Descarga dos Compósitos Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sobre Pt

Durante os testes preliminares de carga e descarga dos compósitos Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /FC produzidos por *casting*, não se conseguiu observar um perfil cronopotenciométrico característico nem do polímero, nem do óxido. Parecia haver somente uma resposta da fibra de carbono/eletrólito, que era meramente capacitiva. Como tentativa de melhorar o contato entre o coletor de corrente (FC) e os materiais eletroativos Ppi e  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , compactou-se as amostras com uma prensa hidráulica a 100, 250 e 500 Psi (0,7, 1,7 e 3,4 MPa), porém, uma vez mais, houve degradação mecânica da fibra de carbono com a consequente perda de massa do eletrodo.

Tendo em vista as dificuldades em manter um bom contato elétrico junto ao coletor de corrente, infelizmente não se pôde produzir eletrodos satisfatórios a partir dos compósitos Ppi50%/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 50%/FC e Ppi15%/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 85%/FC sobre a fibra de carbono. Nesses casos, o que se observou nos testes de carga/descarga foi somente o comportamento predominantemente capacitivo da fibra de carbono.

Contudo, a fim de verificar a resposta eletroquímica dos compósitos Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , (com CB e PVDF), optou-se em fazer os testes desse material espalhado sobre platina, e assim compará-los com os compósitos obtidos por outros métodos. Realizou-se primeiramente uma voltametria cíclica a  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  para ativação do Ppi e dos sítios mais profundos do espinélio, com o eletrodo imerso em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em uma mistura de EC:DMC 1:1 ( $\text{v/v}$ ), entre 2,00 V a 4,35 V *versus*  $\text{Li/Li}^+$  (Fig. 3.35).



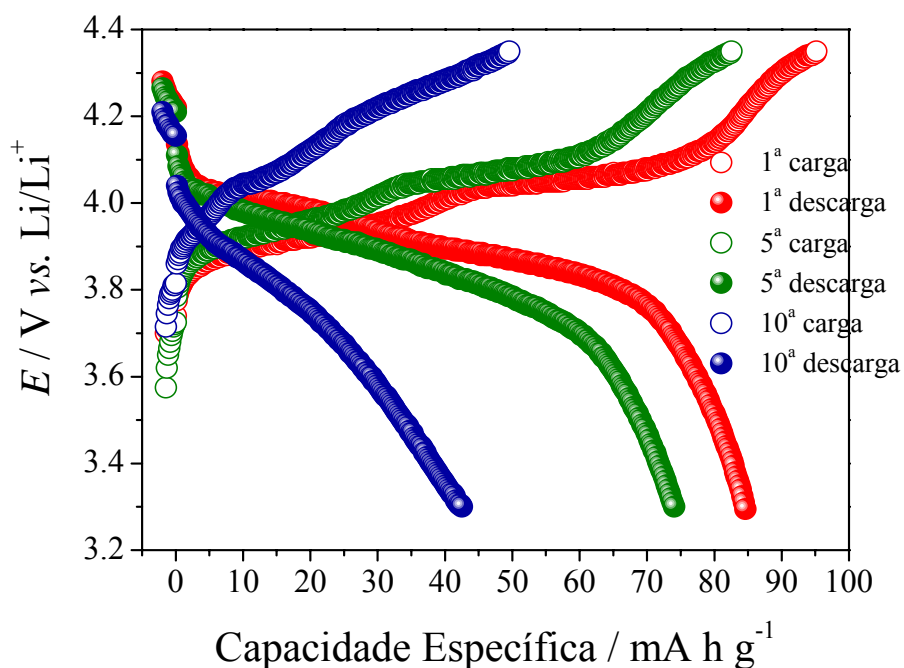
**FIGURA 3.35** - Perfis voltamétricos dos materiais obtidos por *casting* sobre Pt: a)  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e b) **Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85%** em solução de  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 ( $\text{v}/\text{v}$ ), a  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .  $A \approx 0,3 \text{ cm}^2$ .

Analisando a Fig. 3.35 (a), observa-se três picos em ambos os sentidos de varredura de potencial. Como já discutido no capítulo anterior, os picos na

região de 3 V ocorrem para o espinélio do tipo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $1 \leq x \leq 2$ ), e os dois picos que aparecem na região de 4 V correspondem ao espinélio do tipo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Os mesmos picos são observados no compósito Ppi/óxido (Fig. 2.35 (b)), pois devido à alta proporção de espinélio no compósito (85%) não foi possível observar grandes mudanças com relação ao perfil (a). Contudo, em regiões de 2,7 V há um alargamento da densidade de corrente, característico do Ppi, e em 3,6 V observa-se um pico que pode ser correspondente ao espinélio. Segundo TANG *et al.* (2007), esse pico pode ser proveniente de uma extração de íons lítio que não foi totalmente removido em regiões mais negativas devido a uma desordem estrutural do espinélio.

As regiões estudadas foram as de 3 V e 4 V. Na região de 3 V, o pico anódico corresponde ao processo de oxidação da metade dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ , enquanto que o pico catódico corresponde ao processo inverso, ou seja, inserção de íons Li ( $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) com redução da valência média do manganês de 3,5 para 3,0. Esta inserção é responsável pela distorção da estrutura cúbica para tetragonal, que induz à distorção Jahn-Teller. Sendo assim, os demais testes cronopotenciométricos foram realizados na região de 4 V.

Na Fig. 3.36 são apresentadas as curvas cronopotenciométricas para o eletrodo de  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em uma mistura de EC e DMC na proporção 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ .

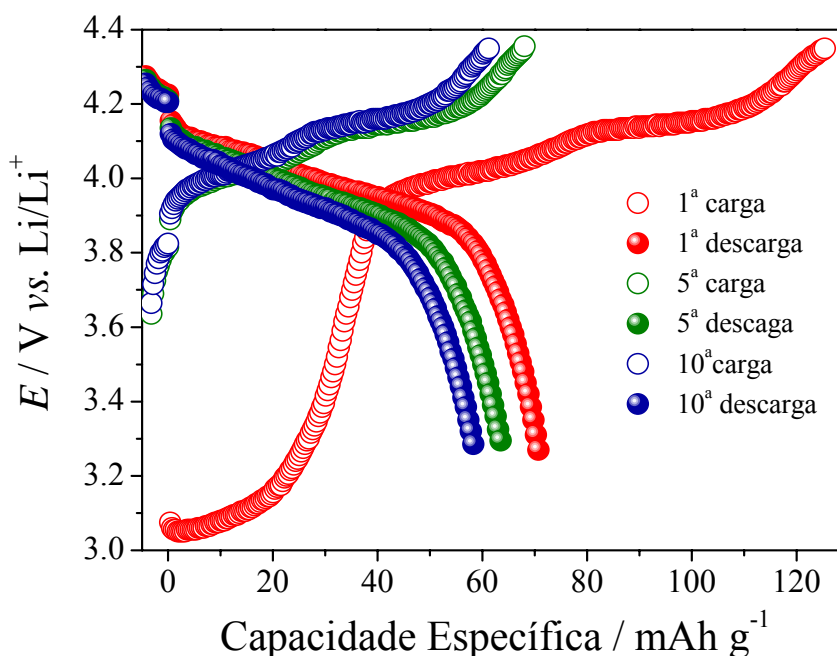


**FIGURA 3.36** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sobre Pt em  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ .  $A \approx 0,3 \text{ cm}^2$ .

Os processos de carga (curva ascendente à direita) e descarga (curva descendente à esquerda) do eletrodo de  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  são observados nessa Figura. Tanto a curva de carga quanto a de descarga apresentam patamares a potenciais correspondentes aos processos de extração/inserção de íons lítio da estrutura do espinélio. A diferença de potencial entre os patamares da curva de carga é de cerca de 100 mV quando aproximadamente 50% de cada processo ocorreu. O primeiro patamar na curva de carga ocorre entre 3,8 V a 3,9 V, enquanto o segundo entre 4,04 V a 4,14 V, sendo cada um deles responsável por metade da capacidade específica de armazenamento de carga total do processo, de acordo com as reações representadas pela Eqs. 3.4 e 3.5. Para o processo de descarga, os dois patamares apresentam a mesma diferença de potencial observada para o processo de carga: o primeiro patamar de 4,07 V a 3,97 V, enquanto o segundo de 3,92 V a 3,82 V. O aumento brusco do potencial acima

de 4,15 indica o término do processo de extração de íons lítio na estrutura do espinélio e a diminuição brusca no potencial abaixo de 3,75 V indica o término da inserção de íons lítio na estrutura do material.

As curvas cronopotenciométricas obtidas para o eletrodo de Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85% em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> dissolvido em uma mistura de EC e DMC na proporção 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ , são apresentadas na Fig. 3.37.

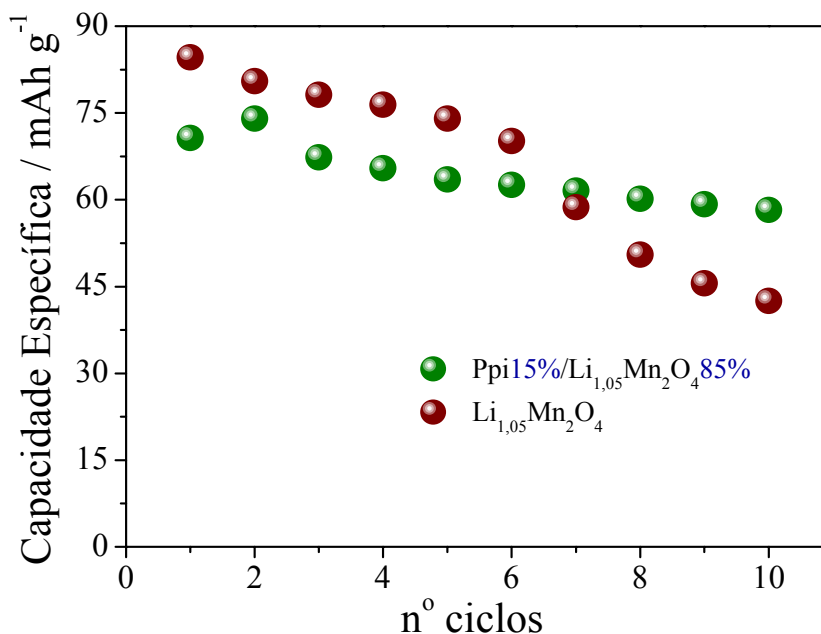


**FIGURA 3.37** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o compósito Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85% sobre Pt em LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC:DMC 1:1 (v/v), utilizando-se  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ .  $A \approx 0,3 \text{ cm}^2$ .

Observa-se, na primeira carga, um patamar em 3,05 V, que corresponde ao processo de oxidação do manganês no espinélio do tipo Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ( $1 \leq x \leq 2$ ). Nessa região de potencial, como já discutido anteriormente, pode ocorrer a distorção da estrutura cúbica para tetragonal. Embora a capacidade específica do compósito Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85% tenha sido menor, houve



melhora na estabilidade do material durante os processos de carga e descarga. Isto pode ser conferido pelos valores de capacidade específica em relação ao número de ciclos que estão apresentados na Fig. 3.38.



**FIGURA 3.38** – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  e **Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85%** sobre Pt, em  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC:DMC 1:1 (v/v).  $I_c = 40 \mu\text{A}$  e  $I_d = 80 \mu\text{A}$ .  $A \approx 0,3 \text{ cm}^2$ .

A capacidade específica obtida para o espinélio foi de  $87 \text{ mA h g}^{-1}$  no 1º ciclo, seguida de um decaimento para até  $43 \text{ mA h g}^{-1}$  no 10º ciclo. O mesmo comportamento foi observado por AMARAL (2005) que relata a queda da capacidade específica inicial de  $80 \text{ mA h g}^{-1}$  para  $37 \text{ mA h g}^{-1}$  como sendo devida à perda da estrutura do espinélio, de acordo com a menor cristalinidade do óxido verificada pelo autor.

Por outro lado, o composto **Ppi15%/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>85%** apresentou uma capacidade específica de  $70 \text{ mA h g}^{-1}$  tendendo a estabilizar em  $58 \text{ mAh g}^{-1}$ . A queda da capacidade específica para o composto foi bem menor e manteve-se

mais estável em relação à do espinélio puro. As contribuições capacitiva e faradaica do polímero condutor podem ter levado à estabilização da capacidade específica, uma vez que para o espinélio puro, a queda da capacidade específica de descarga é bem acentuada nos últimos ciclos (70, 59, 50, 45 e 42 mA h g<sup>-1</sup>), enquanto que para o Ppi**15%**/Li<sub>1,05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**85%** a capacidade manteve-se praticamente constante (62, 60, 59 e 58 mA h g<sup>-1</sup>).

KAMARULZAMAN *et al.* (2009) também observaram uma redução da capacidade específica do espinélio no decorrer das ciclagens (110 mA h g<sup>-1</sup> até 78 mA h g<sup>-1</sup> (5<sup>o</sup> ciclo)) e atribuíram esse comportamento ao tamanho das partículas do óxido de espinélio. Por outro lado, KUWABATA *et al.* (1999) observaram o aumento da capacidade específica do Ppi (60 mA h g<sup>-1</sup>) e LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100 mA h g<sup>-1</sup>) através da associação desses materiais na mesma solução, obtendo aproximadamente 115 mA h g<sup>-1</sup> para o compósito.

Ambos os autores utilizaram coletores de corrente diferentes para caracterizar os materiais no uso como catodos. Na Tabela 3.6 apresenta-se alguns desses sistemas (coletor/material ativo) com as respectivas capacidades específicas, em comparação as obtidas neste trabalho.

**TABELA 3.6** – Capacidades específicas de alguns catodos testados para baterias secundárias.

<b>material ativo</b>	<b>coletor de corrente</b>	<b>capacidade específica experimental / mA h g<sup>-1</sup></b>	<b>metodologia</b>
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pt	<b>100-110</b> (AMARAL, 2005)	prensagem
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pt	<b>80-38</b> (AMARAL, 2005)	prensagem
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	malha de Ni	<b>100-120</b> (KUWABATA <i>et al.</i> , 1999)	prensagem
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	grade de Al	<b>80-120</b> (KAMARULZAMAN <i>et al.</i> , 2009)	prensagem
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pt	<b>87-43</b> (este trabalho)	casting
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FC	- (este trabalho)	casting
Li <sub>1,05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FC	- (este trabalho)	dip coating
Ppi/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	malha de Ni	<b>115-130</b> (KUWABATA <i>et al.</i> , 1999)	prensagem
Ppi/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pt	<b>62-58</b> (este trabalho)	casting
Ppi/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FC	<b>20</b> (este trabalho)	dip coating
Ppi/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FC	- (este trabalho)	casting
Ppi	malha de Ni	<b>64,5-64,5</b> (KUWABATA <i>et al.</i> , 1999)	prensagem
Ppi	FC	<b>118-120</b> (este trabalho)	dip coating
Ppi	FC	- (este trabalho)	casting

Analisando-se todos os resultados apresentados nessa Tabela, pode-se concluir que a compactação desses materiais sobre o substrato é importante para obter perfeita aderência entre ambos, bem como que as rotas de síntese afetam os valores de suas capacidades específicas.

# **CAPÍTULO 4**

# **CONCLUSÕES**

#### 4. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de compósitos constituídos de polipirrol e espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sobre a superfície da fibra de carbono, buscando otimizar procedimentos rápidos e simples por *via química*, devido às propriedades promissoras de ambos os constituintes para uso como catodos em baterias de íons lítio.

Os parâmetros para a síntese dos compósitos Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /FC por *dip coating* foram ajustados segundo um planejamento fatorial fracionário  $2^{8-4}$ , que permitiu identificar as melhores condições de síntese, ou seja: concentração de óxido  $0,12 \text{ g L}^{-1}$ , temperatura de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 (uma) imersão no agente oxidante persulfato de amônio e tempo de imersão na dispersão de pirrol + óxido + solvente.

O compósito Ppi/FC produzido por *dip coating* apresentou resultados de capacidade específica de  $118 \text{ mA h g}^{-1}$  após 50 ciclos de carga e descarga, considerados promissores quando comparados àqueles do polipirrol obtido por métodos eletroquímicos. Entretanto, o compósito Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /FC apresentou capacidade específica bem inferior, de aproximadamente  $20 \text{ mA h g}^{-1}$ , o que foi entendido como sendo decorrente da falta de contato elétrico do espinélio com a fibra de carbono, acarretando a perda de massa ativa do compósito e a queda da capacidade específica do material.

Os materiais preparados por *casting* apresentaram valores altos de condutividade eletrônica,  $0,740 \text{ S cm}^{-1}$  para o polipirrol e  $0,472 \text{ S cm}^{-1}$  para o compósito Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  não sendo este, portanto, um fator limitante para sua utilização como eletrodos de baterias.

Com relação aos aspectos morfológicos apresentados pelo compósito Ppi/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /FC obtido por *dip coating* ou por *casting*, pode-se dizer que um filme fino de polipirrol com alta área superficial recobrindo a fibra de carbono e o espinélio foi obtido por *dip coating*. Por outro lado, na síntese por *casting*,

observou-se regiões em que o Ppi e o espinélio estavam presos entre as fibras de carbono, porém sem o recobrimento da mesma, deixando-a exposta à solução eletrolítica.

O estudo com diferentes eletrólitos utilizados em baterias de íons lítio permitiu identificar as misturas de EC:DMC e EC:DEC 1:1 ( $V/V$ ) como os melhores solventes para compor a solução eletrolítica, através dos maiores valores de carga gerada durante sucessivos ciclos voltamétricos.

Os compósitos preparados por *casting* apresentaram diferenças nas cargas anódicas específicas em relação às faixas de potenciais empregadas. Dentre elas, análises na faixa de potencial entre -1,0 V a 1,4 V realizadas a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  permitiram visualizar todos os processos redox do Ppi e do espinélio  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Também neste contexto, o compósito Ppi**15%**/  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ **85%** apresentou melhores propriedades de armazenamento de carga e estabilidade eletroquímica que os demais.

Não se observou, nos testes de carga e descarga, o comportamento característico dos materiais constituintes do compósito devido ao comportamento predominante da fibra de carbono em contato direto com a solução eletrolítica. Quando espalhados e prensados sobre Pt, observou-se uma melhor estabilidade do compósito Ppi**15%**/  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ **85%** em relação à do espinélio puro, porém é necessário viabilizar um coletor de corrente alternativo, que possibilite a aderência de óxidos e polímeros condutores em sua superfície, que reduza o custo do eletrodo e que atenda a demanda de mercado em termos de inovação tecnológica.

Como etapas futuras, pode-se propor um estudo do desempenho eletroquímico do espinélio através do controle de outras variáveis, tais como: tamanho das partículas de óxido; tipo de síntese; dopagem com cátions trivalentes, por exemplo, visando a otimizar a capacidade específica e a estabilidade do material. Com relação ao compósito com o polipirrol, a investigação com o mesmo objetivo poderia ser feita através de outras rotas de

síntese, por exemplo: adição lenta de um agente oxidante (fraco) sobre uma solução aquosa do espinélio com um agente dispersante e pirrol com o intuito de se conseguir um recobrimento de polímero ideal em torno das partículas do óxido.

# **CAPÍTULO 5**

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMAIKE, M.; IIHAMA, T. “Chemical polymerization of pyrrole with disulfide structure and the application to lithium secondary batteries”. *Synthetic Metals*, **156**: 239-243, 2006.

AMARAL, F. A. “Obtenção, caracterização e avaliação eletroquímica de espinélios de lítio e manganês dopados ou não com íons cobalto, crômio e gálio”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 84 p.

AMARAL, F. A. “Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para o uso em baterias de lítio”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Tese de Doutorado, 149 p.

ARAÚJO, O. A.; JÚNIOR, W. B.; CARVALHO, J. F.; VERDE, E. L. “Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas”. *Química Nova*, **26 (5)**: 754-756, 2003.

BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. “Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimentos na ciência e na indústria”. Campinas, Editora da UNICAMP, 3<sup>a</sup> ed.: 191, 2007.

BENGOECHEA, M.; BOYANO, I.; MIGUEL, O.; CANTERO, I.; OCHOETECO, E.; POMPOSO, J.; GRANDE, H. “Chemical reduction method for industrial application of undoped polypyrrole electrodes in lithium-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, **160**: 585, 2006.

BOYANO, I.; BENGOECHEA, M.; MEATZA, I de.; MIGUEL, O.; CANTERO, I.; OCHOTECO, E.; GRANDE, H.; LIRA-CANTÚ, M.; GOMEZ-ROMERO, P. “Influence of acids in the Ppy/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hybrid synthesis and performance as a cathode material”. *Journal of Power Sources*, **174**: 1206-1211, 2007.

BROCENSCHI, R. F. “Síntese e Caracterização de Compósitos de Polipirrol/TiO<sub>2</sub>”. Itatiba, Universidade São Francisco, 2007, Monografia de conclusão de curso, 38 p.

CANOBRE, S. C. “Preparação e caracterização de eletrodos modificados de polianilina/fibra de carbono. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001, Dissertação de Mestrado, 127p.

CANOBRE, S. C.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. "Influence of the preparation procedure on the electrochemical properties of Pani(DMcT)/Carbon fiber composites". *Journal Brazilian Chemical Society*, **14(4)**: 621, 2003.

CANOBRE, S. C.; DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. "Performance of a Polyaniline(DMcT)/Carbon Fiber Composite as Cathode for Rechargeable Lithium Batteries". *Journal of Power Sources*, **154**: 281-286, 2006.

CANOBRE, S. C.; MONTANHEZ, L.; FONSECA, C. P.; NEVES, S. "Development of composites based on lithium manganese nickel oxide and electroactive polymers". *Materials Chemistry and Physics*, **114**: 350-355, 2009.

DALMOLIN, C. "Estudo Eletroquímico de Compósitos de MnO<sub>2</sub> e Polímeros Condutores Eletrônicos com uso Potencial em Baterias de Alta Energia". São Carlos, Instituto de Química de São Carlos – USP, 2001. Dissertação de Mestrado, 85 p.

DALMOLIN, C. "Preparação e caracterização de eletrodos de polímeros condutores sobre carbono vítreo reticulado (RVC) para a aplicação em baterias secundárias". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2006. Tese de Doutorado, 129 p.

DALMOLIN, C.; CANOBRE, S. C.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. "Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates". *Journal Electroanalytical Chemistry*, **578(1)**: 9, 2005.

DAVOGLIO, R. A. "Compósitos de Fibra de Carbono/ Polipirrol (DMcT): Preparação, Propriedades Eletroquímicas e Testes como Catodo de Baterias". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de mestrado, 127p.

DIAZ, A. F.; CASTILLO, J. I.; LOGAN, J. A.; LEE, W-Y. "Electrochemistry of conducting polypyrrole films". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **129 (1-2)**: 115-132, 1981.

DIONE, G.; DIENG, M. M.; AARON, J. J.; CACHET, H.; CACHET, C. "New composite electrodes made of polypyrrole and graphite: Construction, optimization and characterization". *Journal of Power Sources*, **170**:441-449, 2007.

EFTEKHARI, A.; MOGHADDAM, A. B.; YAZDANI, B.; MOZTARZADEH, F. "Effects of metal source in metal substitution of lithium manganese oxide spinel". *Electrochimica Acta*, **52**: 1491-1498, 2006.

FERRACIN, L. C.; AMARAL, F. A.; BOCCHI, N. "Characterization and electrochemical performance of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared from epsilon- $\text{MnO}_2$ ". *Solid State Ionics* **130(3-4)**: 215, 2000.

GEMEAY, H. A.; NISHIYAMA, H.; KAWABATA, S.; YONEYAMA, H. "Chemical preparation of manganese dioxide/polypyrrole composites and their use as cathode active materials for rechargeable lithium batteries". *Journal Electrochemistry Society*, **142 (12)**: 4190-4193, 1995.

GEMEAY, A.; EL-SHARKAWY, R. G.; MANSOUR, I. A.; ZAKI, A. B. "Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites and their catalytic activity". *Journal of Colloid and Interface Science*, **308**: 385-394, 2007.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente". *Química Nova*, **25 (4)**: 639-647, 2002.

GUO, H. J.; LI, X. H.; WANG, Z. X.; PENG, W. J.; CAO, X.; LI, H. F. "Preparation of manganese oxide with high density by decomposition of  $\text{MnCO}_3$  and its application to synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ". *Journal of Power Sources*, **189**: 95-100, 2009.

GUYOMARD, D.; TARASCON, J. M.; "High voltage stable liquid electrolytes for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon rocking-chair lithium batteries". *Journal of Power Sources*, **54**: 92-98, 1995.

HUANG, Y.; JIANG, R.; BAO, S-J.; DONG, Z.; CAO, Y.; JIA, D.; GUO, Z. "Synthesis and electrochemical properties of nanostructured  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{Br}_y$  particles". *Journal Solid State Electrochemistry*, **13**: 799-805, 2009.

IVANOV, V. V.; TALANOV, V. M. "Combinatorial modular design of the structures of spinel-type phases". *Glass Physics and Chemistry*, **34 (4)**: 401-435, 2008.

IZUTSU, K.; NAKAMURA, T.; MIYOSHI, K.; KURITA, K. "Potentiometric study of complexation and solvation of lithium ions in some solvents related to lithium batteries". *Electrochimica Acta*, **41 (16)**: 2523-2527, 1996.

JULIEN, C. M. "Local Structure of Lithiated Manganese Oxides". *Solid State Ionics*, **177**: 11-19, 2006.

- KAMARULZAMAN, N.; YUSOFF, R.; KAMARUDIN, N.; SHAARI, N. H.; AZIZ, N. A. A.; BUSTAN, M. A.; BLAGOJEVIC, N.; ELCOMBE, M.; BLACKFORD, M.; AVDEEV, M.; AROF, A. K. "Investigation of cell parameters, microstructures and electrochemical behavior of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  normal and nano powders". *Journal of Power Sources*, **188**: 274-280, 2009.
- KANAZAWA, K.; DIAZ, A. F.; GILL, W. D.; GRANT, P. M.; STREET, G. B.; GARDINI, G. P.; KWAK, J. F. "Polypyrrole – an electrochemically synthesized conducting organic polymer". *Synthetic Metals*, 1 (3): 329-336, 1980.
- KANEVSKII, L. S.; DUBASOVA, V. S. "Degradation of lithium-ion batteries and how to fight it: review". *Russian Journal of Electrochemistry*, **41**: 1-16, 2005.
- KINOSHITA, S.; KOTATO, M.; SAKATA, Y.; UE, M.; WATANABE, Y. "Effects of cyclic carbonates as additives to  $\gamma$ -butyrolactone electrolytes for rechargeable lithium cells". *Journal of Powers Sources*, **183**: 755-560, 2008.
- KOPÉC, M.; DY GAS, J. R.; KROK, F.; MAUGER, A.; GENDRON, F.; JASZCZAK-FIGIEL, B.; GAGOR, A.; ZAGHIB, K.; JULIEN, C. M. "Heavy-fermion behavior and electrochemistry of  $\text{Li}_{1,27}\text{Mn}_{1,73}\text{O}_4$ ". *Chemistry Materials*, **21**: 2525-2533, 2009.
- KUTHANAPILLIL, M. S.; BRUCE, P. G. "A stoichiometric nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel electrode exhibiting high power and stable cycling". *Chemistry Materials*, **20**: 5557-5562, 2008.
- KUWABATA, S.; MASUI, S.; YONEYAMA, H. "Charge-discharge properties of composites of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and polypyrrole as positive electrode materials for 4 V class of rechargeable Li batteries". *Electrochimica Acta*, **44**: 4593-4600, 1999.
- KUWABATA, S.; MASUI, S.; TOMIYORI, H.; YONEYAMA, H. "Charge-discharge properties of chemically prepared composites of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and polypyrrole as positive electrode materials in rechargeable Li batteries". *Electrochimica Acta*, **46**: 91-97, 2000.
- LAURINDO, E. A.; AMARAL, F. A.; SANTOS, M.; FERRACIN, L. C.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R.C. "Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio". *Química Nova*, **22**: 600, 1999.

LEE, K-S.; MYUNG, S-T.; BANG, H. J.; CHUNG, S.; SUN, Y-K. “Co-precipitation synthesis of spherical  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,05}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  (M = Ni, Mg, Al) spinel and its application for lithium secondary battery cathode”. *Electrochimica Acta*, **52**: 5201-5206, 2007.

LEVI, M. D.; AURBACH, D. “A short review on the strategy towards development of  $\pi$ -conjugated polymers with highly reversible p- and n-doping”. *Journal of Power Sources*, **180**: 902-908, 2008.

LI, X.; XU, Y. “Novel method to enhance the cycling performance of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ”. *Electrochemistry Communications*, **9**: 2023-2026, 2007.

LIU, A. S.; OLIVEIRA, M. A. S. “Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum from Tartrate Aqueous Solutions”. *Journal Brazilian Chemical Society*, **18 (1)**: 143-152, 2007.

LU, W.; BELHAROUAK, I.; PARK, S. H.; SUN, Y. K.; AMINE, K. “Isothermal calorimetry investigation of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_z\text{O}_4$  spinel”. *Electrochimica Acta*, **52**: 5837-5842, 2007.

LUO, Q.; MURALIGANTH, T.; MANTHIRAM, A. “On the incorporation of fluorine into the manganese spinel cathode lattice”. *Solid State Ionics*, **180**: 703-707, 2009.

LUZ, J. P. A. da. “Síntese, caracterização e aplicação de compósitos de polipirrol/acetato de celulose em dispositivos eletroquímicos”. Itatiba, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade São Francisco, 2006, Dissertação de Mestrado, 60p.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. “Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras”. *Química Nova*, **23 (2)**: 204-215, 2000.

MANTHIRAM, A.; CHOI, J.; CHOI, W. “Factors limiting the electrochemical performance of oxide cathodes”. *Solid State Ionics*, **177**: 2629-2634, 2006.

NEVES, S.; CANOBRE, S. C.; OLIVEIRA, R. S.; FONSECA, C. P. “Electrochemical performance evaluation of polyaniline/lithium manganese nickel oxide composites synthesized using surfactant agents”. *Journal of Power Sources*, **189**: 1167-1173, 2009.

- OLIVEIRA-KAIBARA, P. S. “Preparação e caracterização de compósitos de polipirrol ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )/Fibra de Carbono para catodos em baterias secundárias”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de mestrado, 114p.
- OTERO, T. F.; CANTERO, I. “Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, **838**: 81-81, 1999.
- PARK, J. H.; KO, J. M.; PARK, O. O.; KIM, D.-W. “Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber”. *Journal of Power Sources*, **105**: 20-25, 2002.
- PATEY, T. J.; BÜCHEL, R.; NG, S. H.; KRUMEICH, F.; PRATSINIS, S. E.; NOVÁK, P. “Flame co-synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and carbon nanocomposites for high power batteries”. *Journal of Power Sources*, **189**: 149-154, 2009.
- PATOUX, S.; DANIEL, L.; BOURBON, C.; LIGNIER, H.; PAGANO, C.; CRAS, F. L.; JOUANNEAU, S.; MARTINET, S. “High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application”. *Journal of Power Sources*, **189**: 344-352, 2009.
- PESQUERO, N. C.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio”. *Cerâmica*, **54**: 233-244, 2008.
- POLO FONSECA, C.; BELLEI, M. A.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.; NEVES, S. “Synthesis and characterization of  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (M = Al, Bi and Cs ions) films for lithium ion batteries”. *Energy Conversion and Management*, **50**: 1556-1562, 2009.
- SASAKI, Y.; HOSOYA, M.; HANDA, M. “Lithium cycling efficiency of ternary solvent electrolytes with ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixture”. *Journal of Power Sources*, **68**: 492-496, 1997.
- SINGLA, M. L.; AWASTHI, S.; SRIVASTAVA, A. JAIN, D. V. S. “Effect of doping of organic and inorganic acids on polyaniline/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  composite for NTC and conductivity behaviour”. *Sensors and Actuators A*, **136**:604-612, 2007.
- SIVAKKUMAR, S. R.; KO, J. M.; KIM, D. Y.; KIM, B. C.; WALLACE, G.G. “Performance evaluation of CNT/polypyrrole/ $\text{MnO}_2$  composite electrodes for electrochemical capacitors”. *Electrochimica Acta*, **52**: 7377-7385, 2007.

SHAOO, N. G.; JUNG, Y. C.; SO, H. H.; CHO, J. W. "Polypyrrole coated carbon nanotubes: Synthesis, characterization and enhanced electrical properties". *Synthetic Metals*, **157**: 374-379, 2007.

TANG, S. B.; LAI, M. O.; LU, L. "Electrochemical studies of low-temperature processed nano-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode at 55 °C". *Journal of Power Sources*, **164**: 372-378, 2007.

TRAN, D.; LI, D.; KANER, R. B. "One-dimensional conducting polymer nanostructures: bulk synthesis and applications". *Advanced Materials*, **21**: 1487-1499, 2009.

TU, J.; ZHAO, X. B.; XIE, J.; CAO, G. S.; ZHUANG, D. G.; ZHU, T.J.; TU, J.P. "Enhanced low voltage cycling stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode by ZnO coating for lithium ion batteries". *Journal of Alloys and Compounds*, **432**: 313-317, 2007.

WU, H.M.; TU, J.P.; YUAN, Y.F.; XIANG, J.Y.; CHEN, X.T.; ZHAO, X.B.; CAO, G.S. "Effects of abundant Co doping on the structure and electrochemical characteristics of  $\text{LiMn}_{1,05}\text{Ni}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ". *Journal Electroanalytical Chemistry*, **608**: 8-14, 2007.

WU, X. M.; CHEN, S.; HE, Z. Q.; MA, M. Y.; XIAO, Z. B.; LIU, J. B. "Solution-derived lithium manganese oxide thin films with silver additive and their characterization". *Materials Chemistry and Physics*, **101**: 217-220, 2007.

WANG, H.; ZENG, Y.; HUANG, K.; LIU, S.; CHEN, L. "Improvement of cycle performance of lithium ion cell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  with aqueous solution electrolyte by polypyrrole coating on anode". *Electrochimica Acta*, **52**: 5102-5107, 2007.

WANG, L.; LI, J.; HE, X.; PU, W.; WAN, C.; JIANG, C. "Recent advances in layered  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries". *Journal Solid State Electrochemistry*, **13**: 1157-1164, 2009.

YI, T.; WANG, D.; GAO, K.; HU, X. "Powder electrochemical properties with different particle sizes of spinel  $\text{LiAl}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$  synthesized by sol-gel method". *Rare Metals*, **26 (4)**: 330-334, 2007.

XU, P.; HAN, X.; ZHANG, B.; MACK, N. H.; JEON, S-H.; WANG, H-L. "Synthesis and characterization of nanostructured polypyrroles: Morphology-dependent electrochemical responses and chemical deposition of Au nanoparticles". *Polymer*, **50**: 2624-2629, 2009.

ZENG, R. H.; LI, W. S.; LU, D. S.; HUANG, Q.M. “A study on insertion/removal kinetics of lithium ion in  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  by using powder microelectrode”. *Journal of Power Sources*, **174 (2)**: 592-597, 2007.

ZHOU, W. J.; HE, B. L.; LI, H. L. “Synthesis, structure and electrochemistry of Ag-modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries”. *Materials Research Bulletin*, **43**: 2285-2294, 2008.