

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

**“DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE COMPÓSITOS DE  
NANOTUBOS DE CARBONO COMO ANODOS PARA  
BATERIAS DE ÍON-LÍTIO”**

**Fábio Ricardo Bento\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-  
QUÍMICA.

**Orientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro**

**\* Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2008**

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

B478de

Bento, Fábio Ricardo.

Desempenho eletroquímico de compósitos de nanotubos de carbono como anodos para baterias de íon-lítio / Fábio Ricardo Bento. -- São Carlos : UFSCar, 2010.  
155 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

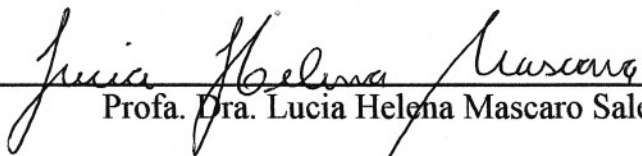
1. Eletroquímica. 2. Baterias de íons-lítio. 3. Nanotubos de carbono. 4. Anodos. I. Título.

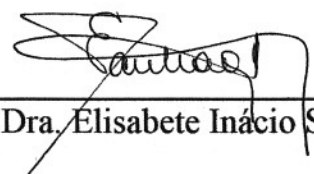
CDD: 541.37 (20<sup>a</sup>)

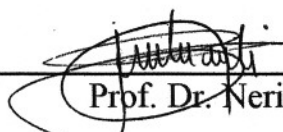
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

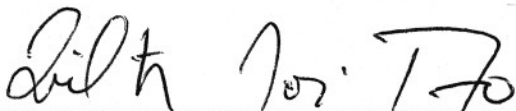
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Fábio Ricardo Bento**, realizada em 10 de outubro de 2008:*

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Elisabete Inácio Santiago

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nerilso Bocchi

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ailton José Terezo

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luis Otavio de Sousa Bulhões

*Dedico e ofereço este trabalho aos meus pais:  
José Bento Filho (in memorium) e  
Dirce Cardenes Bento.  
Vou levá-los em meu coração,  
em qualquer lugar por onde eu andar.*

“

*Já perdoei erros quase imperdoáveis,  
tentei substituir pessoas insubstituíveis  
e esquecer pessoas inesquecíveis.*

*Já fiz coisas por impulso,  
já me decepcionei com pessoas quando nunca pensei em decepcionar,  
mas também decepcionei alguém.*

*Já abracei pra proteger,  
já dei risada quando não podia,  
fiz amigos eternos,  
amei e fui amado,  
mas também já fui rejeitado,  
fui amado e não amei.*

*Já gritei e pulei de tanta felicidade,  
já vivi de amor e fiz juras eternas,  
“quebrei a cara muitas vezes”!*

*Já chorei ouvindo música e vendo fotos,  
já liguei só para escutar uma voz,  
me apaixonei por um sorriso,  
já pensei que fosse morrer de tanta saudade  
e tive medo de perder alguém especial (e acabei perdendo).*

*Mas vivi, e ainda vivo!  
Não passo pela vida...*

*Bom mesmo é ir a luta com determinação,  
abraçar a vida com paixão,  
perder com classe  
e vencer com ousadia,  
porque o mundo pertence a quem se atreve*

”

*e a vida é “muito” pra ser insignificante.*

**Charles Chaplin**

## **AGRADECIMENTOS**

---

---

A profa. Dra. **Lucia H. Mascaro** pela ajuda, compreensão e incentivo.

Ao Prof. Dr. **Ernesto C. Pereira** pela parceria.

A profa. Dra. **Hua K. Liu** (UOW) pela oportunidade de trabalho.

A Dra. **Jia Z. Wang** e **Schulei Chou** (UOW) pela orientação, dicas e ajuda.

A minha irmãzinha (mais que científica!): **Luciana S. Sanches**.

A **Luciana Zidoi** pela irmandade. Valeu!

Ao casal **Bergamaski: Kleber** e **Franciele**, pela hospitalidade, carinho e torcida.

A **Francisco Strixino** e **Amanda Mancuso** pelo carinho e conversas até altas horas (pra vocês, pois para mim era horário de almoço!).

Aos amigos que tornaram meu doutorado mais que especial: **Valéria C. Fernandes**, **Paola Marreto**, **Cristiane Oliveira**, **Márcia Cardoso**, **Roberto de Matos** e **Janaína dos Santos**. Obrigado pela força, papo, carinho e torcida.

A **Adriana Evaristo** e **Giovana Canova** pelas risadas.

Aos companheiros: **Elivelton**, **Laís Duarte**, **Lúcio** (quantas mesmo?), **Luli**, **Karina** e **Gatti**.

A todos do **LIEC**.

Ao grupo do “*Institute for Superconducting & Electronic Materials*” pela hospitalidade. Amei trabalhar com vocês!

Aos eternos amigos: **Soraia Zaioncz**, **Paulo Picciani**, **Scheyla Zeck**, **Rodrigo Soares**, **Rafael Soldi**, **Sérgio Domingues**, **Mariane Schnitzler**, **Marco Grassi**, **Kely Viviane**, **Dani Schnitzler**, **Fernando Sodré**, **Vanessa Egea**, **Elisabeth Scheffer**, **Almir Sales**, **Miriam Oishi**, **Melissa Koch**, **Cláudia Marino** e **Luciana Valentina**.

Aos meus pais “postiços”: **Aladim Luciano** e **Elisa Biancalana**.  
Obrigado por tudo de ontem, hoje e amanhã!

Ao meus tios: **Miguel, Isis** e “**Nena**”.

A minha madrinha, **Dinah Pereira**, por sempre ter uma palavra de carinho, conforto e otimismo.

A galera do “*Sky Accomdation*”: **Benjamin Müller, Meenu, Rishi Kapoor, Rüst Rafael, Stephanies’ s 0 and 1, Hilarie Berry** e **Dott**.

A amigona **Cláudia Kishimoto**. Sem palavras!

Aos meus irmãos: **Sandra, Sidnei** e **Sérgio**.

Aos meus sobrinhos: **Ana Carolina, Guilherme, Alexandre, José Ricardo, Rafael, Fernanda** e **Bruno Orlando**.

**A DEUS!**

## SUMÁRIO

---

|  |           |
|--|-----------|
| LISTA DE ABREVIATURAS .....  | X         |
| LISTA DE TABELAS .....   | XI        |
| LISTA DE FIGURAS .....   | XIII      |
| RESUMO .....   | XVII      |
| ABSTRACT .....   | XVIII     |
| <br>   |           |
| <b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1.1 - Considerações Iniciais.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1.2 - Breve Histórico de Bateria De Lítio .....</b>                                 | <b>5</b>  |
| <b>1.3 - Bateria de Íon-Lítio.....</b>   | <b>6</b>  |
| 1.3.1 Materiais carbonáceos .....  | 8         |
| <b>1.4 - Nanotubos de Carbono .....</b>  | <b>10</b> |
| 1.4.1 Nanotubos de carbono como material para anodo de baterias de íon-lítio ..        | 14        |
| 1.4.1.1 Estudos teóricos do processo de intercalação de íons-lítio em<br>CNTs .....    | 14        |
| 1.4.1.2 Investigações Experimentais para a intercalação de íons-lítio em<br>CNTs ..... | 18        |
| 1.4.1.3 Nanocompósitos de CNTs como Anodos em Baterias de Íon-<br>Lítio .....          | 21        |
| 1.4.1.3.1 Compósitos de NiO .....  | 23        |
| 1.4.1.3.2 Compósitos de C e SnO <sub>2</sub> .....                                     | 24        |
| <br>   |           |
| <b>2 - OBJETIVOS.....</b>  | <b>26</b> |
| <br>   |           |
| <b>3 - PARTE EXPERIMENTAL .....</b>  | <b>28</b> |
| <b>3.1 - Reagentes .....</b>   | <b>28</b> |
| <b>3.2 - Procedimento Experimental .....</b>   | <b>30</b> |



|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 3.2.1      | Preparação do Material Ativo .....  | 31        |
| 3.2.1.1    | Preparação de NiO pelo método de <i>Spray Pyrolysis</i> .....             | 31        |
| 3.2.1.2    | Preparação de compósito de NiO:MWNTs.....                                 | 32        |
| 3.2.1.3    | Preparação de compósito de C-SnO <sub>2</sub> -SWNTs .....                | 33        |
| 3.2.2      | Preparação de eletrodo de SWNTs “livre de substrato” .....                | 34        |
| 3.2.3      | Preparação do eletrodo de trabalho e da célula de íon-lítio .....         | 35        |
| 3.2.3.1    | Preparação do Eletrodo .....  | 35        |
| 3.2.3.2    | Preparação da célula eletroquímica de íon-lítio .....                     | 36        |
| 3.2.4      | Métodos de Caracterização .....   | 37        |
| 3.2.4.1    | Caracterização Física e Estrutural .....                                  | 37        |
| 3.2.4.1.1  | Difração de raios-X .....   | 37        |
| 3.2.4.1.2  | Microscopia Eletrônica de Varredura.....                                  | 37        |
| 3.2.4.2    | Caracterização Eletroquímica.....   | 37        |
| 3.2.4.2.1  | Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância<br>Eletroquímica ..... | 37        |
| 3.2.4.2.2  | Ensaio de Carregamento e Descarregamento de Íons-<br>lítio.....           | 38        |
| <b>4</b>   | <b>- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                     | <b>40</b> |
| <b>4.1</b> | <b>- Nanotubos De Paredes Múltiplas .....</b>                             | <b>40</b> |
| <b>4.2</b> | <b>- Compósitos De NiO:MWNTs.....</b>                                     | <b>52</b> |
| 4.2.1      | Caracterização Física das partículas de NiO sintetizadas .....            | 52        |
| 4.2.2      | Caracterização Eletroquímica de NiO.....                                  | 56        |
| 4.2.2.1    | Caracterização Eletroquímica de Compósitos de NiO:MWNTs.....              | 62        |
| <b>4.3</b> | <b>- Compósitos Contendo SnO<sub>2</sub> Em Sua Formulação .....</b>      | <b>77</b> |
| 4.3.1      | Compósitos de C-SnO <sub>2</sub> .....                                    | 77        |
| 4.3.2      | Caracterização e Avaliação de Compósitos de C-SnO <sub>2</sub> .....      | 79        |
| 4.3.2.1    | Caracterização morfológica.....   | 79        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 4.3.2.2    | Caracterização Eletroquímica .....   | 80         |
| 4.3.3      | Compósito de C-SnO <sub>2</sub> -SWNTs preparado por 1 passo experimental.....         | 87         |
| 4.3.3.1    | Caracterização Morfológica .....   | 88         |
| 4.3.3.2    | Caracterização Eletroquímica .....   | 90         |
| 4.3.4      | Compósito de C-SnO <sub>2</sub> -SWNTs preparado por duas etapas experimentais...      | 97         |
| 4.3.4.1    | Caracterização Morfológica .....   | 98         |
| 4.3.4.2    | Caracterização Eletroquímica .....   | 100        |
| <b>4.4</b> | <b>- Uma Breve Comparação Entre Compósitos De SnO<sub>2</sub> Em Sua Formulação...</b> | <b>106</b> |
| 4.4.1      | Papel de SWNTs .....   | 116        |
| 4.4.1.1    | Caracterização Morfológica .....   | 118        |
| 4.4.1.2    | Caracterização Eletroquímica .....   | 120        |
| <b>5</b>   | <b>- CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>  | <b>137</b> |
| <b>6</b>   | <b>- SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS .....</b>   | <b>140</b> |
| <b>7</b>   | <b>- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>   | <b>141</b> |

**LISTA DE ABREVIATURAS**

---

---

|                        |  |
|------------------------|--|
| $C_{\text{DESCAR.}}$   | Capacidade de descarregamento de íons-Li         |
| $C_{\text{CAR...}}$    | Capacidade de carregamento de íons-Li            |
| CE                     | Eficiência Coloumbica                            |
| CNTs                   | Nanotubos de Carbono                             |
| CV                     | Voltametria Cíclica                              |
| DMC                    | Carbonato de Dimetil                             |
| EC                     | Carbonato de Etileno                             |
| EDX                    | Energia Dispersivas de Raios-X                   |
| EIS                    | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica       |
| MWNTs                  | Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas        |
| PC                     | Propileno Carbonato                              |
| $Q_{\text{MWNTs}}$     | Capacidade Reversível para MWNTs                 |
| $Q_{\text{NiO}}$       | Capacidade Reversível para NiO                   |
| $Q_{\text{NiO:MWNTs}}$ | Capacidade Reversível para o compósito NiO:MWNTs |
| SEM                    | Microscopia Eletrônica de Varredura              |
| SWNTs                  | Nanotubos de Carbono de Paredes Simples          |
| TEM                    | Microscopia Eletrônica de Transmissão            |
| $X_{\text{MWNTs}}$     | Fração Molar de MWNTs no compósito               |
| $X_{\text{NiO}}$       | Fração Molar de NiO no compósito                 |
| XRD                    | Difração de Raios-X                              |
| NLLSQ                  | Mínimos Quadrados Não-Lineares                   |

## LISTA DE TABELAS

|                    |  |     |
|--------------------|--|-----|
| <b>TABELA 1-1</b>  | – Características de diversos tipos de baterias recarregáveis. ....  | 2   |
| <b>TABELA 1-2</b>  | – Comparação da capacidade reversível para o primeiro ciclo de carregamento/descarregamento de íons-lítio para os nanocompósitos de carbono com diferentes metais. ....  | 22  |
| <b>TABELA 3-1</b>  | – Descrição dos Reagentes usados na preparação do material ativo, eletrodo e eletrólito. ....  | 29  |
| <b>TABELA 3-2</b>  | – Quantidades de massa de NiO e MWNTs (mg) utilizado para a preparação de compósitos de NiO:MWNTs em diferentes razões. ....   | 33  |
| <b>TABELA 3-3</b>  | – Quantidades de massa de C-SnO <sub>2</sub> e SWNTs (mg) utilizado para a preparação de compósitos de [C-SnO <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> -SWNTs <sub>1-x</sub> em diferentes razões. ....   | 35  |
| <b>TABELA 3-4</b>  | – Densidade de corrente aplicada para os estudos de carregamento e descarregamento de íons-lítio para os eletrodos a base de CNTs. ....  | 38  |
| <b>TABELA 4-1</b>  | – Comparação da capacidade reversível (CREV.) e da estequiometria de x em “LiXC6” para células MWNTs/Li reportado na literatura. ....  | 44  |
| <b>TABELA 4-2</b>  | – Circuitos equivalentes para interface nanotubos de carbono obtidos da literatura. ....   | 49  |
| <b>TABELA 4-3</b>  | – Parâmetros de impedância obtidos pelo ajuste usando o circuito equivalente associado para a célula de MWNTs/Li em OCV, após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de LiPF <sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. ....                        | 51  |
| <b>TABELA 4-4</b>  | – Valores das capacidades de carregamento (C <sub>CAR.</sub> ) e descarregamento (C <sub>DESCAR.</sub> ) de íon-lítio reportados na literatura para sistema NiO/Li. ....   | 61  |
| <b>TABELA 4-5</b>  | – Valores da Capacidade de Carregamento (C <sub>CAR.</sub> ) e de Descarregamento (C <sub>DESCAR.</sub> ) para os compósitos de NiO:MWNTs em diferentes proporções. ....   | 64  |
| <b>TABELA 4-6</b>  | – Valores da contribuição de NiO para a capacidade no primeiro e segundo ciclo e composição do “Li <sub>x</sub> NiO” em compósitos de NiO:MWNTs. ....  | 67  |
| <b>TABELA 4-7</b>  | – Capacidade de contribuição de NiO e composição para “Li <sub>x</sub> NiO” em compósitos de NiO:MWNTs em diferentes proporções para o 20º ciclo. ....   | 69  |
| <b>TABELA 4-8</b>  | – Reações Estequiométricas para a Carregamento e Descarregamento de íons-lítio para o 1º e 20º ciclo para os eletrodos de MWNTs, NiO e compósito de NiO:MWNTs na proporção de 70:30. ....  | 70  |
| <b>TABELA 4-9</b>  | – Parâmetros de impedância obtidos pelo ajuste usando o circuito equivalente associado para as células de NiO/Li e NiO:MWNTs (70:30)/Li em OCV, após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de LiPF <sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... | 76  |
| <b>TABELA 4-10</b> | – Valores da Capacidade de Carregamento (C <sub>CAR.</sub> ) e de Descarregamento (C <sub>DESCAR.</sub> ) expressos em mAh g <sup>-1</sup> obtidos dos estudos galvanostático, FIGURA 4-20, para compósito de C-SnO <sub>2</sub> . ....  | 84  |
| <b>TABELA 4-11</b> | – Valores da Capacidade de Carregamento (C <sub>CAR.</sub> ) e de Descarregamento (C <sub>DESCAR.</sub> ) expressos em mAh g <sup>-1</sup> obtidos dos estudos galvanostáticos, FIGURA 4-24, e comparados com os valores teóricos calculado para o compósito de C-SnO <sub>2</sub> -SWNTs. ....                        | 92  |
| <b>TABELA 4-12</b> | – Valores das contribuições das capacidades para C-SnO <sub>2</sub> -SWNTs, C-SnO <sub>2</sub> e para SWNTs e a composição estequiométrica para “Li <sub>x</sub> C(SWNTs)” ....  | 97  |
| <b>TABELA 4-13</b> | – Valores da Capacidade de Carregamento (C <sub>CAR.</sub> ) e de Descarregamento (C <sub>DESCAR.</sub> ) experimentais e teóricos para compósito de [C-SnO <sub>2</sub> ]-dSWNTs. ....  | 104 |
| <b>TABELA 4-14</b> | – Capacidades de contribuição para [C-SnO <sub>2</sub> ]-dSWNTs, C-SnO <sub>2</sub> e para SWNTs e a composição estequiométrica para “Li <sub>x</sub> C(SWNTs)” ....   | 106 |

- TABELA 4-15** – Variação da capacidade reversível ( $C_{REV.}$ ) em função do número de ciclos para os compósitos contendo C (SWNTs e/ou grafite) e  $SnO_2$  em sua composição..... 107
- TABELA 4-16** - Parâmetros de impedância obtidos pelo ajuste usando o circuito equivalente associado para as células de C- $SnO_2$ /Li, C- $SnO_2$ -SWNTs/Li, [C- $SnO_2$ ]-dSWNTs/Li em OCV, após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $LiPF_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 116
- TABELA 4-17** – Valores da Capacidade de Carregamento ( $C_{CAR.}$ ) e de Descarregamento ( $C_{DESCAR.}$ ) expressos em  $\text{mAh g}^{-1}$  obtidos dos estudos galvanostáticos representados na FIGURA 4-40 para o papel de [C- $SnO_2$ ]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub>. .... 127

## LISTA DE FIGURAS

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>FIGURA 1-1</b> | – Representação esquemática dos princípios operacionais de baterias de Li. (a) bateria recarregável de Li metálico e (b) bateria recarregável de íon-lítio [5] .....   | 6  |
| <b>FIGURA 1-2</b> | – Ilustração esquemática dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íon-lítio. ....  | 7  |
| <b>FIGURA 1-3</b> | – Representação esquemática de uma camada de grafeno que origina um nanotubo de carbono. ....  | 10 |
| <b>FIGURA 1-4</b> | – Nanotubos (a) Multi-Walled (MWNTs) e (b) Single-Walled (SWNTs). ....   | 11 |
| <b>FIGURA 1-5</b> | – Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite. ....  | 12 |
| <b>FIGURA 1-6</b> | – Geometrias de CNTs perfeitos. ....   | 13 |
| <b>FIGURA 1-7</b> | – Ilustração dos diferentes diâmetros avaliados para de nanotubos de carbono com a extremidade aberta [36]. ....   | 15 |
| <b>FIGURA 1-8</b> | – Estruturas otimizadas e energia de ligação (eV) para diferentes isômeros de um (a,b) e dois (c-f) íons-lítio em CNT [37]. ....   | 16 |
| <b>FIGURA 1-9</b> | – Ilustração de diferentes estruturas de defeitos topológicos em SWNTs [38]. ....  | 17 |
| <b>FIGURA 3-1</b> | – Diagrama esquemático do procedimento experimental. XRD = difração de raios-X; SEM = microscopia eletrônica de varredura; CV = voltametria cíclica; EIS = espectroscopia de impedância eletroquímica. ....  | 30 |
| <b>FIGURA 3-2</b> | – Ilustração esquemática do conjunto de “Spray Pyrolysis”. ....  | 32 |
| <b>FIGURA 3-3</b> | – Ilustração esquemática de uma célula do tipo moeda (CR 2032) utilizada para os estudos eletroquímicos. ....  | 36 |
| <b>FIGURA 3-4</b> | – Fotografia dos canais de teste de baterias do tipo moeda. ....   | 39 |
| <b>FIGURA 4-1</b> | – Perfis voltamétricos para o eletrodo de MWNTs em meio de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de LiPF <sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s <sup>-1</sup> . ....  | 41 |
| <b>FIGURA 4-2</b> | – Curvas de carregamento e descarregamento de íons-lítio para o primeiro e segundo ciclo para eletrodo de MWNTs em meio de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de LiPF <sub>6</sub> dissolvido em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC obtidos da aplicação da densidade de corrente igual a 50 mAh g <sup>-1</sup> no intervalo de potencial de 3,00-0,01 V (vs. Li/Li <sup>+</sup> ). .... | 42 |
| <b>FIGURA 4-3</b> | – Variação da capacidade reversível vs. número de ciclos de carregamento / descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a 50 mA g <sup>-1</sup> em 1 mol L <sup>-1</sup> de LiPF <sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 3,00-0,01 V para o eletrodo de MWNTs. ....  | 45 |
| <b>FIGURA 4-4</b> | – Diagramas de Nyquist para a célula MWNTs/Li obtidas em OCV na forma dislitiada (a) nova e (b) após 20 ciclos em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de LiPF <sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. ....   | 47 |
| <b>FIGURA 4-5</b> | – Circuito equivalente para a célula MWNTs/Li adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtido após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. ....  | 50 |
| <b>FIGURA 4-6</b> | – Difratoograma de raios-X adquirido para o pó de NiO obtido da pulverização de uma solução de 0,50 mol L <sup>-1</sup> de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O a 600° C. ....   | 53 |
| <b>FIGURA 4-7</b> | – Micrografias para o pó de NiO obtido pelo método de “spray pirolysis” a partir de uma solução de 0,5 mol L <sup>-1</sup> de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O a 600 °C em diferentes ampliações. ....   | 54 |
| <b>FIGURA 4-8</b> | – Mapeamento por Energia Dispersiva de Raios-X para NiO-MWNTs na proporção de 70:30. ....  | 55 |
| <b>FIGURA 4-9</b> | – Perfis voltamétricos para o eletrodo de NiO em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de LiPF <sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s <sup>-1</sup> . ....  | 57 |

- FIGURA 4-10** – Curvas de carregamento/descarregamento para o primeiro e segundo ciclo para o eletrodo de NiO e curva de potencial vs. composição para célula de NiO/Li. Curvas obtidas em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a uma densidade de corrente de 50 mA g<sup>-1</sup>. ..... 59
- FIGURA 4-11** – Curva de carregamento/descarregamento para o primeiro e segundo ciclo para os eletrodos de NiO:MWNTs em diferentes porcentagens de CNTs. Curvas obtidas em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a uma densidade de corrente de 50 mA g<sup>-1</sup>. ..... 63
- FIGURA 4-12** – Eficiência Coulômbica para o (a) primeiro ciclo e (b) segundo ciclo de carregamento/descarregamento de íons-lítio para os compósitos de NiO:MWNTs em função da porcentagem de MWNTs. .... 65
- FIGURA 4-13** – Capacidade reversível em função do número de ciclos para NiO puro e para os compósitos de NiO-MWNTs em razões de 90:10, 80:20 e 70:30 em 1.0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 50 mA g<sup>-1</sup>. ..... 68
- FIGURA 4-14** – Voltamograma cíclico para o primeiro ciclo para NiO e para o compósito de NiO:MWNTs em razão 70:30 em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup>. ..... 72
- FIGURA 4-15** – Diagramas de Nyquist para a célula NiO/Li obtidas em OCV na forma dislitiada (a) após a montagem da célula – nova e (b) após 20 ciclos em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 74
- FIGURA 4-16** – Diagramas de Nyquist para a célula NiO:MWNTs (70:30)/Li obtidas em OCV na forma dislitiada (a) após a montagem da célula – nova e (b) após 20 ciclos em 1.0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 75
- FIGURA 4-17** – Variação da capacidade específica vs. número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio para as amostras de C-SnO<sub>2</sub> obtidas em tempos de 3, 6, 9 e 24 hs a 10 mA g<sup>-1</sup> em 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V. .... 78
- FIGURA 4-18** – Difrátogramas para os pós de SnO<sub>2</sub>, C (grafite) e para a mistura mecânica de C + SnO<sub>2</sub>.80
- FIGURA 4-19** – Perfis voltamétricos do compósito C-SnO<sub>2</sub> obtidas da moagem por bolas a 6 hs em meio de 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup>. ..... 81
- FIGURA 4-20** – Comportamento de carregamento e descarregamento de íons-lítio para o primeiro e segundo ciclo para C-SnO<sub>2</sub> em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC;DMC a uma densidade de corrente de 10 mA g<sup>-1</sup> no intervalo de potencial igual a 2,00-0,01 V. .... 83
- FIGURA 4-21** – Variação da capacidade específica vs. o número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a 10 mA g<sup>-1</sup> em 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V para C-SnO<sub>2</sub> obtido por moagem de bolas a 6 hs. .... 85
- FIGURA 4-22** – Fotomicrografias de FEG-SEM para o compósito C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs obtidas do aumento de (a) 2 500 x, (b) 10 000, (c) e (d) 300 000 x. .... 89
- FIGURA 4-23** – Voltamograma cíclico para o compósito C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs obtidas da moagem por bolas em 6 hs em meio 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de potencial de 2,00-0,00 V. .... 90
- FIGURA 4-24** – Comportamento de carregamento e descarregamento de íons-lítio para o primeiro e segundo ciclo para C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC;DMC a uma densidade de corrente de 10 mA g<sup>-1</sup> no intervalo de potencial igual a 2,00-0,01 V. .... 92
- FIGURA 4-25** – Variação da capacidade específica vs. número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a 10 mA g<sup>-1</sup> em 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V para C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs obtido por moagem de bolas a 6 hs. .... 95
- FIGURA 4-26** – Fotomicrografias de FEG-SEM para o compósito de [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs obtidas do aumento de (a) 15 000 x, (b) 30 000 x e (b) 100 000 x. .... 99

- FIGURA 4-27** – Voltamograma cíclico para o compósito [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs obtidas da moagem prévia por bolas em 6 hs de C-SnO<sub>2</sub> e posteriormente dispersos com SWNTs em meio 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de potencia de 2,00-0,00 V. .... 101
- FIGURA 4-28** – Comportamento de carregamento e descarregamento de íons-lítio para o primeiro e segundo ciclo para [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a uma densidade de corrente de 10 mA g<sup>-1</sup> no intervalo de potencial igual a 2,00-0,01 V. .... 103
- FIGURA 4-29** – Variação da capacidade reversível vs. o número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a 10 mA g<sup>-1</sup> em 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V para [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs. .... 105
- FIGURA 4-30** – Capacidade reversível vs. número de ciclos para três compósitos que contém C (SWNTs e/ou grafite) e SnO<sub>2</sub> em sua formulação. .... 107
- FIGURA 4-31** – Porcentagem de retenção vs. número de ciclos para compósitos contendo C (SWNTs e/ou grafite) e SnO<sub>2</sub> em sua composição. .... 109
- FIGURA 4-32** – Contribuição de SWNTs nos compósitos C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs e [C-SnO<sub>2</sub>]-SWNTs vs. o número de ciclos e a variação da estequiometria de Li para átomos de C. .... 110
- FIGURA 4-33** – Diagrama de Nyquist para a célula C-SnO<sub>2</sub>/Li na forma deslitiada em OCV, antes da ciclagem (a) nova e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. Obtidos no intervalo de 100 kHz- 0,01 Hz em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em um mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 112
- FIGURA 4-34** – Diagrama de Nyquist para a célula C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs/Li na forma deslitiada em OCV, antes da ciclagem (a) nova e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. Obtidos no intervalo de 100 kHz- 0,01 Hz em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em um mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 113
- FIGURA 4-35** – Diagrama de Nyquist para a célula [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs/Li na forma deslitiada em OCV, antes da ciclagem (a) nova e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. Obtidos no intervalo de 100 kHz- 0,01 Hz em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em um mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 114
- FIGURA 4-36** - Circuito equivalente para as células C-SnO<sub>2</sub>/Li, C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs/Li e [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs/Li adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtido após a montagem da célula e após 30 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. .... 115
- FIGURA 4-37** – Fotografia de um típico papel de SWNTs, demonstrando seu tamanho e sua flexibilidade. .... 118
- FIGURA 4-38** – Fotomicrografias de FEG-SEM para papel de SWNTs obtidas do aumento de (a) 10 000x e (b) 150 000, e para [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>-SWNTs<sub>0,5</sub> em aumento de (c) 10 000 x e (d) 160 000. .... 119
- FIGURA 4-39** – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo na forma de papel para [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub> sendo x igual (a) 0,00, (b) 0,10, (c) 0,30 e (d) 0,50 em meio 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de potencial de 2,00-0,00 V. .... 122
- FIGURA 4-40** – Comportamento de carregamento e descarregamento para o primeiro ciclo e o segundo ciclo para o eletrodo na forma de papel de [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub> para: (a) x = 0,0, (b) x = 0,1 e (c) x = 0,5 em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a uma densidade de corrente de 0,08 mA cm<sup>-2</sup> no intervalo de potencial igual a 2,00-0,01 V. .... 126
- FIGURA 4-41** – Variação da capacidade específica vs. número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a 0,08 mA cm<sup>-2</sup> em 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> dissolvido em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V para as amostras de [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub> sendo x = 0,0, 0,1, 0,3 ou 0,5. .... 128



- FIGURA 4-42** – Diagrama de Nyquist para a célula  $[\text{C-SnO}_2]_{0,0}\text{-SWNTs}_{1,0}/\text{Li}$  em OCV, resultados experimentais e ajustes antes da ciclagem (a) nova, (b) após 30 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 130
- FIGURA 4-43** – Diagrama de Nyquist para a célula  $[\text{C-SnO}_2]_{0,1}\text{-SWNTs}_{0,9}/\text{Li}$  em OCV, resultados experimentais e ajustes antes da ciclagem (a) nova, (b) após 30 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 131
- FIGURA 4-44** – Diagrama de Nyquist para a célula  $[\text{C-SnO}_2]_{0,3}\text{-SWNTs}_{0,7}/\text{Li}$  em OCV, resultados experimentais e ajustes antes da ciclagem (a) nova, (b) após 30 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 132
- FIGURA 4-45** – Diagrama de Nyquist para a célula  $[\text{C-SnO}_2]_{0,5}\text{-SWNTs}_{0,5}/\text{Li}$  em OCV, resultados experimentais e ajustes antes da ciclagem (a) nova, (b) após 30 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. .... 133
- FIGURA 4-46** – Circuito equivalente para as células  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}/\text{Li}$ , sendo  $x = 0,0$  e  $0,1$ , adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtido após a montagem da célula. .. 135
- FIGURA 4-47** – Circuito equivalente para as células  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}/\text{Li}$ , onde  $x = 0,0$  ou  $x = 0,1$ , adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtido após 30 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. .... 135
- FIGURA 4-48** – Circuito equivalente para as células  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}/\text{Li}$ , onde  $x = 0,3$  ou  $x = 0,5$ , adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtidos após a montagem da célula e após 30 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. .... 135

## RESUMO

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO COMO ANODOS PARA BATERIAS DE ÍON-LÍTIUO.** Neste trabalho compósitos de CNTs foram investigados para a aplicação como material anódico em baterias de íon-lítio. As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram investigadas utilizando-se testes galvanostáticos de carregamento/descarregamento, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Inicialmente, pós de NiO foi preparado pela técnica de “*spray pyrolysis*” e compósitos de NiO:MWNTs foram preparados pela dispersão simultânea de MWNTs e NiO utilizando ultra-som. As propriedades eletroquímicas de NiO:MWNTs foram investigadas para determinar a adequabilidade como material anódico para baterias de íon-lítio. Os eletrodos do compósito de NiO:MWNTs exibiram uma melhor reversibilidade e maior capacidade em comparação aos eletrodos de NiO e MWNTs. As razões para um aumento no desempenho dos eletrodos de compósitos são discutidas. Outro compósito investigado foi de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs. O material ativo C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs foi preparado mecanicamente por moinho de bolas e [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs foi obtido pela dispersão ultra-sônica de SWNTs com C-SnO<sub>2</sub> previamente preparado por moagem de bolas. Foi observado um melhor desempenho perante ciclos de carregamento/descarregamento de ambos os materiais quando comparado com C-SnO<sub>2</sub>. Eletrodos “livres de substrato”, denominados papéis de SWNTs, foram sintetizados por uma metodologia simples. Com a adição de compósito de C-SnO<sub>2</sub> preparado por moinho de bolas, a capacidade do eletrodo de papel ([C-SnO<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>SWNTs<sub>0,5</sub>) foi de 310 mAh g<sup>-1</sup> após 30 ciclos. Por outro lado, o procedimento de preparação de SWNTs foi simplificado reduzindo o custo de preparação. A capacidade específica no 20º ciclo decresce na ordem: [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs > [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>SWNTs<sub>0,5</sub> > C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs > NiO:MWNTs (70:30) > C-SnO<sub>2</sub> > NiO > MWNTs.

---

---

**ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF CARBON NANOTUBES COMPOSITES AS ANODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES.**

In this work CNTs composite for use as Li-ion anode materials had been investigated. The electrochemical properties of the electrodes were measured by galvanostatic charge-discharge testes, cyclic voltammetric analysis and electrochemical impedance spectroscopy. The first materials was discussed were the NiO:MWNTs composite. Previously, NiO powders were prepared via the spray pyrolysis technique and, the NiO:MWNTs composite was prepared by dispersion simultaneously of MWNTs and NiO powders using ultrasonicator. The electrochemical properties of NiO:MWNTs composite were investigated to determine their suitability as anode materials for lithium-ion batteries. The NiO:MWNTs composite electrodes exhibited better reversibility and higher capacities than NiO and MWNTs electrodes. The reasons for improved electrochemical performance of the composite electrodes are discussed. Another composite had been investigated was C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs. The C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs composite powder was prepared by mechanical ball milling and [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs was synthesized by dispersion SWNTs via ultrasonication into a pre-milled C-SnO<sub>2</sub> composite mixture. It was found that the cyclic performance of the both composite materials was improved when they was compared to C-SnO<sub>2</sub>. “Free-standing” SWNT paper electrodes have been synthesized by a simple filtration. With addition of C-SnO<sub>2</sub> composite powder was prepared by mechanical milling, the specific capacity of the “free-standing” ([C-SnO<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub>SWNTs<sub>0.5</sub>) paper electrode were greatly enhanced, so that they retained a capacity of 310 mAh g<sup>-1</sup> beyond 30 cycles. On the other hand, the procedures for SWNTs electrode preparation were simplified, so the cost of the manufacturing could be reduced. The specific capacities at 20<sup>th</sup> cycle decrease in the order: [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs > [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub>SWNTs<sub>0.5</sub> > C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs > NiO:MWNTs (70:30) > C-SnO<sub>2</sub> > NiO > MWNTs.

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Um grande desafio no século XXI é indiscutivelmente a estocagem de energia. Em resposta a esta necessidade da sociedade moderna, juntamente com a preocupação ambiental, tornou-se necessário a utilização de novos sistemas de estocagem de energia que sejam amigáveis ambientalmente e de baixo custo.

Materiais que podem converter e estocar energia eletroquímica são certamente como fonte de energia limpa. Este tipo de material apresenta aplicação em vários segmentos que estão presentes no nosso dia-a-dia: aparelhos eletrônicos portáteis de comunicação e entretenimento, veículos, etc.. É evidente que as baterias, especialmente as recarregáveis, têm-se tornado parte essencial de nossa correlação com a eletricidade.

Durante as últimas décadas foi observada uma mudança na indústria de baterias devido ao desenvolvimento tecnológico na preparação de equipamentos portáteis. Desta maneira, a razão entre energia estocada e o tamanho tornou-se um fator de grande importância na fabricação de baterias. Baterias de íon-lítio são atualmente consideradas bons candidatos para o suprimento dessa razão, como pode ser observado pelos valores de densidade de energia apresentados na TABELA 1-1 [1]. As baterias de íon-lítio apresentam quatro vezes mais energia, quando comparadas com as de Ni-Cd, e maior tempo de vida, quando comparadas com os demais sistemas.

TABELA 1-1 – Características de diversos tipos de baterias recarregáveis.

| Tipo      | Densidade de Energia |                    | Ciclos  | Voltagem Nominal (V) |
|-----------|----------------------|--------------------|---------|----------------------|
|           | Wh kg <sup>-1</sup>  | Wh L <sup>-1</sup> |         |                      |
| Ni-Cd     | 40                   | 100                | 1000    | 1,2                  |
| Ni-MH     | 90                   | 245                | 300-500 | 1,2                  |
| Pb-ácido  | 35                   | 70                 | 200-300 | 2,0                  |
| Íon-lítio | 125                  | 440                | 3000    | 3,6                  |

O termo “bateria de íon-lítio” é utilizado de forma corrente no dia-a-dia na sociedade moderna devido a sua aplicação em equipamentos como celulares e “laptops”. O progresso no uso deste tipo de baterias é devido as pesquisas relativas a novos componentes que apresentem melhor desempenho eletroquímico, além da busca por novos estilos. Na literatura são encontrados inúmeros artigos que visam o desenvolvimento de novos materiais utilizados como anodo, catodo ou eletrólito para baterias de íon-lítio.

Paralelamente, materiais nanoestruturados são também uma classe alternativa para obtenção de materiais eletródicos com alto desempenho comparado com os materiais convencionais [2,3], podendo levar a um progresso no desenvolvimento de baterias de íon-lítio. Dentre os vários materiais que podem ser enquadrados na classe dos nanomateriais, os nanotubos de carbono (CNTs) são os mais representativos devido as suas novas propriedades diferenciadas e singulares [4].

Com o que foi comentado acima, observa-se que de um lado há pesquisas em andamento com o intuito de se investigar novos materiais para serem utilizados como eletrodos em baterias de íon-lítio e por outro lado, a investigação de CNTs como material eletródico tem sido incentivada.

Em nosso Grupo a implementação de uma linha de pesquisa para o desenvolvimento de materiais eletródicos a base de nanotubos de carbono em 2002 e, desse modo, surgiu-se o interesse de investigar o desempenho de anodos

a base de CNTs. Desta forma, pretendeu-se aliar o interesse de uma nova linha de pesquisa com os resultados (prévios) obtidos neste trabalho.

Sendo este o primeiro trabalho na área a ser realizado pelo Grupo, optou-se em focar os objetivos da pesquisa na caracterização eletroquímica de diferentes tipos de compósitos, todos tendo CNTs em sua formulação ao invés de se estudar um único material mais detalhadamente. Os compósitos avaliados foram: NiO:MWNTs e C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, sendo este último preparado por diferentes metodologias visando, avaliar a influência do método de preparação no desempenho do material.

Cabe ainda ressaltar que por ser um trabalho inicial do Grupo na área, parte da pesquisa foi desenvolvida em colaboração com o grupo da Profa. Dra. Hua K. Liu no *Institute for Superconducting and Electronic Materials* na *University of Wollongong* (UOW), Austrália, durante o estágio do doutorado sanduíche no período de agosto/07 a maio/08.

Os resultados deste projeto de doutorado serão apresentados a seguir que estarão distribuídos da seguinte forma:

- ✓ Nos Capítulos I e II são apresentadas uma breve revisão de baterias de íon-lítio, as propriedades físicas e químicas dos nanotubos de carbono e os objetivos específicos deste trabalho;
- ✓ No Capítulo III é apresentada a Metodologia Aplicada;
- ✓ No Capítulo IV são discutidos os Resultados obtidos neste trabalho relacionados à preparação e avaliação eletroquímica de compósitos de nanotubos de carbonos;
- ✓ No Capítulo V são apresentadas as considerações finais desta investigação;

- ✓ E finalmente são apresentadas as sugestões para etapas futuras e as referências utilizadas neste trabalho.

## 1.2 - BREVE HISTÓRICO DAS BATERIAS DE LÍTIO

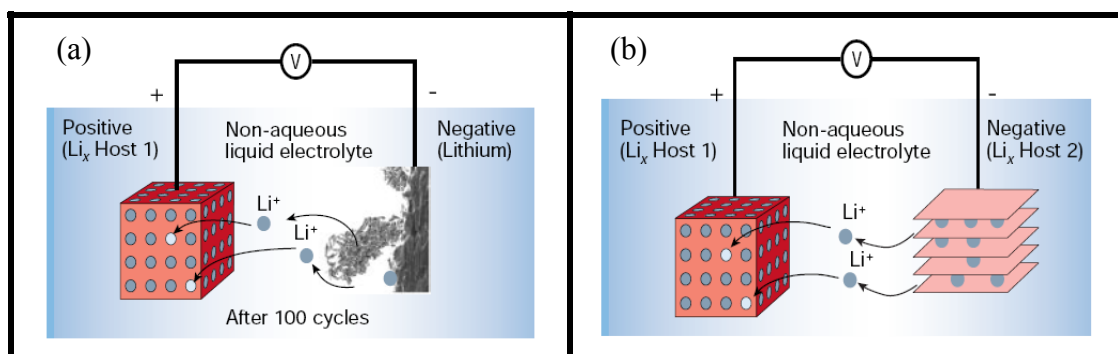
Bateria de íon-lítio é um tipo de bateria recarregável comumente usada em equipamentos portáteis, tais como os de telecomunicações e computadores. Atualmente, a sua notoriedade é devida a diversos fatores, entre eles, alta densidade de energia e flexibilidade na sua “forma”, que permite a fabricação de baterias cada vez menores, mais leves e de melhor desempenho. Desta maneira, o grande número de trabalhos de pesquisa nesta área é decorrente do interesse em aumentar a densidade de energia, tempo de vida e segurança na utilização destas baterias.

Nos anos 70 a utilização de baterias baseadas em Li metálico como anodo foi fortemente motivada. A origem da utilização de Li<sup>0</sup> foi devido ao fato desse metal ser o elemento mais leve ( $6,94 \text{ g mol}^{-1}$  e  $0,53 \text{ g cm}^{-3}$ ) e o de maior eletronegatividade da série eletroquímica ( $-3,04 \text{ V vs. eletrodo padrão de hidrogênio}$ ), possibilitando assim uma alta densidade de energia. No mesmo período, vários compostos inorgânicos surgiram como bons candidatos capazes de reagirem reversivelmente com metais alcalinos. A descoberta destes materiais, que mais tarde foram identificados como compostos de intercalação, foi determinante no desenvolvimento de sistemas recarregáveis de Li [5].

Em particular, Exxon [6,7] iniciou o projeto de utilizar  $\text{TiS}_2$  e Li metálico como eletrodo positivo e negativo, respectivamente, e perclorato de lítio em dioxolano como eletrólito em baterias de lítio.  $\text{TiS}_2$  com uma estrutura lamelar apresentou uma boa estabilidade para repetitivos ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. Apesar dessa impecável operação do eletrodo positivo, o sistema não foi viável. Essa inviabilidade foi associada ao crescimento de dendritos na superfície do eletrodo negativo durante a ciclagem, FIGURA 1-1 (a), o que causava uma insegurança no uso desta configuração. Mais tarde muitos pesquisadores dedicaram-se a resolver este problema substituindo lítio metálico por ligas de lítio-alumínio [8]. Porém



houve restrição no seu uso devido a um número limitado de ciclos, uma menor densidade de energia e mudança no volume, ocorrendo assim uma rápida desintegração da liga por ruptura.



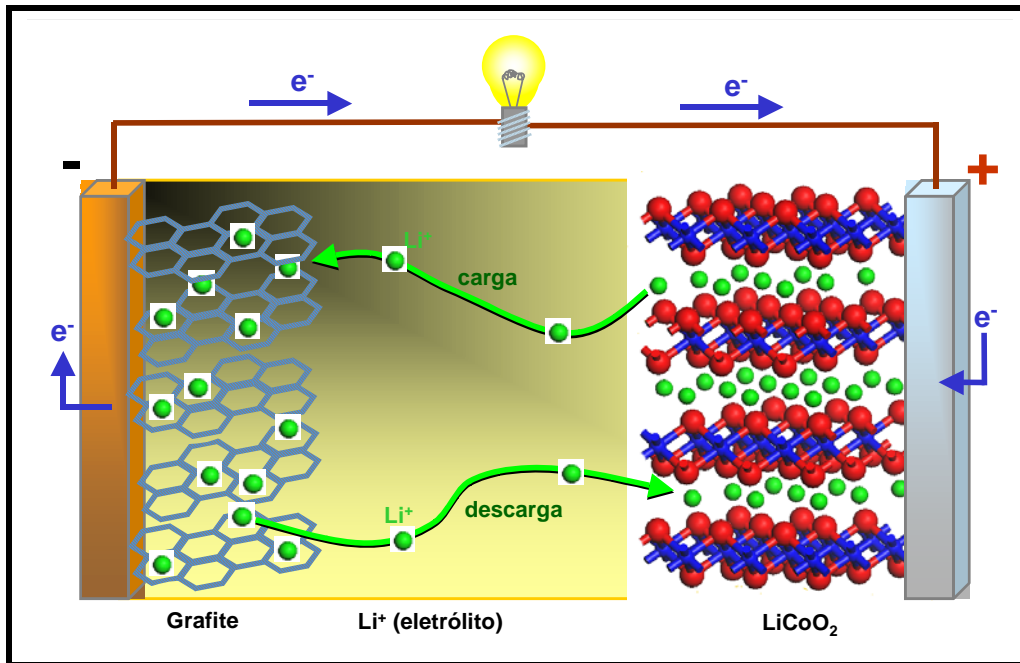
**FIGURA 1-1** – Representação esquemática dos princípios operacionais de baterias de Li. (a) bateria recarregável de Li metálico e (b) bateria recarregável de íon-lítio [5]

Novas pesquisas levaram a conclusão de que carbono grafítico podia ser considerado um bom candidato para o carregamento/descarregamento de íons-lítio, apresentando boa reversibilidade e baixo custo. A combinação de um anodo de intercalação e um catodo hospedeiro com um eletrólito apropriado, FIGURA 1-1 (b), deu surgimento a uma nova tecnologia de baterias. Este conceito foi primeiramente demonstrado por Murphy e colaboradores [9] e pelo grupo de Scrosati [10]. O sucesso dessa configuração teve grande prestígio levando a sua comercialização pela empresa japonesa *Sony Corporation* no início dos anos 90 [5].

### 1.3 - BATERIA DE ÍON-LÍTIO

Para o novo dispositivo comentado acima deu-se o nome de baterias de íon-lítio, porque usa sais de lítio dissolvidos em solventes não aquosos como eletrólito e não mais lítio metálico como anodo, mas sim compostos de

intercalação [11]. Na FIGURA 1-2 é esquematizado o princípio operacional da bateria de íon-lítio.



**FIGURA 1-2** Ilustração esquemática dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íon-lítio.

Durante o processo de descarregamento, íons lítio migram do ânodo e são intercalados no interior do material que compõe o cátodo. Simultaneamente, elétrons movem-se através do circuito externo. O processo reverso ocorre durante o processo de carregamento. O movimento dos íons lítio no ânodo e cátodo não poderá mudar ou danificar a estrutura cristalina, apresentando assim uma alta eficiência de números de ciclos ao longo tempo de vida.

Carbono com potenciais de 0,0-0,8 V (vs. lítio metálico) é a melhor escolha como material anódico para baterias de íon-lítio. Dentre materiais catódicos que podem ser utilizados destacam-se os de estruturas lamelares como LiCoO<sub>2</sub> e LiNiO<sub>2</sub> e os espinélios, tais como LiMnO<sub>4</sub>, que apresentam potenciais de descarregamento em torno de 4,0 V (vs. lítio metálico). Uma célula com a combinação dos elementos acima pode apresentar uma voltagem de 3,6 ~ 3,8 V,

que corresponde a voltagem três vezes maior quando comparados com baterias de Ni-Cd ou Ni-MH [12].

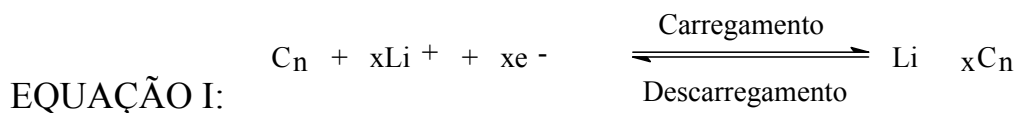
De forma geral, o desempenho de uma bateria de lítio depende da composição de seus componentes e da combinação destes (catodo, anodo, eletrólito). Esses fatores influenciam o desempenho de intercalação/desintercalação de íons-lítio. Assim, diversos grupos de pesquisa têm por objetivo investigar elementos que se apresentam como bons candidatos. É desejável que os íons de Li sejam inseridos intersticialmente dentro da estrutura hospedeira durante o carregamento e, posteriormente, expulsos durante o descarregamento com pequena ou nenhuma modificação estrutural no anodo, material hospedeiro [13].

A seguir, o material anódico receberá maior destaque e a utilização de nanotubo de carbono para a preparação deste, uma vez que é o principal material de estudo neste trabalho.

### **1.3.1 Materiais carbonáceos**

Materiais carbonáceos são os mais atrativos e amplamente investigados como anodo para baterias de íon-lítio [5,14], devido a diversas propriedades, entre elas: baixo custo, material não-tóxico, boa estabilidade mecânica e baixo potencial de inserção de íon-lítio ( $\sim 0,1$  V vs. Li/Li<sup>+</sup>), sendo este último muito próximo ao potencial do lítio metálico.

A intercalação, ou inserção de íon-lítio no carbono, é referida como o processo de carregamento, sendo o inverso denominado neste trabalho de descarregamento, as quais ocorrem em uma única etapa, conforme indicado na EQUAÇÃO I:



Em temperatura ambiente, a intercalação dar-se na estequiometria de um átomo de lítio para seis átomos de carbono, formando o composto  $\text{LiC}_6$  com uma capacidade específica teórica igual a  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  [15].

Durante o primeiro ciclo de carregamento a carga consumida excede a capacidade teórica para a formação de  $\text{LiC}_6$  e, conseqüentemente, uma alta capacidade irreversível é obtida. Esta capacidade irreversível é decorrente de reações paralelas envolvendo a decomposição do eletrólito, a qual induz a formação de um filme sólido passivo na interface no eletrodo/eletrólito, comumente chamada de Interface Sólida Eletrolítica (SEI). Esta SEI é eletronicamente isolante, mas condutora ionicamente, preveni futuras decomposições do eletrólito e permite a transferência iônica da solução. A formação da camada de passivação é um efeito essencial, garantindo a estabilidade no seu número de ciclos do eletrodo de carbono, evitando que ocorram outras reações eletroquímicas, que diminuem a estabilidade de muitos eletrólitos comumente utilizados [16-19].

Carbono é um dos elementos mais versáteis da tabela periódica, no que se refere à natureza de ligações químicas entre átomos de carbono ou com outros elementos e, portanto, pode apresentar uma variedade de estruturas, texturas e formas peculiares.

Os CNTs apresentam uma série de propriedades que tem elevado de forma exponencial o número de trabalhos encontrados na literatura em que estes aparecem como materiais eletródicos e dentre estes trabalhos uma pequena porcentagem está relacionada ao seu uso como anodo em baterias de íon-lítio em substituição ao grafite, como no caso do presente trabalho.

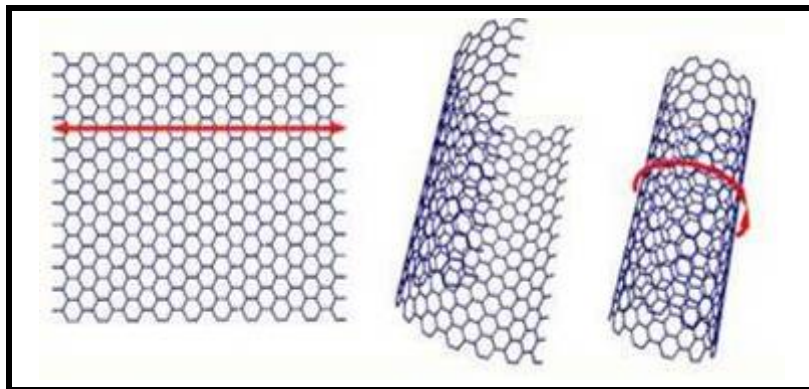
Antes de ser apresentada uma revisão da literatura sobre as baterias de íon-lítio e, mais especificamente, sobre os trabalhos onde se utiliza CNTs

como anodos, serão dadas algumas informações sobre as propriedades físico-químicas e características dos CNTs.

## 1.4 - NANOTUBOS DE CARBONO

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos [20] incentivou uma grande investida na busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira que, em 1991, Sumio Iijima [21] apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono (CNTs), devido a sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os CNTs são nanoestruturas cilíndricas com diâmetro de ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de microns, elevando a grandes razões comprimento/diâmetro.

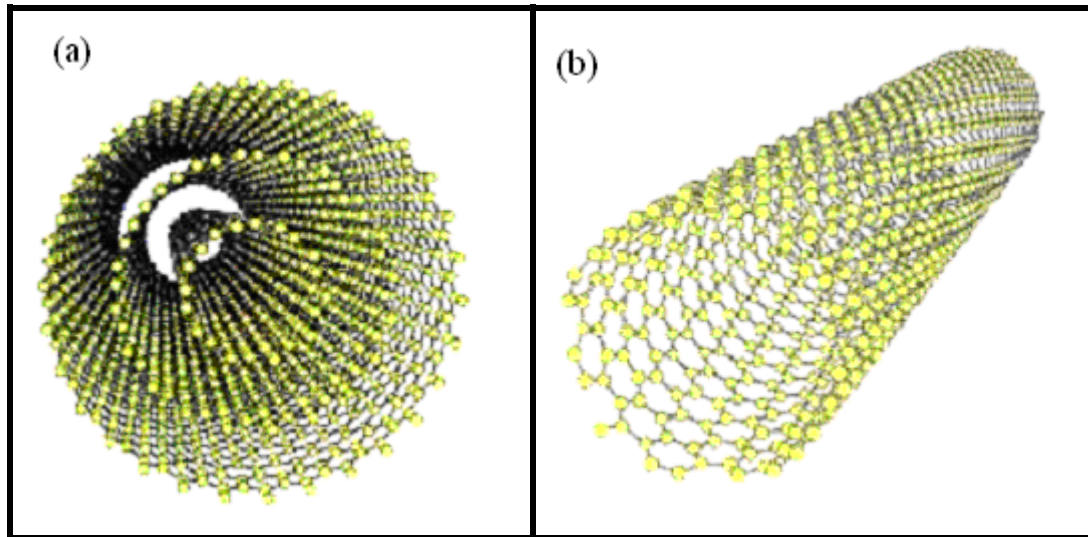
Os CNTs são formados a partir do enrolamento de uma única folha de grafeno, formados de arranjos hexagonais de carbono, que originam pequenos cilíndricos, FIGURA 1-3, que podem apresentar a extremidade fechada por um tipo “abóbada” de grafite.



**FIGURA 1-3** – Representação esquemática de uma camada de grafeno que origina um nanotubo de carbono.

Dois tipos de CNTs podem ser distinguidos de acordo com as suas propriedades estruturais: os de paredes múltiplas – onde várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica para formar os nanotubos de paredes múltiplas,

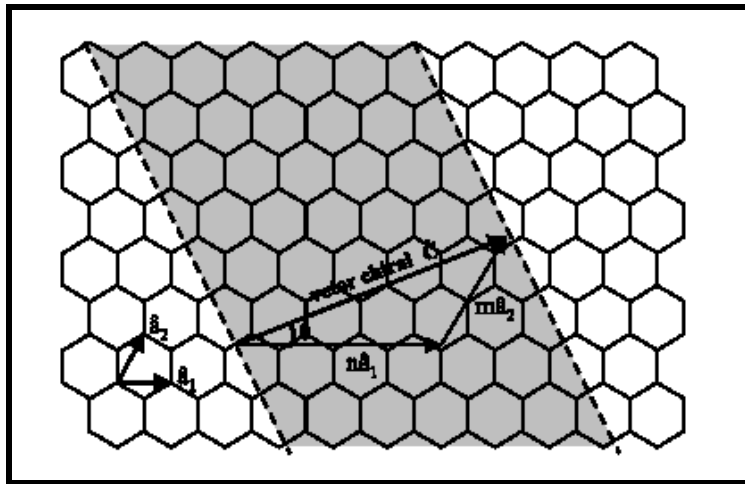
conhecidos como Multi-Walled Nanotubes (MWNTs), FIGURA 1-4 (a), e os de paredes simples, pelo enrolamento de uma única folha, conhecidos como Single-Walled Nanotubes (SWNTs), FIGURA 1-4 (b).



**FIGURA 1-4** – Nanotubos (a) Multi-Walled (MWNTs) e (b) Single-Walled (SWNTs).

A maioria das propriedades dos CNTs depende do seu diâmetro e ângulo quiral, também chamado de ângulo de helicidade,  $\Phi$ . Estes dois parâmetros resultam dos chamados índice de Hamada ( $n,m$ ) [22].

Um CNT pode ser construído a partir de uma folha de grafite enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor  $C$  chamado quiral, que define a posição relativa dos dois sítios é definido mediante dois números inteiros, índice de Hamada ( $n,m$ ) e pelos vetores unitários da rede hexagonal  $a_1$  e  $a_2$  ( $C = na_1 + ma_2$ ), FIGURA 1-5.



**FIGURA 1-5** – Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite.

Dependendo dos valores relativos do par  $(n,m)$ , os CNTs pode ser: *armchair* ( $n = m$ ), *zig-zag* ( $n = m = 0$ ) ou *quiral* ( $n \neq m \neq 0$ ) e estão definidos pelo ângulo de helicidade,  $\Phi$ , FIGURA 1-6.

A diversidade de combinações de configurações  $(n, m, \Phi)$ , realmente, é encontrada na prática e nenhum tipo particular de tubo é preferencialmente formado. Em nanotubos de paredes múltiplas, cada um dos cilindros pode assumir natureza distinta, sendo *armchair*, *zig-zag* ou *quiral* [23].

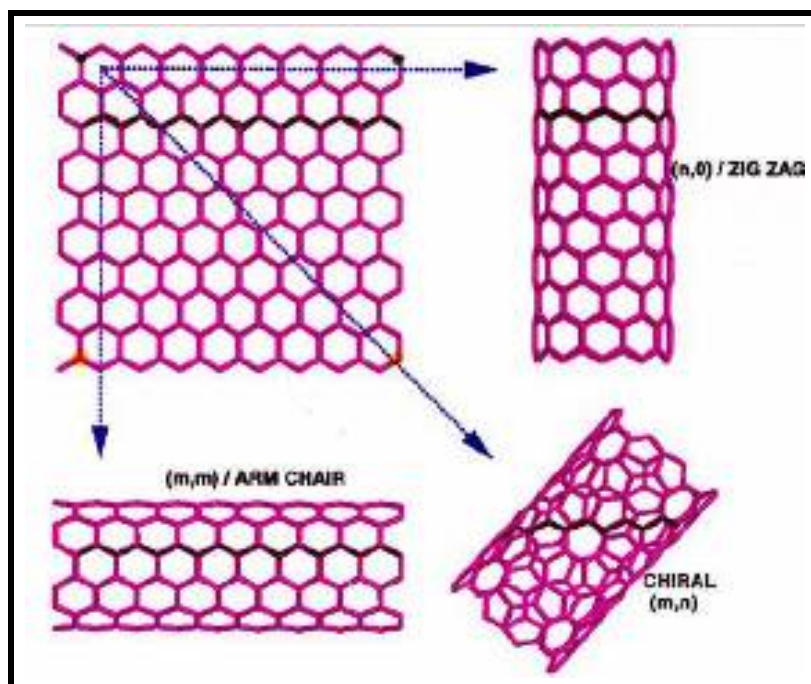


FIGURA 1-6 – Geometrias de CNTs perfeitos.

A geometria influencia diretamente nas propriedades eletrônicas dos CNTs. Conforme a folha de grafeno é enrolada, a posição das bandas de valência é influenciada diretamente, podendo assim ser gerados CNTs metálicos ou semi condutores. Todos os CNTs *armchair* são metálicos, enquanto que os *quirais* e *zig-zag* são semi condutores [24]. A propriedade de transporte eletrônico é ainda contraditória. Alguns grupos reportam que o comportamento de condução é balística [25,26] enquanto que outros grupos defendem uma característica de condução difusa [27,28].

CNTs representam um interessante grupo de nanomateriais devido as suas propriedades eletrônicas, químicas e mecânicas, apontando para diversas aplicações no futuro [29]. Entre as diversas aplicações dos CNTs na área da eletroquímica, destacam-se: obtenção de sensores [30], suporte catalítico [31], supercapacitores [32], material para armazenamento de hidrogênio [33] e de energia eletroquímica, como anodos para baterias de íon-lítio, entre outros.

A seguir, selecionaram-se alguns estudos em função aplicação de CNTs na preparação de anodos de baterias de íon-lítio, que serão discutidos a no próximo tópico deste trabalho.



### **1.4.1 Nanotubos de carbono como material para anodo de baterias de íon-lítio**

CNTs são considerados excelentes candidatos para a preparação de eletrodos para baterias de íon-lítio. Desta maneira investigações teóricas e experimentais do processo de intercalação de íons de lítio tem sido tema de pesquisa de diversos grupos, encontrando-se na literatura inúmeros trabalhos, e alguns desses foram selecionados e serão apresentados a seguir.

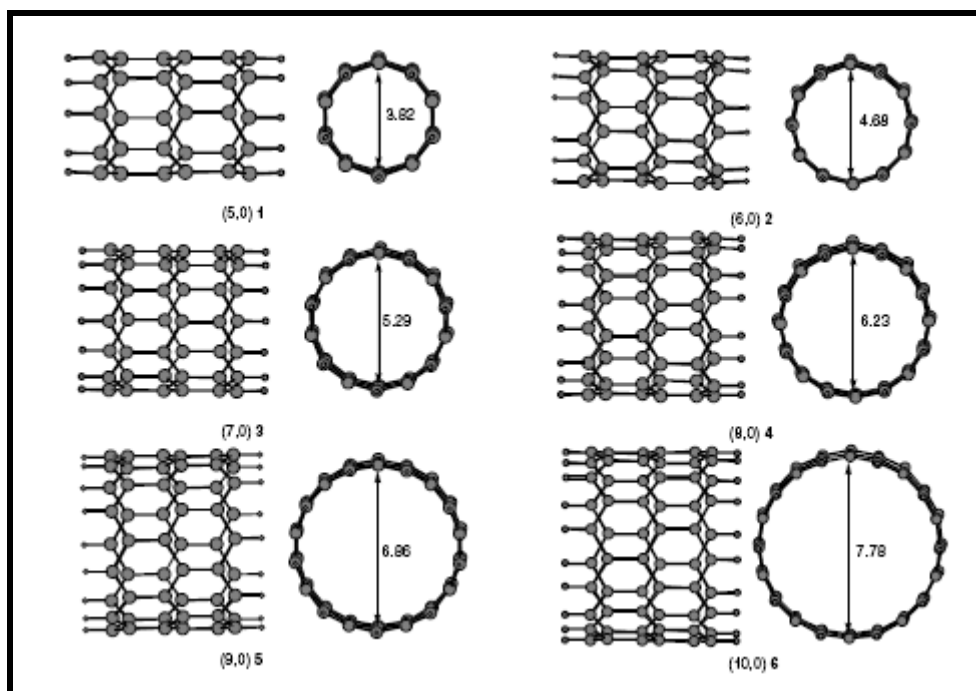
#### **1.4.1.1 Estudos teóricos do processo de intercalação de íons-lítio em CNTs.**

Conforme comentado anteriormente, também são encontrados na literatura trabalhos que relatam a investigação teórica da inserção de íons-lítio em CNTs, especialmente os de paredes simples, SWNTs. Nestes trabalhos os autores avaliam se os íons-lítio são inseridos dentro e/ou fora do nanotubo, fatores que podem aumentar a capacidade de carregamento e algumas características do mecanismo de carregamento/descarregamento.

Zhao *et al.* [34] utilizando cálculos de energia de estruturas eletrônicas de Li intercalado nos CNTs mostraram que: (i) a deformação estrutural do nanotubo após a intercalação é relativamente pequena; (ii) é possível a intercalação dentro do nanotubo uma vez que estes apresentam sítios energeticamente favoráveis e (iv) a densidade de intercalação para “maços” de SWNTs é significativamente maior quando comparado com carbono grafite.

Udomvech & Kepdcharoen [35] mostraram que o íon-lítio preserva sua carga positiva quando localizados dentro e perto da parede externa do nanotubo, sendo esta última a localização preferencial do íon e que a abertura das extremidades pode facilitar a difusão de  $\text{Li}^+$  ao longo do CNT.

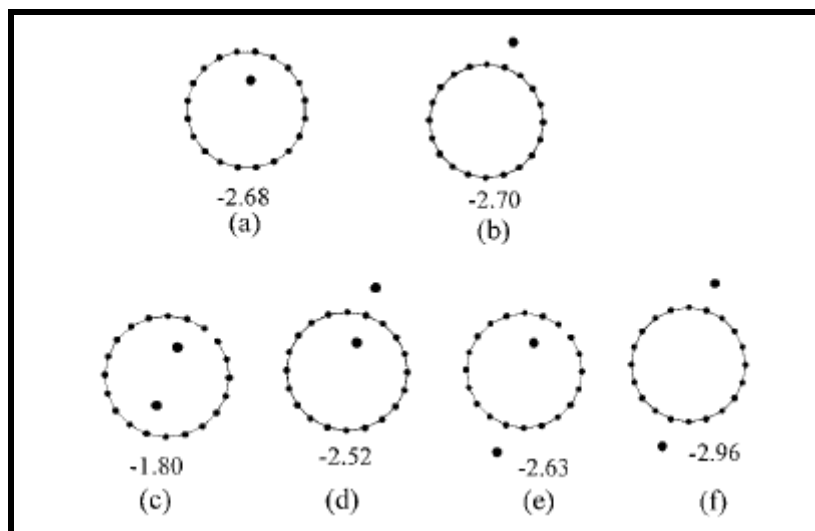
Contribuindo com o trabalho citado acima, Garau *et al.* [36] avaliaram a possibilidade de difusão de  $\text{Li}^+$  para dentro de SWNTs do tipo “zig-zag” com a extremidade aberta em diferentes diâmetros (Å), conforme ilustrado na FIGURA 1-7, levando em consideração uma interação de um  $\text{Li}^+$  com seis átomos de carbono.



**FIGURA 1-7** – Ilustração dos diferentes diâmetros avaliados para nanotubos de carbono com a extremidade aberta [36].

Dentre os seis diferentes nanotubos estudados apenas para o diâmetro igual a 3,82 Å seria impossível a entrada de íons-lítio. Além disso, o nanotubo com diâmetro igual a 4,68 Å proporcionaria uma maior energia de interação com  $\text{Li}^+$  e conseqüentemente apresentando-se como melhor candidato para a preparação de anodos para baterias de íons-lítio. Porém, esta dimensão não é encontrada em CNTs sintetizados experimentalmente, sendo apenas avaliados SWNTs com diâmetros maiores que 7 Å e desta maneira, a investigação de outros parâmetros é necessária para se avaliar como a capacidade deste material pode ser aumentada.

A possibilidade de intercalação de íons-lítio dentro e fora de SWNT foi considerada por Kar e co-autores [37]. As estruturas otimizadas são apresentadas na FIGURA 1-8, considerando várias combinações de posições dos íons-lítio.

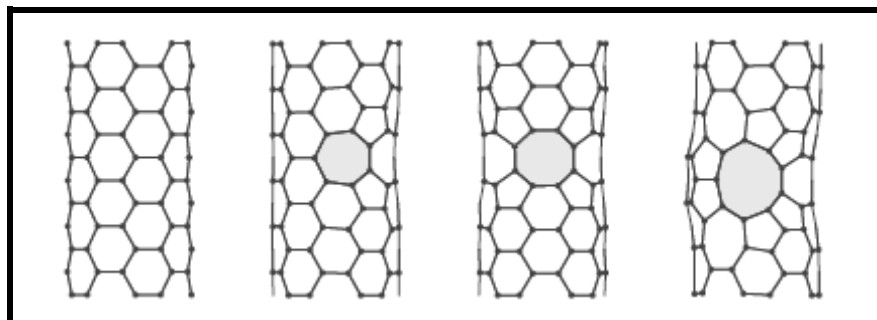


**FIGURA 1-8** – Estruturas otimizadas e energia de ligação (eV) para diferentes isômeros de um (a,b) e dois (c-f) íons-lítio em CNT [37].

Pelo modelo apresentado acima é observado que a energia de ligação (eV – indicado abaixo do círculo na figura acima) é relativamente igual quando avaliado a localização do íon-lítio na parte interior, FIGURA 1-8 (a), ou na parte exterior, FIGURA 1-8 (b), do nanotubo. Quando avaliado a energia de ligação de dois íons-lítio ( $\text{Li}_2\text{C}_6$ ), FIGURA 1-8 (c-f), é encontrado uma maior estabilidade para ambos localizados na parte exterior e posicionados opostamente, FIGURA 1-8 (f). Com os resultados apontados neste trabalho é possível dizer que os íons-lítio são preferencialmente localizados na parte externa do CNT.

Alguns autores sugerem que a formação de defeitos na topologia dos anéis de carbono pode ser um fator capaz de aumentar a capacidade dos CNTs devido a possibilidade de entrada de íons-lítio no interior do tubo e aumento na área superficial [38-40]. Desta maneira, são encontrados trabalhos

que avaliam anéis formados por diferentes números de carbono, constituídos por 6 (livre de defeitos), 7, 8 e 9 átomos de carbono conforme pode ser visualizado na FIGURA 1-9.



**FIGURA 1-9** – Ilustração de diferentes estruturas de defeitos topológicos em SWNTs [38].

Meunier *et al.* [38] e Nishidate & Hasegawa [39] investigaram diferentes modos de acesso de íons-lítio no interior dos nanotubos com defeitos em sua morfologia, conforme representado na figura acima, desconsiderando a adsorção na parede nos CNTs. Nestes trabalhos os autores mostraram que a penetração de íons somente é possível quando o anel é formado por 9 átomos de carbono. Também mostrou-se que para tubos curtos não há limitação da difusão dos íons [38] e também que o íon-lítio “capturado” move-se no interior do SWNT podendo ocorrer sucessiva adsorção sobre o anel defeituoso, indicando a possibilidade de acúmulo de íons [39] e, conseqüentemente, aumento da capacidade deste material quando aplicado como anodo em baterias de íon-lítio.

Como pode-se observar pelos resultados da literatura, um fator que possibilita um maior acúmulo de íons-lítio em CNTs é a criação de defeitos na topologia dos nanotubos que podem ser induzidos por bombardeamento de íon [41], tensão (esticamento) [42], ataque químico utilizando ácidos concentrados [43], moinho de bolas [44] e etc. No caso específico deste trabalho, a indução de defeitos utilizando moinho de bolas será investigada. Porém anteriormente será discutido a seguir trabalhos que relatam a investigação experimental para o carregamento e descarregamento de íons-lítio em CNTs.

### 1.4.1.2 Investigações Experimentais para a intercalação de íons-lítio em CNTs

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura investigam a utilização de MWNTs como materiais hospedeiros para íons-lítio. Uma possível causa para este fenômeno pode ser relativo ao custo da obtenção e purificação de SWNTs, que é cerca de 10 a 100 vezes mais caro quando comparado com o custo final de MWNTs.

Na década passada, após a divulgação da síntese de CNTs, sugeriu-se a utilização desse novo material como eletrodo negativo em baterias de íon-lítio. Che *et al.* [45] foram os primeiros a demonstrar o processo de intercalação reversível de íons-lítio. Neste trabalho, os autores acreditavam que para uma maior eficiência os CNTs necessitavam de um alinhamento e agregação para formar uma membrana. Porém, Wu e co-autores [46], contrariando esta idéia, mostraram que é possível a inserção de íons-lítio em MWNTs “enrugados, descontínuos e não paralelos”, sendo que a capacidade reversível para os três primeiros ciclos foram na ordem de 700, 592 e 577 mAh g<sup>-1</sup>, em densidade de corrente de 20 mAh g<sup>-1</sup>. Como conclusão desse trabalho, pode-se dizer que o desempenho eletroquímico depende da estrutura, morfologia e grau de desordem dos CNTs, mas o ordenamento não é um fator determinante.

Claye *et al.* [47] utilizando SWNTs como eletrodo negativo de baterias de íon-lítio obtiveram uma capacidade reversível ( $C_{REV.}$ ) em torno de 460 mAh g<sup>-1</sup>, cerca de 23 % maior quando comparado com o valor teórico do grafite (372 mAh g<sup>-1</sup>). Os resultados obtidos indicaram que SWNTs oferecem propriedades interessantes para aplicação para baterias de íon-lítio, entretanto, o seu custo inviabiliza a aplicação industrial.

Já para os MWNTs, diversos grupos de pesquisas investigaram a síntese de CNTs e a caracterização eletroquímica frente ao carregamento e descarregamento de íons-lítio [48-53]. Por exemplo, Hsoeh *et al.* [49] sintetizaram MWNTs por deposição química de vapor (CVD) derivados de diversos compostos químicos: benzeno, xileno, ciclohexano e n-hexano. Quando foram investigadas as propriedades eletroquímicas destes materiais para o carregamento de íons-lítio no primeiro ciclo, a capacidade dos MWNTs seguiu a seguinte ordem: xileno > benzeno > n-hexano > ciclohexano, com as respectivas capacidade de carregamento ( $C_{CAR}$ ): 910, 602, 466 e 362 mAh g<sup>-1</sup>. Como conclusão, os autores revelam que a diferença nos valores é devido a obtenção de MWNTs de diferentes áreas específica. Após 5 ciclos, observou-se um decaimento de cerca de 80 % na capacidade de carregamento do eletrodo quando utilizado xileno como precursor para a preparação de MWNTs, indicando que outros parâmetros devem ser estudados para um melhor desempenho como material hospedeiro de íon-lítio.

A influência da temperatura (650-750 °C) para a síntese de MWNTs utilizando acetileno como precursor foi investigada por Wang e co-autores [53]. Análises morfológicas dos CNTs obtidos revelaram que a temperatura tem influência na cristalinidade e que materiais com maior grau de cristalinidade são obtidos em elevadas temperaturas. Quando se utilizou estes materiais sintetizados como eletrodo negativo para baterias de íon-lítio observou-se que a capacidade de descarregamento diminuiu com o aumento da temperatura, indicando assim que a cristalinidade é um fator que influencia o comportamento eletroquímicos de MWNTs e que materiais mais amorfos apresentaram melhores desempenhos frente a reação de carregamento/descarregamento de íons lítio.

Em termos gerais uma baixa capacidade reversível para MWNTs é apontada na literatura. Desta maneira, a modificação física ou química de CNTs, visando um melhor desempenho e alta reversibilidade como anodos para

baterias de íon-lítio tem sido estudada, pois como discutido anteriormente, os resultados teóricos indicam um melhor desempenho para CNTs modificados.

Shin *et al.* [54] antes da preparação do anodo realizaram um pré-tratamento no MWNTs, suspendendo-os em uma mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{SO}_3$  durante 24 horas. Segundo os autores, nesta etapa houve a formação de vários “defeitos” nas bordas e/ou torcimento das folhas de grafeno, comprovadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Neste trabalho, a investigação por técnicas eletroquímicas do processo de inserção de  $\text{Li}^+$  em MWNTs que receberam tratamento (denominados c-MWNTs) e sem tratamento (a-MWNTs) foi realizada. A capacidade reversível do eletrodo constituído de c-MWNTs foi 20 % maior quando comparado com o eletrodo de a-MWNTs, indicando que a modificação estrutural facilita a inserção de íons lítio.

Seguindo o mesmo raciocínio, a modificação estrutural de SWNTs também foi investigada por Gao *et al.* [55] que reportaram que após 10 minutos de moagem em moinho de bolas a capacidade reversível de SWNTs é aumentada de  $\text{Li}_{1,7}\text{C}_6$  para  $\text{Li}_{2,7}\text{C}_6$ , devido ao maior grau de desordem e fratura dos nanotubos. Shimoda e co-autores [56] após tratamento químico nos CNTs em ultra-som com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  a 10 h. indicam que há o encurtamento dos tubos ocasionando o aumento na capacidade de estocagem de íons-lítio. Os autores atribuíram este aumento à difusão de íons-lítio no interior do SWNTs, uma vez que houve a formação de defeitos e a abertura das extremidades devido ao tratamento químico realizado.

Como é possível observar, alguns trabalhos discutem modificações físicas e/ou químicas dos CNTs. Por outro lado, espécies metálicas, óxidos e ligas têm sido estudados como material anódico para baterias de íon-lítio, devido a sua maior capacidade teórica que os materiais carbonáceos [57]. Entretanto, nestes trabalhos observou-se uma mudança no volume que ocorre durante o carregamento/descarregamento de íons-lítio em sistemas metálicos, levando ao fracasso do seu uso como eletrodo. Uma alternativa para a superação desse

problema é a utilização de compósitos, do tipo metal-carbono, tais como: Sn-C [58], Sn-Fe-C [59], Si-C [60], Ag-Fe-Sn-C [61] e outros.

Desta maneira, a investigação de (nano)compósito para o uso como anodo em baterias de íon-lítio tem sido tema de alguns trabalhos recentes na literatura e tem-se observado que os mesmos apresentam propriedades que tornam o seu emprego bastante interessante. A seguir, serão descritos alguns trabalhos encontrados na literatura sobre esses (nano)compósitos.

### **1.4.1.3 Nanocompósitos de CNTs como Anodos em Baterias de Íon-Lítio**

Em muitos trabalhos na literatura é relatado que para a preparação do material ativo, nanocompósitos de CNTs e metal, se utiliza métodos experimentais simples, tais como suspensão dos materiais constituintes em uma solução apropriada [62], mistura mecânica com auxílio de pistilo [63] ou por moagem de bolas [64]. Por outro lado, alguns pesquisadores investigaram a preparação dos nanocompósitos por técnicas de sol-gel [65,66] ou pela redução química do precursor metálico na presença do CNTs [67-70].

A análise morfológica das amostras por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que em alguns casos os metais foram depositados na superfície do CNTs com tamanho em torno de 50-200 nm de diâmetro, comprovando a formação do nanocompósito [65-70] e em outros que os materiais ficaram na forma aglomerada [62-64] formando apenas uma fase.

Quando realizou-se os testes de carregamento/descarregamento de íons-lítio para os compósitos metal-MWNTs, os valores de capacidade reversível foram ligeiramente maiores quando comparados com MWNTs e/ou metal puros, porém os CNTs apresentaram uma melhor estabilidade quando estudado o número de ciclos.



A TABELA 1-2 sumariza os resultados obtidos para a capacidade reversível para os diferentes nanocompósitos citados acima.

**TABELA 1-2** - Comparação da capacidade reversível para o primeiro ciclo de carregamento/descarregamento de íons-lítio para os nanocompósitos de carbono com diferentes metais.

| Sistema                                | $C_{REV.}$ (mAh g <sup>-1</sup> ) | Ref. |
|--|-----------------------------------|------|
| TiO <sub>2</sub> -MWNTs                | 168                               | 62   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MWNTs   | 400                               | 64   |
| SnNi-MWNTs                             | 512                               | 69   |
| Sn-MWNTs                               | 570                               | 68   |
|  | 834                               | 67   |
| SnSb-MWTs                              | 680                               | 69   |
| SnSb <sub>0,5</sub> -MWNTs             | 728                               | 66   |
| SnO-MWNTs                              | 800                               | 65   |
| Si/C/MWNTs                             | 900                               | 61   |
| Si <sub>0,5</sub> MWNTs <sub>0,5</sub> | 1770                              | 63   |

Apesar da alta capacidade, observa-se que para CNTs modificados química ou fisicamente, materiais anódicos a base de CNTs mostraram algumas desvantagens: (i) larga capacidade irreversível, indicando que uma grande fração de lítio é irreversivelmente retida durante o primeiro ciclo de carregamento/descarregamento e (ii) baixa capacidade de retenção, alguns sistemas não apresentam boa estabilidade, quando analisado a capacidade reversível vs. número de ciclos.

A seguir, os dois próximos tópicos serão discutidos o uso de NiO e compósitos de C (grafite) e SnO<sub>2</sub>, uma vez que estes são os materiais empregados para a preparação de compósitos e avaliados no presente trabalho como anodos em baterias de íon-lítio.

#### 1.4.1.3.1 *Compósitos de NiO*

No ano de 2000, o grupo de pesquisadores liderado por J.-M. Tarascon reportou a investigação de eletrodos negativos feitos de nanopartículas de óxido metálico (MO, onde M = Co, Ni, Cu ou Fe) [71]. Neste trabalho e em outros publicados pelo grupo [72-76], uma excelente ciclagem e capacidade de 700 mAh g<sup>-1</sup> foi encontrada (valor que representa quase que o dobro quando comparado com o carbono grafite). Tal sucesso é devido a dois fatores destacados pelo grupo: (i) a estrutura metálica não contém sítios intersticiais para o processo de carregamento/descarregamento de Li e (ii) a não formação de ligas de Li com metais da série 3d. Por outro lado, observa-se que a capacidade destes materiais é fortemente dependente de diversos fatores, entre tais estudados, a morfologia da partícula [71,72] é de caráter determinante, uma vez que uma mudança no tamanho de partícula do precursor afeta a capacidade, sugerindo que cada óxido metálico apresenta um “tamanho ótimo”.

Desta maneira, diversos grupos de pesquisas investigam a síntese de (nano)partículas metálicas, visando a obtenção de novos materiais com diferentes morfologias, sendo posteriormente estes aplicados como anodos ou cátodos para baterias de íon-lítio [77-79]. Dentro desta configuração MO, NiO apresenta-se como um material interessante devido a sua versatilidade de aplicação, sendo empregado em catálise [80], filmes eletrocromicos [81], sensores [82] e eletrodos para células a combustível [83] e para baterias de íon-lítio. Diferentes métodos têm sido utilizados para a preparação de NiO, tais como: Pechini [84], ablação de laser pulsados [85], processos hidrotérmicos [86] e de sol-gel [87].

Dentre os vários métodos avaliados para a produção de nanopartículas o de “*spray pyrolysis*” apresenta-se como um método versátil, barato que pode ser operado em uma ampla faixa de temperatura (100-1000 °C) [88,89].

Na literatura apenas é indicado trabalhos que avaliam a influência de vários parâmetros (temperatura, pressão, precursor) para a preparação de NiO seguindo a metodologia de “*spray pyrolysis*” [90-92]. No entanto, não há publicação a respeito da preparação de NiO preparado por *spray pyrolysis* nem de compósito NiO:MWNTs aplicado como material eletrodico para baterias de íon-lítio, incentivando a investigação deste tipo de configuração e de metodologia para o presente trabalho.

#### 1.4.1.3.2 Compósitos de C e SnO<sub>2</sub>

Conforme apontado anteriormente, materiais carbonáceos são intensamente utilizados na preparação de material anódico em baterias de íon-lítio devido ao seu bom desempenho cíclico. No entanto, a sua capacidade máxima teórica é limitada [93] incentivando a busca por outros materiais que excedem a esse limite estequiométrico.

Em 1997 pesquisadores da empresa japonesa *Fuji Photo Film Celltec* divulgaram a preparação de compósitos amorfos contendo óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) como substituto aos carbonáceos no emprego de materiais de intercalação de íons-lítio [117]. Resultados experimentais mostraram que SnO<sub>2</sub> apresentava-se como um material adequado para o preparo de eletrodo negativo para baterias de íon-lítio. Tal sucesso no desempenho era devido a diversos fatores, entre eles, o bom comportamento cíclico e uma maior capacidade específica de adsorção de íons-lítio (quando comparado com grafite). Após a divulgação da *Fuji* sobre este “novo material”, o interesse na aplicação de SnO<sub>2</sub> passou a ser tema de diversos trabalhos com a aplicação deste óxido metálico na preparação de compósitos, seja com outros metais ou até mesmo com materiais carbonáceos [94-100].

Desta maneira, a potencialidade de compósitos a base de SnO<sub>2</sub> e nanotubos de carbono foi estudada neste trabalho, buscando comparar com os sistemas descritos na literatura onde se utiliza o grafite ao invés dos nanotubos.

## 2 - OBJETIVOS

Baseado nos trabalhos encontrados na literatura é possível afirmar que os nanotubos de carbono apresentam boas características físicas e químicas para a preparação de eletrodos, visando a sua aplicação como anodos em baterias de íon-lítio, entretanto, é necessário investigar e otimizar novas composições e estruturas de eletrodos de CNTs de maneira que as desvantagens citadas anteriormente sejam diminuídas.

Desta maneira, este trabalho tem como principal objetivo a avaliação de eletrodos de compósitos que apresente nanotubos de carbono na sua formulação frente à reação de carregamento e descarregamento de íons-lítio.

Para o estudo da investigação de compósitos que contenham CNTs na sua formulação, optou-se por investigar NiO:MWNTs e C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, sendo este último preparado por diferentes metodologias.

Para este estudo foram preparados compósitos do tipo: NiO:MWNTs, C-SnO<sub>2</sub> e C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs sendo avaliada a porcentagem (m/m) de metal/CNTs quando utilizado NiO, previamente sintetizado por “*spray pyrolysis*”, e os parâmetros como tempo de moagem e método de preparação quando aplicado C, SnO<sub>2</sub> e SWNTs como elementos constituintes.

Os compósitos resultantes foram caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de detectar e identificar a morfologia dos elementos constituintes dos compósitos estudados.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados através da preparação de compósitos de PVDF, negro de fumo, CNTs e os pós do material ativo (NiO ou C-SnO<sub>2</sub>) visando a aplicação como eletrodo negativo para baterias de íon-lítio.

Para a caracterização eletroquímica as técnicas de voltametria cíclica, cronopotenciométrica e espectroscopia de impedância foram empregadas para análises qualitativas e quantitativas.

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo será descrita a metodologia adotada para estudar a potencialidade de eletrodos de CNTs como eletrodos negativos para baterias de íon-lítio.

A seguir serão descritos os reagentes utilizados, o detalhamento da preparação do material ativo, da confecção dos eletrodos e da montagem da célula para o estudo eletroquímico de carregamento/descarregamento de íons-lítio.

#### 3.1 - REAGENTES

Nanotubos de paredes simples (SWNTs) de pureza  $\geq 95\%$  – diâmetro de aproximadamente 0,8-1,2 nm de comprimento e em torno de 100-1000 nm em comprimento – foram fornecidos pela empresa *Carbon Nanotechnologies, Inc. Houston, TX*.

Nanotubos de paredes múltiplas (MWNTs) foram adquiridos pela empresa *Shenzhen Nanotech Port Co, CN*, e apresentam as seguintes características: diâmetro de 40-60 nm, comprimento de 5-15  $\mu\text{m}$  e pureza  $\geq 95\%$ .

A lista dos reagentes utilizados no presente trabalho para a síntese, preparação do eletrodo e caracterização eletroquímica são listados na TABELA 3-1.

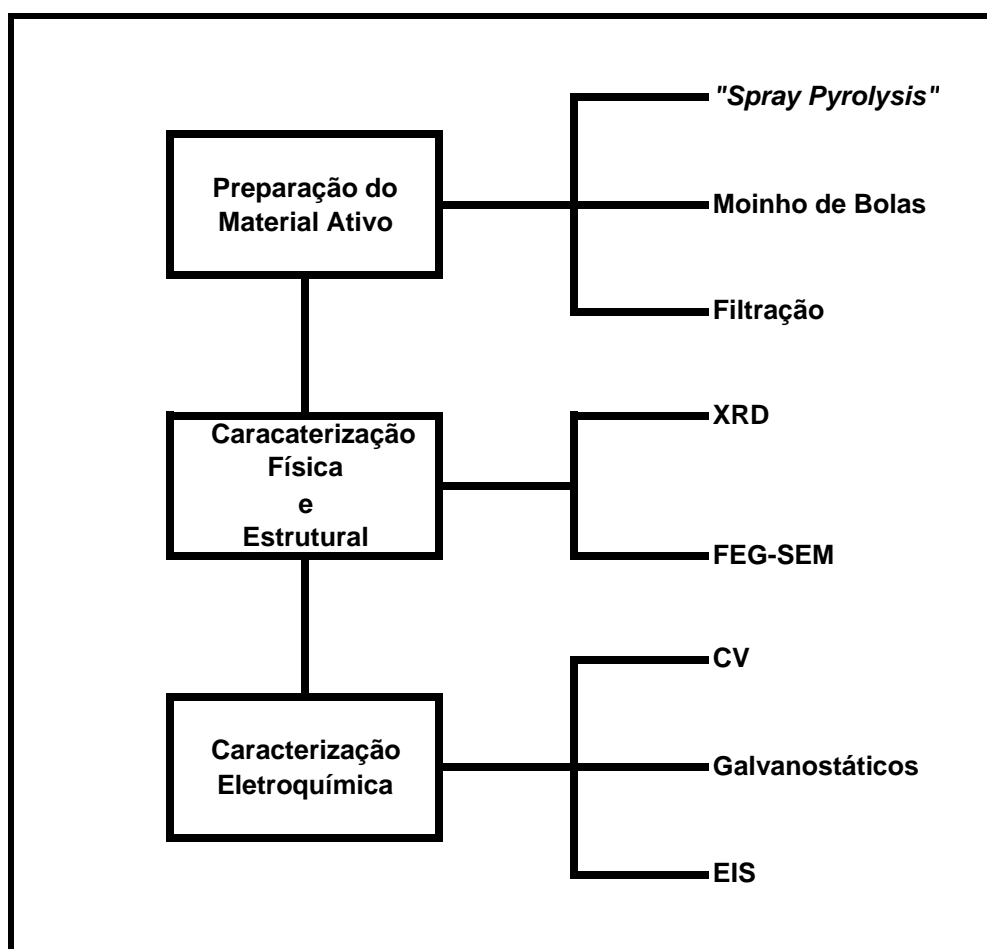
TABELA 3-1 – Descrição dos Reagentes usados na preparação do material ativo, eletrodo e eletrólito.

| Produto  | Fórmula  | Fornecedor |
|--|--|------------|
| Nitrato de níquel hexahidratado                | $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | ALDRICH    |
| Tolueno  | $\text{C}_7\text{H}_8$   | ALDRICH    |
| Etanol   | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  | ALDRICH    |
| NMP  | N-metil-2-pirolidiona  | ALFA AESAR |
| Grafite  | C  | ALDRICH    |
| Negro de Fumo                                  | C  | TIMCAL     |
| Óxido de Estanho                               | $\text{SnO}_2$   | ALDRICH    |
| Fluoreto de Polivinilideno – PVDF – (pó)       | $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$   | ALDRICH    |
| Negro de fumo                                  | C  | ALFA AESAR |
| Triton-X                                       | $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$                                     | ALDRICH    |
| Fluoreto de Polivinilideno – PVDF – (membrana) | $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$   | MILLIPORE  |
| Solução eletrolítica                           | 1 mol L <sup>-1</sup> LiPF <sub>6</sub> em 1:1 (v/v) de etileno carbonato (EC) e dimetil-carbonato (MDC) | MERCK      |
| Folha de lítio                                 | Li   | HOHSEN     |
| Folha de cobre                                 | Cu   | HOHSEN     |
| Rede de níquel                                 | Ni   | HOHSEN     |
| Separador de polipropileno                     | $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$   | CELGARD    |
| Célula do tipo moeda – CR202                   | -  | HOHSEN     |



### 3.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho consistiu de duas etapas: a primeira parte foi a preparação do material ativo para eletrodo negativo para células de íon-lítio e a segunda parte foi a caracterização eletroquímica frente reações de carregamento e descarregamento de íons-lítio. A FIGURA 3-1 esquematiza o procedimento experimental para cada parte, os quais serão descritos nas próximas seções.



**FIGURA 3-1** – Diagrama esquemático do procedimento experimental. XRD = difração de raios-X; SEM = microscopia eletrônica de varredura; CV = voltametria cíclica; EIS = espectroscopia de impedância eletroquímica.

Diversos compósitos foram preparados seguindo diferentes metodologias. Material ativo para anodo foi preparado por “spray pyrolysis” (NiO), mistura mecânica por moinho de bolas (C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs) e método de

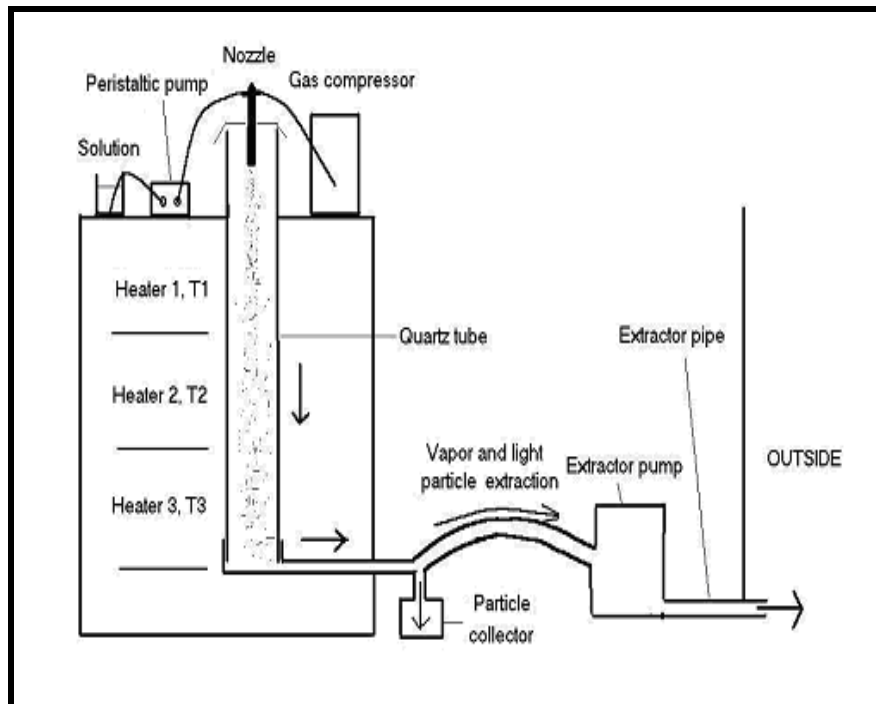
filtração (preparação de eletrodos “livres de substrato”, denominados folhas de carbono). Após a preparação desses materiais estes foram caracterizados fisicamente por difração de raios-X (XRD) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: voltametria cíclica (CV), galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

### **3.2.1 Preparação do Material Ativo**

Neste trabalho foram preparados eletrodos constituídos de MWNTs, compósitos de NiO:MWNTs e C-SnO<sub>2</sub>-SWMTs. Porém, para a preparação de NiO, do compósito C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs e eletrodos de papel de carbono, foram necessários os procedimento(s) prévio(s) que serão detalhados a seguir.

#### **3.2.1.1 Preparação de NiO pelo método de *Spray Pyrolysis***

Para a preparação de óxido de níquel (NiO) foi adotado o método de “*Spray Pyrolysis*”, ilustrado na FIGURA 3-2. O conjunto é constituído de um tubo de quartzo – 2,0 x 0,3 m (construído especificamente pelo laboratório de Engenharia Cerâmica – UOW) – posicionado verticalmente dentro de um forno. O forno é constituído de três zonas de aquecimento (Eurotherm 847) as quais foram controlados a uma temperatura de 600 °C.



**FIGURA 3-2** – Ilustração esquemática do conjunto de “*Spray Pyrolysis*”.

Uma solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi transportada a  $5 \text{ mL min}^{-1}$  via bomba peristáltica para o topo do forno, sendo este combinado com um compressor de ar. A solução foi pulverizada com o auxílio de um atomizador (Ohkawara Kakohki, Co. Ltd., Yokohama) para o interior do forno. Um conjunto de bomba de extração foi usado para coletar o produto, na forma de pó.

### 3.2.1.2 Preparação de compósito de NiO:MWNTs

Após a obtenção do pó de NiO, seguindo o procedimento acima, este foi disperso com MWNTs em etanol por 1 hora com o auxílio de ultra-som. Nesta etapa foram variadas as concentrações de CNTs para avaliar a contribuição deste no comportamento eletroquímico. Foram preparadas diferentes amostras

contendo 10, 20, 30, 50 e 80 % (m/m) de MWNTs seguindo as quantidades especificadas na TABELA 3-2.

**TABELA 3-2** – Quantidades de massa de NiO e MWNTs (mg) utilizado para a preparação de compósitos de NiO:MWNTs em diferentes razões.

| Sistema   | Razão | $m_{\text{NiO}}$ (mg) | $m_{\text{MWNTs}}$ (mg) | $V_{\text{Etanol}}$ (mL) |
|-----------|-------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| NiO:MWNTs | 90:10 | 72                    | 0,8                     | 5                        |
|           | 80:20 | 64                    | 16                      |                          |
|           | 70:30 | 56                    | 24                      |                          |
|           | 50:50 | 40                    | 40                      |                          |
|           | 20:80 | 16                    | 64                      |                          |

### 3.2.1.3 Preparação de compósito de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs

Para a preparação de compósitos de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs foi utilizado um moinho de bolas (Fristcn), seguindo a razão de 1 g de reagente para 20 g de bolas de ágata que foram colocados em um jarro de inox e misturados mecanicamente durante 6 horas a uma frequência de 6 Hz (140 rpm). Neste, duas metodologias foram adotadas para avaliar a influência do método de preparação:

✓ *Metodologia 1:* 0,3 g de cada material constituinte (C, SnO<sub>2</sub>, SWNTs) foram misturados conjuntamente.

✓ *Metodologia 2:* 0,3 g de C e 0,3 g de SnO<sub>2</sub> foram adicionados as bolas de ágata e misturados seguindo as especificações acima. Após a obtenção da mistura C-SnO<sub>2</sub>, esta foi dispersa com 0,3 g de SWNTs em 5 mL de tolueno durante 1 hora com o auxílio de ultra-som. A solução foi filtrada e o pó foi seco em um estufa a vácuo durante 12 hs a 100° C.

Para a comparação e para uma posterior utilização na preparação de eletrodos de papéis de carbono também foi preparado o compósito de C-SnO<sub>2</sub> que também foram misturados por moagem de bolas, sendo neste utilizado 0,4 g de C e 0,4 g de SnO<sub>2</sub>

Para um melhor entendimento, o compósito obtido pela *Metodologia 1* foi nomeado como **C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs** enquanto que, o compósito obtido da *Metodologia 2* foi nomeado como **[C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs**.

### 3.2.2 Preparação de eletrodo de SWNTs “livre de substrato”

Eletrodos “livre de substrato”, na forma de papel de SWNTs foram preparados por duas etapas. Inicialmente, 30 mg de SWNTs, 3,0 mg de negro de fumo e 1,0 g de Triton-X foram adicionados a 80 mL de água (purificada no sistema MILLI-Q) e dispersos com o auxílio de ultra-som por 6 hs. Após a obtenção da suspensão, esta foi filtrada a vácuo, utilizando uma membrana de fluoreto de polivilidileno (PVDF) com poros de 0,22 µm de tamanho de 4 cm de diâmetro. Após a completa filtração, o filme formado na superfície da membrana foi lavado com água e metanol.

A contribuição do compósito C-SnO<sub>2</sub>, pré-moído por bolas durante 6 hs, conforme descrito anteriormente, também foi avaliada na preparação de eletrodos na forma de papel. Desta maneira as quantidades de negro de fumo e Triton-X foram adicionados a diferentes quantidade do compósito C-SnO<sub>2</sub>, pré-misturado por moagem de bolas, a fim de obter diferentes porcentagens, conforme especificado TABELA 3-3, sendo as amostras nomeadas como **[C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub>**.

**TABELA 3-3** - Quantidades de massa de C-SnO<sub>2</sub> e SWNTs (mg) utilizado para a preparação de compósitos de [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub> em diferentes razões.

| Sistema  | m <sub>C-SnO<sub>2</sub></sub> (mg) | m <sub>SWNTs</sub> (mg) |
|--|-------------------------------------|-------------------------|
| [C-SnO <sub>2</sub> ] <sub>0,0</sub> -SWNTs <sub>1,0</sub> | 0,0                                 | 30                      |
| [C-SnO <sub>2</sub> ] <sub>0,1</sub> -SWNTs <sub>0,9</sub> | 3,0                                 | 27                      |
| [C-SnO <sub>2</sub> ] <sub>0,3</sub> -SWNTs <sub>0,7</sub> | 9,0                                 | 21                      |
| [C-SnO <sub>2</sub> ] <sub>0,5</sub> -SWNTs <sub>0,5</sub> | 15                                  | 15                      |

### 3.2.3 Preparação do eletrodo de trabalho e da célula de íon-lítio

#### 3.2.3.1 Preparação do Eletrodo

Os eletrodos de trabalho foram preparados pela mistura mecânica, com auxílio de um pistilo de ágata, de 40 mg de material ativo, 5 mg de PVDF (previamente dissolvido em NMP) e 5 mg de negro de fumo, correspondendo a porcentagem de 80, 10 e 10 % (m/m), respectivamente. Após a homegenização e obtenção de um pasta, com auxílio de um espátula este foi aplicado no substrato (folha de cobre ou rede de níquel) com limitação de área de 1 x 1 cm<sup>2</sup>.

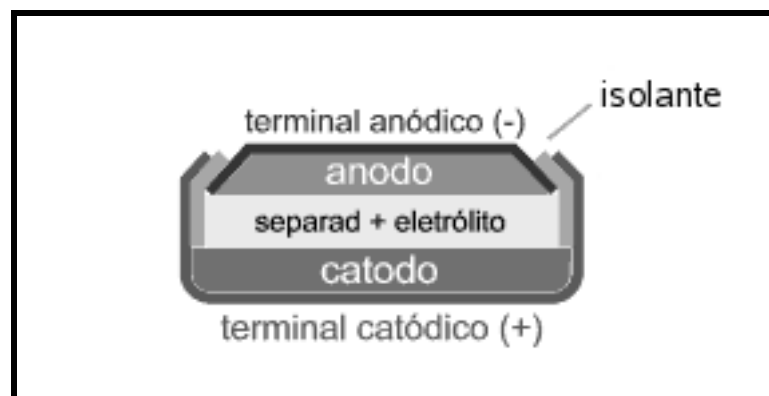
Para uma maior facilidade de obtenção do eletrodo de trabalho, os compósitos de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs e [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs foram aplicados em redes de níquel, enquanto que, compósitos de NiO:MWNTs foram utilizados folhas de cobre.

Eletrodos contendo na ordem de 1-2 mg de material ativo foram obtidos nesta etapa, sendo secos em uma estufa a vácuo a 80 °C por 12 hs e então prensados a 300 kg cm<sup>-2</sup>, utilizando uma prensa hidráulica.

Quando aplicado [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub> como eletrodo estes foram cortados em pedaços de 0,5 x 0,5 cm.

### 3.2.3.2 Preparação da célula eletroquímica de íon-lítio

Para a avaliação eletroquímica dos eletrodos a base de CNTs foram preparados células do tipo moeda. As “moedas” foram montadas dentro de uma caixa seca (Mbraum, Unilab), seguindo o procedimento: colocou-se um pedaço de folha de lítio ( $A \sim 2,5 \text{ cm}^2$  - sendo utilizado como eletrodo de referência e/ou eletrodo auxiliar) dentro da célula, em seguida, o separador de polipropileno (umedecido na solução eletrolítica) e finalmente o eletrodo de trabalho. A vedação da célula este foi realizada com o auxílio de um prensa manual, propriamente fabricada para este tipo de montagem de célula (Hohsen). Uma ilustração esquemática da célula é mostrada na FIGURA 3-3.



**FIGURA 3-3** – Ilustração esquemática de uma célula do tipo moeda (CR 2032) utilizada para os estudos eletroquímicos.

## 3.2.4 Métodos de Caracterização

### 3.2.4.1 Caracterização Física e Estrutural

#### 3.2.4.1.1 Difração de raios-X

Difração de raios-X (XRD) foi utilizado para avaliar a estrutura cristalina dos compósitos obtidos usando um Philips PW-1730 (40 kV, 25 mA) como radiação monocromatizada Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) na velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ .

#### 3.2.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para examinar a morfologia dos compósitos obtidos ou da superfície do eletrodo foram realizados análises por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG-MEV) – Zeiss Supra 35.

### 3.2.4.2 Caracterização Eletroquímica

#### 3.2.4.2.1 Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para a realização das medidas de voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizado um potenciostato/galvanostato CH Instruments modelo 660 A.

Para a determinação dos processos redox foram obtidos voltamogramas cíclicos entre 2,00-0,00 V para compósitos contendo SnO<sub>2</sub> e



3,00-0,00 V para compósitos contendo NiO com velocidade de varredura de potenciais de  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ .

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar qualitativamente as modificações ocorridas na superfície do eletrodo com o número de ciclos de carregamento/descarregamento. Estas medidas foram realizadas pela aplicação de um sinal de 10 mV de amplitude no intervalo de frequência de 100 kHz-0,01 Hz. Todos os espectros de impedância foram obtidos na forma deslitiada no potencial de circuito aberto.

#### 3.2.4.2.2 Ensaios de Carregamento e Descarregamento de Íons-lítio

Os ensaios de carregamento e descarregamento para eletrodos a base de CNTs foram realizados por cronopotenciometria, com diferentes densidade de corrente de carregamento e descarregamento (dependendo do material ativo) a ser avaliado, TABELA 3-4. Esta diferença na densidade de corrente se deve ao interesse de comparar os resultados do presente trabalho com os já publicados pelo grupo da Profa. Hua K. Liu.

**TABELA 3-4** – Densidade de corrente aplicada para os estudos de carregamento e descarregamento de íons-lítio para os eletrodos a base de CNTs.

| Sistema   | Densidade de Corrente    |
|---|--------------------------|
| MWNTs   | 50 mA g <sup>-1</sup>    |
| NiO:MWNTs   |                          |
| C-SnO <sub>2</sub> -SWNTs                               | 10 mA g <sup>-1</sup>    |
| [C-SnO <sub>2</sub> ]-dSWNTS                            |                          |
| [C-SnO <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> SWNTs <sub>1-x</sub> | 0,08 mA cm <sup>-2</sup> |

Nesta etapa as células foram carregadas/descarregadas utilizando canais de teste de baterias do tipo moeda, Neware Battery Tester (China), Figura 3-4.



**FIGURA 3-4** – Fotografia dos canais de teste de baterias do tipo moeda.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões referentes a caracterização eletroquímica e física dos diferentes materiais utilizados como material ativo para anodos de baterias de íon-lítio.

Para um melhor entendimento dos estudos realizados, o presente capítulo foi dividido em sub-itens referentes a cada um dos materiais estudados: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs), compósitos de óxidos de níquel com CNTs (NiO:MWNTs) e compósitos de carbono grafite, óxido de estanho e nanotubos de carbono de paredes simples (SWNTs), C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs. Este último foi preparado por diferentes metodologias visando estudar a influência do método de preparação frente a reação de carregamento/descarregamento de íons lítio.

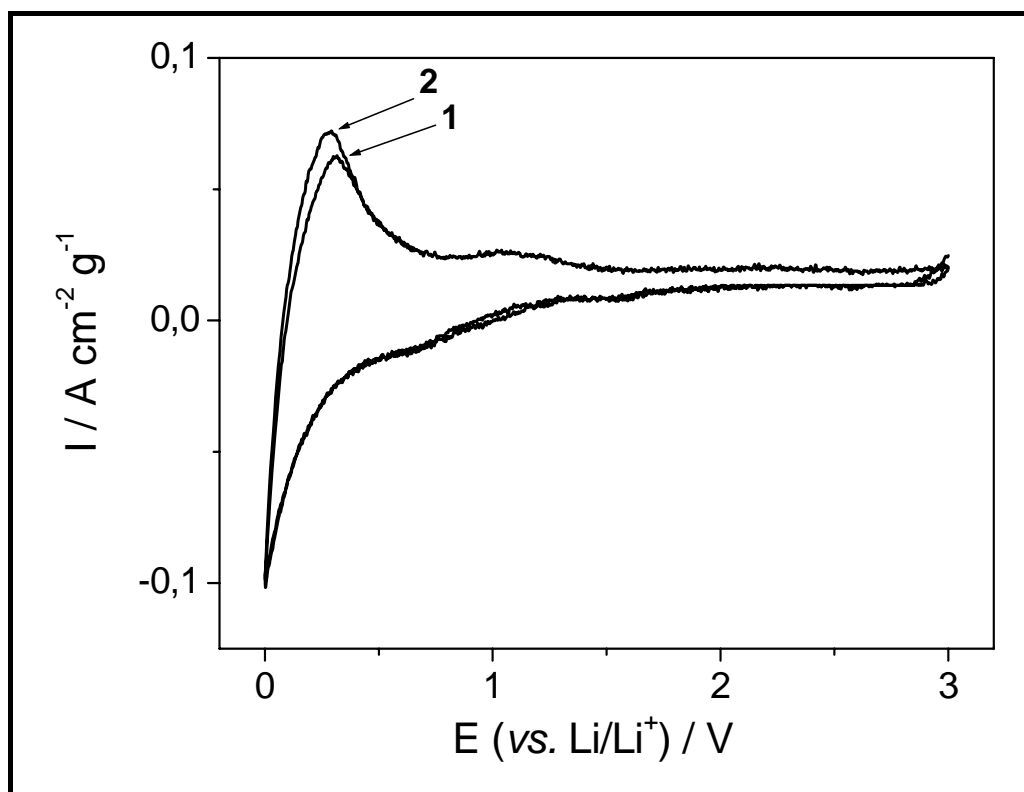
### 4.1 - NANOTUBOS DE PAREDES MÚLTIPLAS

Para o estudo da avaliação do desempenho de compósito de NiO:MWNTs, considerou-se necessário um estudo prévio do comportamento eletroquímico de eletrodo constituído de apenas de MWNTs como material de anodo para baterias de íons-lítio.

Nesta etapa do trabalho, foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica (CV), galvanostáticos – curvas de carregamento e descarregamento, avaliando-se os processos de intercalação e desintercalação de íons-lítio e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Inicialmente, com o intuito de conhecer os potenciais de carregamento e descarregamento de íons-lítio em eletrodos de MWNTs, a técnica de voltametria cíclica foi conduzida usando Li em folha como eletrodo de referência e como eletrodo auxiliar em uma solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub>

dissolvido em uma mistura 1:1 (v/v) de EC:DMC. Os voltamogramas obtidos para os dois primeiros ciclos no intervalo de potencial de 3,0-0,0 V são apresentados na FIGURA 4-1.

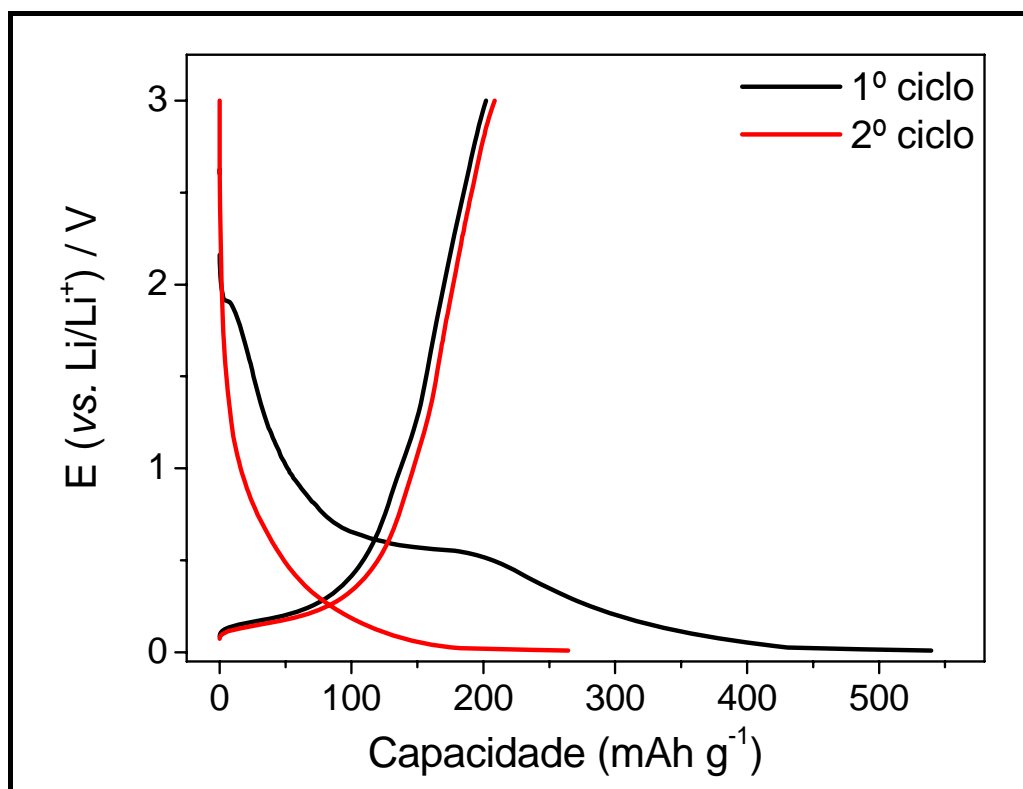


**FIGURA 4-1** – Perfis voltamétricos para o eletrodo de MWNTs em meio de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Analisando os voltamogramas na FIGURA 4-1, é possível comentar que íons lítio podem reversivelmente ser carregados e descarregados em eletrodos de MWNTs. O potencial de carregamento é próximo a  $0,0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) e, no entanto, o processo inverso, descarregamento, está no intervalo de  $0,0$ - $0,6 \text{ V}$ , comportamento similar ao encontrado na literatura [51,101]. Também é possível observar que a intensidade do pico de oxidação aumenta com a variação do número de ciclos, indicando que a capacidade reversível aumenta, quando se avalia apenas os dois primeiros ciclos.

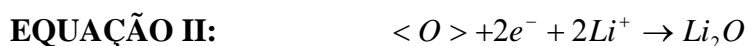
O comportamento cíclico do processo de carregamento/descarregamento para os eletrodos de MWNTs foi avaliado

utilizando a técnica galvanostática com a aplicação de uma densidade de corrente de 50 mA por grama de material ativo. As curvas obtidas da variação do potencial com a capacidade para os dois primeiros ciclos são mostradas na FIGURA 4-2.



**FIGURA 4-2** – Curvas de carregamento e descarregamento de íons-lítio para o primeiro e segundo ciclo para eletrodo de MWNTs em meio de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  dissolvido em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC obtidos da aplicação da densidade de corrente igual a  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  no intervalo de potencial de 3,00-0,01 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ).

Para a primeira curva de carregamento, inicialmente se observa um decaimento do potencial na região de 2,0-0,6 V até cerca de  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ . Esta variação do potencial é relativa a redução de moléculas dioxigenadas ou grupos funcionais em que oxigênio esteja presente, como representado pela EQUAÇÃO II, onde <O> representa as espécies oxigenadas [48].



Após o processo apontado acima, é observado um patamar na região de 0,6 V, que conforme comentado na introdução deste trabalho, é relativo a decomposição do eletrólito levando a formação de um filme passivo na superfície do eletrodo (SEI), que pode ser representada pela EQUAÇÃO III.



Quando a capacidade atinge um valor de 225 mAh g<sup>-1</sup>, uma nova queda de potencial é observada até 0,0 V (que indica o final do processo). Neste potencial se faz a inversão da corrente e se inicia o processo de descarregamento dos íons-lítio.

Durante o primeiro processo de carregamento, uma capacidade de 540 mAh g<sup>-1</sup> foi alcançada, no entanto, uma capacidade de descarregamento de apenas 202 mAh g<sup>-1</sup> foi obtida. Para o primeiro ciclo, a capacidade irreversível (338 mAh g<sup>-1</sup>) é relativa ao processo descrito pela EQUAÇÃO III.

Para o segundo ciclo há uma mudança significativa na curva de carregamento observando um decaimento de potencial de 3,0-0,0 V, indicando que os processos referentes as EQUAÇÕES II e III ocorrem apenas no primeiro ciclo. Por outro lado, a curva de descarregamento para o segundo ciclo é muito semelhante ao do primeiro ciclo.

No segundo ciclo, durante o ciclo subsequente, entre 3,00-0,01 V, uma pequena capacidade irreversível ( $C_{IRR.}$ ) é observada, 56 mAh g<sup>-1</sup>. O baixo valor da  $C_{IRR.}$  é uma vantagem apresentada para tal processo, entretanto a capacidade reversível ( $C_{REV.}$ ) obtida, 208 mA g<sup>-1</sup>, correspondendo uma estequiometria igual a  $Li_{0,56}C_6$ , também é muito baixa quando comparado com o valor teórico para o grafite (372 mAh g<sup>-1</sup>, correspondendo a estequiometria igual a  $Li_1C_6$  [15]). Apesar da baixa  $C_{REV.}$ , o resultado obtido na presente investigação é comparável com os valores da literatura, conforme apontado na TABELA 4-1.

**TABELA 4-1**– Comparação da capacidade reversível ( $C_{REV.}$ ) e da estequiometria de x em “ $Li_xC_6$ ” para células MWNTs/Li reportado na literatura.

| Sistema | $C_{REV.}$ (mAh g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup> | x em “ $Li_xC_6$ ” <sup>2</sup> | Ref.                   |
|---------|--|---------------------------------|------------------------|
| MWNTs   | 340  | 0,91                            | 51                     |
|         | 270  | 0,73                            | 46,102                 |
|         | ~ 200  | 0,54                            | 49-51,101,103,<br>104, |
|         | 125  | 0,34                            | 105                    |

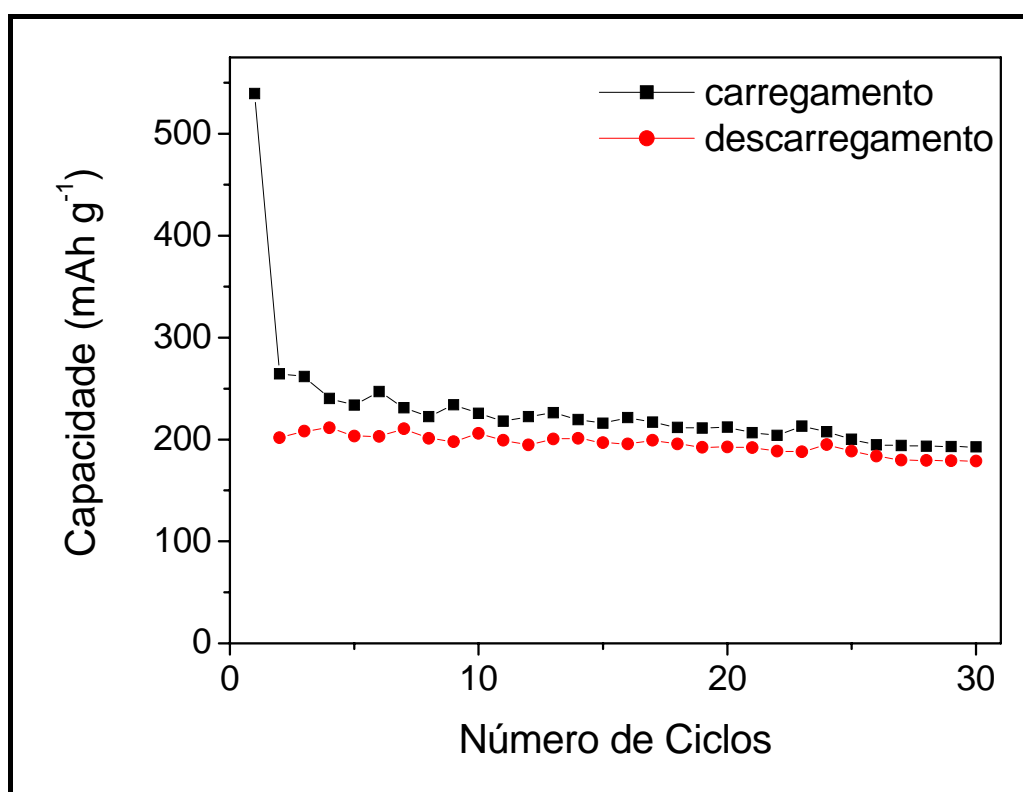
O próximo passo foi investigar a variação da capacidade de carregamento e descarregamento em função do número de ciclos, FIGURA 4-3. Observa-se que a capacidade de carregamento cai bruscamente quando comparada com os valores obtidos para o primeiro e segundo ciclo, porém, as capacidades (tanto de carregamento, quanto de descarregamento) tendem a se estabilizar em valores próximos a 210 mAh g<sup>-1</sup>.

Para justificar essa menor capacidade de intercalação de íons-lítio obtidas para os MWNTs quando comparado ao grafite pode-se avaliar os modelos teóricos propostos na literatura para adsorção de íons-lítio em nanotubos [35,106]. Neste caso tem-se proposto, especialmente para os nanotubos de paredes simples (SWNTs), que os íons de Li<sup>+</sup> preferem ficar localizados na superfície externa dos tubos, ou seja, os íons-lítio são adsorvidos nas paredes dos CNTs. Na presente investigação são utilizados MWNTs como materiais hospedeiros para íons-lítio, esses CNTs consistem de folhas gráficas de geometria cilíndrica fechada, como modelo de “bonecas russas”. Os tubos concêntricos são separados por forças de van der Waals e um típico espaçamento entre os tubos é na ordem de 3,4 Å [21]. Assumindo que íons lítio

<sup>1</sup> Valores indicados para o segundo ciclo de carregamento/descarregamento de íons-lítio.

<sup>2</sup> Baseado no valor teórico de carbono grafite com capacidade igual a 372 mAh g<sup>-1</sup>.

podem somente combinar-se a com um hexágono na superfície externa da folha grafítica enrolada, a estequiometria não poderá ser maior que  $\text{LiC}_6$ . Além disso, um outro fator também limita esta estequiometria, o fechamento dos tubos, impedindo que haja uma difusão (mesmo que pequena) dos íons-lítio para a superfície interna do tubo. Desta maneira, conclui-se que a capacidade não pode ultrapassar a do carbono grafite e que os resultados obtidos são coerentes a análise do mecanismo de carregamento/descarregamento de íons-lítio em MWNTs.



**FIGURA 4-3** - Variação da capacidade reversível vs. número de ciclos de carregamento / descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a  $50 \text{ mA g}^{-1}$  em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 3,00-0,01 V para o eletrodo de MWNTs.

Por outro lado, na literatura também se discute que a formação de defeitos nas paredes dos nanotubos possibilita que os íons-lítio penetrem dentro



do tubo, aumentado a capacidade de estocagem e conseqüentemente aumento a capacidade, porém, este assunto será discutido em outro item neste trabalho.

Uma avaliação do sistema MWNTs/Li por EIS foi realizada no intervalo de 100 kHz-10 mHz no potencial de circuito aberto (OCV). Essas medidas foram feitas em uma mesma amostra em duas diferentes condições, após a montagem da célula e esperado que o OCV se estabilizasse, nomeada como nova, e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento, sendo a amostra sempre retirada após o ciclo de descarregamento (na forma deslitiada) e esperado a estabilização de OCV.

Os resultados obtidos com a variação de freqüência foram colocados em uma representação do tipo diagrama de Nyquist e são mostrados na FIGURA 4-4 (a) nova e (b) após 20 ciclos para a célula MWNTs/Li.

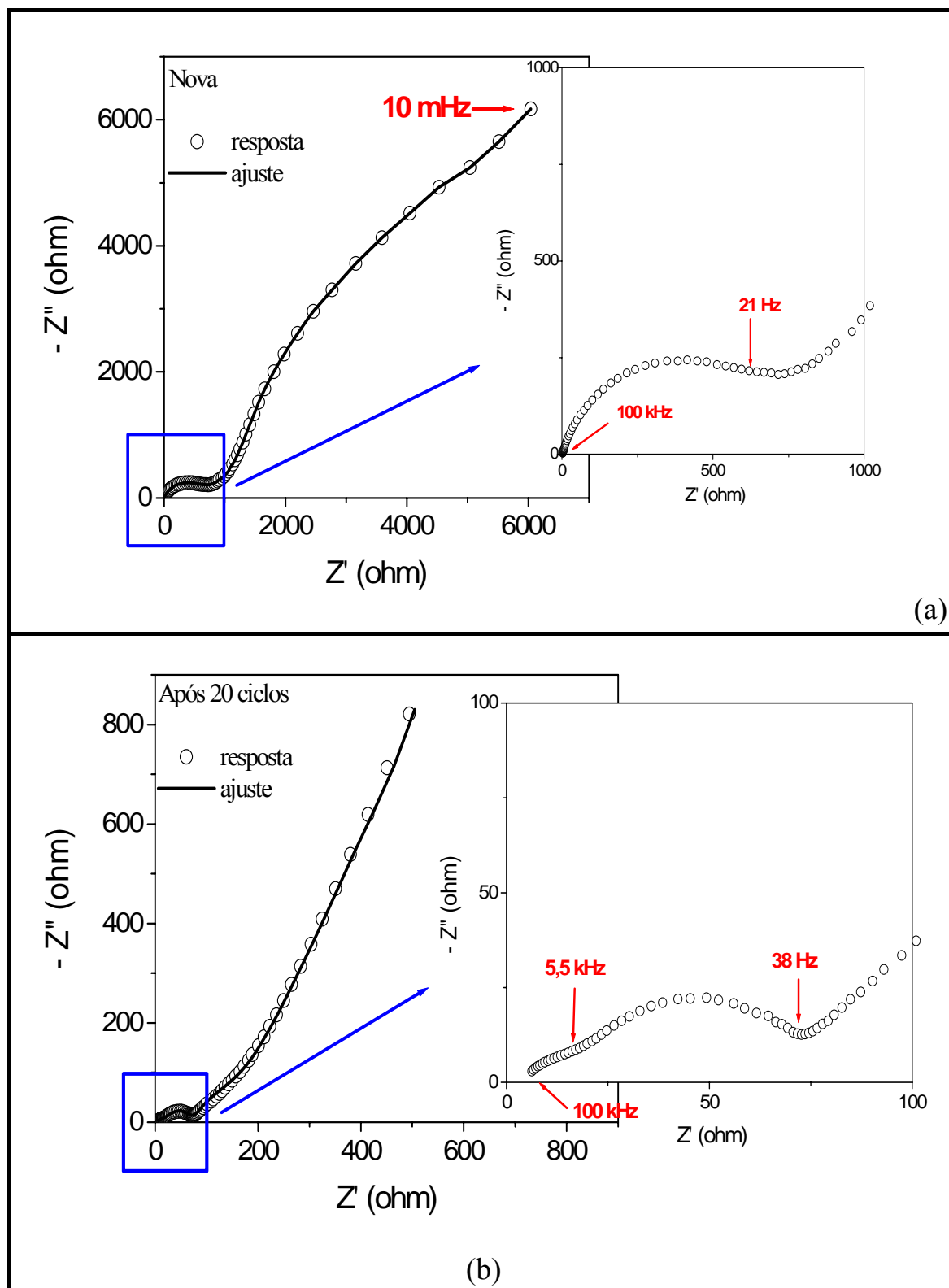


FIGURA 4-4 – Diagramas de Nyquist para a célula MWNTs/Li obtidas em OCV na forma dislitiada (a) nova e (b) após 20 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.

O espectro de impedância obtido para a amostra nova, FIGURA 4-4 (a), exibe um semicírculo 100 kHz-10 Hz seguido de um aumento quase-linear no intervalo de 10-0,01 Hz. Por outro lado, no diagrama de Nyquist obtido após 20 ciclos, FIGURA 4-4 (b), observa-se a formação de dois processos em altas frequências: entre (i) 100 – 5,50 kHz, semi-círculo menor e (ii) entre 5,50 kHz-38,0 Hz, segundo semicírculo de maior resistência, seguido do aumento linear entre 10-0,01 Hz.

Primeiramente, deve-se enfatizar que ocorre a formação de um filme interfacial logo que a célula é montada (na escala de segundos) e como esperou-se a estabilização do OCV para iniciar as medidas de EIS, o semicírculo em altas frequências para a célula nova, FIGURA 4-4 (a), pode ser associado à resistência deste filme formado ao processo de entrada e saída de íons-lítio na interface eletrodo/eletrólito. Após 20 ciclos, observa-se que o semicírculo em alta frequência é diminuído e pode ser explicado da seguinte maneira: uma vez que a célula foi mantida sob ciclos de carregamento/descarregamento, o caminho difusional dos íons lítio foi gradualmente ampliado com a permeação do eletrólito no eletrodo e desta maneira um número maior de sítios foi ativado e a condutividade dos íons-lítio aumentou na interface eletrodo/eletrólito.

Para efetuar análises quantitativas dos diagramas de Nyquist obtidos, os espectros foram tratados a partir da simulação com circuitos eletrônicos, utilizando os elementos R, para resistências, CPE, elemento de fase constante, no lugar de capacitância pura e W, impedância de Warburg. Nesta etapa, utilizou-se o método dos mínimos quadrados não-lineares (NLLSQ) com o auxílio do *software ZView (Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software)*.

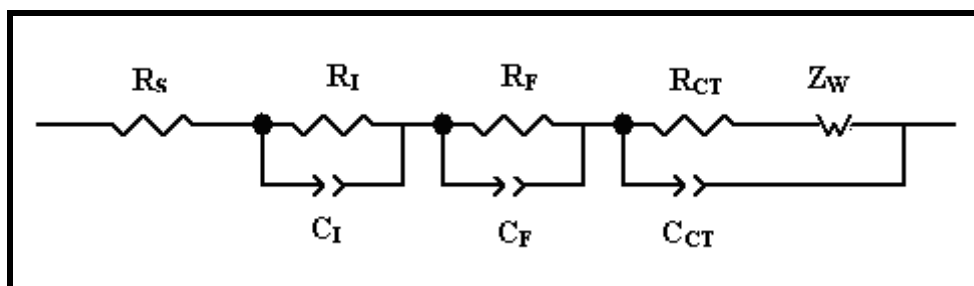
Na literatura, quando EIS é empregada para a caracterização de eletrodos de CNTs, diversos tipos de circuitos eletrônicos são associados como mostrado na TABELA 4-2, onde  $R_S$ ,  $R_F$ ,  $R_{CT}$  são as resistências associadas a

solução, ao filme formado e a transferência de elétrons, respectivamente. Nestes diagramas, também é observado a contribuição de  $CPE_F$ ,  $CPE_{DL}$  que referem-se, respectivamente, a capacitância do filme formado e a da dupla camada.

**TABELA 4-2** – Circuitos equivalentes para interface nanotubos de carbono obtidos da literatura.

|   | Modelo | Ref.       |
|---|--------|------------|
| 1 |        | 51,102,104 |
| 2 |        | 47,105     |
| 3 |        | 105        |
| 4 |        | 105        |

Neste trabalho, os modelos apontados na TABELA 4-2 foram testados para as amostras nova e após 20 ciclos. O melhor ajuste a curva experimental foi escolhido quando se obteve um menor valor de NLLSQ (na ordem de  $10^{-4}$ ) e um circuito equivalente do tipo Voigt, análogo a  $R//CPE$  em série, sendo o último contendo impedância de Warburg (W), apresentou melhor resultado. O circuito associado a este modelo para ambas as amostras é apresentado na FIGURA 4-5.



**FIGURA 4-5** – Circuito equivalente para a célula MWNTs/Li proposto para o ajuste do diagrama de impedância obtido após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio.

Na literatura são propostos modelos físicos para eletrodos porosos [107-111] e com o auxílio de EIS juntamente com estudos matemáticos é possível estudar, por exemplo, a cinética de carregamento de íons-lítio em filme [112]. No presente trabalho tal aprofundamento não foi aplicado, mas nesta etapa procurou-se avaliar as mudanças superficiais causadas pelos ciclos de carregamento/descarregamento por EIS, apenas analisando-se as mudanças nos valores de capacitâncias e resistências. Assim foram atribuídas:  $R_I//C_I$  relacionada impedância relativa a interface-coletor de corrente,  $R_F//C_F$ , relativos a resistência e capacitância do filme formado e  $R_{CT}//C_{CT}$  relativos a resistência de troca de elétrons e da dupla camada elétrica. Desta maneira, a TABELA 4-3 aponta os valores dos parâmetros de impedância obtidos pelo ajuste usando o circuito equivalente apresentado acima para a célula MWNTs/Li obtidos dos espectros de impedância após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento.

**TABELA 4-3** – Parâmetros de impedância obtidos pelo ajuste usando o circuito equivalente associado para a célula de MWNTs/Li em OCV, após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.

| Sistema                           | MWNTs        |      |       |
|-----------------------------------|--------------|------|-------|
|                                   | Nº de ciclos | 0    | 20    |
| $R_F (\Omega \text{ cm}^{-2})$    |              | 454  | 43,8  |
| $R_{CT} (\Omega \text{ cm}^{-2})$ |              | 865  | 93,16 |
| $C_F (\text{F } 10^{-5})$         |              | 2,81 | 2,60  |
| $C_{DL} (\text{F } 10^{-4})$      |              | 6,27 | 47,7  |

Primeiramente é possível notar pelos dados apontados na tabela acima que o valor de capacitância associado a formação do filme passivo na superfície do eletrodo ( $C_F$ ) apresenta valor típico encontrado na literatura [113], ou seja, na ordem de  $10^{-5}$ . Também é indicado que uma vez formado o filme na superfície eletródica após a montagem da célula não há variação na espessura desse filme com o número de ciclos, uma vez que não houve variação no valor da  $C_F$ .

Por outro lado, as variações significativas ocorrem nas resistências, tanto do filme formado ( $R_F$ ) quanto relativo ao processo de entrada e saída de íons-lítio ( $R_{CT}$ ), e na capacitância da dupla camada ( $C_{DL}$ ). Após 20 ciclos é observado que a  $R_F$  é diminuída na ordem de uma casa decimal, indicando uma maior facilidade para a entrada e saída de íons justificando assim uma diminuição da resistência associada a este processo,  $R_{CT}$ . Também deve-se lembrar que estas modificações também são resultados do desenvolvimento do caminho difusional, conforme comentado anteriormente.

Como não foi observada uma variação significativa na capacidade reversível durante o número de ciclos estudado, FIGURA 4.3, pode-se dizer que os resultados obtidos por impedância apenas indicam que a modificação do eletrodo antes do seu uso e após 20 ciclos não foi significativa, justificando o

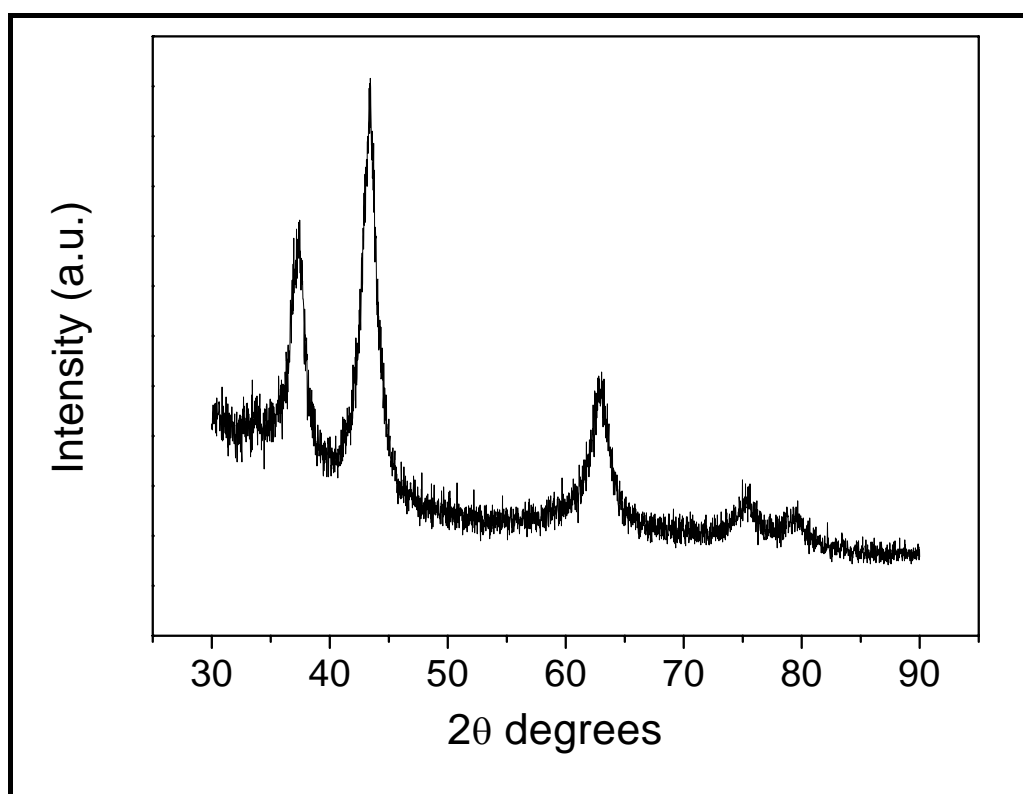
uso deste material, MWNTs, como material ativo para preparação de compósitos para material ativo para anodos em baterias de íon-lítio.

## 4.2 - COMPÓSITOS DE NiO:MWNTs

Pelo que foi observado no item anterior os MWNTs apresentam uma boa estabilidade para o processo de carregamento e descarregamento dos íons-lítio quando utilizado como anodo, porém uma capacidade relativamente baixa. Tal capacidade pode ser melhorada se adicionados metal(is) ou óxido(s) metálico(s), uma vez que estes vêm sendo investigados para a aplicação como anodos em baterias de íon-lítio, conforme comentado anteriormente. Desta maneira, neste trabalho foi investigado o desempenho de compósitos do tipo NiO:MWNTs como anodos para baterias de íon-lítio. Assim a potencialidade, frente ao carregamento/descarregamento de íons-lítio em compósitos de NiO (previamente preparado pelo método de “*spray pyrolysis*”) com MWNTs será discutida a seguir.

### 4.2.1 Caracterização Física das partículas de NiO sintetizadas

O primeiro passo desta parte do trabalho foi a caracterização das partículas de óxido de níquel obtidas. O material na forma de pó foi obtido da pulverização de uma solução de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $600^\circ \text{C}$  que foi caracterizado por difração de raios-X (XRD) e o difratograma obtido é apresentado na FIGURA 4-6.



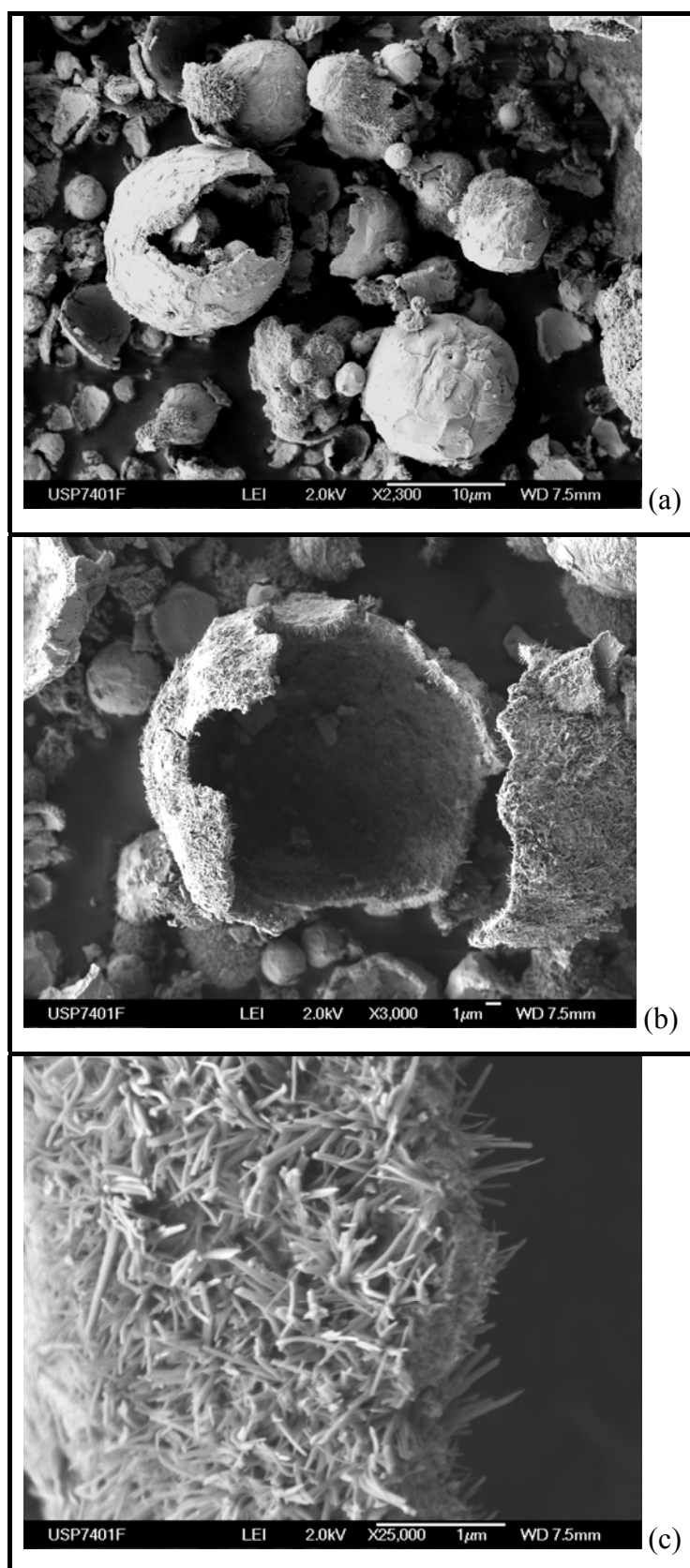
**FIGURA 4-6** – Difratoograma de raios-X do pó de NiO obtido da pulverização de uma solução de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $600^\circ \text{ C}$ .

Observa-se no difratograma três picos principais em  $2\theta$  de  $36^\circ$ ,  $42^\circ$  e  $62^\circ$ , os quais podem ser perfeitamente indexados em estruturas cristalinas cúbicas de NiO, indicando que não há impurezas no pó de NiO preparado.

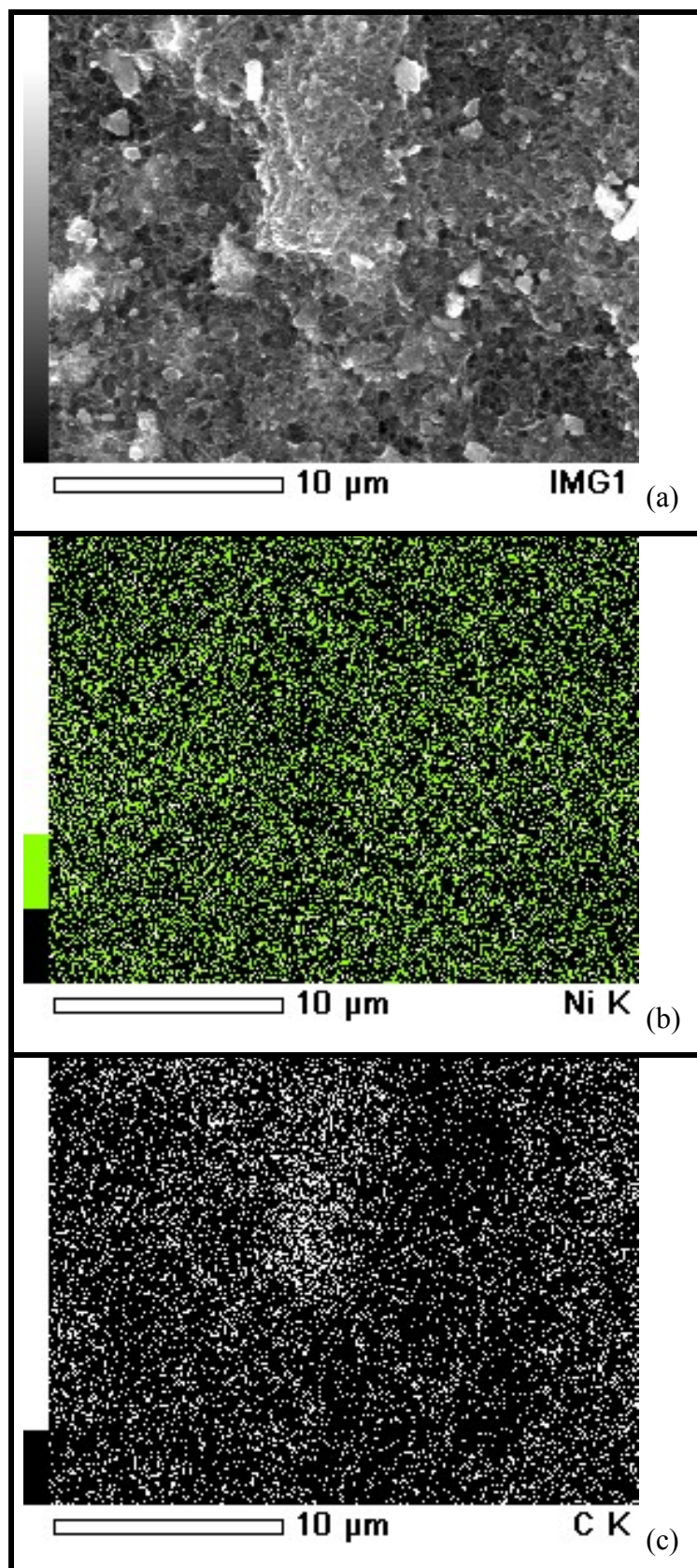
A morfologia e o tamanho das partículas de NiO foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV), FIGURA 4-7. A FIGURA 4-7 (a) é uma visão geral, sendo possível observar que as partículas apresentam uma forma esférica. Também é possível observar que há uma distribuição não-homogênea quanto ao tamanho das partículas, variando de poucos a dezenas de micrometros.

Na FIGURA 4-7 (b) fez-se uma ampliação de uma única esfera e observa-se que esta é oca e que a parede apresenta uma morfologia diferenciada, conforme mostrada na FIGURA 4-7 (c). A parede dessas esferas apresentam-se como “filamentos” de diâmetro médio de ordem de 50 nm.





**FIGURA 4-7** – Micrografias para o pó de NiO obtido pelo método de “*spray pyrolysis*” a partir de uma solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  em diferentes ampliações.

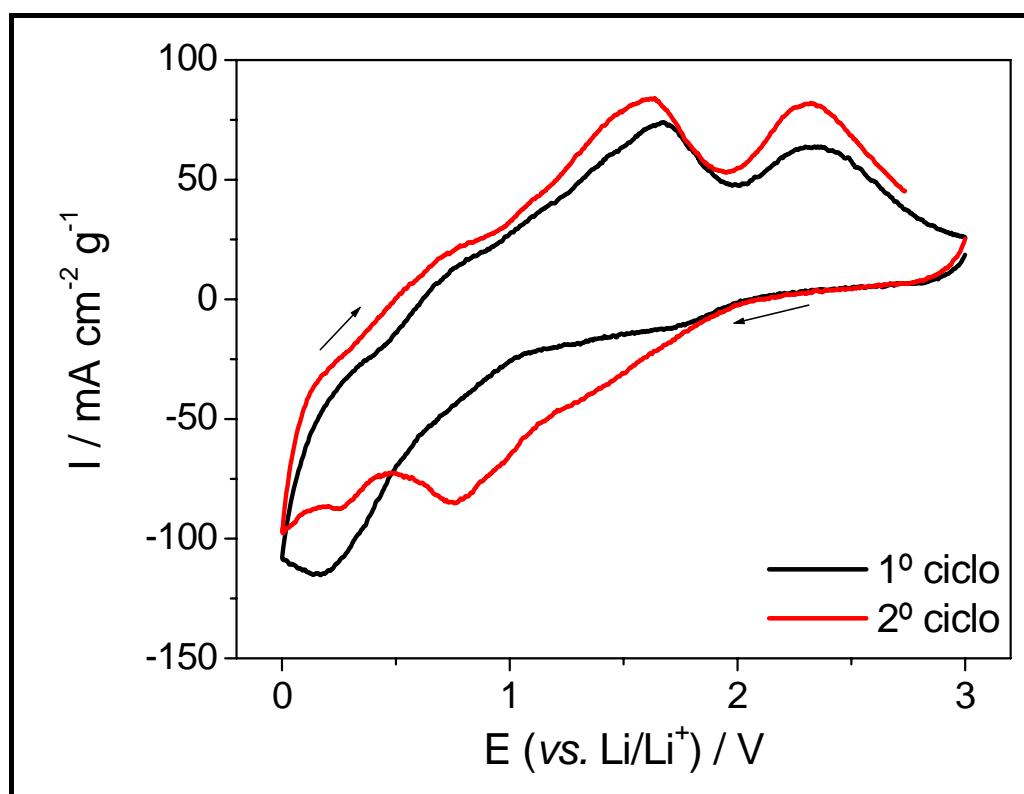


**FIGURA 4-8** – Mapeamento por Energia Dispersiva de Raios-X para NiO-MWNTs na proporção de 70:30.

Após a caracterização das partículas de NiO foram preparados os compósitos de NiO:MWNTs em diferentes proporções, conforme os resultados serão apresentados no próximo item. Porém para o compósito na proporção 70:30 foi realizado o mapeamento por energia dispersiva de raios-X (EDX) para os diferentes elementos (Ni e C) para investigar a distribuição dos elementos, FIGURA 4-8. Os pontos verdes, FIGURA 4-8 (b), e brancos, FIGURA 4-8 (c), representam a presença de Ni e C, respectivamente, constituídos na imagem representada pela FIGURA 4-8 (a). É possível afirmar que a distribuição de Ni e C são homogêneas, apesar da porcentagem baixa de C na amostra.

### 4.2.2 Caracterização Eletroquímica de NiO

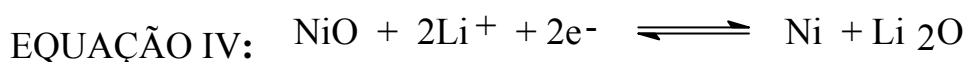
A caracterização eletroquímica das partículas de NiO sintetizadas foi realizada por CV a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  entre 3,0-0,0 V; buscando identificar os processos relativos ao carregamento e descarregamento de íons-lítio neste material. Os voltamogramas obtidos para os dois primeiros ciclos são apresentados na FIGURA 4-9.



**FIGURA 4-9** – Perfis voltamétricos para o eletrodo de NiO em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup>.

Em uma análise geral das curvas acima, é possível observar que na parte da corrente catódica dos voltamogramas há uma mudança de perfil entre o primeiro e o segundo ciclo. Por outro lado, na varredura anódica as curvas são bastante semelhantes, tais comportamentos são similares ao encontrado na literatura [114,115].

Um decaimento da corrente de redução na região de 1,10-0,20 V no primeiro ciclo corresponde a: redução inicial de Ni(II) a Ni(0), formação de Li<sub>2</sub>O, EQUAÇÃO IV, e a formação de um filme passivo na superfície do eletrodo (SEI), EQUAÇÃO III, [72,76,116], já discutido anteriormente.

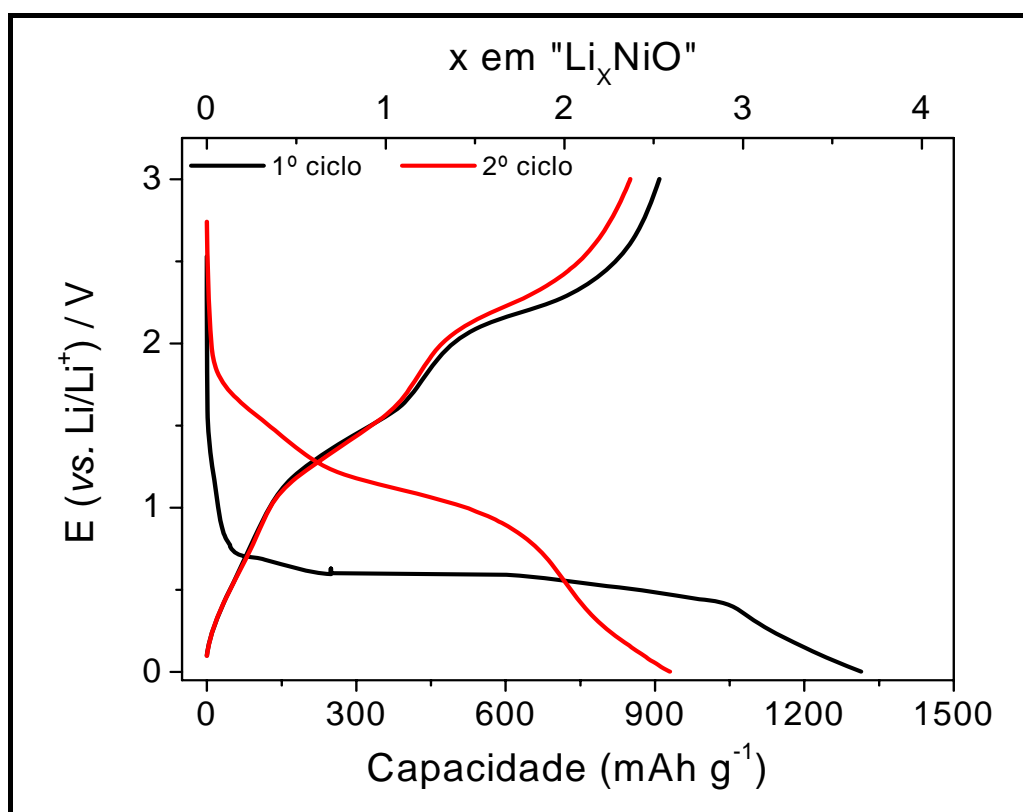


Para a varredura anódica são observados dois picos bem definidos nos potenciais de 1,60 e 2,30 V, indicando que há dois processos faradaicos

envolvidos. O primeiro pico pode ser atribuído à decomposição de  $\text{Li}_2\text{O}$  e o segundo a oxidação de  $\text{Ni}(0)$  a  $\text{Ni}(\text{II})$  [72], reação inversa da EQUAÇÃO IV.

Os resultados apresentados permitem inferir que o  $\text{NiO}$  quando empregado como eletrodo negativo em baterias de íon-lítio pode ser reversivelmente reduzido e paralelamente há a formação de  $\text{Li}_2\text{O}$ . A formação de  $\text{Li}_2\text{O}$  pode levar em uma baixa eficiência coulômbica, uma vez que este material é inativo eletroquimicamente [117], o que dificultaria a reversibilidade da reação representada pela EQUAÇÃO IV. Entretanto,  $\text{Ni}$  é um dos metais que apresenta maior capacidade catalítica entre os metais de transição [118]. Esta atividade catalítica do  $\text{Ni}$  sobre  $\text{Li}_2\text{O}$  foi investigada por Kang *et al.* [119]. Neste trabalho, os autores comprovaram por voltametria cíclica e difração de raios-X que durante a reação de redução de  $\text{Ni}(\text{II})$  a  $\text{Ni}(0)$  há formação de  $\text{Li}_2\text{O}$  e que este se decompõe na reação de oxidação de níquel metálico, confirmando a reversibilidade deste material.

O próximo tópico a ser analisado para  $\text{NiO}$  sintetizado é a reversibilidade de carregamento/descarregamento de íons-lítio. Neste estudo as curvas de potencial *vs.* capacidade específica para as células de  $\text{NiO}/\text{Li}$  foram obtidas uma corrente constante de  $50 \text{ mA g}^{-1}$  no intervalo de 0,01 a 3,00 V (*vs.*  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). A FIGURA 4-10 exhibe as curvas obtidas para os dois primeiros ciclos para o processo de carregamento/descarregamento de íons-lítio para o eletrodo de  $\text{NiO}$ .



**FIGURA 4-10** – Curvas de carregamento/descarregamento para o primeiro e segundo ciclo para o eletrodo de NiO e curva de potencial vs. composição para célula de NiO/Li. Curvas obtidas em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a uma densidade de corrente de  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .

No primeiro carregamento de íons-lítio uma capacidade igual a  $1314 \text{ mAh g}^{-1}$  para NiO é obtida. Na curva cronopotenciométrica é possível observar que há o aparecimento de três regiões distintas de decaimento de potencial: (i) na primeira ocorre uma queda de potencial no intervalo de  $2,53 \text{ V}$  até  $0,72 \text{ V}$ , seguido da (ii) formação de um patamar na faixa de  $0,70\text{-}0,45 \text{ V}$  e finalmente (iii) uma segunda queda, no intervalo de  $0,45\text{-}0,01 \text{ V}$ , correspondendo as capacidades de  $65, 978$  e  $271 \text{ mAh g}^{-1}$ , respectivamente.

Para um entendimento da origem dos decaimentos de potencial observados durante o primeiro carregamento, pode-se fazer uma analogia com o sistema  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}$  investigado por Grugeon e co-autores [72]. Neste estudo foi realizado difração de raios-X *in situ* com técnica galvanostática e com auxílio de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, os autores

concluíram que o platô é devido a reação de redução de íons cobre, formando uma espécie metálica de baixa cristalinidade, e a formação da SEI, enquanto que, o segundo decaimento foi atribuído a formação da espécie  $\text{Li}_2\text{O}$ . De modo similar pode-se dizer que a formação do patamar na primeira curva de carregamento, FIGURA 4-10, corresponde à reação de redução de níquel,  $\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$  e a formação da SEI, enquanto o segundo decaimento é atribuído a formação de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Quando se analisa a primeira curva de descarregamento, uma capacidade igual a  $909 \text{ mAh g}^{-1}$  é obtida, a qual é relativo ao processo inverso descrito acima, ou seja, primeiro há a decomposição de  $\text{Li}_2\text{O}$  e posteriormente a conversão de Ni a Ni(II) em potenciais acima de 1,50 V.

Para o segundo ciclo há uma mudança na curva de carregamento quando comparada com o primeiro ciclo, sugerindo a ocorrência de mudanças irreversíveis na estrutura das partículas do eletrodo [72], a qual, conforme comentado anteriormente, pode ser devido a formação do filme passivo (SEI) e de níquel metálico de baixa cristalinidade.

Uma capacidade total de  $1314 \text{ mAh g}^{-1}$  e uma capacidade reversível de  $909 \text{ mAh g}^{-1}$  foram obtidas para o primeiro ciclo. A capacidade de carregamento obtida foi 83 % maior que o valor teórico para NiO,  $718 \text{ mAh g}^{-1}$  [15], o que corresponde a uma estequiometria de 3,6 Li carregado. Essa capacidade “extra” é atribuída a formação da SEI, sendo este processo evidenciado na curva voltamétrica da FIGURA 4-9. Esses altos valores são coerentes ao encontrado na literatura, TABELA 4-4.

No seguinte ciclo os valores de  $930 \text{ mAh g}^{-1}$  para a capacidade de carregamento e  $850 \text{ mAh g}^{-1}$  para a capacidade reversível foram obtidos, correspondendo a inserção 2,6 Li e deste total 2,4 mols de elétrons são reversivelmente descarregados. A diferença observada entre os dois ciclos é devido a ocorrência de mudanças estruturais do eletrodo de NiO o que leva,

neste caso, a uma perda de 7 % na capacidade reversível, quando apenas analisados os dois primeiros ciclos de carregamento/descarregamento.

Como comentando anteriormente, os valores de carregamento/descarregamento de íons-lítio em eletrodos de NiO, quando analisado o primeiro ciclo, um valor quase que duas vezes maior que o teórico é obtido, apresentando coerência com os valores apontados em outros trabalhos na literatura, TABELA 4-4.

**TABELA 4-4** – Valores das capacidades de carregamento ( $C_{CAR.}$ ) e descarregamento ( $C_{DESCAR.}$ ) de íon-lítio reportados na literatura para sistema NiO/Li.

| Sistema | Morfologia     | 1º ciclo (mAh g <sup>-1</sup> ) |               | Ref.  |
|---------|----------------|---------------------------------|---------------|-------|
|         |                | $C_{CAR.}$                      | $C_{DESCAR.}$ |       |
| NiO     | Nanotubos      | 600                             | -             | 115   |
|         | Nanopartículas | 987                             | 665           | 71,76 |
|         | Esferas        | 1250                            | 800           | 120   |
|         | Filme          | 1800                            | 720           | 121   |
|         | Nanopartículas | 1300                            | 754           | 114   |
|         | Nanohaste      | 1350                            | 857           |       |
|         | Filme          | 1800                            | 1200          | 85    |

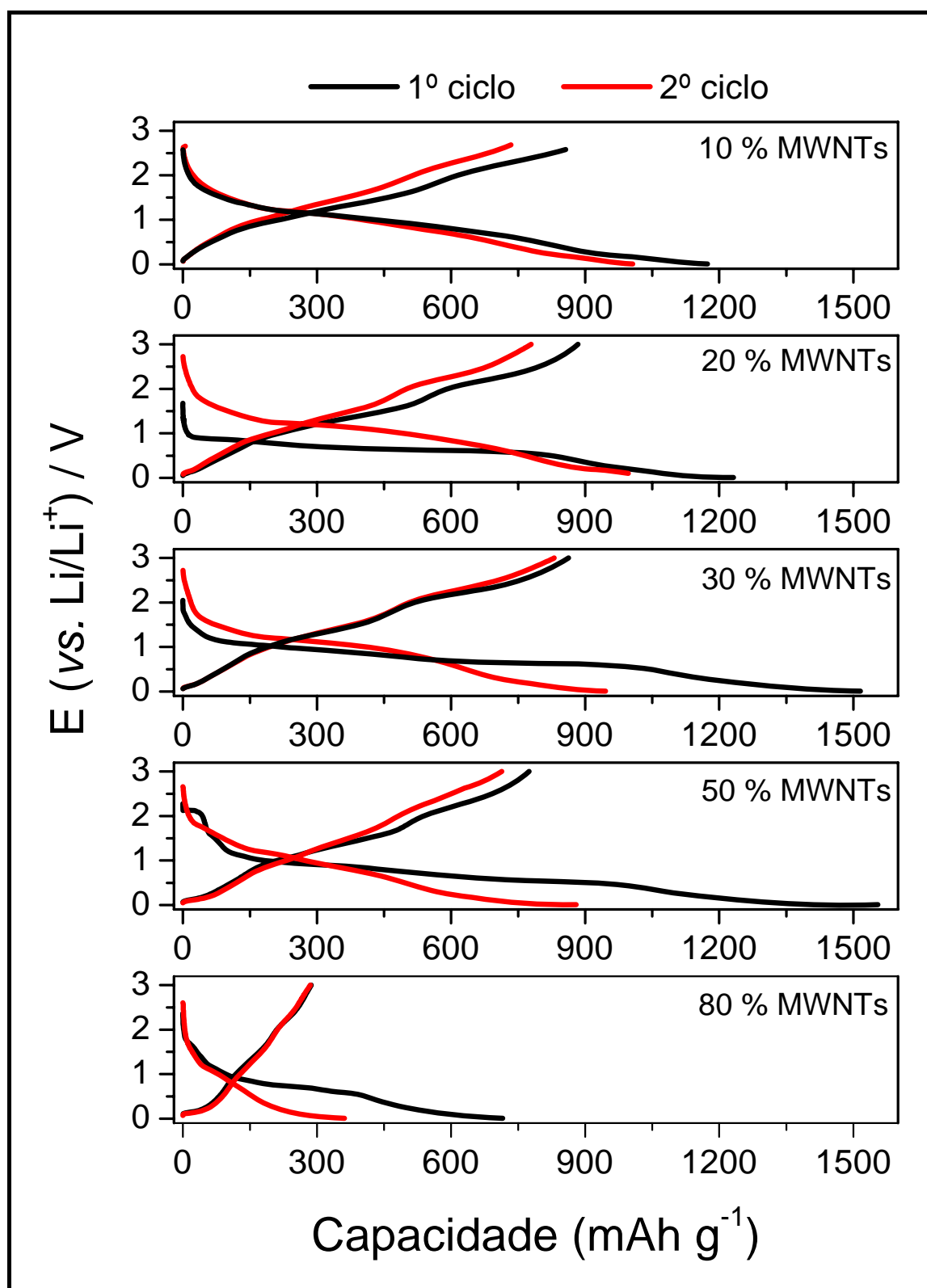
Os resultados obtidos mostram que é possível obter altos valores de capacidade para os ciclos iniciais quando se utiliza NiO como anodo em baterias de íon-lítio, porém devido a baixa estabilidade do material tem-se utilizado compósitos que contenham NiO ao invés deste material puro. Entre os diversos compósitos encontram-se as seguintes formulações: Ni-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [119], Ni-C [120], Ni-Co-C [122], NiO-Ni [123], NiO-PANI [124], que apresentam melhor estabilidade quando comparados ao NiO. No presente trabalho foi investigado o compósitos de NiO:MWNTs.



#### 4.2.2.1 Caracterização Eletroquímica de Compósitos de NiO:MWNTs

Foi comentado no Capítulo 1 que a investigação eletroquímica de compósitos metal-CNTs tem sido tema de alguns trabalhos recentes na literatura e observou-se que a capacidade de carregamento/descarregamento de íons-lítio para este tipo de configuração é aumentada quando comparada com os metais e/ou CNTs. Desta maneira, foram preparados compósitos constituídos de NiO e MWNTs em diferentes proporções analisado o desempenho destes no processo de carregamento e descarregamento de íons-lítio.

Na FIGURA 4-11 apresentam-se as curvas de carregamento e descarregamento de íons lítio para os compósitos de NiO:MWNTs em diferentes razões (% m/m) dos elementos constituintes. Essas curvas foram obtidas a uma densidade de corrente de  $50 \text{ mA g}^{-1}$  entre o intervalo de potencial de 3,00 a 0,01 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). É possível observar que, de modo geral, todas as curvas são similares quanto à sua forma. Durante o primeiro carregamento há inicialmente uma queda de potencial seguido da formação de um patamar na região de 0,90 V, que consome grande parte da capacidade, seguida de uma queda até 0,01 V. Desta maneira, pode-se dizer que os mesmos processos que ocorrem para NiO sucedem quando adicionado MWNTs, representados pelas EQUAÇÕES III e IV. Porém neste caso, uma outra reação deve ser somada, a de carregamento de íons-lítio em materiais carbonáceos, EQUAÇÃO I.



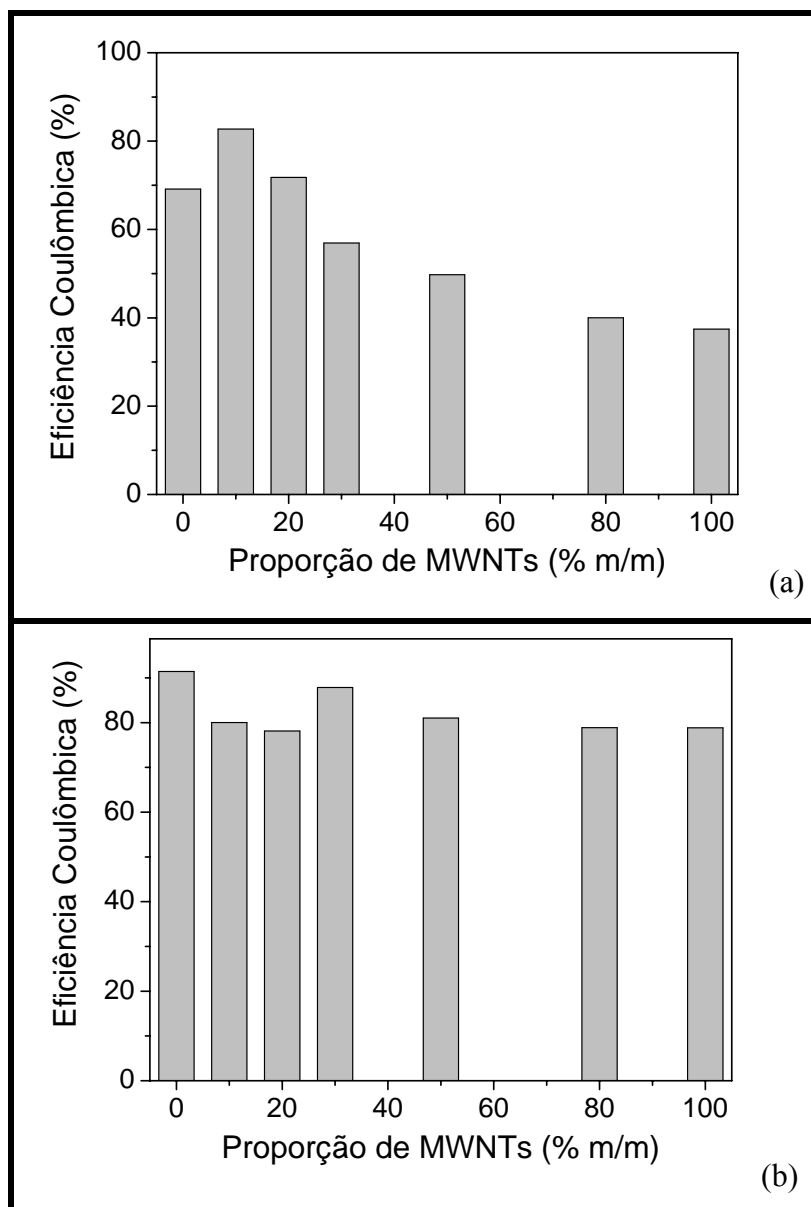
**FIGURA 4-11** – Curva de carregamento/descarregamento para o primeiro e segundo ciclo para os eletrodos de NiO:MWNTs em diferentes porcentagens de CNTs. Curvas obtidas em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a uma densidade de corrente de  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .

De posse dos resultados apresentados na FIGURA 4-11 é possível avaliar as capacidades de carregamento ( $C_{CAR.}$ ) e descarregamento ( $C_{DESCAR.}$ ) e a eficiência coulômbica (CE) para os compósitos de NiO:MWNTs em diferentes proporções e estes valores são apontados na TABELA 4-5.

**TABELA 4-5** – Valores da Capacidade de Carregamento ( $C_{CAR.}$ ) e de Descarregamento ( $C_{DESCAR.}$ ) para os compósitos de NiO:MWNTs em diferentes proporções.

| % m/m<br>de<br>MWNTs | 1º ciclo            |               |        | 2º ciclo            |               |        |
|----------------------|---------------------|---------------|--------|---------------------|---------------|--------|
|                      | mAh g <sup>-1</sup> |               | CE (%) | mAh g <sup>-1</sup> |               | CE (%) |
|                      | $C_{CAR.}$          | $C_{DESCAR.}$ |        | $C_{CAR.}$          | $C_{DESCAR.}$ |        |
| 0                    | 1314                | 908,8         | 69,16  | 930,0               | 850,4         | 91,44  |
| 10                   | 1173                | 970,5         | 82,74  | 1006                | 805,2         | 80,04  |
| 20                   | 1231                | 883,8         | 71,79  | 996,4               | 778,7         | 78,15  |
| 30                   | 1515                | 862,5         | 56,93  | 945,4               | 830,6         | 87,86  |
| 50                   | 1554                | 773,6         | 49,78  | 879,2               | 712,5         | 81,04  |
| 80                   | 715,5               | 286,3         | 40,01  | 360,7               | 284,5         | 78,87  |
| 100                  | 539,5               | 201,9         | 37,42  | 264,3               | 208,4         | 78,85  |

Para o primeiro ciclo observa-se que a capacidade de carregamento de lítio é aumentada com o aumento da porcentagem de MWNTs na amostra, atingindo um valor máximo entre 30 e 50 %, e que esta capacidade é diminuída quando a quantidade de nanotubos é elevada, maior ou igual a 80%. Por outro lado, uma maior eficiência coulômbica é obtida para compósitos que apresentam uma maior concentração do óxido na amostra, ou seja, são mais reversíveis. Desta maneira é possível dizer que aumentando a porcentagem de carbono na amostra, há uma diminuição na eficiência coulômbica, FIGURA 4-12 (a).



**FIGURA 4-12** – Eficiência Coulômbica para o (a) primeiro ciclo e (b) segundo ciclo de carregamento/descarregamento de íons-lítio para os compostos de NiO:MWNTs em função da porcentagem de MWNTs.

A diminuição da eficiência coulômbica para o primeiro ciclo pode ser explicado pela energia gasta para a formação da SEI e redução de Ni(II), patamar característico na região de 0,90 V, conforme comentando anteriormente. Por exemplo, no caso do eletrodo de NiO a  $C_{CAR}$  está em torno de  $991 \text{ mAh g}^{-1}$ , sendo que cerca de um terço dessa energia é consumida para os processos citados acima. Esta porcentagem é aumentada com a adição de MWNTs no composto. Quando analisado da mesma forma, o composto

NiO:MWNTs na proporção de 70:30 tem uma  $C_{CAR.}$  igual a  $1515 \text{ mAh g}^{-1}$ , sendo que aproximadamente  $754 \text{ mAh g}^{-1}$  é referente a formação do patamar observado em torno de  $0,90 \text{ V}$ , ou seja, cerca de  $50 \%$  são gastos para tais processos. Desta maneira, é possível dizer que a adição de MWNTs ocasiona um aumento da área específica, aumentando a energia de carregamento, sendo que boa parte desta energia é gasta para a formação da SEI. Paralelamente, com a diminuição da porcentagem de NiO há formação de uma menor quantidade de Ni(0) durante a reação de carregamento e, conseqüentemente, uma menor decomposição de  $\text{Li}_2\text{O}$ , durante a reação reversa, uma vez que esta reação é catalisada por partículas de Ni(0), como descrito anteriormente.

Quando analisado as capacidades para o segundo ciclo observa-se que há um decaimento energético para todas as amostras estudadas, comparada com as capacidades do primeiro ciclo, TABELA 4-5. Para a  $C_{DESCAR.}$  observa-se que, com a adição de nanotubos há um ligeiro aumento na capacidade das amostras com o porcentagem menor ou igual a  $30 \%$ , enquanto que, para as amostras com proporção maior ou igual a  $50 \%$  de carbono há uma queda na capacidade, assemelhando-se a valores de capacidade dos MWNTs puros, FIGURA 4-2. Quando analisado a eficiência coulômbica para o segundo ciclo, FIGURA 4-12 (b), observa-se que os valores estão em torno de  $80 \%$  e o compósito NiO:MWNTs, na proporção 70:30, apresenta um valor um pouco maior quando comparado com as demais proporções investigadas.

É possível avaliar a contribuição energética de NiO quando estes são adicionados na preparação de compósitos dos nanotubos. Considerando o valor de capacidade de descarregamento (capacidade reversível) para MWNTs determinada em experimento prévio, a contribuição da capacidade experimental de NiO ( $Q_{NiO}$ ) para a preparação de compósitos pode ser determinada pela EQUAÇÃO V:

**EQUAÇÃO V:** 
$$Q_{NiO} = \frac{Q_{NiO:MWNTs} - (Q_{MWNTs} \cdot X_{MWNTs})}{X_{NiO}}$$

onde  $Q_{NiO:MWNTs}$  é a capacidade reversível para o compósito NiO:MWNTs,  $Q_{MWNTs}$  é a capacidade reversível para MWNTs,  $X_{MWNTs}$  e  $X_{NiO}$  são as frações molares de MWNTs e NiO no compósito, respectivamente. Usando a EQUAÇÃO V, os valores aproximados das capacidades no primeiro e segundo ciclos para a contribuição de NiO em compósitos de NiO:MWNTs obtidos em diferentes proporções são dados na TABELA 4-6.

**TABELA 4-6** – Valores da contribuição de NiO para a capacidade no primeiro e segundo ciclo e composição do “Li<sub>x</sub>NiO” em compósitos de NiO:MWNTs.

| % de NiO | 1º ciclo                         |                            | 2º ciclo                         |                            |
|----------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|
|          | $Q_{NiO}$ (mAh g <sup>-1</sup> ) | x em “Li <sub>x</sub> NiO” | $Q_{NiO}$ (mAh g <sup>-1</sup> ) | x em “Li <sub>x</sub> NiO” |
| 90       | 1055                             | 2,9                        | 871                              | 2,4                        |
| 80       | 1053                             | 2,9                        | 922                              | 2,5                        |
| 70       | 1144                             | 3,2                        | 1098                             | 3,0                        |
| 50       | 1346                             | 3,7                        | 1216                             | 3,3                        |
| 20       | 622                              | 1,7                        | 588                              | 1,6                        |

É possível observar pelos resultados que para o primeiro ciclo os valores correspondentes a contribuição da capacidade de NiO são maiores quando comparada com o valor teórico (718 mAh g<sup>-1</sup>) e, conseqüentemente, uma maior quantidade de lítio é reversivelmente descarregado. Quando analisado a  $Q_{NiO}$  para o segundo ciclo observa-se que a capacidade é diminuída ocasionando uma mudança na estequiometria do sistema, e que estes valores aproximam dos valores de  $C_{DESCAR.}$  para o primeiro ciclo de NiO, quando comparado com os resultados apresentados na TABELA 4-5. Porém, observa-se que para os compósitos que apresentam porcentagem em torno de 70% de NiO há um

ligeiro aumento no valor da  $Q_{NiO}$ , uma boa capacidade reversível para o segundo ciclo (em torno de  $830 \text{ mAh g}^{-1}$ ) e melhor eficiência coulômbica. Estes resultados apontam este compósito como um material promissor para a preparação de anodos para baterias de íon-lítio.

Para avaliar o desempenho deste material como anodos a dependência da capacidade reversível em função do número de ciclos foi estudada para NiO e compósitos de NiO:MWNTs em diferentes proporções, FIGURA 4-13.

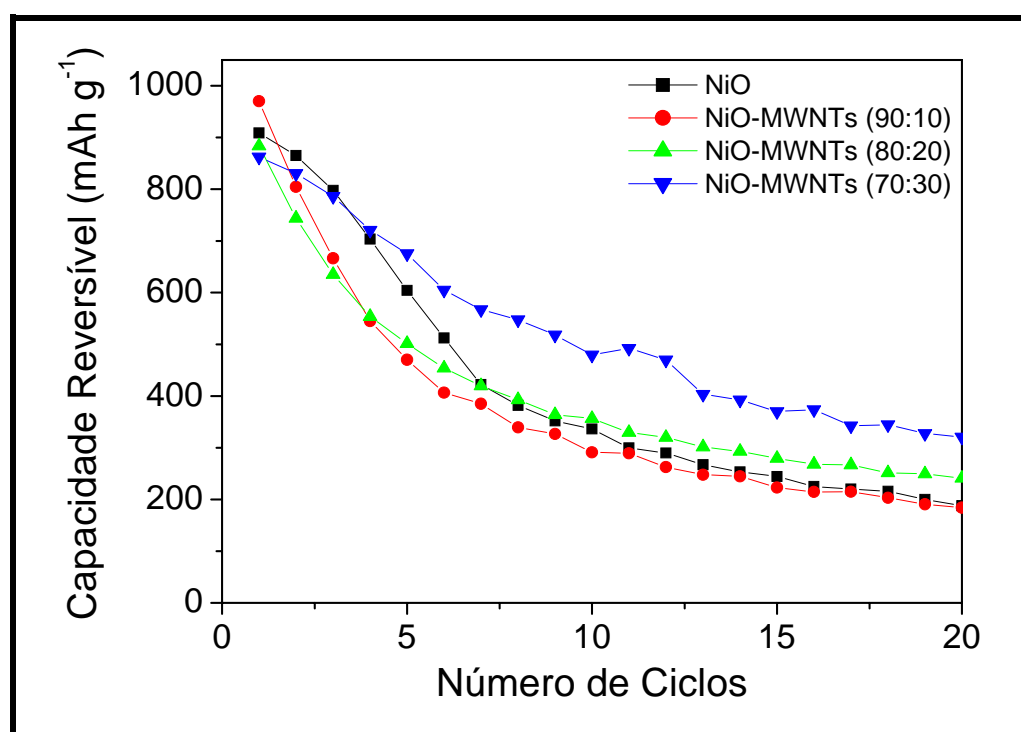


FIGURA 4-13 – Capacidade reversível em função do número de ciclos para NiO puro e para os compósitos de NiO-MWNTs em razões de 90:10, 80:20 e 70:30 em  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em de 1:1 (v/v) de EC:DMC a  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .

Em termos gerais, a capacidade diminui com a ciclagem, processo análogo ao NiO puro, porém quando a concentração de carbono é aumentada observa-se que estes tendem a uma melhor estabilidade durante ciclos subsequentes. Após 20 ciclos o eletrodo de NiO manteve a capacidade em cerca de  $191 \text{ mAh g}^{-1}$ , correspondendo a 22 % da capacidade inicial, valor este

comparável aos obtidos por outros autores que sintetizaram nanopartículas de NiO, os quais observaram uma conservação de energia em torno de 26 % após 20 ciclos [114,115].

Observou-se uma melhor estabilidade da capacidade com o número de ciclos quando a quantidade de nanotubos é aumentada no compósito. Na proporção de 70:30, após 20 ciclos, esta manteve-se em cerca de 320 mAh g<sup>-1</sup>, correspondendo a 37 % da capacidade inicial, mostrando que, com a adição de MWNTs no compósito há uma aumento significativo na conservação de energia.

Utilizando os resultados obtidos da FIGURA 4-13 e conhecendo-se o valor da C<sub>DESCAR.</sub> no 20º ciclo para MWNTs, FIGURA 4-3, juntamente com a EQUAÇÃO V, pode-se avaliar a contribuição de NiO no 20º ciclo na capacidade dos compósitos e assim determinar-se a estequiometria envolvida nestas amostras, TABELA 4-7.

**TABELA 4-7** – Capacidade de contribuição de NiO e composição para “Li<sub>x</sub>NiO” em compósitos de NiO:MWNTs em diferentes proporções para o 20º ciclo.

| % de NiO | Capacidade Calculada (mAh g <sup>-1</sup> ) | 20º ciclo                               |                            |
|----------|---|---|----------------------------|
|          |   | Q <sub>NiO</sub> (mAh g <sup>-1</sup> ) | x em “Li <sub>x</sub> NiO” |
| 0        | 718   | 191                                     | 0,53                       |
| 10       | 683   | 182                                     | 0,51                       |
| 20       | 648   | 248                                     | 0,70                       |
| 30       | 614   | 366                                     | 1,00                       |

Na TABELA 4-7 observa-se que a contribuição do NiO no compósito, em todas composições estudadas, é pequena quando comparada com os resultados teóricos. Uma maior contribuição é observada para o compósito com 30 % de NiO, porém o valor obtido representa apenas 60 %, do valor teórico. Para esta amostra há descarregamento de 1 mol de Li, enquanto



para compósitos com maior porcentagem de NiO a estequiometria é abaixo desta, sendo cerca de 0,5 mol de Li.

De posse dos resultados obtidos de carregamento e descarregamento de íons-lítio e uma vez avaliado que compósitos com porcentagem de 70 % de NiO apresenta um melhor comportamento cíclico, é possível descrever as equações estequiométricas referentes ao 1º e 2º ciclo, para os eletrodos puros de CNTs, NiO e para os compósitos,

TABELA 4-8.

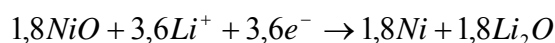
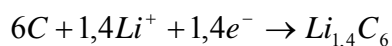
**TABELA 4-8** – Reações Estequiométricas para a Carregamento e Descarregamento de íons-lítio para o 1º e 2º ciclo para os eletrodos de MWNTs, NiO e compósito de NiO:MWNTs na proporção de 70:30.

---

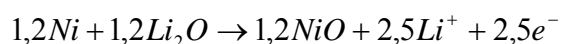
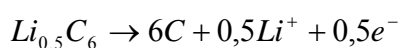
### 1º Ciclo

- *Puros:*

- ✓ Carregamento:

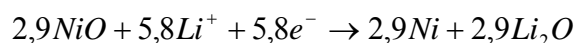
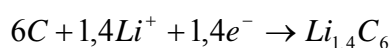


- ✓ Descarregamento:

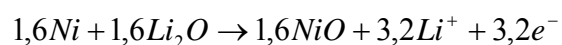
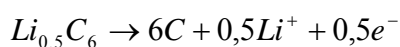


- *Compósito:*

- ✓ Carregamento:



- ✓ Descarregamento:

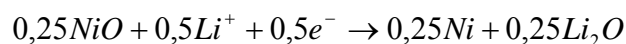
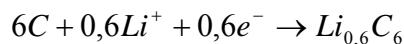


---

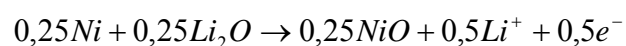
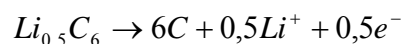
**20° Ciclo**

- *Puros:*

- ✓ Carregamento:

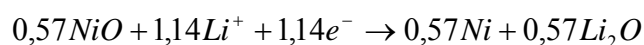
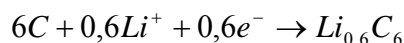


- ✓ Descarregamento:

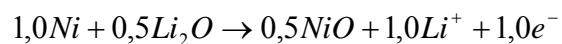
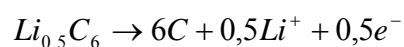


- *Compósito:*

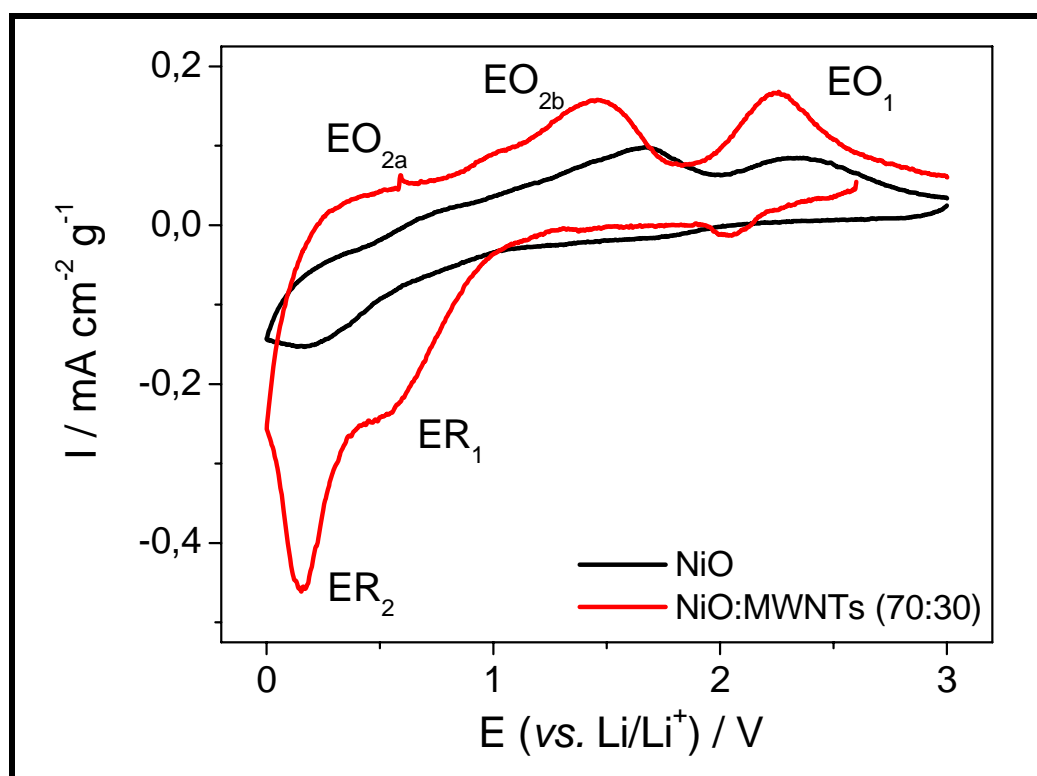
- ✓ Carregamento:



- ✓ Descarregamento:



Para entender melhor o fato de que NiO:MWNTs, na razão 70:30, apresenta maior a capacidade reversível com a ciclagem, quando comparado com os demais sistemas, foi realizado experimento voltamétrico para este compósito, sendo que o primeiro ciclo foi comparado com NiO, FIGURA 4-14. Primeiramente, é possível ressaltar que para o compósito há uma maior densidade de corrente de redução/oxidação, tornando-os mais efetivos para o carregamento/descarregamento de íons-lítio.



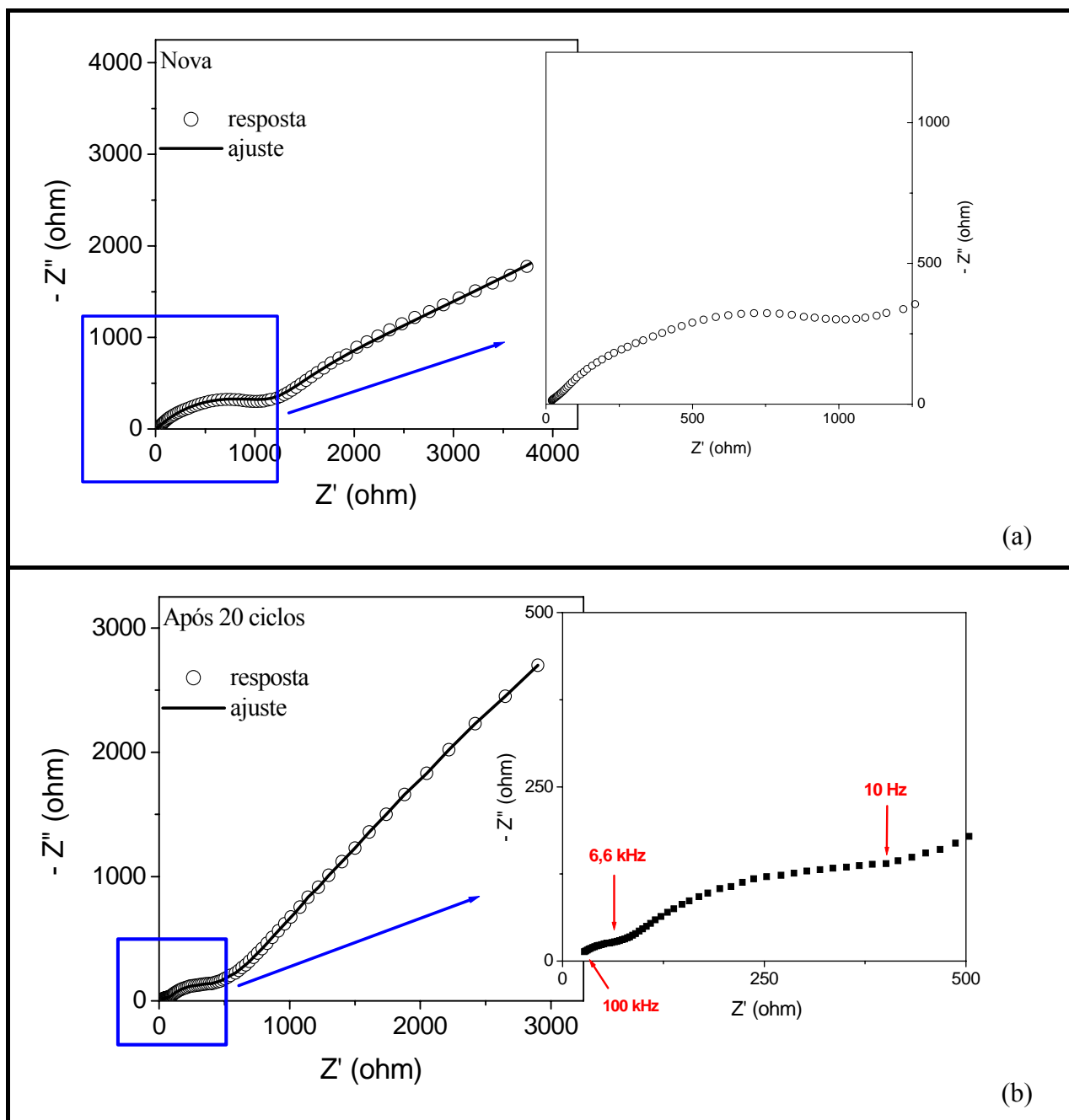
**FIGURA 4-14** – Voltamograma cíclico para o primeiro ciclo para NiO e para o compósito de NiO:MWNTs em razão 70:30 em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup>.

Para o compósito, observa-se que na varredura catódica há formação de picos mais bem definidos, denominados como ER<sub>1</sub>, correspondente a formação da SEI e redução de Ni(II) (EQUAÇÃO III e EQUAÇÃO IV), e ER<sub>2</sub>, relativo a formação de Li<sub>2</sub>O e inserção de Li em MWNTs, EQUAÇÃO IV e EQUAÇÃO I.

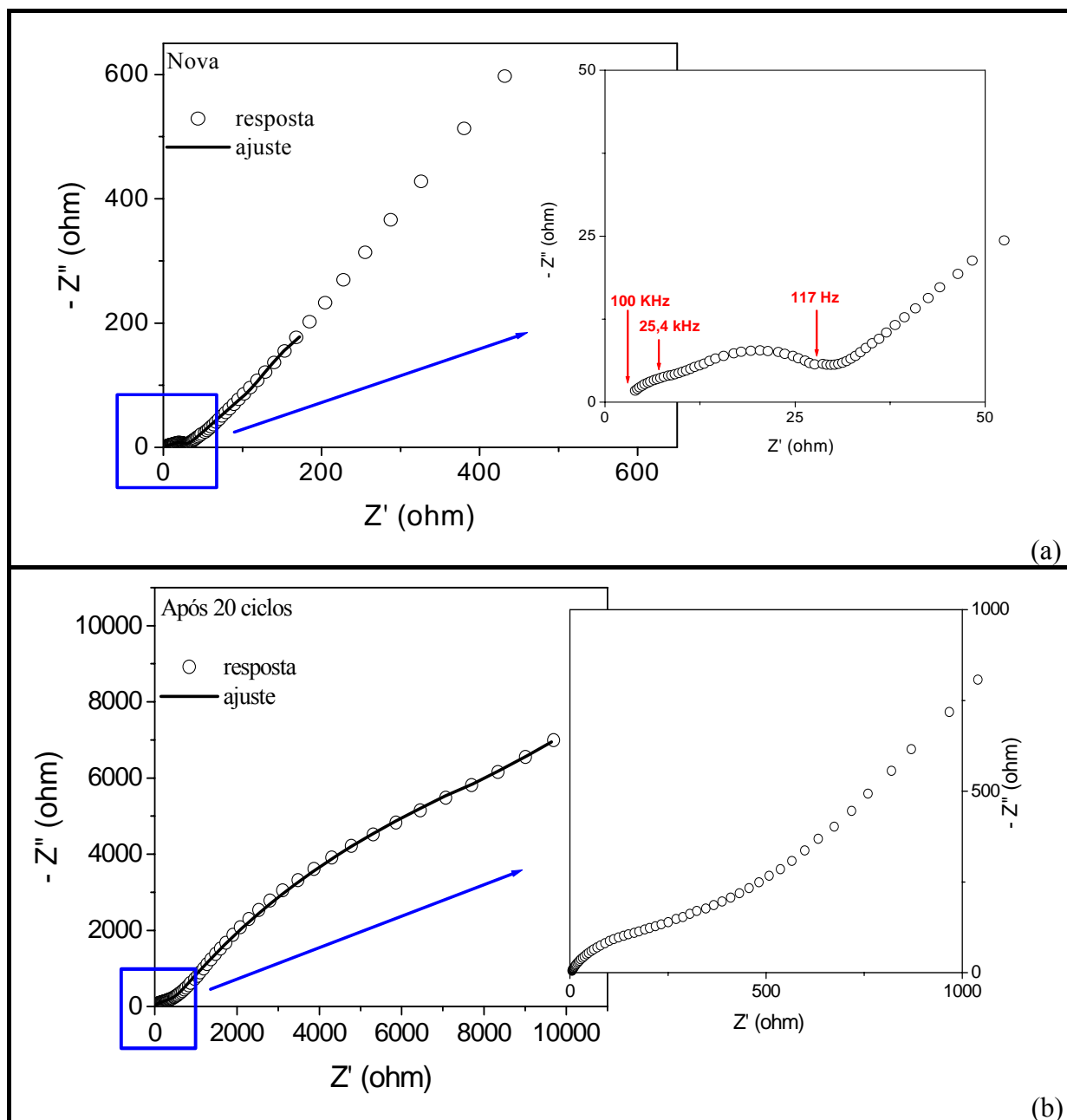
É possível observar que NiO:MWNTs há a formação de um ombro, denominado EO<sub>2a</sub>, o qual pode ser atribuído ao descarregamento de íons-lítio do MWNTs, uma vez que este processo foi observado na mesma região de potenciais para eletrodos de MWNTs puros, FIGURA 4-1. Já os demais picos, EO<sub>2b</sub> e EO<sub>1</sub>, são similares quando comparados com aos picos obtidos na varredura anódica para NiO. Porém, observa-se que o pico EO<sub>2b</sub> é ligeiramente deslocado para potenciais mais negativos, associando-se a uma “maior facilidade” para a decomposição de Li<sub>2</sub>O quando se tem o compósito.

Da mesma forma que analisado para o sistema de MWNTs/Li, o comportamento eletroquímico de eletrodos de NiO e NiO:MWNTs foi avaliado por experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em potencial de circuito aberto (OCV). O diagrama de Nyquist para (a) *nova* e (b) após 20 ciclos são mostrados na FIGURA 4-15 e FIGURA 4-16 para NiO e NiO:MWNTs na proporção 70:30, respectivamente.

Em geral, pode-se descrever qualitativamente os espectros obtidos em termos de semicírculo(s) seguido de uma linha inclinada em baixas frequências. Estes três processos observados no diagrama de Nyquist podem ser descritos como o carregamento/descarregamento de íon-lítio em três etapas: (i) migração de íons-lítio para o eletrodo; (ii) transferência de carga interfacial e (iii) difusão de íons-lítio.



**FIGURA 4-15** – Diagramas de Nyquist para a célula NiO/Li obtidas em OCV na forma dislitiada (a) após a montagem da célula – nova e (b) após 20 ciclos em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.



**FIGURA 4-16** – Diagramas de Nyquist para a célula NiO:MWNTs (70:30)/Li obtidas em OCV na forma dislitiada (a) após a montagem da célula – nova e (b) após 20 ciclos em  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.

No entanto, a principal diferença quando analisado os espectros obtidos é a intensidade do semi-círculos na região de médias e altas frequências. Para interpretar quantitativamente as respostas nesta região, os espectros foram tratados a partir da simulação com circuitos eletrônicos, utilizando a mesma maneira quando analisados para as células de MWNTs/Li os elementos R, para

resistências, CPE, no lugar da capacitância pura impedância de Warburg (W). Nesta etapa do trabalho utilizou-se o método dos mínimos quadrados não lineares (NLLSQ) utilizando ZView. As curvas de ajustes são sobrepostas as respostas, FIGURA 4-15 e FIGURA 4-16, e nesta simulação também foi associado o circuito eletrônico apresentada na FIGURA 4-5

A TABELA 4-9 lista os parâmetros obtidos pelo ajuste usando o circuito equivalente representado na FIGURA 4-5.

**TABELA 4-9** – Parâmetros de impedância obtidos pelo ajuste usando o circuito equivalente associado para as células de NiO/Li e NiO:MWNTs (70:30)/Li em OCV, após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.

| Sistema                      | NiO  |      | NiO:MWNTs<br>(70:30) |       |
|------------------------------|------|------|----------------------|-------|
|                              | 0    | 20   | 0                    | 20    |
| $R_F (\Omega)$               | 981  | 375  | 4,27                 | 256   |
| $R_{CT} (\Omega)$            | 23,4 | 0,45 | 18,7                 | 25180 |
| $C_F (\text{F } 10^{-5})$    | 4,16 | 6,47 | 3,62                 | 5,73  |
| $C_{CT} (\text{F } 10^{-5})$ | 4,48 | 14,4 | 21,8                 | 26,2  |

Assim como apontado para o sistema MWNTs/Li a formação do filme em instantes iniciais não é alterada após os números de ciclos estudados, uma vez que não houve variação significativa no valor de  $C_F$  quando analisado para sistemas de NiO/Li e NiO:MWNTs (70:30)/Li.

E possível comentar que a adição de MWNTs para a preparação de compósito com NiO ocasiona apenas mudanças na formação do filme passivo em instantes iniciais, uma vez que a  $R_F$  foi bruscamente mudada. Este comportamento pode estar associado ao aumento da área eletroativa devido a adição de nanopartículas e causando uma maior penetrabilidade da solução no

eletrodo e assim observando uma diminuição da resistência associada. Porém quando avaliado a  $R_{CT}$  observa-se um aumento significativo na intensidade desse valor. Na verdade, observa-se na FIGURA 4-16 (b) que um “processo misto” é observado na região de baixa frequência, a formação de um semi-círculo juntamente com a inclinação da reta, associado a dois processos que resulta um alto valor na  $R_{CT}$ .

### 4.3 - COMPÓSITOS CONTENDO $SnO_2$ EM SUA FORMULAÇÃO

A seguir serão discutidos os resultados referentes ao compósito do tipo C- $SnO_2$  obtidos pela mistura mecânica. Inicialmente, a investigação deste compósito foi necessária, uma vez que posteriormente, este foi misturado com SWNTs, seguindo duas metodologias e assim podendo avaliar se o método de preparação de compósitos influencia o seu desempenho e também a contribuição de nanotubos na preparação de anodos para baterias de íon-lítio.

#### 4.3.1 Compósitos de C- $SnO_2$

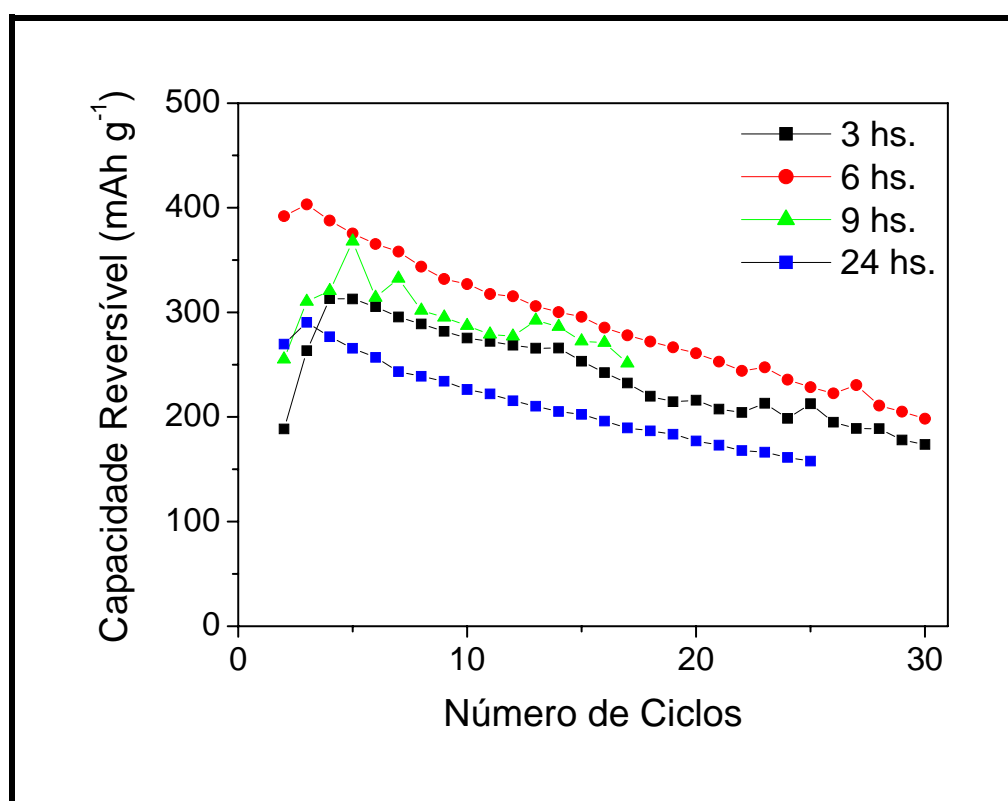
Conforme descrito na parte experimental o compósito C- $SnO_2$  foi preparado pela mistura mecânica dos componentes em um moinho de bolas. Inicialmente, a influência do tempo de processamento para a obtenção da mistura mecânica foi examinada. Nesta etapa do trabalho, alíquotas da mistura de C (grafite) e  $SnO_2$  foram retiradas do jarro após 3, 6, 9 e 24 hs de moagem. Após a obtenção do pó contendo C- $SnO_2$ , este foi utilizado na preparação dos eletrodos e investigado como anodo para o carregamento e descarregamento de íons-lítio.

Nessa parte do trabalho, devido ao grande número de amostras preparadas, optou-se primeiramente pela investigação da variação da capacidade



com o número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio e assim escolher a amostra com melhor desempenho para se fazer a caracterização eletroquímica e física.

Os experimentos foram realizados utilizando a técnica galvanostática com uma corrente de  $10 \text{ mA g}^{-1}$  no intervalo de potencial igual a  $2,00-0,01 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ). A variação da capacidade reversível ( $\text{mAh g}^{-1}$ ) vs. o número de ciclos para as células contendo os compósitos obtidos em diferentes tempos de processamento é apresentada na FIGURA 4-17.



**FIGURA 4-17** – Variação da capacidade específica vs. número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio para as amostras de  $\text{C-SnO}_2$  obtidas em tempos de 3, 6, 9 e 24 hs a  $10 \text{ mA g}^{-1}$  em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de  $2,00-0,01 \text{ V}$ .

Pelos resultados apontados na FIGURA 4-17, é possível observar que o tempo de processamento é crítico para o desempenho do eletrodo e que a amostra processada a 6 hs de moagem apresenta um melhor desempenho

eletroquímico com a variação do número de ciclos, uma vez que esta tem uma maior capacidade reversível quando comparada com as demais amostras. Desta maneira, o tempo de 6 hs de moagem foi escolhido para a preparação de compósitos do tipo C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs. Se comparado os resultados da FIGURA 4-17 com os da literatura, observa-se uma grande similaridade com os obtidos por Natarajan *et al.* [125], que também investigaram o efeito do tempo de moagem em amostras de grafite e avaliaram as propriedades de intercalação de lítio. Segundo os autores acima de 5 horas de processamento a moagem destrói a superfície e aumenta o plano basal do grafite, causando um aumento na irreversibilidade e conseqüentemente uma diminuição da capacidade reversível. Por outro lado, Wang e co-autores [126] comentam que a moagem do grafite a 150 hs proporciona a pulverização em pequenas partículas ocasionando um excesso de vacâncias e microcavidades, favorecendo a formação de aglomerados e beneficiando o desempenho eletroquímico deste material como anodo em baterias de íons-lítio.

O conhecimento da morfologia e comportamento eletroquímico para a amostra C-SnO<sub>2</sub> misturada a 6 hs permitirá avaliar a contribuição do CNTs nos compósitos C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs preparados para serem utilizados como anodos em células de íon-lítio.

### **4.3.2 Caracterização e Avaliação de Compósitos de C-SnO<sub>2</sub>**

#### **4.3.2.1 Caracterização morfológica**

Inicialmente, o compósito C-SnO<sub>2</sub> foi caracterizado por difração de raios-X, FIGURA 4-18, e comparados com os demais pós puros que fazem parte da composição desse compósito.

O difratograma de C-SnO<sub>2</sub> é semelhante aos difratogramas de C e SnO<sub>2</sub> puros, o que demonstra que há somente presença de grafite e óxido de

estanho no material, e que não há qualquer quantidade detectável de uma nova fase do tipo C-SnO<sub>2</sub> resultante da moagem. A similaridade também comprova que a cristalinidade dos materiais envolvidos na preparação do compósito não é mudada após 6 hs de moagem.

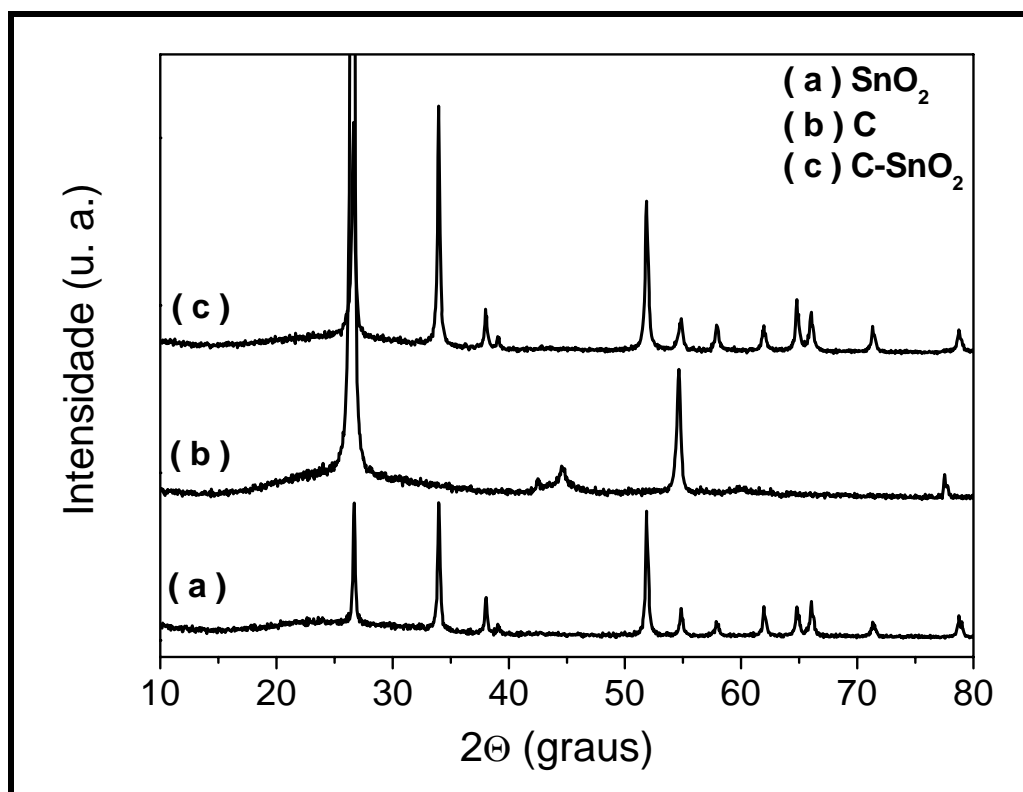
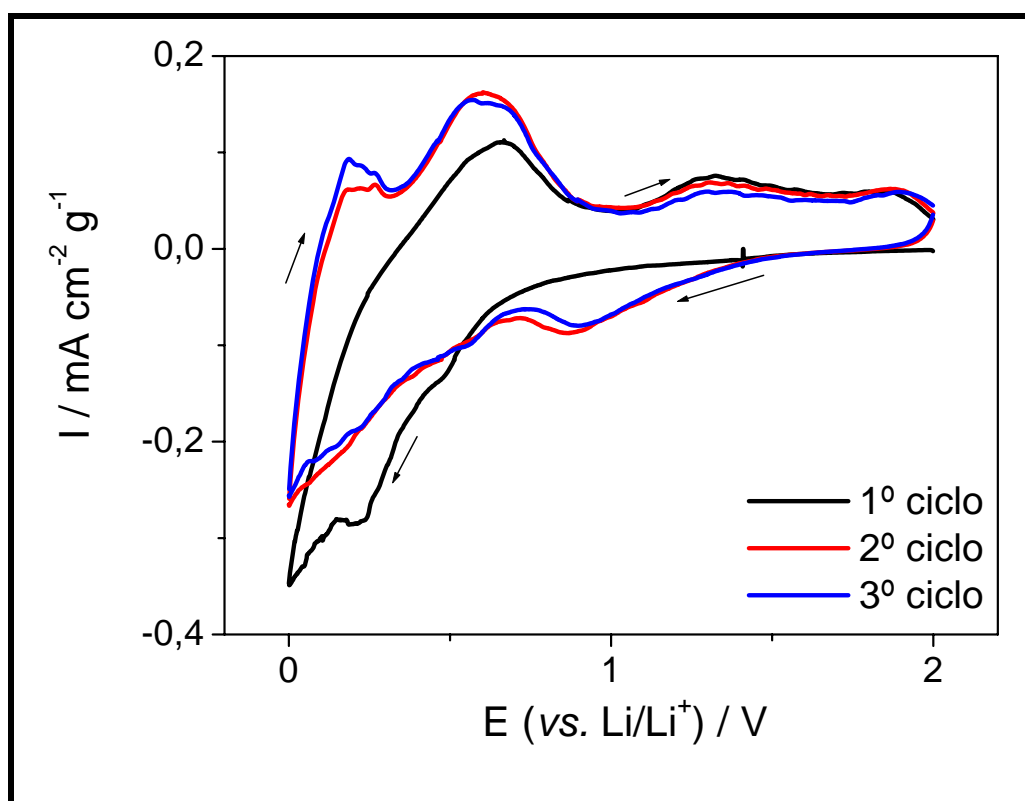


FIGURA 4-18 – Difratomogramas para os pós de SnO<sub>2</sub>, C (grafite) e para a mistura mecânica de C + SnO<sub>2</sub>.

#### 4.3.2.2 Caracterização Eletroquímica

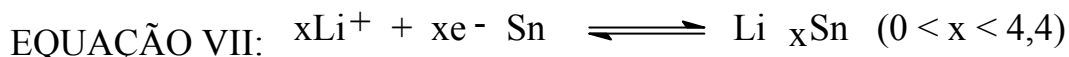
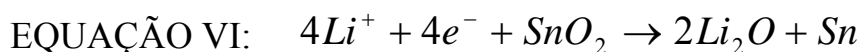
O desempenho eletroquímico do compósito C-SnO<sub>2</sub> misturado a 6 hs por moinho de bolas foi investigado em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura (1:1 v/v) de etileno carbonato (EC) e dimetil carbonato (DMC). Os perfis voltamétricos para os três primeiros ciclos, no intervalo de potencial de 2,00-0,00 V a 0,1 mV s<sup>-1</sup>, são mostradas na FIGURA 4-19.



**FIGURA 4-19** – Perfis voltamétricos do composto C-SnO<sub>2</sub> obtidas da moagem por bolas a 6 hs em meio de 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup>.

Analisando a mudança do perfil voltamétrico com a variação do número de ciclos, FIGURA 4-19, nota-se que há uma diferença na forma entre o primeiro dos demais ciclos. Uma maior distinção é observada na região catódica, sendo que para o primeiro ciclo há picos catódicos mal definidos no intervalo de 0,80-0,00 V e nos ciclos subsequente, há a formação de um pico definido na região de 0,86 V seguido de um decaimento de corrente até o potencial de inversão.

Os picos catódicos observados no primeiro ciclo podem ser associados a diversos processos [116,128-130]: (i) decomposição do eletrólito, representado pela EQUAÇÃO III, (ii) redução irreversível de Sn(IV) e formação de Li<sub>2</sub>O, EQUAÇÃO VI, (iv) formação de ligas do tipo Li<sub>x</sub>Sn e (v) carregamento de íons-lítio em C, EQUAÇÃO VII e EQUAÇÃO I, respectivamente:



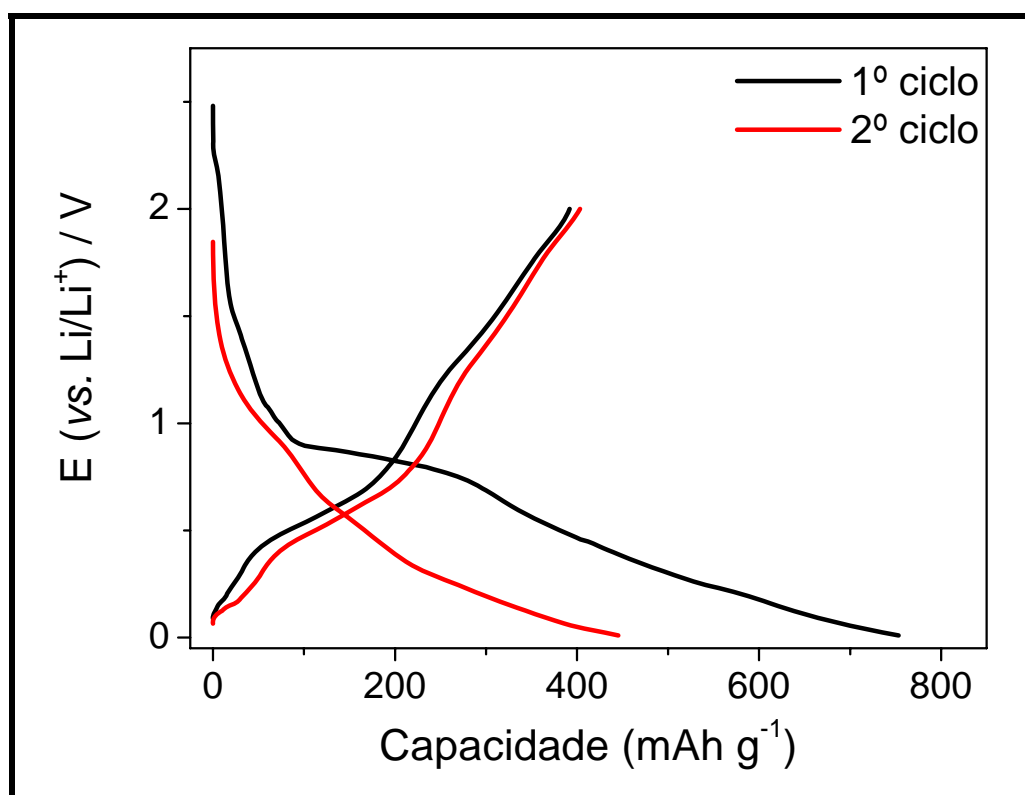
Nas demais varreduras catódicas, os processos referem-se a formação de ligas do tipo  $\text{Li}_x\text{Sn}$ , na região de potencial de 0,86 V, EQUAÇÃO VII, e intercalação de íons Li em carbono, em potenciais próximos a 0,00 V, EQUAÇÃO I.

Por outro lado, na varredura anódica, uma maior semelhança é obtida na forma dos perfis voltamétricos com a variação do número de ciclos, FIGURA 4-19, indicando que não há variação nos processos de descarregamento de íons-lítio do material hospedeiro. Quando é realizada a varredura de potencial de 0,00 a 2,00 V, observa-se a formação de dois picos, sendo o primeiro, na região de 0,60 V, de maior intensidade e o segundo, na região de 1,30 V. Tais processos são relativos à decomposição de ligas de  $\text{Li}_x\text{Sn}$  [97,129-131], e ao descarregamento de íons-lítio de C [58,126], respectivamente.

Foi observado uma histeresse de voltagem relativa ao carregamento e descarregamento de íons-lítio no material carbonáceo. O mesmo foi observado em outro trabalho [126] e tal comportamento é induzido devido à mudança da ligação de Li que passa a ligar com o carbono localizado nos planos aromáticos e não mais no carbono intersticial.

Com o intuito de determinar as capacidades (carregamento, descarregamento) e o desempenho cíclico, a aplicação do método de corrente constante foi empregada. A FIGURA 4-20 representa as respostas dos dois primeiros ciclos da variação do potencial com a capacidade resultante da aplicação de uma corrente constante de 10 mA por grama de material ativo no

intervalo de potencial de 2,00-0,01 V em uma solução de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  dissolvido em uma mistura (1:1 v/v) de EC:DMC.



**FIGURA 4-20** – Comportamento de carregamento e descarregamento de íons-lítio para o primeiro e segundo ciclo para C-SnO<sub>2</sub> em meio de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC;DMC a uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA g}^{-1}$  no intervalo de potencial igual a 2,00-0,01 V.

As curvas obtidas para o carregamento e descarregamento de íons-lítio, FIGURA 4-20, são similares às curvas apresentadas nos trabalhos da literatura [58,100,130]. Para a primeira curva de carregamento observa-se três distintos processos: uma queda de potencial nos instantes iniciais da varredura, seguido da formação de um patamar na região de 0,90 V, acompanhado de um segundo decaimento de potencial. Para o segundo ciclo não há a formação de patamares, apenas observando-se uma queda de potencial, sugerindo uma modificação na morfologia do material o qual ocorre na superfície do eletrodo

após a primeira ciclagem. Por outro lado, similaridade é observada para as curvas de descarregamento quando se compara o 1º e o 2º ciclos.

A formação do patamar em potências próximos a 0,90 V é devido a redução de Sn(IV) a Sn e a formação do filme interfacial devido a decomposição do eletrólito, conforme observado por estudos voltamétricos, (EQUAÇÃO III e EQUAÇÃO VI). Estes processos irreversíveis causam uma maior capacidade irreversível ( $C_{IRR.}$ ) e uma menor eficiência coulômbica (CE) no primeiro ciclo, quando comparada com os valores do segundo ciclo. O segundo decaimento de potencial é atribuído para a formação de ligas de lítio-estanho ( $Li_xSn$ ) e ao carregamento de íons-lítio no grafite (EQUAÇÃO VII e EQUAÇÃO I)

Outras informações podem ainda ser obtidas pelas curvas mostradas na FIGURA 4-20, tais como, as capacidades de carregamento ( $C_{CAR.}$ ) e descarregamento ( $C_{DESCAR.}$ ) e a CE, cujos valores são apresentados na TABELA 4-10.

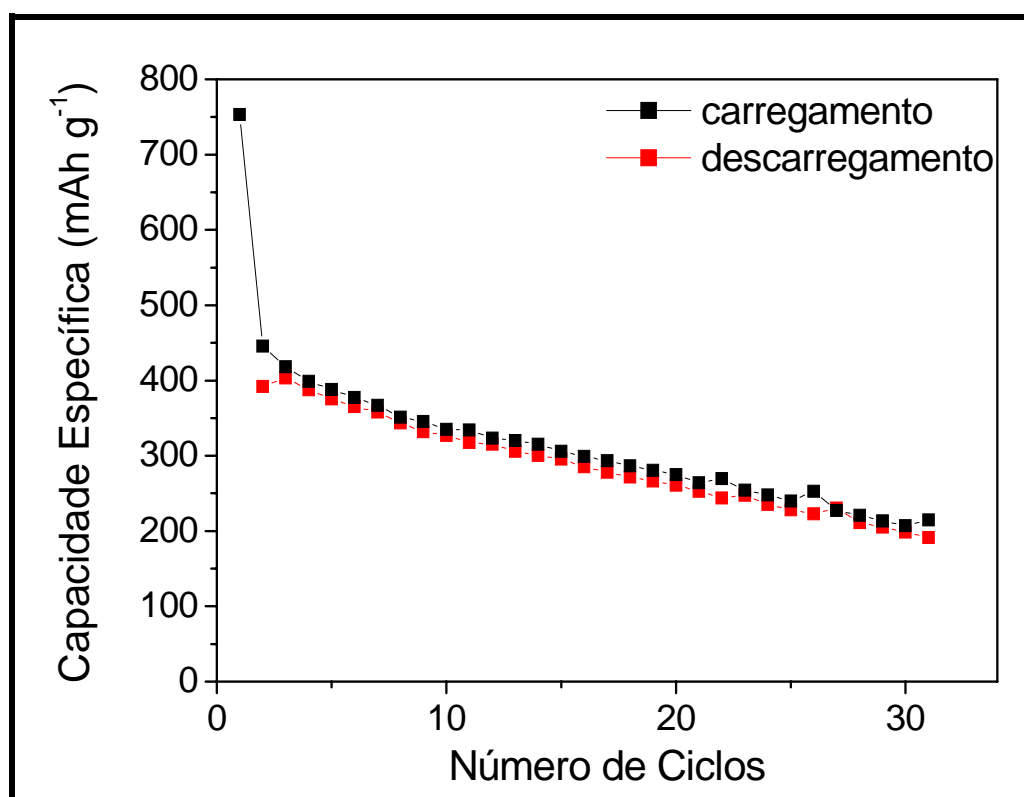
**TABELA 4-10** – Valores da Capacidade de Carregamento ( $C_{CAR.}$ ) e de Descarregamento ( $C_{DESCAR.}$ ) expressos em mAh g<sup>-1</sup> obtidos dos estudos galvanostático, FIGURA 4-20, para compósito de C-SnO<sub>2</sub>.

| Sistema            | 1º ciclo            |               |        | 2º ciclo            |               |        |
|--------------------|---------------------|---------------|--------|---------------------|---------------|--------|
|                    | mAh g <sup>-1</sup> |               | CE (%) | mAh g <sup>-1</sup> |               | CE (%) |
|                    | $C_{CAR.}$          | $C_{DESCAR.}$ |        | $C_{CAR.}$          | $C_{DESCAR.}$ |        |
| C-SnO <sub>2</sub> | 753                 | 392           | 52,0   | 445                 | 403           | 90,5   |

Uma capacidade de carregamento de 753 mAh g<sup>-1</sup> foi determinada para o primeiro ciclo, sendo que cerca de 52 % dessa capacidade é reversível, como observado na tabela acima. Um alto valor de 361 mAh g<sup>-1</sup> para a  $C_{IRR.}$  é observado para o primeiro ciclo, enquanto que para o segundo ciclo essa irreversibilidade decresce cerca de 89 %, tornando o sistema mais eficiente, como pode ser visto pelos valores de CE. Uma capacidade reversível igual a 403

$\text{mAh g}^{-1}$  foi determinada para o segundo ciclo e desta maneira observa-se uma boa similaridade quando comparado com o valor do 1º ciclo.

As informações obtidas nos primeiros ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio são de extrema importância, seja por estudos voltamétricos ou galvanostáticos. Com essas ferramentas, juntamente com as reações químicas propostas, é possível realizar análises qualitativamente, como por exemplo, indicar quais mudanças ocorrem na superfície do eletrodo durante os ciclos. Essas mudanças podem ocorrer constantemente, ocasionando uma variação na capacidade durante o uso da célula. Assim, outra análise é requerida, a avaliação deste material durante diversos ciclos de carregamento/descarregamento. Foram realizados 30 ciclos e a variação da capacidade reversível em função do número de ciclos é mostrada na FIGURA 4-21.



**FIGURA 4-21** – Variação da capacidade específica vs. o número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a  $10 \text{ mA g}^{-1}$  em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1



(v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V para C-SnO<sub>2</sub> obtido por moagem de bolas a 6 hs.

De um modo geral, observa-se que há uma queda linear no valor da capacidade com o número de ciclos, FIGURA 4-21, quando empregado C-SnO<sub>2</sub> como anodo para células de íon-lítio. Em média a cada ciclo, a capacidade diminui cerca de 3 % indicando, em princípio, uma pequena perda e uma boa reversibilidade. Porém após 30 ciclos uma capacidade reversível igual a 198 mAh g<sup>-1</sup> é obtida, o que representa um valor de 50 % da sua capacidade inicial, inviabilizando assim a aplicação prática deste compósito e justificando a necessidade de modificações (físicas e/ou químicas) no material visando um melhor desempenho no ciclo de carregamento/descarregamento de íons-lítio.

Neste estudo não foi possível avaliar a contribuição individual do Sn na amostra para os valores de capacidade, uma vez que ambos constituintes foram modificados do seu estado inicial, apesar de não observado mudanças significativas em sua cristalinidade.

Uma capacidade reversível relativamente baixa foi obtida para viabilizar uma aplicação prática deste material na preparação de dispositivos armazenadores de energia eletroquímica, mas pode-se determinar sua eficiência frente aos valores teóricos, que pode ser calculado pelo auxílio da equação abaixo:

$$\text{EQUAÇÃO VIII: } CT_{C-SnO_2} = CT_C \cdot X_C + CT_{SnO_2} \cdot X_{SnO_2}$$

sendo,  $CT_{C-SnO_2}$  a capacidade teórica do compósito C-SnO<sub>2</sub>;  $CT_C$ , a capacidade teórica do carbono (372 mAh g<sup>-1</sup>);  $X_C$  e  $X_{SnO_2}$  a fração molar de C e de SnO<sub>2</sub> na amostra, respectivamente, de valor igual 0,5, para ambos e finalmente  $CT_{SnO_2}$  é a capacidade teórica para SnO<sub>2</sub> (1494 e 783 mAh g<sup>-1</sup> para o primeiro e segundo

ciclo, respectivamente). Assim, substituindo os valores citados acima, uma  $CT_{C-SnO_2}$  igual a 933 e 577 mAh g<sup>-1</sup> para o 1º e 2º ciclo, respectivamente, é esperada. As eficiências de 42 % para o primeiro ciclo e 70 % para o segundo ciclo são observadas, quando comparado os valores teóricos. Desta maneira, pode-se dizer que após o primeiro ciclo uma eficácia relativamente aceitável foi observada, entretanto, a sua aplicação como anodo para baterias de íon-lítio é inviável devido a capacidade relativamente baixa e uma queda no seu valor com a ciclagem. Desta maneira, espera-se melhorar tais características com a introdução de CNTs na amostra.

CNTs são considerados como bons candidatos quando empregados como materiais eletródicos em baterias de íon-lítio. Tal sucesso é devido a suas propriedades estruturais. O aumento da estrutura porosa nanoestruturada de CNTs pode aumentar os sítios hospedeiros para estocagem de íons-lítio com boa estabilidade física e química [132]. A preparação de compósitos utilizando CNTs também é discutida na literatura, conforme visto na Introdução deste trabalho. Diferentes métodos para a preparação de compósitos de CNTs-Sn são discutidos na literatura e a seguir serão avaliados dois métodos de preparação para compósitos do tipo C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, segundo metodologia detalhada no Capítulo Experimental.

#### **4.3.3 Compósito de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs preparado por 1 passo experimental**

Gao *et al.* [55] investigaram o carregamento de íons-lítio em amostras de SWNTs purificadas e processadas por moinho de bolas, sendo observada, respectivamente, uma estequiometria igual a Li<sub>1,7</sub>C<sub>6</sub> e Li<sub>2,7</sub>C<sub>6</sub>. Quando as amostras foram caracterizadas morfologicamente, os autores

comentam que a moagem induz a formação de fraturas e uma maior desordem no “maço” de CNTs e conseqüentemente um aumento na capacidade específica.

Investigações teóricas de inserção de íons-lítio em sistemas de SWNTs com defeitos por simulação *ab initio* foram conduzidos por Meunier e co-autores [38]. Neste estudo, os autores investigam a possível intercalação do íon dentro do tubo, desconsiderando a intercalação de íon-lítio na parede dos CNTs. Para que  $\text{Li}^+$  seja intercalado dentro do tubo é requerida a abertura da terminação final do tubo ou a formação de defeitos na parede, com a formação de um anel de 9 lados. Tais fatores apresentados podem aumentar a capacidade reversível e por estes resultados, a danificação da “corda” apresenta uma superioridade quando comparado com materiais não-danificados.

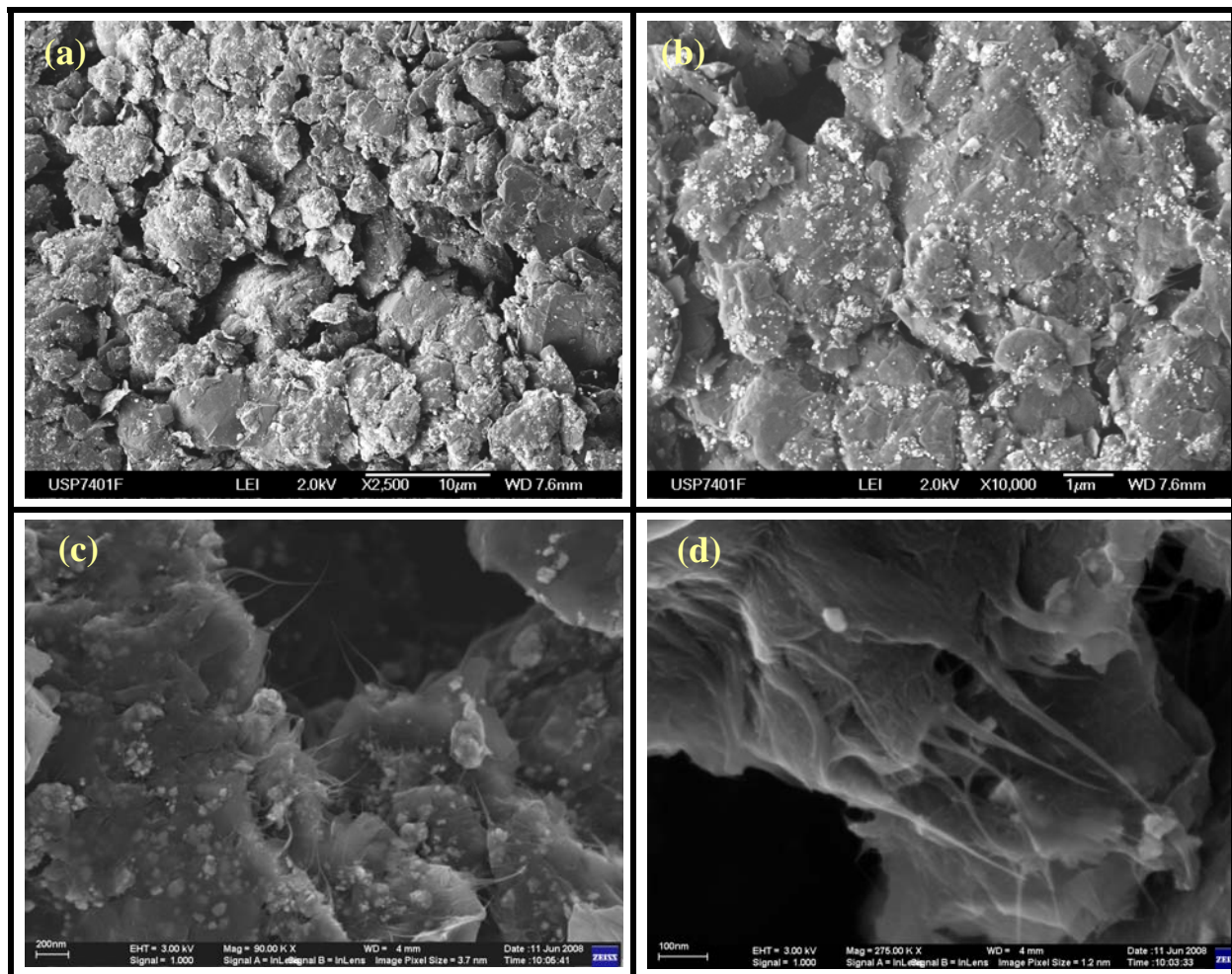
Com o objetivo de obter uma mistura homogênea de C (grafite),  $\text{SnO}_2$  e SWNTs optou-se pelo método de moagem por bolas. Com este método, além de agregar as partículas, é possível ao mesmo tempo diminuir o tamanho da partícula e criar defeitos superficiais. Desta maneira, obteve-se os compósitos do tipo C- $\text{SnO}_2$ -SWNTs, em uma única etapa experimental, ou seja, os três elementos constituintes desse compósito, na proporção de 1:1:1, foram misturados por moagem de bolas durante 6 hs.

#### 4.3.3.1 Caracterização Morfológica

A morfologia do pó de C- $\text{SnO}_2$ -SWNTs obtido da mistura mecânica por moagem de bolas a 6 hs. de processamento foi examinada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM), FIGURA 4-22.

Analisando as micrografias a seguir é possível apontar que um aglomerado de fase única foi obtido para este compósito preparado pelo proposto neste trabalho. Cada material constituinte do compósito pode ser analisado realizando diferentes aumentos, devido à morfologia diferenciada de

cada elemento. Para menores aumentos, FIGURA 4-22 (a), observa-se que o pó de grafite tem aspecto de diferentes formas e tamanhos, indicando que há o aumento de área com a formação de quebraamentos superficiais do C. Quando são realizadas imagens em maiores magnificações, verifica-se uma boa uniformidade na distribuição de  $\text{SnO}_2$  na amostra, indicados com uma morfologia diferenciada de cor mais clara, FIGURA 4-22 (b). Já a detecção de SWNTs na amostra é mostrada nas FIGURA 4-22 (c) e (d). Nestes, observa-se que os CNTs estão preferencialmente aglomerados nas quebras grafíticas, assemelhando-se como fios que foram colados e desfiados da matriz.

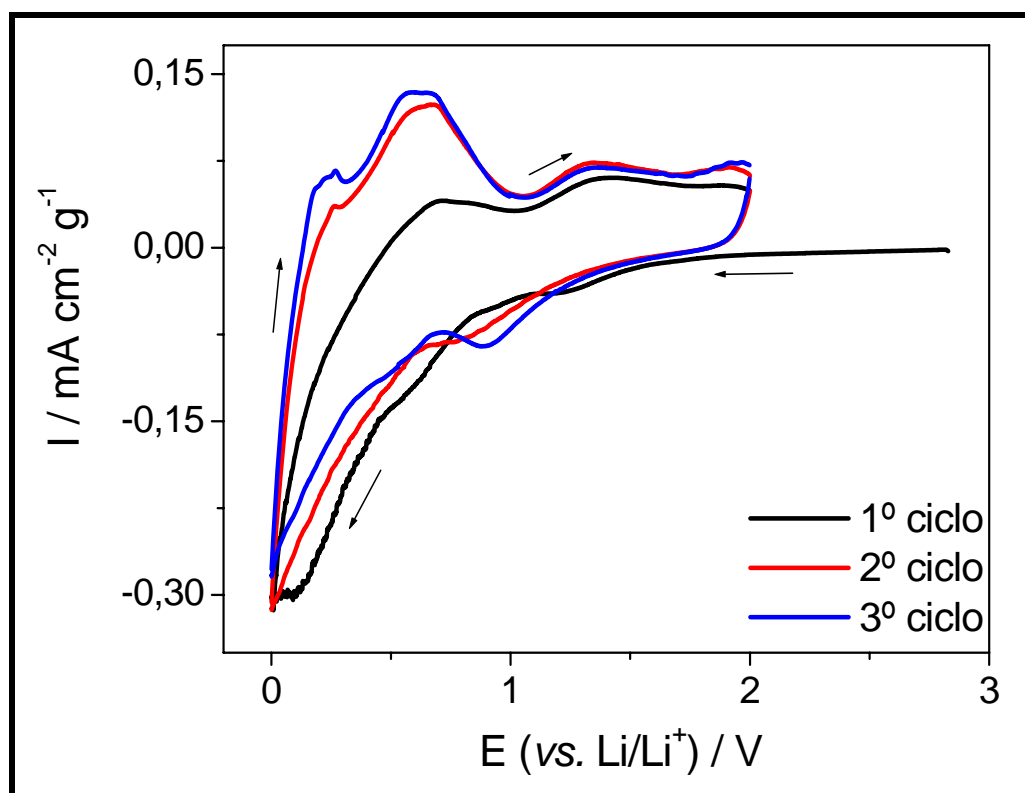


**FIGURA 4-22** – Fotomicrografias de FEG-SEM para o composto  $\text{C-SnO}_2\text{-SWNTs}$  obtidas do aumento de (a) 2 500 x, (b) 10 000, (c) e (d) 300 000 x.

Com as análises realizadas acima pode-se dizer que houve uma boa distribuição e agregação das partículas e que a moagem causou quebras na superfície do carbono grafite dando origem a um aumento na área específica, indicando que pode haver uma maior eficácia quando se diz a respeito a aplicação como anodos para baterias de íon-lítio, uma vez que uma maior quantidade de íons lítio podem intercalados.

#### 4.3.3.2 Caracterização Eletroquímica

Os perfis voltamétricos dos três primeiros ciclos obtidos para o eletrodo de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs no intervalo de potencial de 2,00-0,00 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) em uma solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em um mistura (1:1 v/v) de EC:DMC são apresentados na FIGURA 4-23.



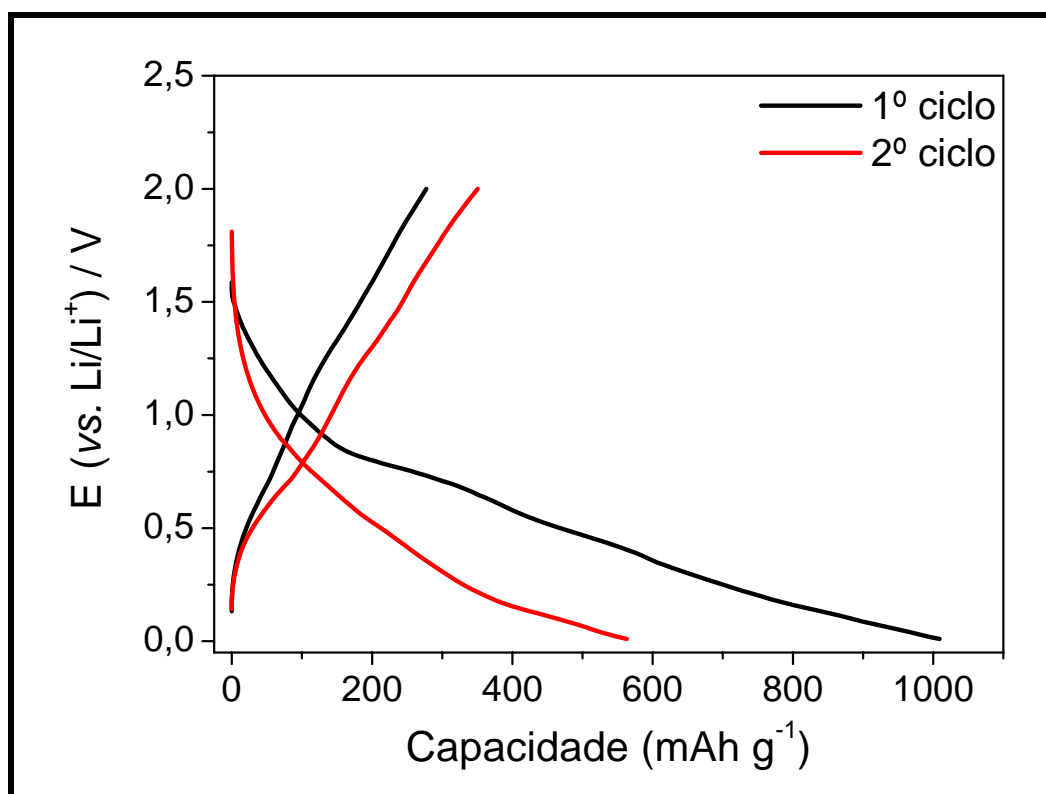
**FIGURA 4-23** – Voltamograma cíclico para o composto C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs obtidas da moagem por bolas em 6 hs em meio 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de potencial de 2,00-0,00 V.

De um modo geral, quando analisado os perfis voltamétricos com a variação do número de ciclos, FIGURA 4-23, observa-se um comportamento similar ao mostrado para o compósito de C-SnO<sub>2</sub>, FIGURA 4-19, ou seja, nota-se uma maior desigualdade na varredura catódica e uma maior igualdade na varredura anódica.

Para o primeiro carregamento de íons-lítio para C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, verifica-se um decaimento inicial da corrente catódica em potenciais próximos a 1,00 V, característico da formação da SEI e correspondente a redução de Sn(IV). Não é possível distinguir potenciais de intercalação entre os materiais constituintes desse compósito, uma vez que picos bem definidos não foram observados na primeira varredura. Tal fato é modificado apenas na 3<sup>o</sup> varredura, sendo observado a formação de um pico catódico na região de 0,90 V, característico para o processo de formação de ligas de Li<sub>x</sub>Sn.

Para o processo de descarregamento de íons-lítio observa-se similaridades entre os diversos ciclos e com os voltamogramas obtidos para o C-SnO<sub>2</sub>, FIGURA 4-19. Desta maneira é possível dizer que a adição de SWNTs em amostras de C-SnO<sub>2</sub> pode alterar o processo de carregamento, mas não o de descarregamento de íons-lítio. Entretanto, os picos apresentam intensidades diferentes e quando nanotubos é adicionado ao compósito de C-SnO<sub>2</sub> há uma ligeira diminuição na densidade de corrente (catódica e anódica) o que pode levar a menores valores de capacidades para este material, quando apenas avaliado os três primeiros ciclos.

Para quantificar as capacidades (carregamento, descarregamento) foram realizados estudos galvanostáticos. Foi aplicado uma densidade de corrente de 10 mA g<sup>-1</sup> para o material C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs no intervalo de potencial de 2,00-0,01 V (*vs.* Li/Li<sup>+</sup>). As curvas obtidas para os dois primeiros ciclos são mostradas na FIGURA 4-24 e os valores das capacidades experimental e teóricos obtidos neste estudo são indicados na TABELA 4-11.



**FIGURA 4-24** – Comportamento de carregamento e descarregamento de íons-lítio para o primeiro e segundo ciclo para C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC;DMC a uma densidade de corrente de 10 mA g<sup>-1</sup> no intervalo de potencial igual a 2,00-0,01 V.

**TABELA 4-11** - Valores da Capacidade de Carregamento (C<sub>CAR.</sub>) e de Descarregamento (C<sub>DESCAR.</sub>) expressos em mAh g<sup>-1</sup> obtidos dos estudos galvanostáticos, FIGURA 4-24, e comparados com os valores teóricos calculado para o compósito de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs.

| Sistema                                  | 1º ciclo          |                      |          | 2º ciclo          |                      |          |
|--|-------------------|----------------------|----------|-------------------|----------------------|----------|
|  | C <sub>CAR.</sub> | C <sub>DESCAR.</sub> | Esperado | C <sub>CAR.</sub> | C <sub>DESCAR.</sub> | Esperado |
| C-SnO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>SWNTs | 1009              | 277                  | 738      | 563               | 350                  | 504      |

Primeiramente, quando analisado os resultados da TABELA 4-11 observa-se que a capacidade de carregamento, tanto para o primeiro quanto para

o segundo ciclo, é superior a esperada. O valor esperado foi calculado pelo auxílio da EQUAÇÃO VIII, sendo,  $X_C = 0,66$  e  $X_{SnO_2} = 0,33$ . É possível dizer que parte da corrente fornecida está sendo gasta não somente para o carregamento de íons-lítio, mas também para outras reações paralelas. No caso do primeiro carregamento é conhecido que ocorrem reações irreversíveis, representados pela EQUAÇÃO III e EQUAÇÃO VI, que consomem boa parte da energia fornecida. Desta forma, espera-se um alto valor na  $C_{IRR}$ , justificando-se o valor igual a  $732 \text{ mAh g}^{-1}$  obtido para o primeiro ciclo. Por outro lado, uma melhor eficiência é esperada para o segundo ciclo uma vez que a energia gasta é somente para o carregamento de íons-lítio, e neste caso íons-lítio são consumidos tanto para a formação de ligas com Sn quanto intercalados no material carbonáceo. Porém, o que se observa na TABELA 4-11 é que no segundo carregamento parte da energia fornecida ainda está sendo gasta em outras reações, uma vez que o valor esperado é menor do que o obtido experimentalmente.

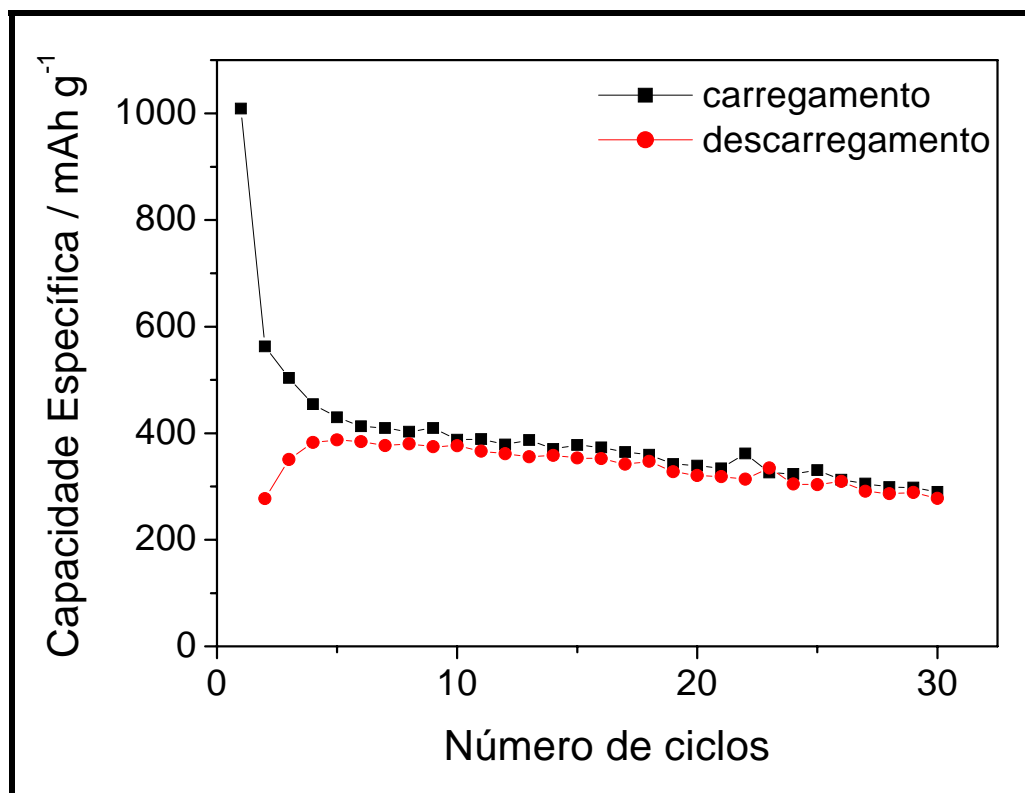
Para um melhor entendimento dos processos ocorridos na presente investigação é necessário comparar as curvas obtidas nos estudos galvanostáticos de C-SnO<sub>2</sub> e C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs. Na primeira curva de carregamento para C-SnO<sub>2</sub>, FIGURA 4-20, três regiões distintas de potencial são observadas: (i) decaimento de potencial, (ii) formação de um patamar (na região de 0,90 V) e por um último, (iii) um segundo decaimento. Para a amostra de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs na primeira curva de carregamento, FIGURA 4-24, observa-se: (i) um decaimento inicial de potencial, (ii) e uma queda de potencial suave até 0,01 V (a formação do patamar não é evidenciada na região de 0,90 V). Desta maneira pode-se dizer que na amostra que contém SWNTs em sua composição há variação no processo no que se diz a respeito a decomposição do eletrólito e/ou redução de Sn(IV).

Como observado nos estudos voltamétricos os dois primeiros ciclos para os compósitos que contém SWNTs, FIGURA 4-23, diferem quanto a sua



forma e intensidade, quando comparados com os preparados sem SWNTs, FIGURA 4-19. Por outro lado, é possível dizer que para o terceiro ciclo, a forma das curvas voltamétricas dos dois compósitos tornam-se semelhantes sugerindo um comportamento eletroquímico similar. Portanto, o que pode se concluir é que somente a partir do terceiro cíclico voltamétrico para o compósito C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, ocorre a formação de ligas do tipo Li<sub>x</sub>Sn e o valor maior de C<sub>CAR.</sub>, em relação ao valor ao esperado, pode ser atribuído a uma energia que está sendo gasta na redução de Sn(IV) e não a uma melhor desempenho do eletrodo.

Quando analisados os dados de C<sub>DESCAR.</sub>, valores de 277 e 350 mAh g<sup>-1</sup> para o primeiro e segundo ciclo, respectivamente, são obtidos. Se estes valores são comparados com os da amostra de C-SnO<sub>2</sub>, TABELA 4-10, é possível observar que a adição de SWNTs diminui a capacidade para os dois primeiros ciclos. Por conseguinte, deve-se analisar a variação da capacidade reversível em função do número de ciclos para a amostra de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, FIGURA 4-25, e assim determinar se nos demais ciclos há uma contribuição dos nanotubos para os dados de capacidade.



**FIGURA 4-25** – Variação da capacidade específica vs. número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a  $10 \text{ mA g}^{-1}$  em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V para  $\text{C-SnO}_2\text{-SWNTs}$  obtido por moagem de bolas a 6 hs.

Quando  $\text{C-SnO}_2\text{-SWNTs}$  são submetidos a ciclos de carregamento/descarregamento, FIGURA 4-25, observa-se um aumento na capacidade reversível para os 3 primeiros ciclos. Por outro lado, após o 4º ciclo, observa-se perdas no seu valor, em média de 3 % a cada ciclo, sendo que no 30º ciclo, o material apresenta uma capacidade reversível igual a  $280 \text{ mAh g}^{-1}$ , valor igual ao do 1º ciclo, e cerca de 27 % menor que o 4º ciclo. Quando apenas analisado o valor de maior intensidade para este estudo, ou seja, a capacidade obtida no 4º ciclo, uma eficiência de 77 % é alcançada (quando comparado com o valor teórico esperado de  $504 \text{ mAh g}^{-1}$ , calculado anteriormente), enquanto que, para o 30º ciclo, esta eficiência cai para 55 %.

Por outro lado, quando correlacionados os valores de capacidades de  $\text{C-SnO}_2$ , indicados na FIGURA 4-21, com a da FIGURA 4-25, observa-se

que a adição de SWNTs melhora a estabilidade no seu comportamento cíclico, devido a um menor decaimento da curva e um pequeno aumento na capacidade reversível. Desta maneira, é possível avaliar a contribuição dos nanotubos na amostra, após o 3º ciclo. Inicialmente, apenas estudará a contribuição de CNTs para o 5º, 10º e 20º ciclo, porém a contribuição como um todo será tema de um tópico de discussão neste capítulo.

O cálculo para a obtenção das capacidades teóricas esperadas para o compósito C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs pode ser calculado pela equação abaixo:

$$\text{EQUAÇÃO IX: } Q_{C-SnO_2-SWNTs} = Q_C \cdot X_C + Q_{SnO_2} \cdot X_{SnO_2} + Q_{SWNTs} \cdot X_{SWNTs}$$

sendo,  $Q_{C-SnO_2-SWNTs}$  a capacidade específica de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, e  $Q_C$ ,  $Q_{SnO_2}$ ,  $Q_{SWNTs}$ , as capacidades específicas dos constituintes do compósito, carbono grafite, óxido de estanho e nanotubos de paredes simples, respectivamente, nas frações molares  $X_C$ ,  $X_{SnO_2}$ ,  $X_{SWNTs}$ . A contribuição de C-SnO<sub>2</sub> foi determinada por estudos prévios e sabendo que  $Q_{C-SnO_2} = Q_C \cdot X_C + Q_{SnO_2} \cdot X_{SnO_2}$ , pode-se rearranjar:

$$\text{EQUAÇÃO X: } Q_{SWNTs} = \frac{Q_{C-SnO_2-SWNTs} - Q_{C-SnO_2}}{X_{SWNTs}} .$$

Substituindo os valores experimentais de  $Q_{C-SnO_2}$  determinados neste trabalho na EQUAÇÃO X é possível avaliar a contribuição de SWNTs. Os dados obtidos são apresentados na TABELA 4-12.

**TABELA 4-12** – Valores das contribuições das capacidades para C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, C-SnO<sub>2</sub> e para SWNTs e a composição estequiométrica para “Li<sub>x</sub>C(SWNTs)”

| Ciclo | mAh g <sup>-1</sup>                  |                                |                    |                               |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|
|       | Q <sub>C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs</sub> | Q <sub>C-SnO<sub>2</sub></sub> | Q <sub>SWNTs</sub> | x em Li <sub>x</sub> C(SWNTs) |
| 5     | 384                                  | 365                            | 57,6               | 0,15                          |
| 10    | 366                                  | 317                            | 148                | 0,40                          |
| 20    | 319                                  | 253                            | 200                | 0,54                          |

Na TABELA 4-12 é possível observar que a capacidade dos SWNTs, Q<sub>SWNTs</sub>, aumenta com o número de ciclos. Este aumento é de aproximadamente 2,5 vezes do 5º para o 10º ciclo e de 1,3 vezes quando analisado a variação do 10º para o 20º ciclo. Esse aumento leva, conseqüentemente, a um aumento na estequiometria de íons-lítio em SWNTs com uma variação de cerca de 4,0 vezes do 5º para o 20º ciclo.

Pela análise acima subentende-se que após certo número de ciclos observa-se uma intercalação preferencial, ou seja, os íons-lítio “preferem” acomodar-se nos sítios do CNTs, o que pode ser explicado por mudanças na superfície do eletrodo.

#### **4.3.4 Compósito de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs preparado por duas etapas experimentais**

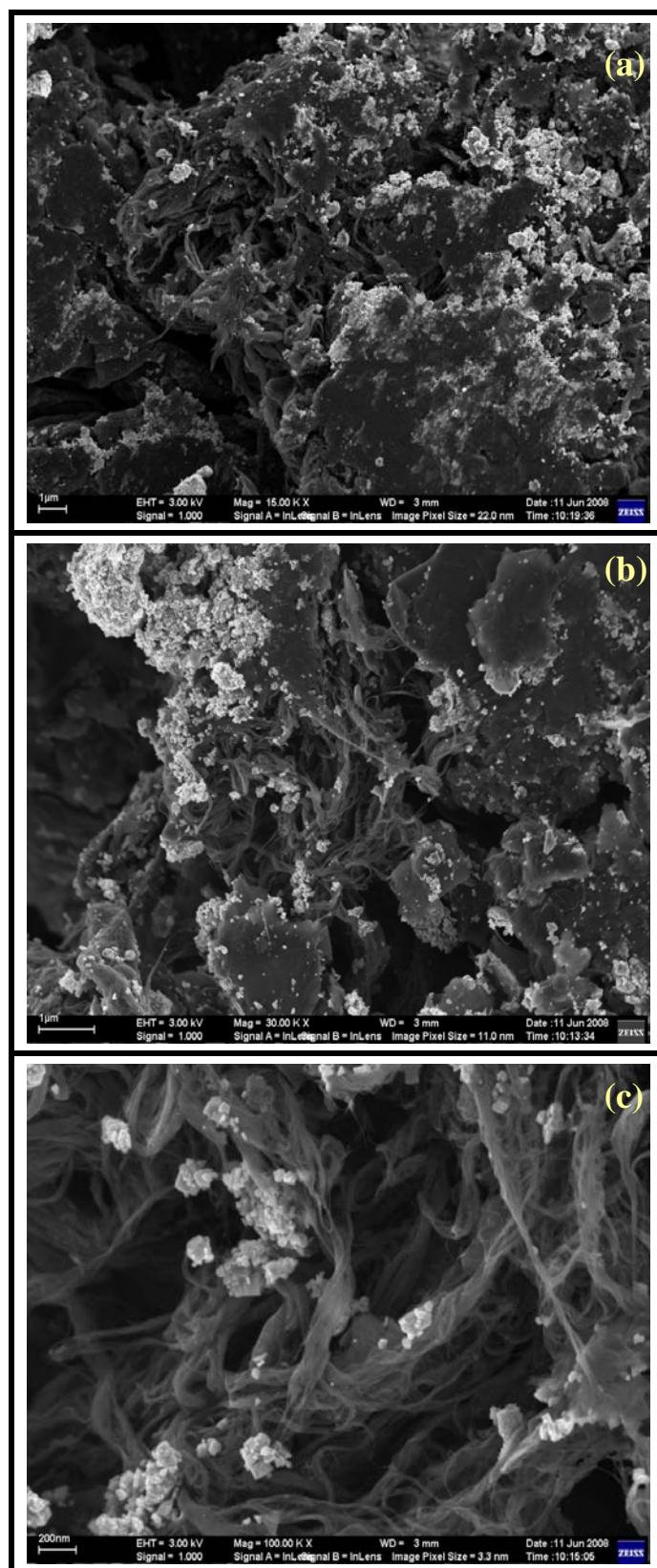
No método descrito anteriormente para obtenção do compósito de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs observou-se uma distribuição homogênea de seus constituintes e que a presença de SWNTs no compósito melhorou o desempenho deste material para as reações de carregamento e descarregamento de íons-lítio.

Neste tópico será investigado se a distribuição não-homogênea de partículas de C-SnO<sub>2</sub> e CNT influencia no comportamento eletroquímico do carregamento e descarregamento de íons lítio. Desta maneira, os SWNTs foram

dispersos por energia ultra-sônica em uma mistura de C-SnO<sub>2</sub>, previamente misturada por moinho de bolas a 6 hs. Esse compósito foi denominado [C-SnO<sub>2</sub>]-*d*SWNTs.

#### 4.3.4.1 Caracterização Morfológica

A morfologia do pó obtido por duas etapas experimentais foi caracterizada por FEG-SEM. As imagens obtidas para o compósito [C-SnO<sub>2</sub>]-*d*SWNTs em diferentes aumentos são mostradas na FIGURA 4-26.



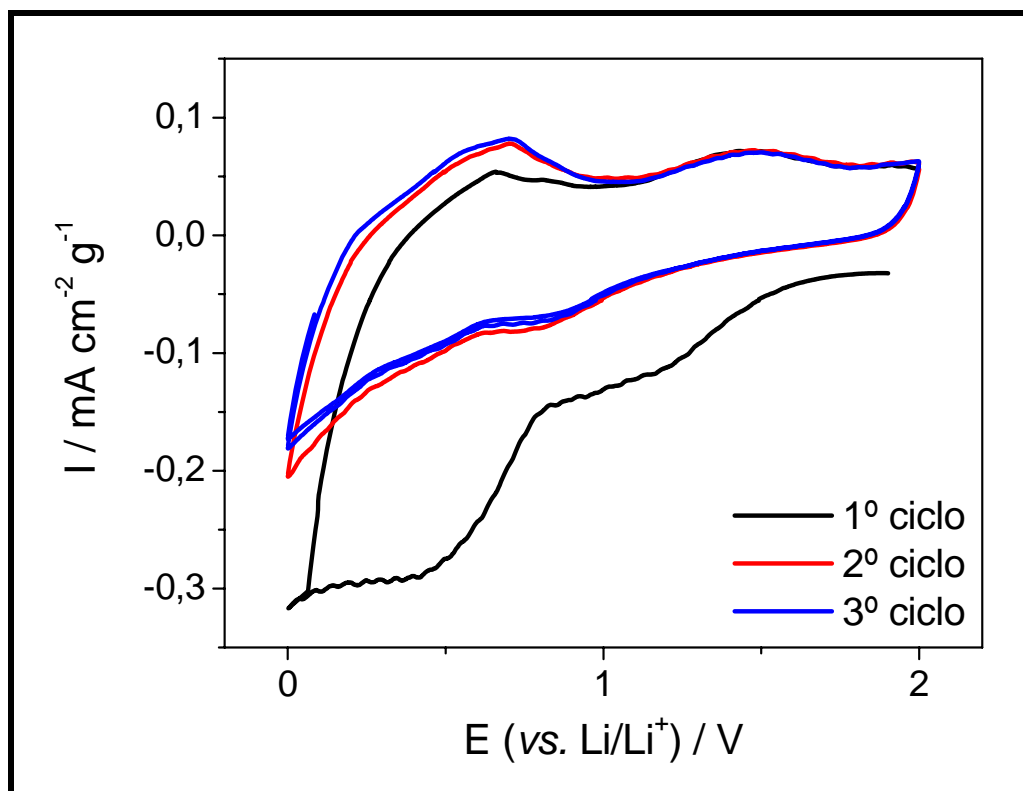
**FIGURA 4-26** – Fotomicrografias de FEG-SEM para o composto de  $[C-SnO_2]$ -dSWNTs obtidas do aumento de (a) 15 000 x, (b) 30 000 x e (c) 100 000 x.

Nos menores aumentos, FIGURA 4-26 (a), observa-se uma estrutura porosa e uma distribuição heterogênea de SnO<sub>2</sub> (apresentados com uma morfologia de coloração mais clara). Em maiores aumentos, FIGURA 4-26 (b), observa-se que SnO<sub>2</sub> estão preferencialmente localizados nas extremidades do material grafítico quebrado pela moagem. Tal modificação na morfologia, quando comparado com as imagens da FIGURA 4-22, pode ser atribuída ao fato do pó ser disperso ultra-sonicamente e isso modificou a distribuição do óxido metálico na matriz. Porém, em menor proporção, em aumentos maiores, FIGURA 4-26 (c), são vistos partículas de SnO<sub>2</sub> sobre os nanotubos. Quando as imagens acima são comparadas com as imagens para o compósito obtido em uma etapa experimental, FIGURA 4-22, observa-se que os SWNTs aparecem em maior densidade, provavelmente, se deve ao fato dos nanotubos terem sido dispersos juntamente com a mistura pré-moída.

Sem dúvida a morfologia foi alterada quando se mudou o método de preparação do compósito, obtendo-se um material mais poroso e de menor grau de aglomeração o que poderá levar a ter um melhor desempenho nas reações de carregamento e descarregamento de íons-lítio.

#### 4.3.4.2 Caracterização Eletroquímica

Inicialmente o carregamento e descarregamento de íons-lítio para o compósito [C-SnO<sub>2</sub>]-*d*SWNTs foi investigado por voltametria cíclica no intervalo de potencial de 2,00-0,00 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) em uma solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC. Os perfis voltamétricos obtidos para os três primeiros ciclos são apresentados na FIGURA 4-27.



**FIGURA 4-27** – Voltamograma cíclico para o composto [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs obtidas da moagem prévia por bolas em 6 hs de C-SnO<sub>2</sub> e posteriormente dispersos com SWNTs em meio 1 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a 0,1 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de potencia de 2,00-0,00 V.

Os perfis voltamétricos com a variação do número de ciclos são muito parecidos quanto a sua forma, apenas diminuindo a intensidade da corrente quando analisado o 1º dos demais ciclos. Na primeira varredura catódica, há o aparecimento de duas ondas na região de 1,10 e 0,50 V, correspondendo aos processos representados pela EQUAÇÃO III e EQUAÇÃO VI, respectivamente. Já para a segunda varredura catódica, observa-se a formação de um pequeno pico na região de 0,75 V seguido de um decaimento da corrente, correlacionado aos processos representados pela EQUAÇÃO VII e EQUAÇÃO I.

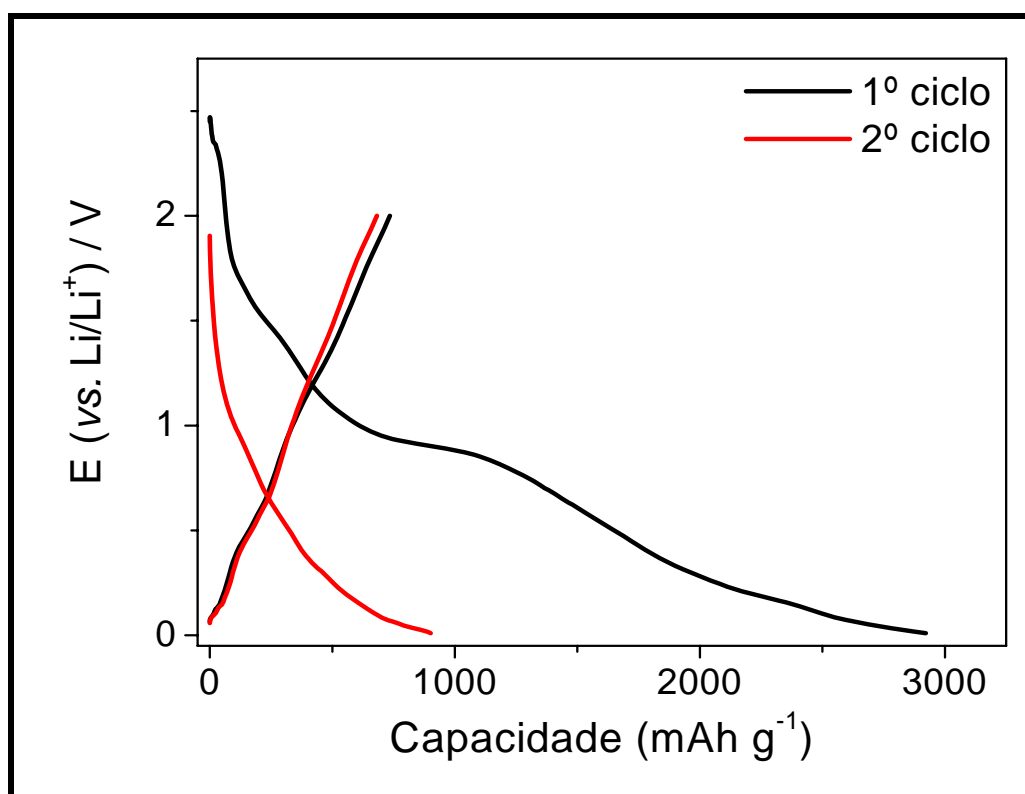
Quando analisado a varredura anódica, observa-se a formação de um pico na região de 0,60 V e um segundo pico na região de 1,50 V. O primeiro corresponde a dissolução de Li da liga com Sn, reação reversa representada pela



EQUAÇÃO VIII, e nota-se um pequeno aumento na sua intensidade com o aumento do número de ciclos. Já o segundo pico, que não se observa variação na sua intensidade, é relativo ao descarregamento de íons-lítio do material carbonáceo, reação inversa da EQUAÇÃO I.

Quando os perfis voltamétricos da FIGURA 4-27 são comparados com os perfis da FIGURA 4-23, observa-se que picos mais definidos foram obtidos para [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs. Por outro lado, uma melhor semelhança é notada quando comparados os perfis voltamétricos de C-SnO<sub>2</sub>, FIGURA 4-19, com os de [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs, FIGURA 4-27. Desta maneira, picos característicos dos processos irreversíveis e reversíveis relativos à redução de Sn(IV), formação do filme superficial e carregamento e descarregamento de íons-lítio são observados com melhores definições quando estudado por técnica de voltametria cíclica, e na qual SWNTs são dispersos na amostra pré-misturada. Assim como os picos característicos dos processos de dissolução de ligas Li<sub>x</sub>Sn e descarregamento de íons-lítio em materiais carbonáceos.

Por análise voltamétrica, espera-se um alto valor na C<sub>IRR.</sub> para o primeiro ciclo de carregamento/descarregamento, associado aos processos irreversíveis que ocorrem nesta primeira varredura e uma melhor estabilização nas C<sub>DESCAR.</sub>, uma vez que mudanças significativas nas densidades de corrente não foram observadas com a variação do número de ciclos. Para analisar tal fato, e quantificar as capacidades para este compósito foram realizados estudos galvanostáticos, a uma densidade de corrente de 10 mA h g<sup>-1</sup> no intervalo de potencial de 2,00-0,01 V, sendo que os dois primeiros ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio são apresentados na FIGURA 4-28.



**FIGURA 4-28** – Comportamento de carregamento e descarregamento de íons-lítio para o primeiro e segundo ciclo para  $[\text{C-SnO}_2]\text{-dSWNTs}$  em meio de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC;DMC a uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA g}^{-1}$  no intervalo de potencial igual a  $2,00\text{-}0,01 \text{ V}$ .

Como já esperado e observado na literatura para o primeiro carregamento observa-se a formação de diferentes processos sendo que tais processos já foram descritos e comentados neste trabalho. Modificações superficiais podem ter ocorrido após o primeiro ciclo pois observa-se uma diferença entre as curvas obtidas no primeiro e no segundo ciclo. Por outro lado, tais modificações não podem ser vistas nos processo de descarregamento, uma vez que todas as curvas são semelhantes quanto a sua forma.

Os valores de  $C_{\text{CAR}}$  e  $C_{\text{DESCAR}}$  obtidos a partir da FIGURA 4-28 são apresentados na TABELA 4-13 e comparados com os resultados teóricos esperados.

**TABELA 4-13** – Valores da Capacidade de Carregamento ( $C_{CAR.}$ ) e de Descarregamento ( $C_{DESCAR.}$ ) experimentais e teórico para composto de [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs.

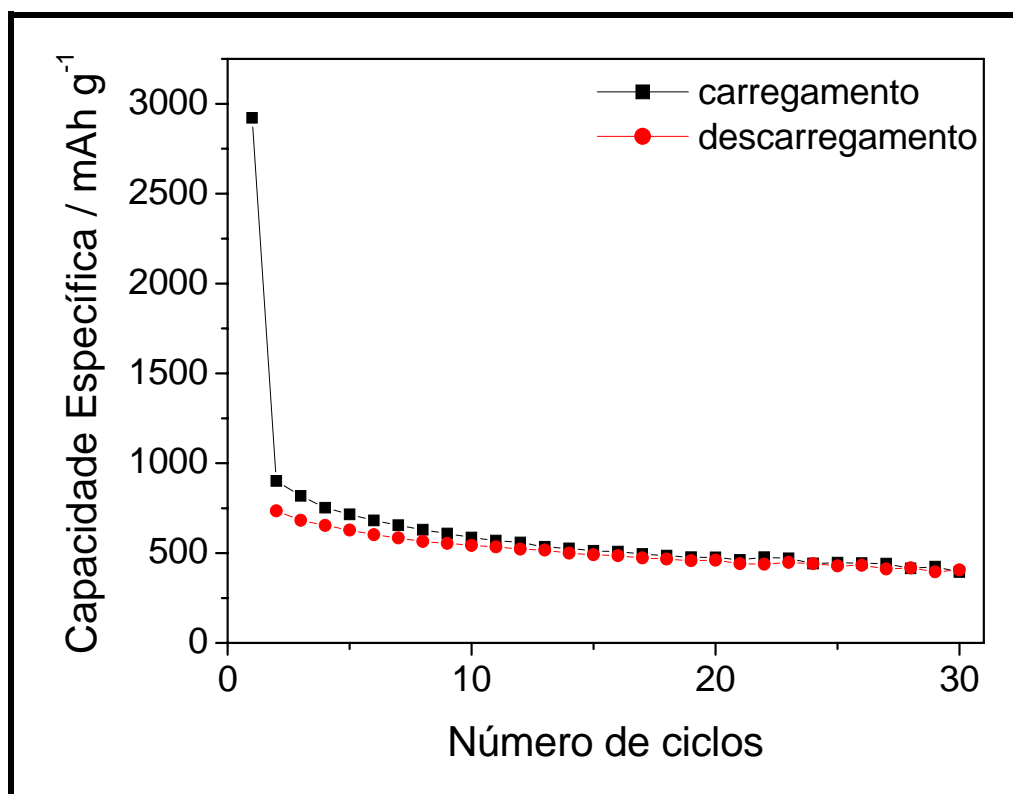
| Sistema                      | 1º ciclo   |               |          | 2º ciclo   |               |          |
|------------------------------|------------|---------------|----------|------------|---------------|----------|
|                              | $C_{CAR.}$ | $C_{DESCAR.}$ | Esperado | $C_{CAR.}$ | $C_{DESCAR.}$ | Esperado |
| [C-SnO <sub>2</sub> ]-dSWNTs | 2921       | 735           | 738      | 901        | 682           | 504      |

É possível observar pelos os valores indicados na tabela acima, que o sistema apresenta uma alta capacidade para os dois primeiros ciclos. Capacidades em torno de 2900 e 900 foram obtidas para o primeiro e o segundo carregamento, representado cerca de 4 e 2 vezes maior, respectivamente, ao valores teóricos esperados. Quando analisadas as  $C_{DESCAR.}$  observa-se um comportamento análogo, para o primeiro ciclo o valor é igual ao teórico esperado enquanto que para o segundo ciclo um valor maior de 35 % foi obtido. Desta maneira, pode-se dizer que neste tipo de preparação, há uma maior contribuição dos CNTs na amostra e que estes contribuem para um melhor maior desempenho do sistema.

Mesmo apresentando altas capacidades, e conforme observado em estudos voltamétricos, nota-se pelos valores apontados na TABELA 4-13 que uma baixa CE é obtida para o primeiro ciclo, cerca de 25 %, mostrando que grande parte da energia gasta no primeiro carregamento é relativo a redução de Sn(IV) e a formação do filme. Por outro lado, quando energias não são dissipadas em reações paralelas, ou seja, a partir do segundo ciclo, observa-se uma eficiência de em torno de 76 %.

Devido a um bom desempenho para os dois primeiros ciclos, espera-se que este material apresente em toda a sua extensão de ciclos de carregamento/d Descarregamentos valores de capacidades reversíveis relativamente maiores, quando comparados com os constituintes do composto

ou ao demais compósitos investigados neste trabalho. Desta maneira, estudou-se o comportamento cíclico frente ao carregamento e descarregamento, FIGURA 4-29.



**FIGURA 4-29** – Variação da capacidade reversível vs. o número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a  $10 \text{ mA g}^{-1}$  em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V para  $[\text{C-SnO}_2]\text{-dSWNTs}$ .

Durante os ciclos de carregamento/descarregamento a capacidade reversível foi diminuindo lentamente, menos de 5 % a cada ciclo, e uma capacidade igual a  $377 \text{ mAh g}^{-1}$  para o 30º ciclo foi obtida. Este valor representa 50 % do valor inicial e 74 % do valor teórico esperado. Apesar de uma grande perda na sua capacidade durante a ciclagem, quando se compara o 1º e 30º ciclos, uma boa capacidade foi obtida para o material, sendo o valor maior do que os observados na literatura para outros compósitos.

Assim como determinou-se a contribuição dos SWNTs para o compósito de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs a contribuição destes para o compósito de configuração do tipo [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs também pode ser calculada com o auxílio da EQUAÇÃO X. Os resultados obtidos neste caso são dados na TABELA 4-14.

**TABELA 4-14** – Capacidades de contribuição para [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs, C-SnO<sub>2</sub> e para SWNTs e a composição estequiométrica para “Li<sub>x</sub>C<sub>(SWNTs)</sub>”

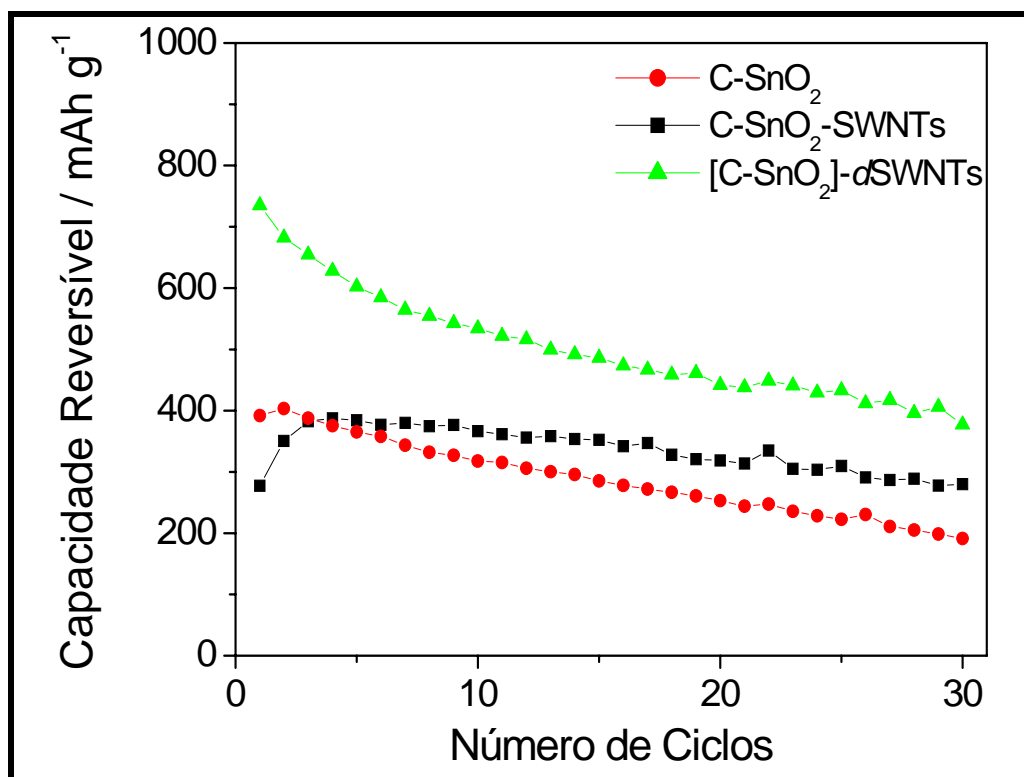
| Ciclo | mAh g <sup>-1</sup>                     |                                |                    |   |
|-------|---|--------------------------------|--------------------|---|
|       | Q <sub>[C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs</sub> | Q <sub>C-SnO<sub>2</sub></sub> | Q <sub>SWNTs</sub> | x em Li <sub>x</sub> C <sub>(SWNTs)</sub> |
| 5     | 602                                     | 365                            | 790                | 2,12                                      |
| 10    | 543                                     | 317                            | 753                | 2,02                                      |
| 20    | 461                                     | 253                            | 693                | 1,86                                      |

Diferentemente ao observado para o compósito de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs onde os SWNTs contribuíam com uma maior estequiometria ao longo dos ciclos, para os compósitos do tipo [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs a contribuição dos nanotubos é relativamente estável com o número de ciclos.

#### 4.4 - UMA BREVE COMPARAÇÃO ENTRE COMPÓSITOS DE SnO<sub>2</sub> EM SUA FORMULAÇÃO

Após uma caracterização individual dos compósitos que apresentam SnO<sub>2</sub> e C (SWNTs e/ou grafite) em sua formulação, é possível comparar as propriedades eletroquímicas como anodo para baterias de íon-lítio desses materiais. Primeiramente, a variação do comportamento da capacidade (C<sub>REV.</sub>) vs. ao número de ciclos foi comparada, FIGURA 4-30 e os valores obtidos para

as capacidades reversíveis ( $C_{REV.}$ ) para o 1º, 5º, 10º, 20º e 30º ciclo são apontados na FIGURA 4-30.



**FIGURA 4-30** – Capacidade reversível vs. número de ciclos para três compósitos que contêm C (SWNTs e/ou grafite) e SnO<sub>2</sub> em sua formulação.

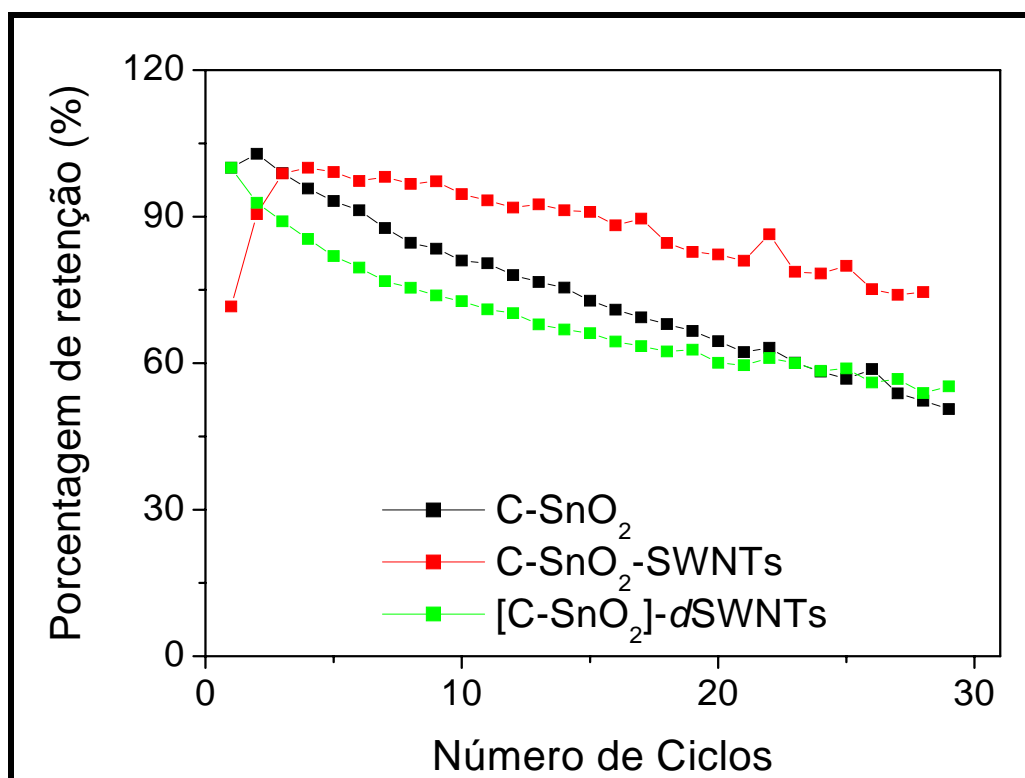
**TABELA 4-15** – Variação da capacidade reversível ( $C_{REV.}$  / mAh g<sup>-1</sup>) em função do número de ciclos para os compósitos contendo C (SWNTs e/ou grafite) e SnO<sub>2</sub> em sua composição.

| Número de ciclos | $C_{REV.}$ (mAh g <sup>-1</sup> ) |                           |                              |
|------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|
|                  | C-SnO <sub>2</sub>                | C-SnO <sub>2</sub> -SWNTs | [C-SnO <sub>2</sub> ]-dSWNTs |
| 1                | 392                               | 277                       | 735                          |
| 5                | 365                               | 384                       | 602                          |
| 10               | 317                               | 366                       | 534                          |
| 20               | 253                               | 319                       | 442                          |
| 30               | 191                               | 280                       | 377                          |

De um modo geral, observa-se que a adição de SWNTs na amostra de C-SnO<sub>2</sub> ocasiona um aumento na capacidade e que o método de preparação influencia fortemente no comportamento eletroquímico, uma vez que, as amostras preparadas por dois passos apresentam uma maior potencialidade, TABELA 4-15. Também é possível avaliar que há um decaimento da capacidade com o decorrer do número de ciclos para o eletrodo de C-SnO<sub>2</sub>. Quando SWNTs são adicionados ao compósito C-SnO<sub>2</sub> as perdas durante os ciclos de carregamento/descarregamento também são notadas, sendo de maior intensidade quando CNTs são dispersos e de menor intensidade quando CNTs são misturados mecanicamente, FIGURA 4-30.

Para uma melhor visualização da perda na capacidade em função do número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio, as respostas representadas na FIGURA 4-30 foram tratadas de uma maneira diferente. Optou-se por dividir a  $C_{REV.}$ , em toda a sua extensão, pela capacidade inicial, que representa do maior valor, e assim avaliar a porcentagem de retenção durante o número de ciclos, FIGURA 4-31. Porém, conforme anteriormente comentado, a amostra C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs apresenta dois tipos de comportamento, quando analisado a capacidade vs. número de ciclos: (i) do 1º ao 3º ciclo há um aumento na capacidade e (ii) após o 4º ciclo há um decaimento na capacidade, tornando-o similar ao comportamento observado para demais amostras. Desta maneira, para uma melhor visualização o valor de 4º ciclo (de maior valor) foi utilizado com a capacidade inicial.

Quando se analisa porcentagem de retenção, observa-se dois grupos de comportamento para as amostras que apresentam CNTs em sua composição comparadas com compósitos sem CNTs, FIGURA 4-31. Para o C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs a inclinação da reta fica acima daquela do C-SnO<sub>2</sub>, indicando que há menores perdas. Por outro lado, a amostra [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs, na maioria dos ciclos avaliados, fica abaixo do C-SnO<sub>2</sub>, mostrando que maiores perdas estão associadas a este compósito.



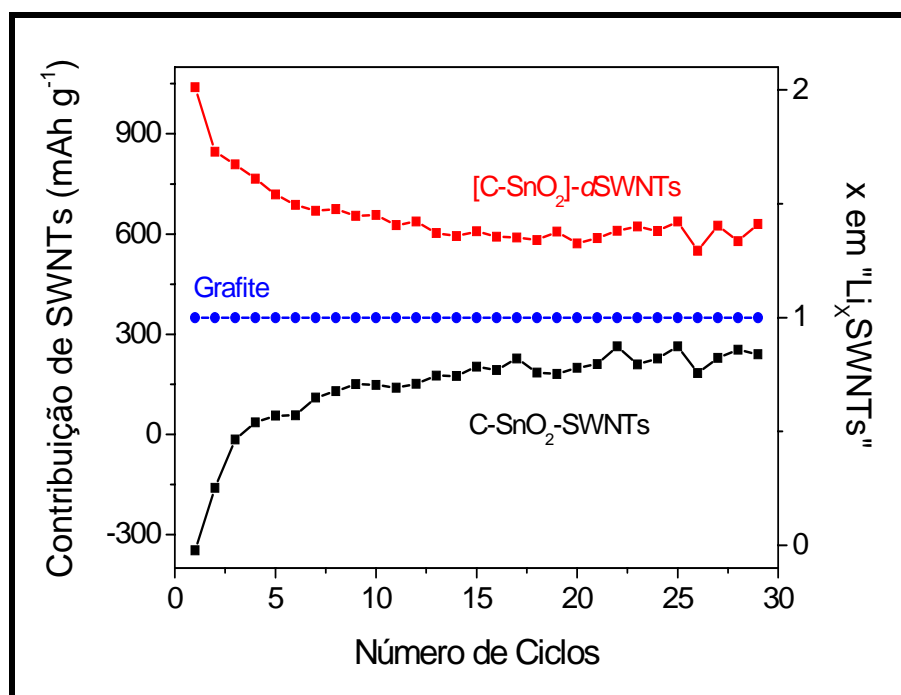
**FIGURA 4-31** – Porcentagem de retenção vs. número de ciclos para compostos contendo C (SWNTs e/ou grafite) e SnO<sub>2</sub> em sua composição.

Foi observado também neste trabalho, quando CNTs são dispersos, uma maior contribuição na capacidade ( $Q_{\text{MWNTs}}$ ), mostrando que uma maior relação estequiométrica de íons-lítio é carregada/descarregada no composto. A variação na contribuição da capacidade dos SWNTs, calculada com o auxílio da EQUAÇÃO X, e a estequiometria envolvida, para ambas amostras durante o intervalo de ciclos estudados é mostrado na FIGURA 4-32.

Assim como observado anteriormente, a contribuição de SWNTs nas amostras, apresentam dois tipos de comportamento, FIGURA 4-32. Nota-se que a presença de CNTs na amostra C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, atua com uma contribuição abaixo daquela do carbono, e conseqüentemente a estequiometria de íons-lítio intercalados é menor que um. Para esta amostra observa-se um aumento na contribuição de CNTs sendo que após 10 ciclos esta contribuição tende a uma estabilização, alcançando uma estequiometria de em torno de 0,8



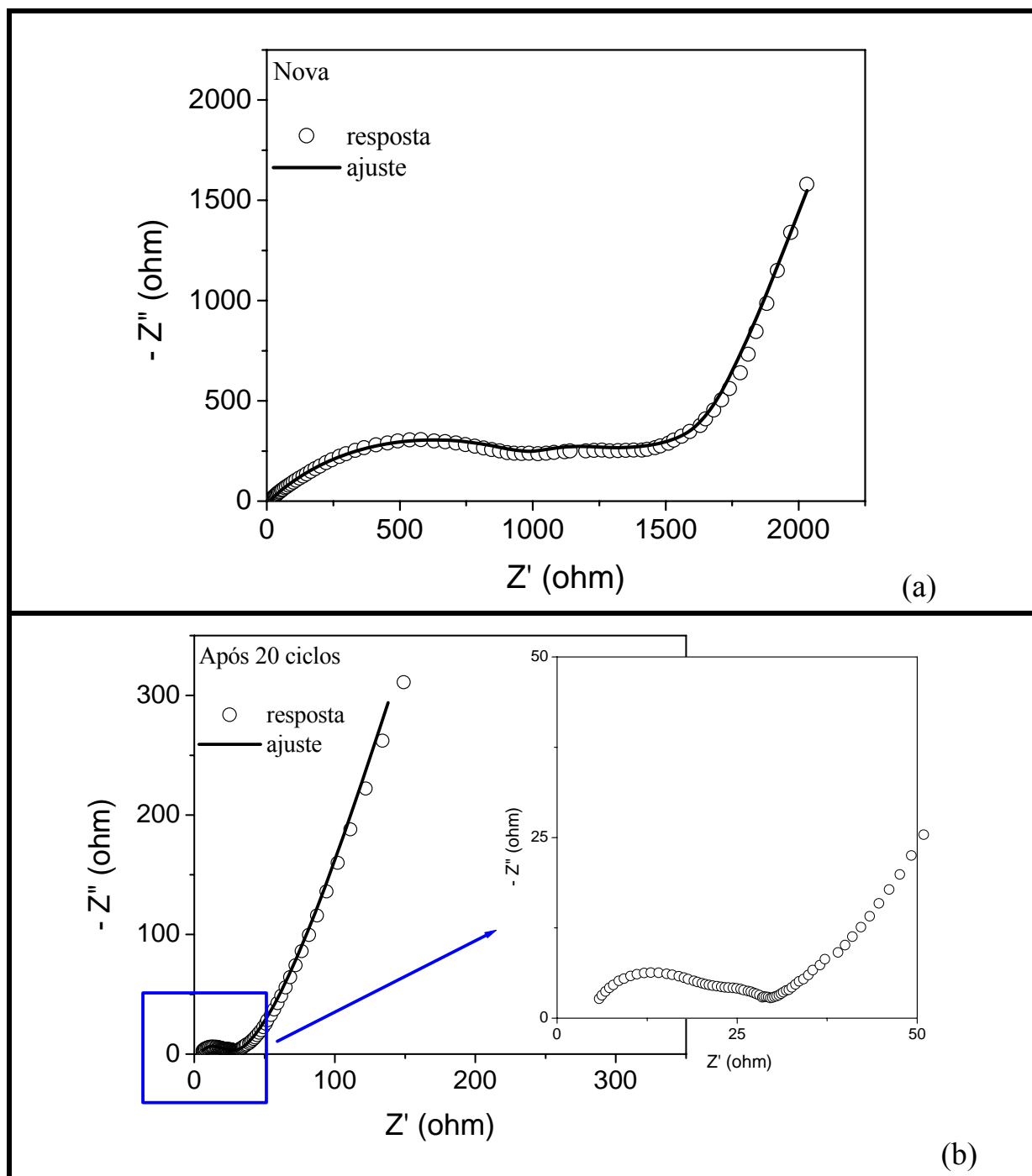
lítio intercalados para 1 átomo de C. Enquanto que, com a dispersão de CNTs em amostras de C-SnO<sub>2</sub>, observa-se uma contribuição de SWNTs acima do carbono grafite, e há uma diminuição significativa na contribuição até o 5º ciclo e que após isto, uma ligeira estabilização ocorre, sendo calculada uma estequiometria de em torno de 1,4 átomos de Li para cada átomo de carbono.



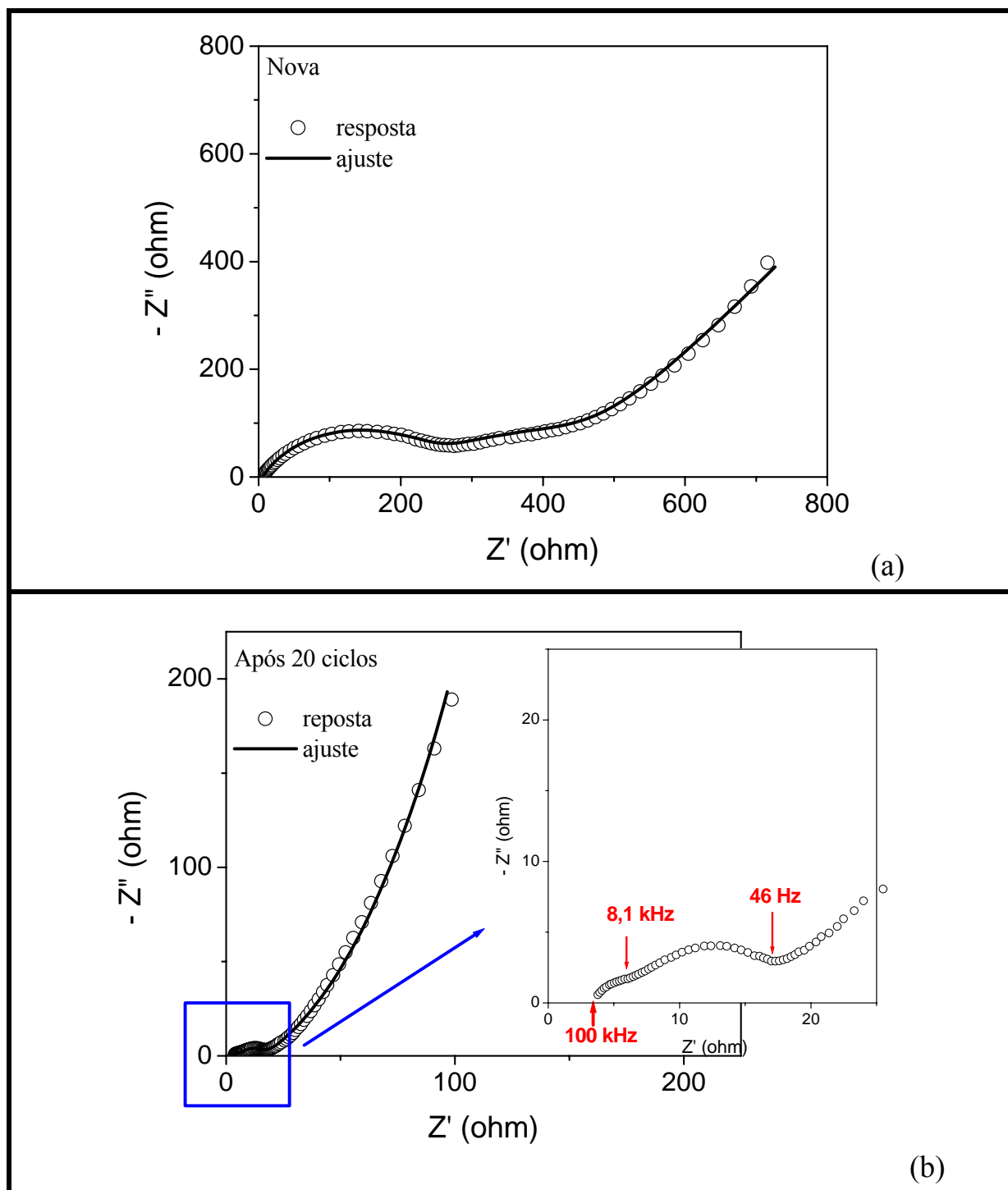
**FIGURA 4-32** – Contribuição de SWNTs nos compostos C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs e [C-SnO<sub>2</sub>]-SWNTs vs. o número de ciclos e a variação da estequiometria de Li para átomos de C.

Conforme comentado acima, observa-se que a metodologia de preparação de eletrodos de SWNTs influencia no seu comportamento eletroquímico. Dependendo de que maneira os CNTs estão dispostos, há modificação da superfície do eletrodo e, conseqüentemente, há variação no comportamento eletroquímico. Para elucidar a diferença nesse comportamento e com o objetivo de diagnosticar a razão da perda da capacidade observada quando comparado os valores do primeiro e vigésimo ciclo aplicou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Com o auxílio desta técnica é possível primeiramente avaliar qualitativamente as mudanças na

superfície do eletrodo, uma vez analisando as intensidades de semi-círculo(s) e quantificar os parâmetros associados a estas respostas. Os diagramas de *Nyquist* obtidos da variação de frequência 100 kHz-0,1 kHz no potencial de circuito aberto (OCV) para os compósitos de C-SnO<sub>2</sub>, C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs, [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs são apresentados na FIGURA 4-33 a FIGURA 4-35, respectivamente. Nestas figuras são mostrados espectros obtidos para a célula antes do seu uso em teste de carregamento/descarregamento, nomeadas como novas, e espectros na forma deslitiada, após o 20º ciclo.



**FIGURA 4-33** – Diagrama de Nyquist para a célula C-SnO<sub>2</sub>/Li na forma deslitiada em OCV, antes da ciclagem (a) nova e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. Obtidos no intervalo de 100 kHz- 0,01 Hz em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em um mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.



**FIGURA 4-34** – Diagrama de Nyquist para a célula C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs/Li na forma deslitiada em OCV, antes da ciclagem (a) nova e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. Obtidos no intervalo de 100 kHz- 0,01 Hz em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em um mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.

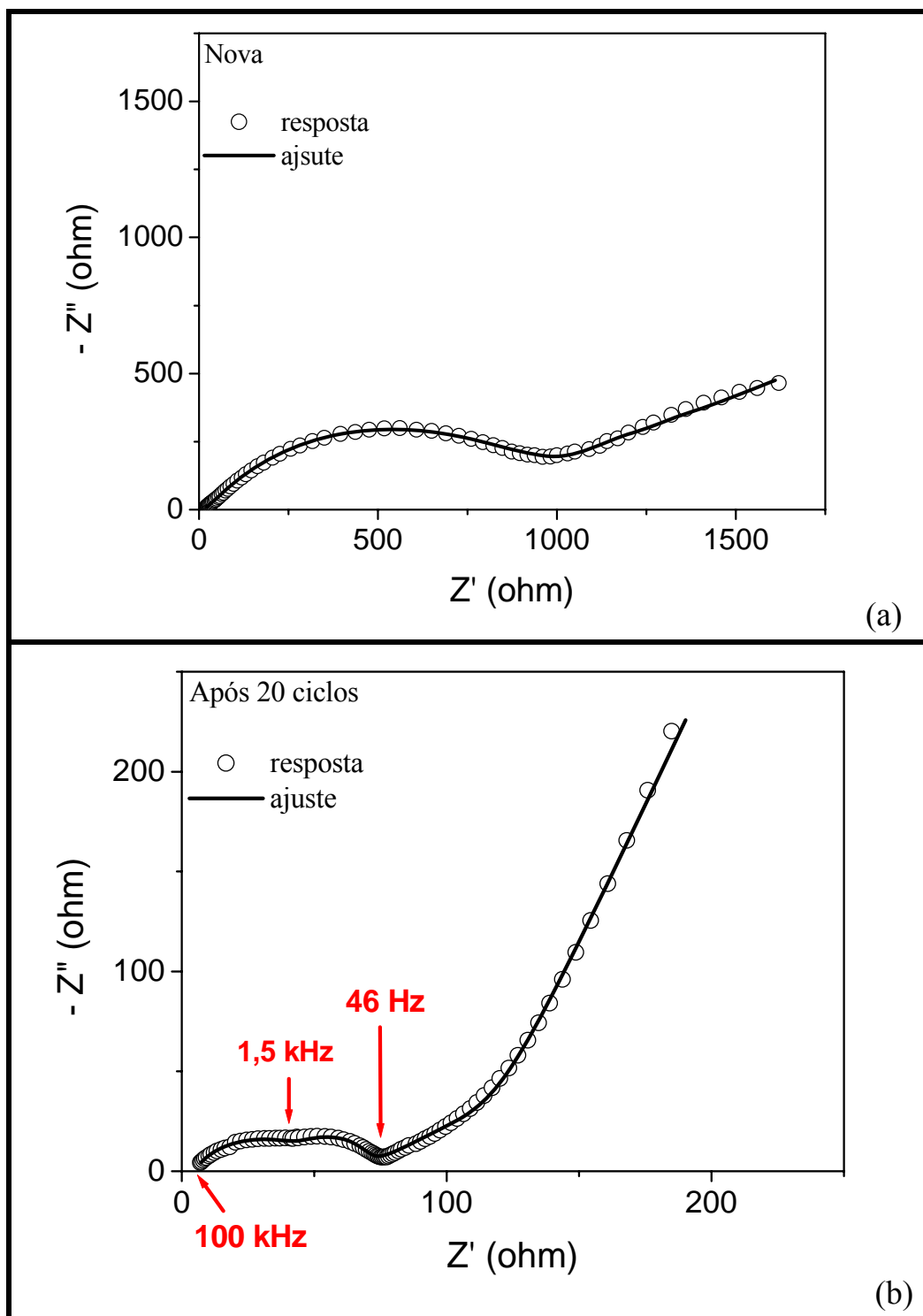
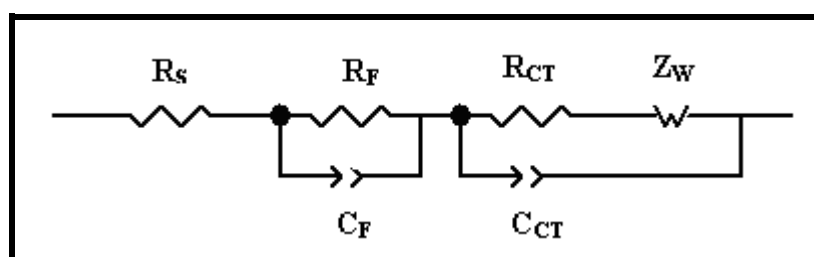


FIGURA 4-35 – Diagrama de Nyquist para a célula  $[C-SnO_2]-dSWNTs/Li$  na forma deslitiada em OCV, antes da ciclagem (a) nova e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio. Obtidos no intervalo de 100 kHz- 0,01 Hz em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $LiPF_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.

Assim como estudado para as células de NiO e/ou MWNTs/Li, as respostas foram analisadas quantitativamente por simulação de circuitos eletrônicos através do método de mínimos quadrados não-lineares (NLLSQ), utilizando o *software* ZView, empregando os elementos R para as resistências e CPE para as capacitâncias. As curvas obtidas dos ajustes são sobrepostas as resposta, FIGURA 4-33 a FIGURA 4-35, mostrando boa sobreposição.

Os espectros de impedância para os eletrodos contendo C, SnO<sub>2</sub> e SWNTs preparados por diferentes metodologias podem ser modelados no circuito equivalente representado FIGURA 4.38 sendo R<sub>S</sub> a resistência da solução, C<sub>F</sub> e R<sub>F</sub> são a capacitância e resistência do filme superficial formado no eletrodo, C<sub>DL</sub> e R<sub>CT</sub> são a capacitância da dupla camada e a resistência de transferência de carga e Z<sub>W</sub> é a impedância de Warburg relacionado a difusão de íons-lítio do seio da solução para o eletrodo.



**FIGURA 4-36** - Circuito equivalente para as células C-SnO<sub>2</sub>/Li, C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs/Li e [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs/Li adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtido após a montagem da célula e após 30 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio.

A tabela TABELA 4-16 aponta os parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente apresentado acima. É possível observar que para todas as amostras estudadas após 20 ciclos, a resistência do filme (R<sub>F</sub>) e a resistência correspondente a entrada e saída de íons-lítio (R<sub>CT</sub>) são diminuídas. Markevich e co-autores [133] atribuem esta mudança devido as propriedades não elásticas da formação inicial do filme no carbono. A mudança e estabilização do filme superficial ocorrem durante o primeiro ciclo, melhorando a flexibilidade e

estabilidade ao decorrer dos ciclos. Um pequeno encolhimento de partículas de carbono durante o descarregamento poderá resultar no rompimento do filme na qual aumentará as propriedades de transporte de íons-lítio, diminuindo o diâmetro do semi-círculo na região de alta frequência.

**TABELA 4-16** - Parâmetros de impedância obtidos pelo ajuste usando o circuito equivalente associado para as células de C-SnO<sub>2</sub>/Li, C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs/Li, [C-SnO<sub>2</sub>]-dSWNTs/Li em OCV, após a montagem da célula e após 20 ciclos de carregamento/descarregamento em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.

| Sistema                                | C-SnO <sub>2</sub> |      | C-SnO <sub>2</sub> -SWNTs |      | [C-SnO <sub>2</sub> ]-dSWNTs |      |
|--|--------------------|------|---------------------------|------|------------------------------|------|
|  | 0                  | 20   | 0                         | 20   | 0                            | 20   |
| R <sub>F</sub> (Ω)                     | 1182               | 4,80 | 253                       | 3,00 | 772                          | 47,1 |
| R <sub>CT</sub> (Ω)                    | 375                | 22,3 | 113                       | 10,2 | 1554                         | 16,1 |
| C <sub>F</sub> (μF 10 <sup>-5</sup> )  | 2,94               | 0,06 | 2,34                      | 1,53 | 1,65                         | 1,25 |
| C <sub>DL</sub> (μF 10 <sup>-5</sup> ) | 47,3               | 47,1 | 76,7                      | 20,1 | 107                          | 0,84 |

#### 4.4.1 Papel de SWNTs

Atualmente, a sociedade interessa-se na obtenção e utilização de dispositivos armazenadores de energia que sejam leves, ultrafinos, que apresente diferente design e que acima de tudo, sejam materiais duráveis. Neste sentido, é raro um único material apresentar todos esses requerimentos. Porém, uma alternativa a esta atual aspiração pode ser o uso de papéis de carbono como material para estocagem de energia eletroquímica.

Mathur *et al.* [134] comenta que há poucas empresas e patentes relativo a venda e preparação de papel de carbono, respectivamente. Dentre as patentes, a preparação envolve diversas etapas ou mesmo procedimentos que

exigem longa duração, aumentando o custo final e dificultando a aplicação de dispositivos que contenham papel de carbono. Por outro lado, é relatado na literatura que para a preparação de papel de nanotubos de carbono (CNTs) emprega-se procedimentos simples: dispersão e filtração [135,136]. Desta maneira, devido a fácil preparação de papel de CNTs, a aplicação deste como material eletródico foi estudada neste trabalho. Na literatura, são relatados poucos trabalhos da aplicação de papel de CNTs, dentre eles destaca-se a investigação das propriedades eletroquímicas [137,138], da aplicação deste como material para estocagem de hidrogênio [134,139], sensores [140], supercapacitores [141] e baterias de íon-lítio [142-144]

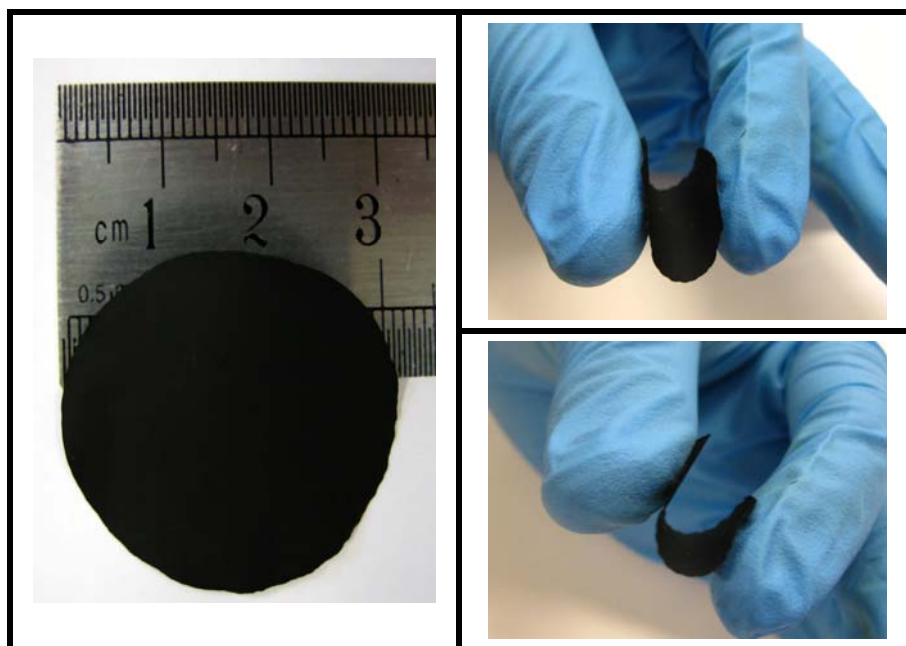
Como é de conhecimento, a célula eletroquímica é constituída da conexão de um eletrodo positivo e um negativo, espaçado por um separador, embebido em um eletrólito para que ocorra o fluxo de corrente. No que se diz respeito na preparação do eletrodo, o material ativo, um condutor eletrônico, é aplicado a um substrato metálico, e para esta aplicação um agente aglutinante é necessário. No caso do eletrodo negativo, este é formado, geralmente, por carbono grafite aplicado em Cu (substrato) e o agente aglutinando é o PVDF. No entanto, limitadas pesquisas estão sendo realizadas para a preparação e evolução de eletrodos de “livres de suporte” [143]. Note que o processo de preparação de eletrodos “livres de suporte” é considerado simples, quando comparado com o eletrodo convencional na qual é utilizado um substrato metálico.

Desta maneira, seguindo o procedimento sugerido pela literatura [136,145] foram obtidos papéis de CNTs sendo posteriormente aplicados como eletrodo “livre de suporte” em célula eletroquímica.

Papéis de CNTs de configuração do tipo  $[C-SnO_2]_x-SWNT_{S_{1-x}}$ , sendo  $x = 0,0, 0,1, 0,3$  ou  $0,5$  foram obtidos conforme a Parte Experimental deste trabalho, sendo o produto final ilustrado na FIGURA 4-37, apresentando diâmetro na ordem de 3 cm. Também é possível observar que a amostra preparada apresenta boa uniformidade e uma excelente flexibilidade mecânica.



O papel pode ser enrolado ou torcido sem nenhuma alteração física. Por outro lado, conforme a porcentagem de compósito foi aumentada para a preparação deste material, observou-se que tais propriedades mecânicas foram perdidas, uma vez que os papéis tornaram-se quebradiços.



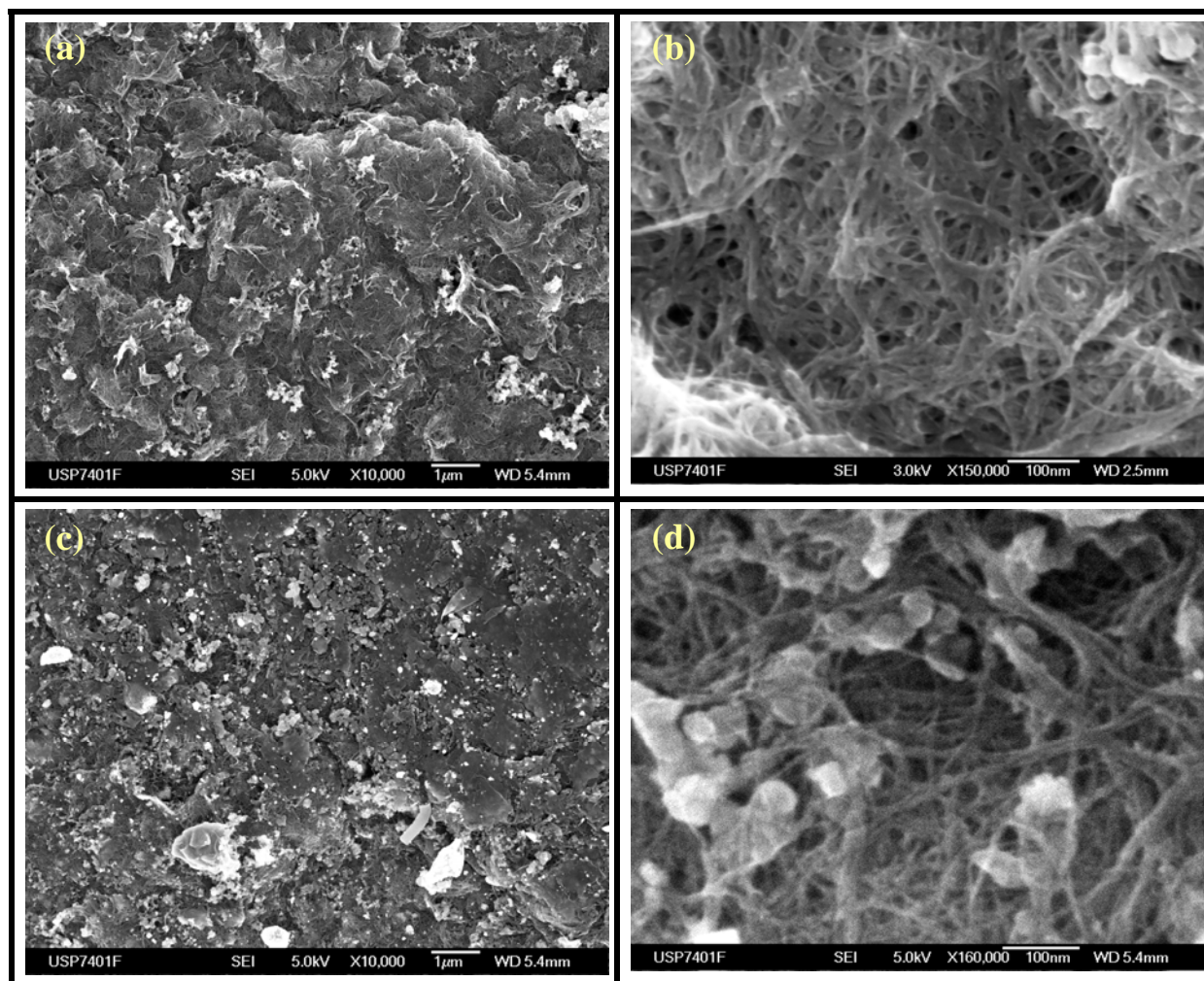
**FIGURA 4-37** – Fotografias de um típico papel de SWNTs, demonstrando seu tamanho e sua flexibilidade.

#### 4.4.1.1 Caracterização Morfológica

Para caracterizar a morfologia o compósito preparado na forma de papel foram utilizadas dois tipos de amostras, sendo uma de papel de SWNTs puro, obtido pela filtração de uma solução de SWNTs e outra para a amostra  $[\text{C-SnO}_2]_{0,5}\text{-SWNTs}_{0,5}$ . Essas amostras foram examinadas por FEG-SEM, FIGURA 4-38.

Comparando-se o compósito com somente SWNTs, FIGURA 4-38 (a) e FIGURA 4-38 (c), respectivamente, observa-se que a adição do compósito causa uma variação na superfície do papel, ocorrendo a formação de rachaduras.

Para maiores aumentos, FIGURA 4-38 (b) e FIGURA 4-38 (d), observa-se que a folha consiste de tubos aglomerados aleatoriamente para o SWNTs, enquanto que, adicionando C-SnO<sub>2</sub> na amostra vê-se que o compósito está misturado nos espaços da matriz.



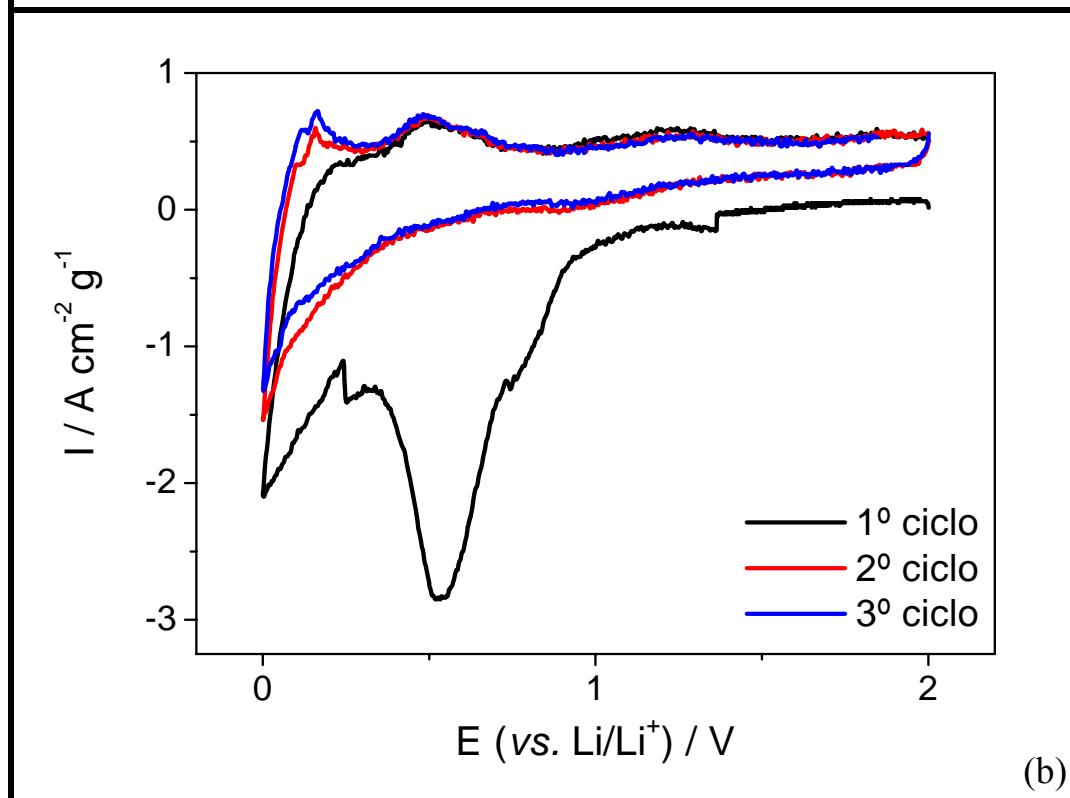
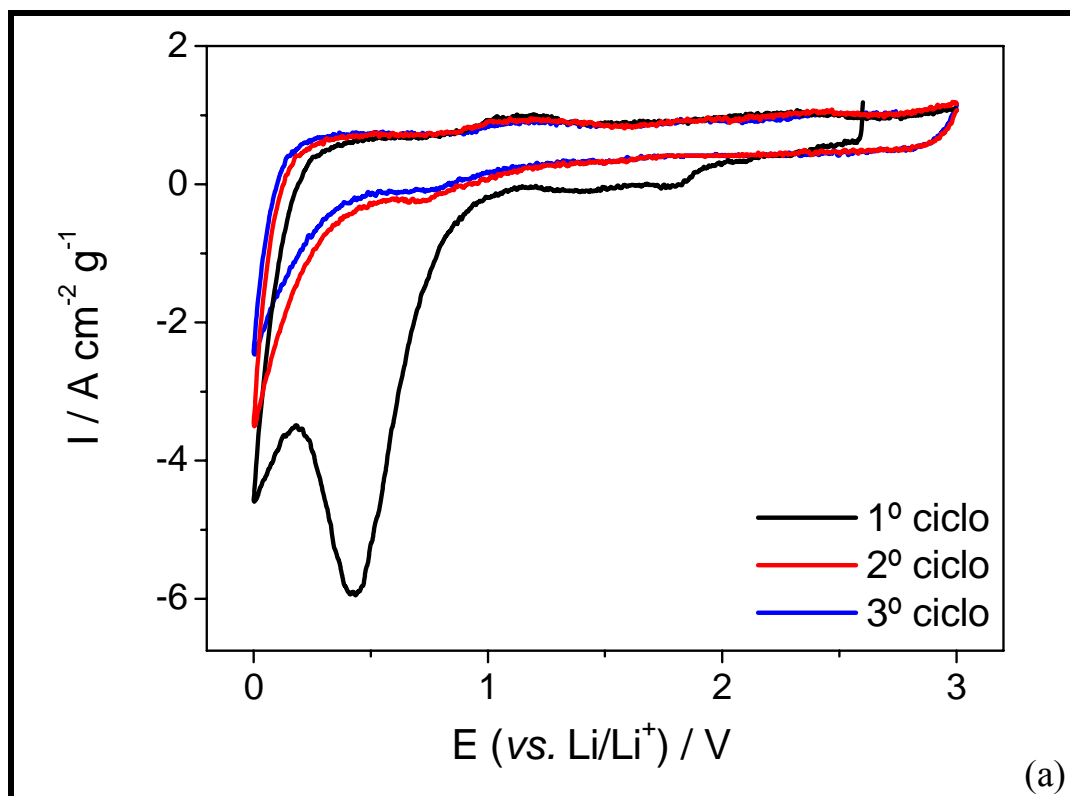
**FIGURA 4-38** – Fotomicrografias de FEG-SEM para papel de SWNTs obtidas do aumento de (a) 10 000x e (b) 150 000, e para [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>-SWNTs<sub>0,5</sub> em aumento de (c) 10 000 x e (d) 160 000.

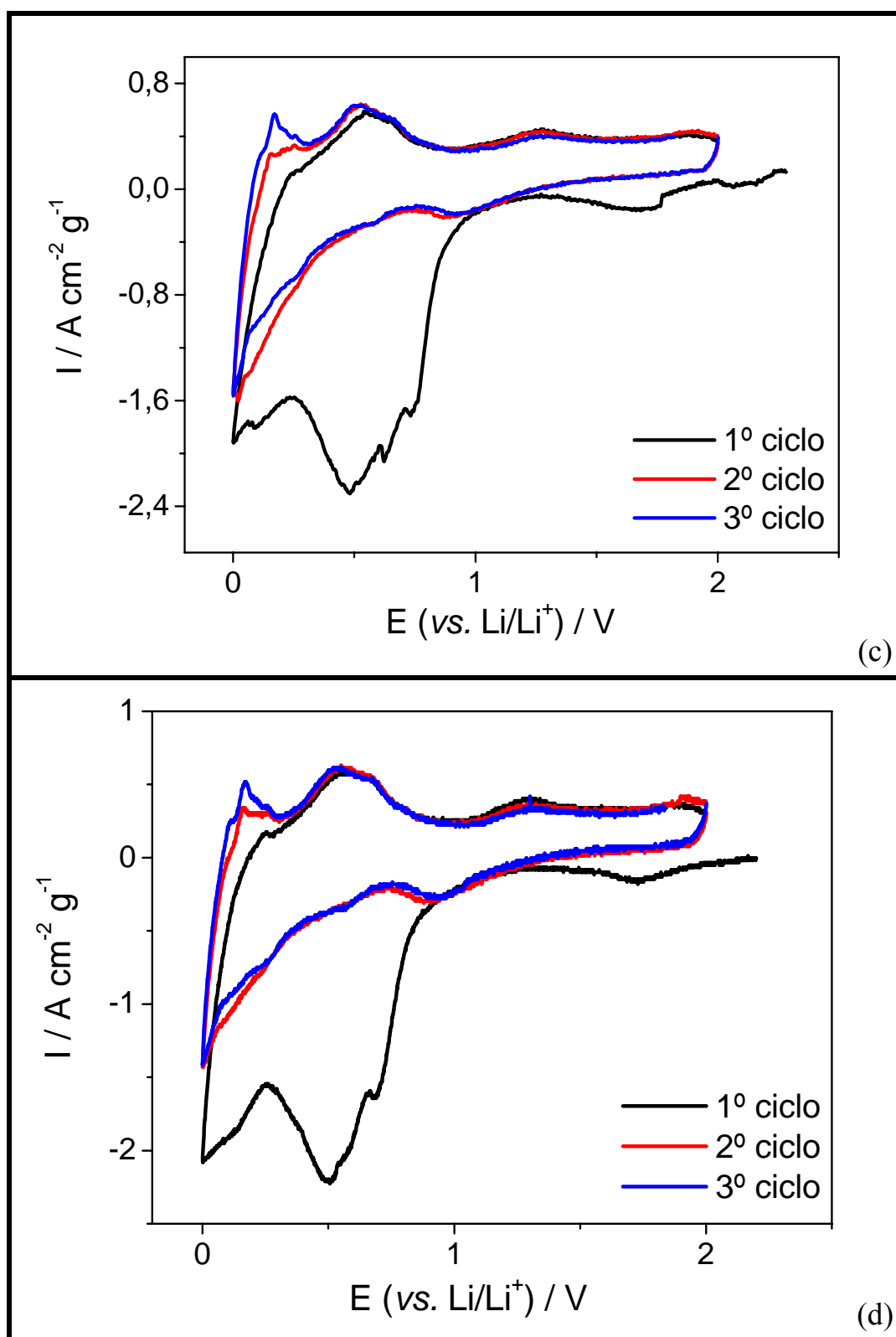
Em relação ao procedimento adotado para a obtenção do material eletrodico, é possível apontar que o método de filtração apresenta diversas vantagens para a preparação de papel: (i) homogeneidade, (ii) a espessura do filme pode ser controlada, uma vez que controlada a concentração de nanotubos e volume adicionado e (iii) devido a extensão dos tubos, os nanotubos tendem a

estender-se, aumentando a sua sobreposição. Por outro lado, observa-se que os tubos são curvados e as pontas são difíceis de serem localizadas, tal característica é devido a forças de van der Waals [136,146], que aderem os tubos e fazem com que as pontas sejam juntadas umas as outras.

#### 4.4.1.2 Caracterização Eletroquímica

O comportamento eletroquímico para os eletrodos de papéis do tipo  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}$  foi investigado da mesma maneira que para os outros materiais e os voltamogramas obtidos para o papel de SWNTs puro e papéis com diferentes composições de  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}$ , são apresentados na FIGURA 4-39





**FIGURA 4-39** – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo na forma de papel para  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNT}_{s_{1-x}}$  sendo  $x$  igual (a) 0,00, (b) 0,10, (c) 0,30 e (d) 0,50 em meio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potencial de 2,00-0,00 V.

Nas figuras acima observa-se que os voltamogramas obtidos em todas as composições são bastante semelhantes, sendo que a curva catódica para o primeiro ciclo é bastante distinta das dos outros ciclos, como ocorreu para os outros materiais. Os voltamogramas são muito similares aqueles obtidos anteriormente para o compósito C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs indicando que os mesmos processos discutidos também podem ser considerados para os “eletrodos livres de suporte”. Entretanto cabe ressaltar que no caso do eletrodo na forma de papel o pico catódico que aparece na região de 1,00 a 0,20 V é melhor definido quando comparado com voltamogramas das FIGURA 4-19, FIGURA 4-23 e FIGURA 4-27. Este pico foi atribuído aos processos irreversíveis (EQUAÇÃO III e EQUAÇÃO VI) como a formação da SEI e a explicação para que este processo seja mais pronunciado neste caso será discutida a seguir.

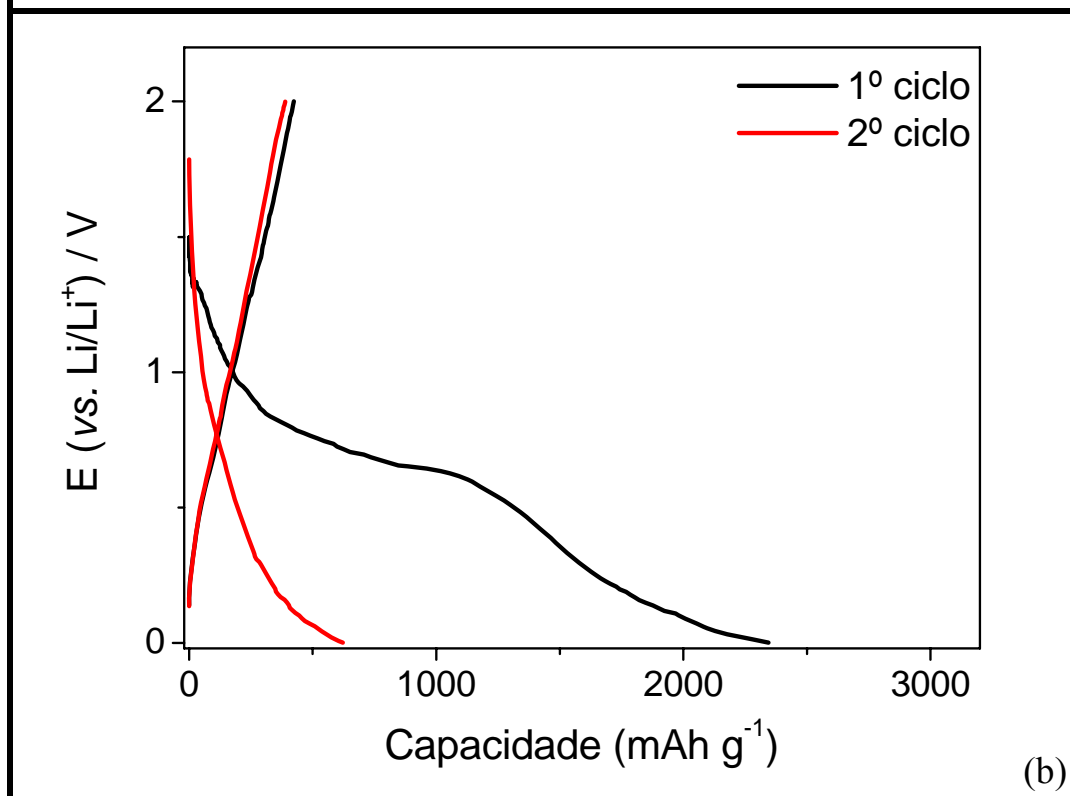
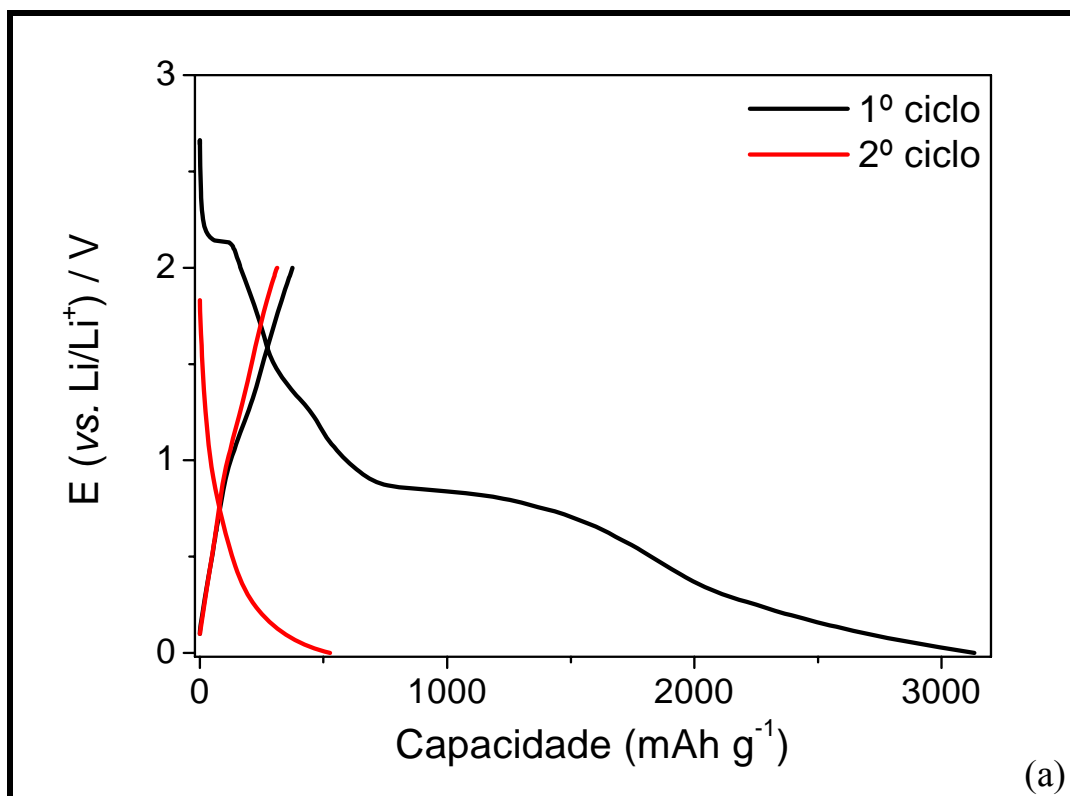
Observa-se nas voltametrias acima que há uma maior decomposição do eletrólito para papéis constituídos de 100 % de SWNTs, pois para este a intensidade do pico catódico é cerca de 6 mA cm<sup>-2</sup> g<sup>-1</sup> e a intensidade de pico diminui com o aumento de C-SnO<sub>2</sub> na amostra. Shimoda *et al.* [56] investigaram o efeito da estrutura e da morfologia de SWNTs utilizados em anodos para baterias de íon-lítio, os autores demonstram que a formação da SEI é mais pronunciada para SWNTs com menores comprimentos. Esse comportamento estaria em acordo com o observado neste trabalho onde se utilizou SWNTs com comprimento em torno de 100-1000 nm conforme especificação do fabricante.

Para um melhor entendimento dos processos ocorridos, pode-se separar a parte catódica das voltametrias da FIGURA 4-39 em duas regiões: Região A, e a região B o intervalo de potencial. A região A, entre 1,50 e 0,20 V, é responsável por uma grande capacidade irreversível para materiais carbonáceos relativo a formação da SEI, a reação irreversível de redução de Sn(IV) e a formação de Li<sub>2</sub>O. Enquanto que a região B, entre 0,20 e 0,00 V corresponde ao carregamento de íons-lítio em materiais carbonáceos, conforme anteriormente discutido.

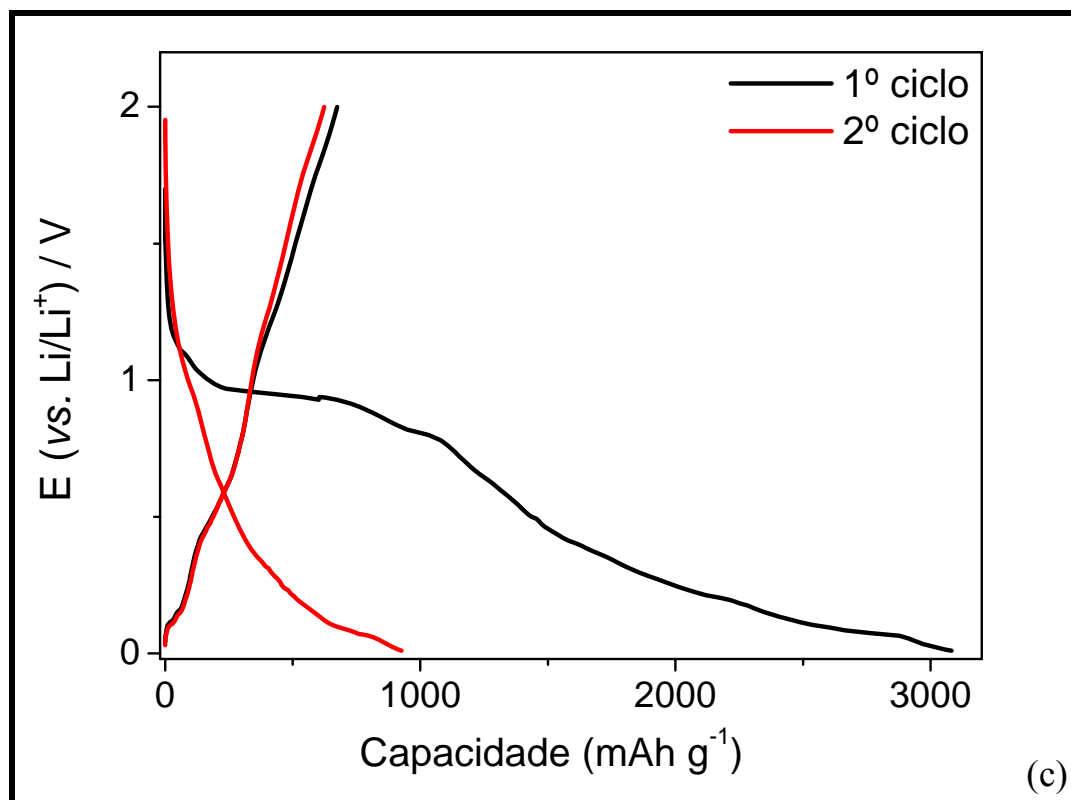
Em relação a varredura anódica, observa-se que para papel com 100 % de SWNTs, FIGURA 4-39 (a), há ausência de picos bem definidos referente ao processo de descarregamento de íons-lítio, sugerindo que o mecanismo correspondente é diferente quando comparado com grafite [133,147,148]. Porém, com a adição de C-SnO<sub>2</sub> na amostra, há o aparecimento de um pico na região 0,60 V, correspondente ao processo de decomposição de Li<sub>x</sub>Sn e o descarregamento de íons-lítio em materiais carbonáceos é confirmado com o aparecimento de um pico na região de 1,30 V.

Também deve-se comentar que a forma das curvas dos eletrodos [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub>, sendo  $x \geq 0,1$ , apresentam similaridade quando comparada com a curva voltamétrica do compósito C-SnO<sub>2</sub>, FIGURA 4-19, indicando que este material quando adicionado a solução de SWNTs na preparação deste eletrodo participa dos processos de carregamento e descarregamento de íons-lítio.

Novamente a contribuição do compósito nos eletrodos de papéis foi determinada avaliando-se as capacidades nas curvas de carregamento/descarregamento de íon-lítio obtidas pelo método galvanostático e com diferentes número de ciclos. Inicialmente serão analisadas as curvas para os dois primeiro ciclos, FIGURA 4-40.







**FIGURA 4-40** – Comportamento de carregamento e descarregamento para o primeiro ciclo e o segundo ciclo para o eletrodo na forma de papel de  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNT}_{\text{S}_{1-x}}$  para: (a)  $x = 0,0$ , (b)  $x = 0,1$  e (c)  $x = 0,5$  em meio de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC a uma densidade de corrente de  $0,08 \text{ mA cm}^{-2}$  no intervalo de potencial igual a 2,00-0,01 V.

Os resultados da FIGURA 4-40 confirmam a expectativa da alta capacidade esperada para eletrodos de papéis de  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNT}_{\text{S}_{1-x}}$ . As curvas de carregamento para o primeiro ciclo para cada eletrodo estudado podem ser divididas em 3 regiões de potencial: (i) 2,00 a 0,80 V, sendo observado um decaimento e seguindo da (ii) formação de um patamar em potenciais próximos a 0,80 V, correspondendo as reações irreversíveis (decomposição do eletrólito, redução de Sn(IV)) e formação de ligas de  $\text{Li}_x\text{Sn}$  e finalmente, (iii) um segundo decaimento na região de potencial de 0,50 a 0,01 V, relacionado ao carregamento de íons-lítio em materiais carbonáceos (nanotubos e grafite, quando presente).

Quando examinadas as curvas de descarregamento pode-se dividi-las em duas regiões de diferentes inclinações: (i) 0,00 a 1,00 V, correspondendo a decomposição de  $\text{Li}_x\text{Sn}$  e (ii) 1,20 a 2,00 V, relativo ao descarregamento de íons-lítio da matriz de carbono.

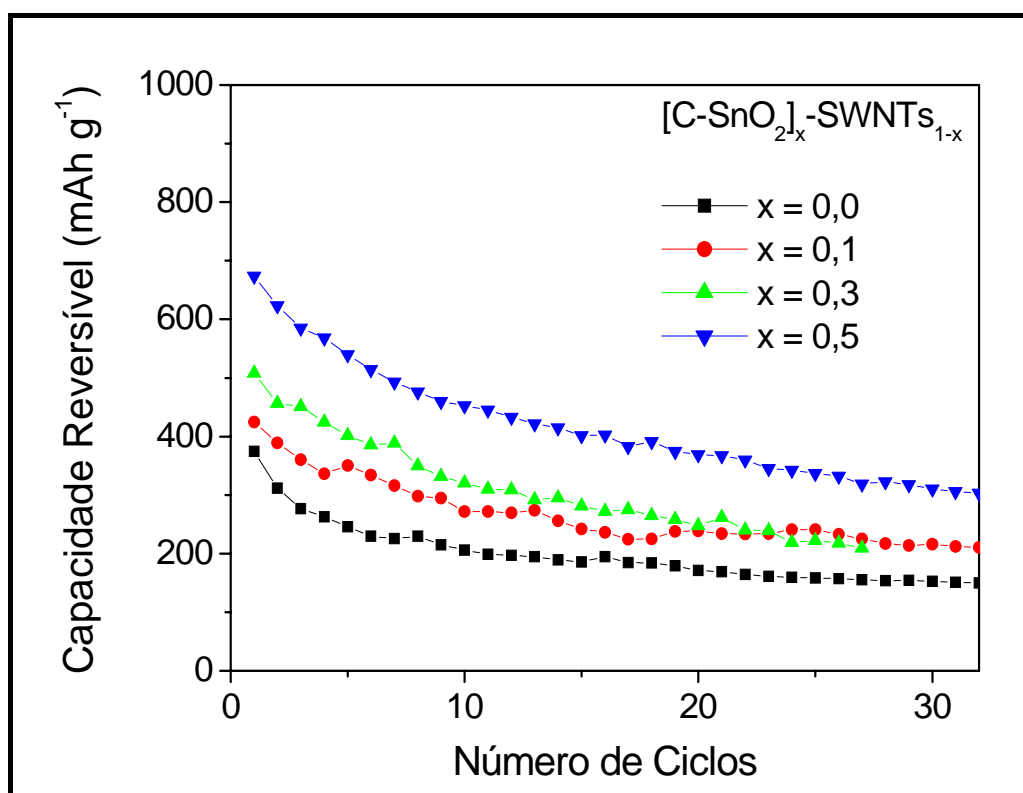
De posse dos resultados da FIGURA 4-40 é possível determinar as capacidades de carregamento e descarregamento e a eficiência coulômbica para os dois primeiros ciclos, TABELA 4-17.

**TABELA 4-17** – Valores da Capacidade de Carregamento ( $C_{\text{CAR.}}$ ) e de Descarregamento ( $C_{\text{DESCAR.}}$ ) expressos em  $\text{mAh g}^{-1}$  obtidos dos estudos galvonostáticos representados na FIGURA 4-40 para o papel de  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}$ .

| Sistema                                 | x   | 1º ciclo            |                      |        | 2º ciclo            |                      |        |
|---|-----|---------------------|----------------------|--------|---------------------|----------------------|--------|
|   |     | $\text{mAh g}^{-1}$ |                      | CE (%) | $\text{mAh g}^{-1}$ |                      | CE (%) |
|   |     | $C_{\text{CAR.}}$   | $C_{\text{DESCAR.}}$ |        | $C_{\text{CAR.}}$   | $C_{\text{DESCAR.}}$ |        |
| $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}$ | 0,0 | 3133                | 374,6                | 11,96  | 526,2               | 311,7                | 59,24  |
|   | 0,1 | 2334                | 424,4                | 18,18  | 621,4               | 389,3                | 62,65  |
|   | 0,3 | 2516                | 508,3                | 20,20  | 629,2               | 456,6                | 72,57  |
|   | 0,5 | 3081                | 673,9                | 21,83  | 926,3               | 623,4                | 67,30  |

Com os resultados da TABELA 4-17 pode-se concluir que para o primeiro ciclo, em todas as composições estudadas, uma grande capacidade irreversível foi obtida, a qual pode ser atribuída a diversas causas, entre elas a redução de grupos funcionais na superfície dos SWNTs [143, 149] e a formação da SEI na superfície do eletrodo. Com o aumento da concentração de  $\text{C-SnO}_2$  na amostra a capacidade de descarregamento ( $C_{\text{DESCAR.}}$ ) e a eficiência coulômbica (CE) são aumentadas para ambos os ciclos analisados. Também é possível comentar que para uma maior concentração do compósito uma maior porcentagem de retenção é observada. Desse modo, espera-se para esta amostra menores perdas na capacidade com o número de ciclos de

carregamento/descarregamento. Este fato pode ser verificado quando se analisa a variação da capacidade reversível com o número de ciclos, FIGURA 4-41.



**FIGURA 4-41** – Variação da capacidade específica vs. número de ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio obtidos de estudo galvanostáticos a  $0,08 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  dissolvido em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC no intervalo de 2,00-0,01 V para as amostras de  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}$  sendo  $x = 0,0, 0,1, 0,3$  ou  $0,5$ .

A capacidade reversível em função do número de ciclos é apresentada na FIGURA 4-41 para as diversas amostras de papel de  $[\text{C-SnO}_2]_x\text{-SWNTs}_{1-x}$ . A capacidade reversível para o primeiro ciclo quando  $x = 0,0$ , ou seja, para o eletrodo na forma de papel com apenas SWNTs, foi em torno de  $375 \text{ mAh g}^{-1}$  e após 27 ciclos a capacidade foi de aproximadamente de  $153 \text{ mAh g}^{-1}$ . Esses valores estão de acordo com os reportados na literatura [143,144].

Uma maior capacidade reversível é obtida para as amostras que contém C-SnO<sub>2</sub> em sua formulação. No 27º ciclo, uma capacidade em torno de  $210 \text{ mAh g}^{-1}$  é observada para a amostra com  $x = 0,1$  e  $0,3$ , enquanto que para a

amostra onde  $x = 0,5$  a capacidade é igual a  $318 \text{ mAh g}^{-1}$ . Esse resultado mostra que o dobro da capacidade é obtido no 27º para  $x = 0,5$  comparada com  $x = 0,0$ , mostrando assim a uma contribuição positiva no desempenho eletroquímico deste material quando se utiliza a mistura de SWNTs e C-SnO<sub>2</sub>.

Em um trabalho recente [150], compósitos de MWNTs e celulose foram utilizados na preparação de eletrodos na forma de papel para baterias de íon-lítio e uma capacidade reversível em torno de  $110 \text{ mAh g}^{-1}$  foi determinada nos ciclos iniciais. Desta maneira, quando compara-se o resultado obtido presente trabalho com o da literatura observa-se um melhor desempenho com o uso de SWNTs, C (grafite) e SnO<sub>2</sub>.

Segundo a literatura [143] o bom desempenho dos eletrodos na forma de papel pode ser atribuído a boa condutividade e a baixa impedância eletrônica destes eletrodos “livres de substrato”.

Para uma melhor avaliação do comportamento eletroquímico de eletrodos de [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub> foram realizados experimentos de EIS em OCV. Essas medidas foram feitas na mesma amostra, em duas diferentes condições, após a montagem da célula e estabilizado o potencial, nomeada como nova e após 30 ciclos de carregamento/descarregamento na forma deslitiada. O diagrama de Nyquist para (a) nova e (b) após 30 ciclos são mostradas na FIGURA 4-42 a FIGURA 4-45 para a célula [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-SWNTs<sub>1-x</sub>, sendo  $x = 0,0, 0,1, 0,3$  e  $0,5$ , respectivamente.

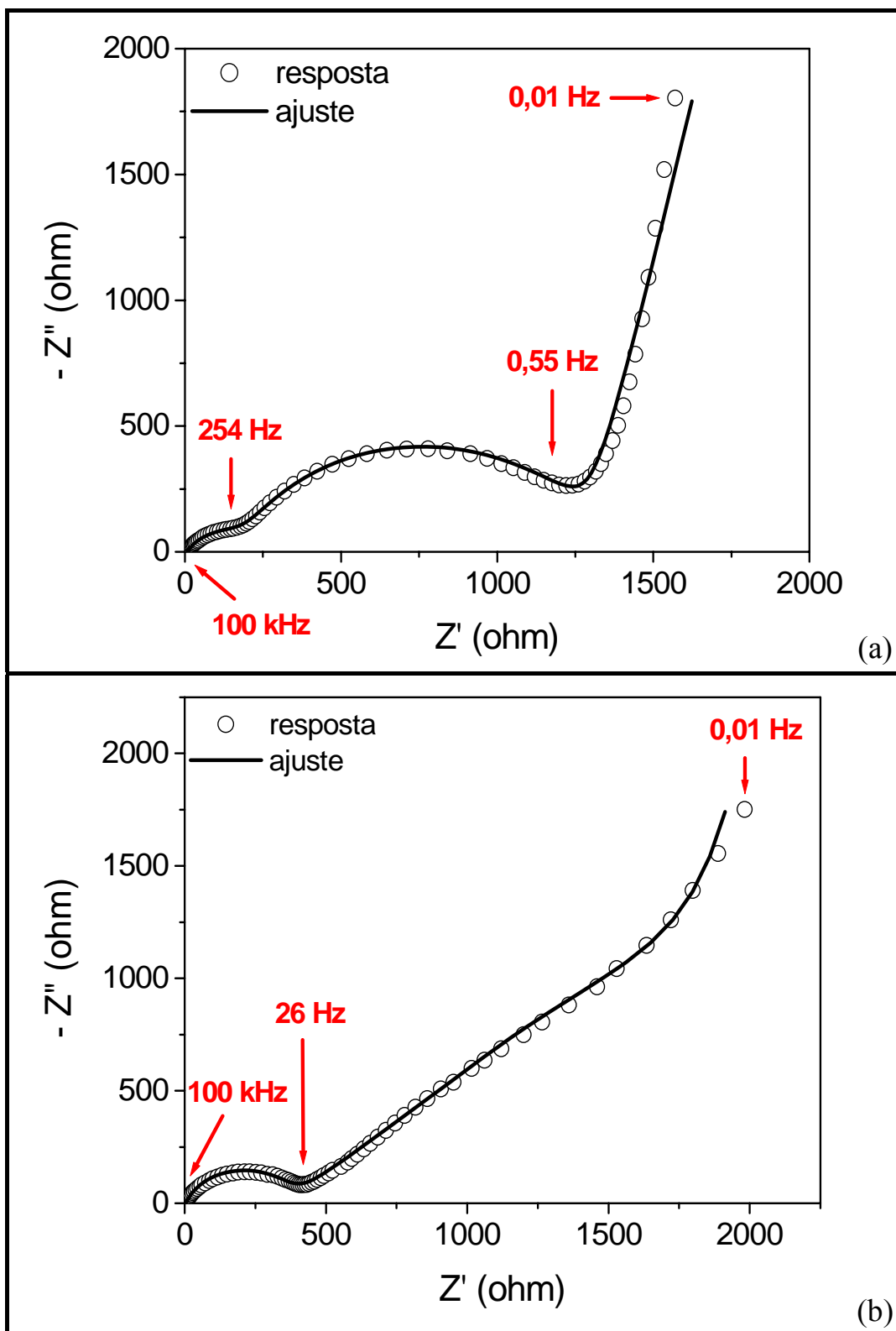
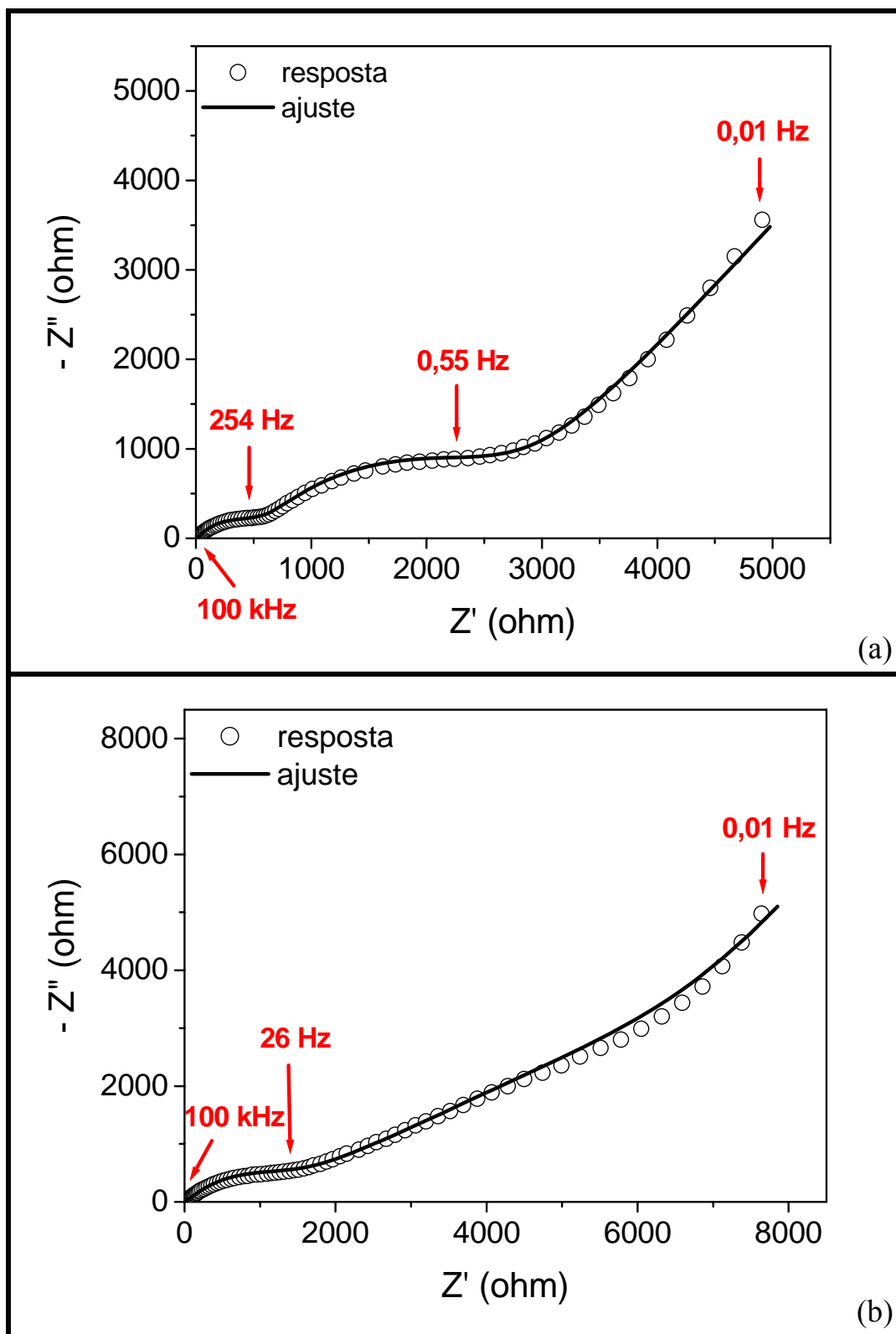
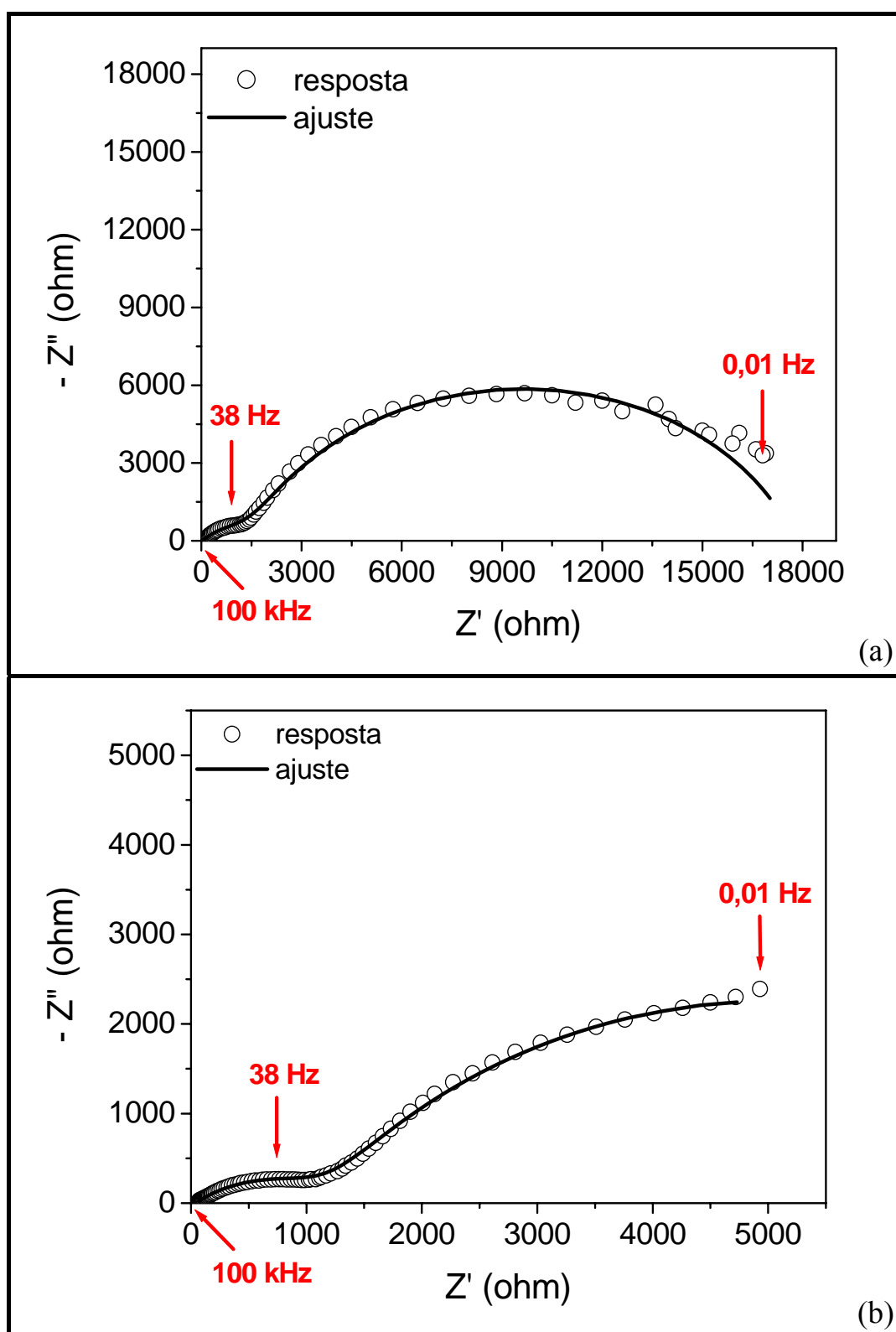


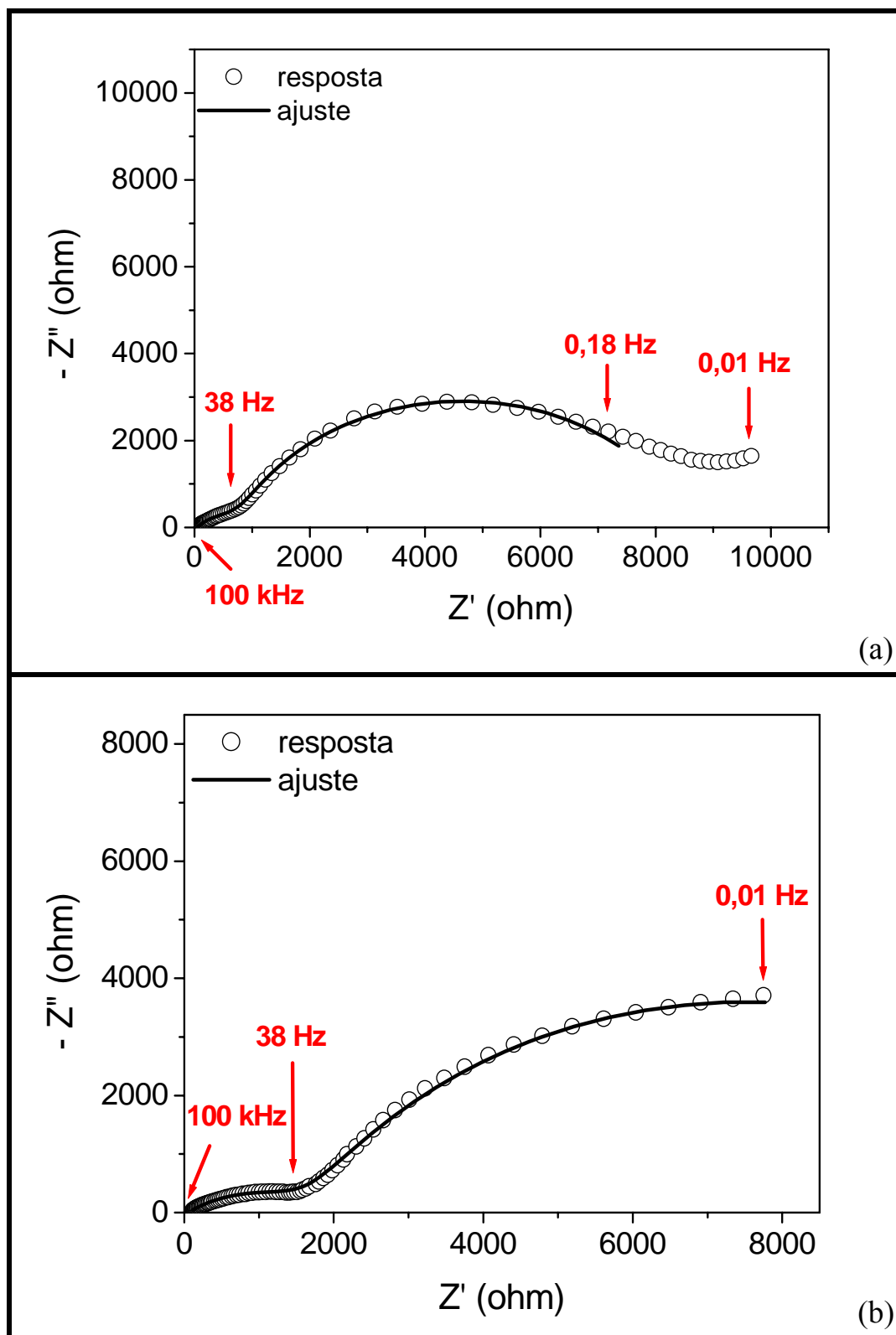
FIGURA 4-42 – Diagrama de Nyquist para a célula  $[C-SnO_2]_{0,0}-SWNTs_{1,0}/Li$  em OCV, resultados experimentais e ajustes antes da ciclagem (a) nova, (b) após 30 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $LiPF_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.



**FIGURA 4-43** – Diagrama de Nyquist para a célula  $[C-SnO_2]_{0,1}-SWNTs_{0,9}/Li$  em OCV, resultados experimentais e ajustes antes da ciclagem (a) nova, (b) após 30 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $LiPF_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.



**FIGURA 4-44** – Diagrama de Nyquist para a célula  $[\text{C-SnO}_2]_{0,3}\text{-SWNTs}_{0,7}/\text{Li}$  em OCV, resultados experimentais e ajustes antes da ciclagem (a) nova, (b) após 30 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.



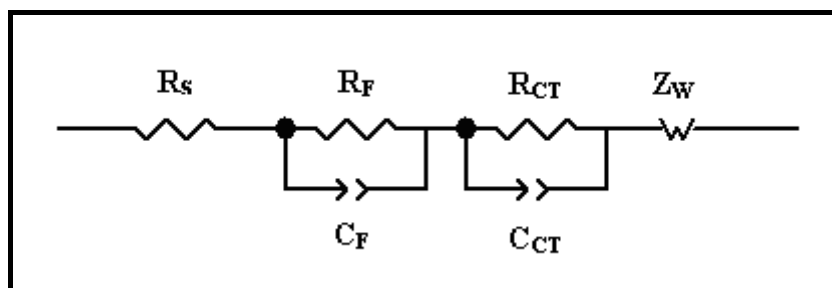
**FIGURA 4-45** – Diagrama de Nyquist para a célula  $[\text{C-SnO}_2]_{0,5}\text{-SWNTs}_{0,5}/\text{Li}$  em OCV, resultados experimentais e ajustes antes da ciclagem (a) nova, (b) após 30 ciclos em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  em uma mistura de 1:1 (v/v) de EC:DMC.



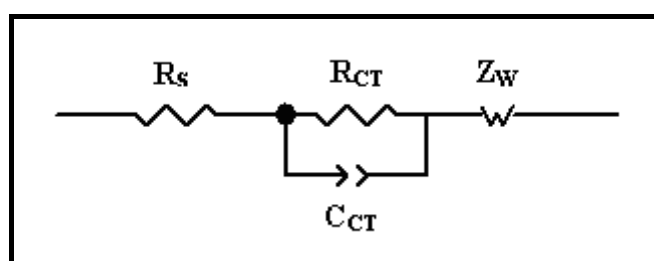
Em geral, pode-se agrupar os espectros obtidos em dois grupos: (i) para  $x = 0,0$  e  $0,1$  e (ii) quando  $x = 0,3$  e  $0,5$ . O primeiro grupo, para a células novas, FIGURA 4-42 (a) e FIGURA 4-43 (a), os diagramas de Nyquist, podem ser divididos em dois semi-círculos seguido de uma linha inclinada em baixas frequências. Após 30 ciclos de carregamento/descarregamento, é observado apenas um semi-círculo, em alta frequências, seguido de uma linha inclinada. Já para o segundo grupo, tanto para células novas, FIGURA 4-44 (a) e FIGURA 4-45 (a), quanto para os diagramas após 30 ciclos, FIGURA 4-44 (b) e FIGURA 4-45 (b), os espectros podem ser descritos, qualitativamente, em termos de dois semi-círculos, que diferem quanto a sua intensidade.

Para interpretar quantitativamente as respostas de EIS, os espectros foram tratados a partir da simulação com circuitos eletrônicos, utilizando os elementos R, para resistências, CPE, elemento de fase constante, no lugar de capacitância pura e W, impedância de Warburg. Nesta etapa, utilizou-se o método dos mínimos quadrados não-lineares (NLLSQ) com o auxílio do *software ZView (Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software)* e as curvas obtidas dos ajustes são sobrepostas as respostas de EIS representadas na FIGURA 4-42 a FIGURA 4-45.

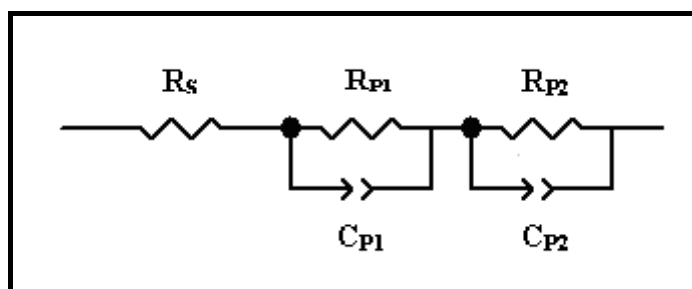
Neste mesmo estudo, foram obtidos os circuitos equivalentes para  $x = 0,0$  ou  $x = 0,1$ , que são representados nas FIGURA 4-46 e FIGURA 4-47 para as células nova e após 30 ciclos de carregamento e descarregamento, respectivamente. Por outro lado, conforme esperado, um mesmo circuito eletrônico pode ser representado para as células após a montagem e após 30 ciclos de carregamento/descarregamento quando  $x = 0,3$  ou  $x = 0,5$ , FIGURA 4-48.



**FIGURA 4-46** – Circuito equivalente para as células  $[C-SnO_2]_x-SWNTs_{1-x}/Li$ , sendo  $x = 0,0$  e  $0,1$ , adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtido após a montagem da célula.



**FIGURA 4-47** – Circuito equivalente para as células  $[C-SnO_2]_x-SWNTs_{1-x}/Li$ , onde  $x = 0,0$  ou  $x = 0,1$ , adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtido após 30 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio.



**FIGURA 4-48** – Circuito equivalente para as células  $[C-SnO_2]_x-SWNTs_{1-x}/Li$ , onde  $x = 0,3$  ou  $x = 0,5$ , adquirido do ajuste do diagrama de impedância obtidos após a montagem da célula e após 30 ciclos de carregamento/descarregamento de íons-lítio.

Os diagramas de Nyquist para as células após a montagem quando  $x = 0,0$  ou  $x = 0,1$ , FIGURA 4-42 (a) e FIGURA 4-43 (a), respectivamente, podem ser ajustados em dois semi-círculos, o primeiro no intervalo de frequência de 100 kHz -254 Hz e o segundo no intervalo de 254-0,55 Hz,

correspondendo a  $R_F//C_F$  e  $R_{CT}//C_{CT}$ , FIGURA 4-46. Após 30 ciclos, para as mesmas amostras, o modelo pode ser ajustado a um semi-círculo no intervalo de 100 kHz-26 Hz, FIGURA 4-42 (b) e FIGURA 4-43 (b), representado por  $R_{CT}//C_{CT}$  na FIGURA 4-47. Desta maneira, observa-se que após a montagem a impedância é relativa a dois processos distintos, enquanto que, após 30 ciclos de carregamento/descarregamento, a impedância é relativa apenas a um processo. Neste contexto, é possível dizer que, para a célula antes da ciclagem, a impedância é devida a relaxação da solução que é distribuída em dois diferentes tamanhos de partículas: pequenas, devido a superfície porosa e da contribuição do eletrodo como um bloco. Após 30 ciclos de carregamento/descarregamento a impedância é distribuída em apenas no eletrodo como um bloco.

Por outro lado, quando  $x$  é igual a 0,3 ou 0,5, observa-se que a impedância para a célula após a montagem e após 30 ciclos de carregamento/descarregamento é distribuída em dois processos, uma vez que dois semi-círculos podem ser ajustados, um no intervalo de 100 kHz-38 Hz, correspondendo a  $R_{P1}//C_{P2}$ , e um segundo no intervalo de 38 Hz-0,01 Hz, correspondendo a  $R_{P2}//C_{P2}$ , FIGURA 4-48. Os processos correlacionados para a célula após a montagem são os mesmos aos apontados para as células quando  $x = 0,0$  ou  $x = 0,1$ . Já os processos para a célula após os ciclos são diferenciados, uma vez que nestas amostras é mantido o segundo semi-círculo e não há atribuição da impedância de Warburg. O aparecimento de um semi-círculo na região de baixa frequência nos diagramas de Nyquist pode ser explicado com o auxílio do trabalho publicado por Levi e Aurbach [108]. Neste, os autores relatam que a distribuição não-homogênea da massa ativa de diferentes tamanhos de partículas de eletrodos porosos no coletor de corrente pode favorecer o aparecimento de um semi-círculo em baixas frequências. Assim, no presente estudo, o aparecimento de dois semi-círculos é atribuído a distribuição das impedâncias para diferentes partículas presente no compósito – denominadas de P1 e P2, relativos a contribuição de C-SnO<sub>2</sub> e SWMTs.

## 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

As propriedades eletroquímicas de eletrodos de compósitos de nanotubos de carbono preparados por diferentes formas foram avaliados como anodos para baterias de íon-lítio.

A partir de estudo voltamétrico pôde-se observar que os íons lítio podem ser reversivelmente carregados e descarregados em eletrodos de MWNTs, sendo que o potencial de carregamento é próximo a 0,0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) e o processo inverso (descarregamento) está no intervalo de 0,0-0,6 V. Quando a estabilidade eletroquímica de eletrodos de MWNTs foi avaliada, com a aplicação de uma densidade de corrente de 50 mA g<sup>-1</sup>, observou-se uma boa estabilidade e um valor em torno de 200 mA h<sup>-1</sup> foi obtida após 30 ciclos de carregamento/descarregamento de íons lítio, justificando assim o uso desse material como material ativo para a preparação de compósitos para a utilização como anodos em baterias de íon-lítio.

Ao investigar o desempenho de compósitos do tipo NiO:MWNTs como anodos para baterias de íon-lítio observou-se por estudos voltamétricos que na varredura catódica houve a formação de pico de melhor definição, enquanto que, na varredura anódica a formação de dois picos bem definidos (1,60 e 2,30 V), similares quando comparados com a análise voltamétrica para NiO. Porém, devido ao deslocamento dos potenciais anódicos para potenciais mais negativos nos compósitos é possível afirmar que há uma maior facilidade para a decomposição de Li<sub>2</sub>O. Avaliando a contribuição energética de NiO na adição da preparação de compósitos com nanotubos observa-se uma maior capacidade reversível quando comparado com o valor teórico afirmando-se que uma maior quantidade de lítio é reversivelmente carregado. Assim, compósitos de NiO:MWNTs em diferentes proporções foi avaliada e observa-se que a concentração de carbono quando aumentada há uma melhor estabilidade durante o ciclos de carregamento/descarregamento. Para os compósitos que apresentam

porcentagem em torno de 70% de NiO há um ligeiro aumento na capacidade reversível, melhor eficiência coulômbica e melhor estabilidade da capacidade com o número de ciclos ( $320 \text{ mA h}^{-1}$ ), apontando como material promissor para a preparação de anodos para baterias de íon-lítio.

Compósitos contendo C,  $\text{SnO}_2$  e SWNTs na formulação para materiais anódicos para baterias de íons-lítio conclui-se que o método de preparação influencia no desempenho eletroquímico devido aos fatores indicados abaixo.

Compósitos de C- $\text{SnO}_2$ -SWNTs preparados por um passo experimental, misturados conjuntamente por moinho de bolas, observou-se por estudos voltamétricos que o carregamento e descarregamento de íons lítio é um processo reversível. Porém, com a adição de SWNTs em amostras de C- $\text{SnO}_2$  o processo de carregamento é alterado (devido a formação de pico catódico na região de 0,90 V). Por outro lado, há uma maior igualdade no processo de descarregamento quando comparados os voltamogramas de C- $\text{SnO}_2$  e C- $\text{SnO}_2$ -SWNTs. Também é possível concluir que a adição de SWNTs em compósitos de C- $\text{SnO}_2$  melhora a estabilidade no comportamento cíclico de carregamento/descarregamento de íons lítio. Quando avaliado a contribuição estequiométrica de íons lítio neste compósito observas-se que após certos números de ciclos ocorre uma intercalação preferencial, os íons lítio “preferem” acomodar-se nos sítios de CNTs ao invés de C- $\text{SnO}_2$ . Com relação ao estudo da variação da capacidade específica vs. número de ciclos observou-se perdas no valor da capacidade reversível em torno de 3 % a cada ciclo sendo que no 30º, o material apresentou uma capacidade reversível igual a  $280 \text{ mAh g}^{-1}$ .

Para compósitos preparados por duas etapas experimentais (SWNTs dispersos em uma mistura de C- $\text{SnO}_2$ ) observou-se picos voltamétricos mais definidos de carregamento e descarregamento quando comparados com os perfis de C- $\text{SnO}_2$  e C- $\text{SnO}_2$ -SWNTs. Durante os ciclos de carregamento/descarregamento a capacidade reversível foi diminuindo

lentamente, menos de 5 % a cada ciclo e uma capacidade igual a 377 mAh g<sup>-1</sup> foi apontada para o 30º ciclo.

Quando realizada uma breve comparação entre os compósitos de C-SnO<sub>2</sub> na formulação de compósitos conclui-se que o método de preparação influencia fortemente no comportamento eletroquímico e conseqüentemente no desempenho, conforme comentado anteriormente. Dependendo de que maneira os CNTs estão dispostos, há uma modificação da superfície do eletrodo e conseqüentemente há variação no comportamento eletroquímico. Neste trabalho pode-se observar que, quando os CNTs são dispersos há uma maior contribuição na capacidade mostrando uma maior relação estequiométrica de íons lítio carregado e descarregado no compósito. Observou-se também que, a presença de CNTs na amostra C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs atua como uma contribuição abaixo ao dos materiais carbonáceos e conseqüentemente a estequiometria de íons lítio é menor que um. Por outro lado, um aumento na contribuição de CNTs em amostras de C-SnO<sub>2</sub> quando dispersados, contribui-se com uma estequiometria acima ao de carbono grafite, em torno de 1,4 átomos de Li para cada átomo de carbono.

Eletrodos “livres de substrato” foram avaliados eletroquimicamente. Nestes, manteve-se a sua constituição de C, SnO<sub>2</sub> e SWNTs, para uma possível comparação aos demais materiais obtidos por outras metodologias. Para este caso a preparação foi de maneira simples e rápida e obteve-se um material uniforme com excelente flexibilidade mecânica. Utilizando estudos voltamétricos para uma caracterização deste material, observou-se semelhança ao comportamento do compósito de C-SnO<sub>2</sub>-SWNTs obtidos por uma ou duas etapas experimentais.

A capacidade reversível para [C-SnO<sub>2</sub>]<sub>0,5</sub>-SWNTs<sub>0,5</sub> nos primeiros ciclos foi em torno de 700 mAh g<sup>-1</sup>, indicando que este era um material promissor. Entretanto, após 27 ciclos de carregamento/descarregamento de íons lítio a capacidade reversível ficou em torno de 318 mAh g<sup>-1</sup>.

---

---

## 6 - SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

- Investigar a cinética de carregamento/descarregamento de íons-lítio em eletrodos de CNTs ou compósitos de CNTs;
- Estudar as modificações morfológicas que ocorrem na superfície do eletrodo com o número de ciclos de carregamento/descarregamento;
- Para uma maior redução nos custos de eletrodos de papeis a aplicação de MWNTs pode ser investigada;

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. SADOWAY, D. R. "Secondary Batteries". IN: *McGraw-Hill Concise Encyclopedia of Science and Technology*. MCGRAW-HILL. New York, 2002, p. 650.
2. BAZITO, F. F. C.; TORRESI, R. M. "Cathodes for lithium ion batteries: the Benefits of using nanostructured materials". *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**: 627, 2006.
3. PANERO, S.; SCROSATI, B.; WACHTLER, M. CROCE, F. "Nanotechnology for the progress of lithium batteries R&D" *J. Power Sources*, **129**: 90, 2004.
4. ZARBIN, A. J. G. "Química de (nano)materiais". *Quim. Nova*, **30**: 1469, 2007.
5. TARASCON, J.-M.; ARMAND, M. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries". *Nature*, **414**: 359, 2001.
6. WHITTINGHAM, M. S. "Electrochemical energy storage and intercalation chemistry". *Science*, **192**: 1226, 1976.
7. WHITTINGHAM, M. S. "Chalcogenide battery". US Patent 4009052.
8. RAO, B. M. L.; FRANCIS, R. W.; CHRISTOPHER, H. A. "Lithium-aluminum Electrode". *J. Electrochem. Soc.*, **124**: 1490, 1977.
9. MURPHY, D. W.; DISALVO, F. J.; CARIDES, J. N.; WASZCZAK, J. v. "Topochemical reactions or rutile related structures with lithium". *Mat. Res. Bull.*, **13**: 1395, 1978.
10. LAZZARI, M.; SCROSATI, B. "A cyclable lithium organic electrolyte cell base on two intercalation electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **127**: 773, 1980.
11. BOCCHI, N.; FERRACINI, L C.; BIAGGIO, S. R. "Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental". *Quim. Nova na Escola*, **11**: 3, 2000.
12. WINTER, M.; BRODD, R. J. "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?". *Chem. Rev.*, **104**: 4245, 2004.



- 
- 13.VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. “Materiais para catodos de baterias secundárias de lítio”. *Quim. Nova*, **25**: 287, 2002.
- 14.WINTER, M.; BESENHARD, J. O.; SPAHR, M. E.; NOVÁK, T. “Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”. *Adv. Mat.*, **10**: 725, 1998.
- 15.LINDEN, D. (Ed.). *Handbook of batteries*. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1994
- 16.AURBACH, D.; KOLTYPIN, M.; TELLER, H. “In situ AFM imaging of surface phenomena on composite graphite electrodes during lithium insertion”. *Langmuir*, **18**: 9000, 2002.
- 17.YAZAMI, R. “Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode”. *Electrochim. Acta*, **45**: 87, 1999.
- 18.BUIEL, E.; DAHN, J. R. “Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries”. *Electrochim. Acta*, **45**: 121, 1999.
- 19.Xu, K. “Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries”. *Chem. Rev.*, **104**: 4303, 2004.
- 20.KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O’BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. “C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene”. *Nature*, **318**: 162, 1985.
- 21.IIJIMA, S. “Helical microtubules of graphitic carbon”. *Nature*, **354**: 56, 1991.
- 22.HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. “New one-dimensional conductors graphitic microtubules”. *Phys. Rev. Lett.*, **68**: 1579, 1992.
- 23.FERREIRA, O. P.; Monografia: *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*. Unicamp, abril/2003.
- 24.BAUGHAMN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. “Carbon nanotubes – the route toward applications”. *Science*, **297**: 787, 2002.
- 25.PONCHARAL, P.; BERGER, C.; YI, Y.; WANG, Z. L.; HEER, W. A. “Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes”. *J. Phys. Chem. B*, **106**: 12104, 2002.

- 
26. KRSTIC, V.; ROTH, S.; BURGHARD, M. "Phase breaking in three-terminal contacted single-walled carbon nanotube bundles". *Phys. Rev. B*, **62**: R16353, 2000.
27. FUHRER, M. S.; PLYASUNOV, S.; FORERO, M.; ANDRESON, E. H.; ZETT, A.; McEUEEN, P. L. "Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes". *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 6082, 2000.
28. LANGER, L.; BAYOT, V.; GRIVEI, E.; ISSI, J.-P.; HEREMANS, J. P.; OLK, C. H.; STOCKMAN, L.; HAESSENDONCK, V.; BRUYNSERAEDE, Y. "Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube". *Phys. Rev. Lett.*, **76**: 479, 1996.
29. HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. "Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar". *Quim. Nova*, **27**: 986, 2004.
30. VALENTINI, F.; ORLANDUCCI, S.; TERRANOVA, M. L.; AMINE, A.; PALLESCHI, G. "Carbon nanotubes as electrode material for the assembling of new electrochemical biosensors". *Sensors and Actuator B*, **100**: 117, 2004.
31. YE, J.-S.; CUI, H. F.; WEN, Y.; ZHANG, W.; XU, G. Q.; SHEU, F.-S.; "Electrodeposition of platinum nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes for electrocatalytic oxidation of methanol". *Microchim. Acta*, **152**: 267, 2006.
32. PARK, J. H.; KO, J. M.; PARK, O. "Carbon nanotube/RuO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes for supercapacitors". *J. Electrochem. Soc.*, **150**: A864, 2003.
33. DILLON, A. C.; JONES, K. M.; BEKKEDAHL, T.; KING, C. H.; BETHUNE, D. S.; HEBEN, M. J. "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes". *Nature*, **386**: 377, 1997.
34. ZHAO, J.; BULDUM, A.; HAN, J.; LU, J. P. "First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes". *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 1706, 2000.
35. UDOMVECH, A.; KEPDCHAROEN, T. "Theoretical investigation of lithium-atom insertion into ultra-small diameter carbon nanotubes". *J. Korean Phys. Soc.*, **52**: 1350, 2008.
36. GARAU, C.; FRONTERA, A.; QUINONERO, D.; COSTA, A. BALLESTER, P.; DEYA, P. M. "Ab initio investigations of lithium diffusion in single-walled carbon nanotube". *Chem. Phys.*, **297**: 85, 2004.

37. KAR, T.; PATTANAYAK, J.; SCHEINER, S. "Insertion of lithium ion into carbon nanotubes: na ab initio study". *J. Phys. Chem. A*, **105**: 10397: 2001.
38. MEUNIER, V.; KEPHART, J.; ROLAND, C.; BERNHOLC, J. "Ab initio investigations of lithium diffusion in carbon nanotube system". *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 075506, 2002.
39. NISHIDATE, K. & HASEGAWA, M.; "Enegetics or lithium ion adsorption on defective carbon nanotubes". *Phys. Rev. B*, **71**: 245418, 2005.
40. GARAU, C.; FRONTERA, A.; QUINONERO, D.; COSTA, BALLESTER, P.; DEYA, P. M. "Lithium diffusion in single-walled carbon nanotubes: a theoretical study". *Chem. Phys. Lett.*, **374**: 548, 2003
41. KRASHENINNIKOV, A. V.; MORDLUND, K.; SIRVIO, M.; SALONEN, E.; KEINONEN, J. "Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes". *Phys. Rev. B*, **63**: 245405, 2001.
42. ORLIKOWSKI, D.; NARDELLI, M. B.; BERNHOLC, J.; ROLAND, C. "Ad-dimers on Strained Carbon Nanotubes: A New Route for Quantum Dot Formation?". *Phys. Rev. Lett.*, **83**: 4132, 1999.
43. JIA, Z.; WANG, Z.; LIANG, J. WEI, B.; WU, D. "Production of short multi-walled carbon nanotubes". *Carbon*, **37**: 903, 1999.
44. PIERARD, N.; FONSECA, A.; KONYA, Z.; WILLENS, I.; TENDELOO, G. V.; NAGY, J. B. "Production of short carbon nanotubos with open tips by ball milling". *Chem. Phys. Lett.*, **335**: 1, 2001.
45. CHE, G.; LAKSHMI, B. B.; FISHER, MARTIN, C. R. "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage production". *Nature*, **393**: 346, 1998.
46. WU, G. T.; WANG, C. S.; ZHANG, X. B.; YANG, H. S.; QI, Z. F.; LI, W. Z. "Lithium insertion into CuO/carbon nanotubes". *J. Power Sources*, **75**: 175, 1998.
47. CLAYE, A. S.; FISHCER, J. E.; HUFFAMAN, C. B.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E. "Solid-state electrochemistry of the Li single wall carbon nanotube system". *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 2845, 2000.

48. FRANCKOWIAK, E.; GAUTIER, S.; GAUCHER, H. BONNAMY, S.; BEGUIN, F. "Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes". *Carbon*, **37**, 61, 1999.
49. HSOEH, H. M.; TAI, N. H.; LEE, C. Y.; CHEN, J. M.; WANG, F. T. "Electrochemical properties fo the multi-walled carbon nanotube electrode for secondary lithium-ion battery". *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **5**: 67, 2003.
50. SHARON, M.; HSU, W. K.; KROTO, H. W.; WALTON, D. R. M.; KAWAHARA, A.; ISHIHARA, T.; TAKITA, Y. "Camphor-based carbon nanotubes as na anode in lithium secondary batteries". *J. Power Sources*, **104**: 148, 2002.
51. SHIN, H.-C.; LIU, M.; SADANADAN, B.; RAO, A. M. "Electrochemical insertion of lithium into multi-walled carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition". *J. Power Sources*, **112**: 216, 2002.
52. WANG, G. X.; AHN, J.; YAO, J.; LINDSAY, M.; LIU, H. K.; DOU, S. X. "Preparation and characterization of carbon nanotubes for energy storage". *J. Power Sources*, **119-121**, 16, 2003.
53. WANG, M.; LI, Z. H.; WU, G. T. "Electrochemical lithium insertion properties of carbon nanotubes produced by catalytic pyrolysis of acetylene". *Russ. J. Electrochem.*, **41**: 946, 2005.
54. SHIN, H.-C.; LIU, M.; SADANADAN, B.; APPARAO, M.; RAO, A. M "Lithium insertion into chemically etched multi-walled carbon nanotubes". *J. Solid. State Electrochem.*, **8**: 908, 2004.
55. GAO, B.; BOWER, C.; LORENTZEN, J. D.; FELMING, L.; KLEINHAMMES, A.; TANG, X. P.; McNEIL, L. E.; WU, Y.; ZHOU, O. "Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes". *Chem. Phys. Lett.*, **327**: 69, 2000.
56. SHIMODA, H.; GAO, B.; TANG, T. X.; KLEINHAMMES, A.; FLEMING, L.; WU, Y.; ZHOU, O. "Lithium insertion into opened single-wall carbon nanotube: storage capacity and electronic properties". *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 01502, 2002.
57. BROUSSELY, M.; BIENSAN, P.; SIMON, B. "Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries". *Electrochim. Acta*, **45**: 3, 1999

58. WANG, G. X.; AHN, J.-H.; LINDSAY, M. J.; SUN, L.; BRADHURST, D. H.; DOU, S. X.; LIU, H. K. "Graphite-tin composites as anode materials for lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, **97-98**: 211, 2001.
59. MAO, O.; DUNLAP, R. A.; DAHN, J. R. "Mechanically alloyed Sn-Fe(-C) powders as anode material for Li-ion batteries: I. The Sn<sub>2</sub>-Fe-C system". *J. Electrochem. Soc.*, **146**: 405, 1999.
60. UONO, H.; KIM, B.-C.; FUSE, T.; EU, M.; YAMAKI, J.-I. "Optimized structure of silicon/carbon/graphite composites as an anode material for Li-ion batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **153**: A1708, 2006.
61. YIN, J.; WADA, M.; KITANO, Y.; TANASE, S.; KAJITA, O.; SAKAI, T. "Nanostructured Ag-Fe-Sn/carbon nanotubes composites as anode materials for advanced lithium-ion batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **152**: A1341, 2005.
62. WANG, W.; KUMTA, P. N. "Reversible high capacity nanocomposite anode of Si/C/SWNTs for rechargeable Li-ion batteries". *J. Power Sources*, **172**: 650, 2007.
63. HUANG, H.; ZHANG, W. K.; GAN, X. P.; WANG, C.; AHNG, L. "Electrochemical investigation of TiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries". *Mat. Lett.*, **61**: 296, 2007.
64. EOM, J. Y.; PARK, J.W.; KWON, H. S.; RAJENDRAM, S. "Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotube/silicon composites produced by ball-milling". *J. Electrochem. Soc.*, **153**: A1678, 2006.
65. SAKAMOTO, J. S.; DUNN, B. "Vanadium oxide-carbon nanotube composite electrodes for use in secondary lithium batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **149**: A26, 2002.
66. CHEN, M. H.; HUANG, Z. C.; WU, G. T.; ZHU, G. M.; YOU, J. K.; LIN, Z. G. "Synthesis and characterization of SnO-carbon nanotubes composite as anode material for lithium-ion batteries". *Mat. Res. Bull.*, **38**: 831, 2003.
67. CHEN, W. X.; LEE, J. Y.; LIU, Z. "The nanocomposite of carbon nanotube with Sb and SnSb<sub>0.5</sub> as Li-ion battery anodes". *Carbon*, **41**: 959, 2003.
68. KUMAR, T. P.; RAMESH, R.; LIN, Y. Y.; FEY, G. T.-K. "Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries". *Electrochem. Commun.*, **6**: 520, 2004.

69. GUO, Z. P.; ZHAO, Z. W.; LIU, H. K.; DOU, S. X. "Electrochemical lithiation and de-lithiation of MWNTs-Sn/SnNi nanocomposites". *Carbon*, **43**: 1392, 2005.
70. PARK, M. S.; NEEDHAM, S. A.; WANG, G. X.; KANG, Y. M.; PARK, J. S.; DOU, S. X.; LIU, H. K. "Nanostructured SnSb/carbon nanotube composites synthesized by reductive precipitation for lithium-ion batteries". *Chem. Mat.*, **19**: 2406, 2007.
71. POIZOT, P.; LAURELLE, S.; GRUGEON, S.; DUPONT, L.; TARASCON, J.-M. "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries". *Nature*, **407**: 496, 2000.
72. GRUGEON, S.; LAURELLE, S.; HERRERA-URBINA, R. DUPONT, L.; POIZOT, P.; TARASCON, J.-M. "Particle size effects on the electrochemical performance of copper oxides toward lithium". *J. Electrochem. Soc.*, **148**: A285, 2001.
73. POIZOT, P.; LAURELLE, S.; GRUGEON, S.; DUPONT, L.; TARASCON, J.-M. "Searching for new anode materials for Li-ion technology: time to deviate from the usual path". *J. Power Sources*, **97-98**: 235, 2001.
74. POIZOT, P.; LAURELLE, S.; BAUDRIN, E.; DENIS, S.; TOUBOUL, M.; TARASCON, J.-M. "X-ray absorption study of cobalt vanadates during cycling usable as negative electrode in lithium battery". *J. Power Sources*, **97-98**: 251, 2001.
75. LAURELLE, S.; GRUGEON, S.; POIZOT, P.; DOLLÉ, M.; DUPONT, L.; TARASCON, J.-M. "On the origin of the extra electrochemical capacity displayed by MO/Li cells at low potential". *J. Electrochem. Soc.*, **149**: A627, 2002.
76. POIZOT, P.; LAURELLE, S.; GRUGEON, S.; TARASCON, J.-M. "Rationalization of the low-potential reactivity of 3d-metal-based inorganic compounds toward Li". *J. Electrochem. Soc.*, **149**: A1212, 2002.
77. DAHN, J. R.; MAR, R. E.; ABOUZEID, A. "Combinatorial study of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x$  ( $0 < x < 0.6$ ) and  $[\text{Sn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}]_{1-y}\text{C}_y$  ( $0 < y < 0.5$ ) alloy negative electrode materials for Li-ion batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **153**: A361, 2006.

78. NULI, Y.; ZHANG, P.; GUO, Z.; MUNROE, P.; LIU, H. K. "Preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submicro-flowers by a hydrothermal approach and their electrochemical performance in lithium-ion batteries". *Electrochim. Acta*, **53**: 4213, 2008.
79. PAN, Q.; JIN, H.; WANG, H.; YIN, G. "Flower-like CuO film-electrode for lithium ion batteries and the effect os surface morphology on electrochemical performance". *Electrochim. Acta*, **53**: 951, 2007.
80. SHEELA, B.; GOMATHI, H.; RAO, G. P. "FALTA TÍTULO". *J. Electroanal. Chem.*, **394**: 267, 1995.
81. PASSERINI, S.; SCROSATI, B.; GORENSTEIN, A.; ANDERSSON, M. A.; GRANQVIST, C. G. "FALTA TÍTULO". *J. Electrochem. Soc.*, **136**: 3394, 1989.
82. HOTOVY, I.; REHACEK, V.; SICILIANO, P.; CAPONE, S.; SPIESS. "Sensing characteristics of NiO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor". *Thin Solid Films*, **418**: 9, 2002.
83. MAKKUS, C. R.; HEMMES, K.; WIR, D. W. "Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 3429, 1994.
84. BLUTHARDT, C.; FINK, C.; FLICK, K.; HAGEMEYER, A.; SCHLICHTER, M.; Jr. VOLPE, A. "Aqueous synthesis of high surface area metal oxides". *Catal. Today, In Press*.
85. WANG, Y.; QIN, Q.-Z.; "A nanocrystalline NiO thin-film electrode prepared by pulsed laser ablation for Li-Ion batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **149**: A873, 2002.
86. ZHENG, Y.-Z.; DING, H.-Y.; ZHANGM M.-L. "Preparation and electrochemical properties of nickel oxide as a supercapacitor electrode material". *Mat. Research Bulletin, In Press*.
87. YANG, Q.; SHA, J.; MA, X.; YANG, D. "Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process". *Mat. Lett.*, **59**: 1967, 2005.
88. KONSTANTINOV, K.; NG, S. H.; WANG, J. Z.; WANG, G. X.; WEXLER, D.; LIU, H. K. "Nanostructured PbO materials obtained in situ by

spray solution technique for Li-ion batteries”. *J. Power Sources*, **159**: 241, 2006.

89. NG, S. H.; WANG, J.; KONSTANTINOV, K.; WEXLER, D.; CHEN, J.; LIU, H. K. “Spray pyrolyzes PbO-Carbon nanocomposites as anode for lithium-ion batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, **153**: A787, 2006.

90. JUNG, K. Y.; LEE, J. H.; KOO, H. Y.; KANG, Y. C.; PARK, S. B. “Preparation of solid nickel nanoparticles by large-scale spray pyrolysis of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  precursor: Effect of temperature and nickel acetate on the particle morphology”. *Mat. Sci. Eng. B*, **137**: 10, 2007.

91. WANG, W.-N.; ITOH, Y.; LENGGORO, W.; OKUYAMA, K. “Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis”. *Mat. Sci. Eng. B*, **111**: 69, 2004.

92. LENGGORO, W.; ITOH, Y.; IIDA, N.; OKUYAMA, K. “Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure spray pyrolysis”. *Mat. Research Bull.*, **38**: 1819, 2003.

93. DAHN, J. R.; SLEIGH, A. K.; SHI, H.; WAY, B. M.; WEYDANZ, W. J.; REIMERS, J. N.; ZHONG, Q.; von SACKEN, U. “Carbons and graphites as substitutes for the lithium anode”. In: PISTOIA, G. *Lithium Batteries - New Materials, Developments and Perspectives*. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 1-47.

94. ZHENG, Y.; YANG, Y.; NULI, Y.; WANG, J. “Nano-tin dispersed in oxides for lithium storage materials”. *J. Power Sources*, **174**: 624, 2007.

95. KE, F.-S.; HUANG, L.; WEI, H.-B.; CAI, J.-S.; FAN, X.-Y.; YANG, F.-Z., SUN, S.-G. “Fabrication and properties of macroporous tin-cobalt alloy film electrodes for lithium-ion batteries”. *J. Power Sources*, **170**: 450, 2007.

96. AHN, J.-H.; WANG, G. X.; YAO, J.; KIU, H. K.; DOU, S. X. “Tin-based composite materials as anode materials for Li-ion batteries”. *J. Power Sources*, **119-121**: 45, 2003.

97. TRIFONOVA, A.; WINTER, M.; BESENHARD, J. O. “Structural and electrochemical characterization of tin-containing graphite compounds used as anodes for Li-ion batteries”. *J. Power Sources*, **174**: 800, 2007.



- 
98. ABOULAICH, A.; MOUYANE, M.; ROBERT, F.; LIPPENS, P.-E.; OLIVIER-FOURCADE, J.; WILLMANN, P.; JUMAS, J.-C. "New Sn-based composites as anode materials for Li-ion batteries". *J. Power Sources*, **174**: 1224, 2007.
99. OBRAVAS, M. N.; CHRISTENSEN, L.; LE, D. B.; DAHN, J. R. "Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes". *J. Electrochem. Soc.*, **154**: A849, 2007.
100. YAN, L.; KONSTANTINOV, K.; WANG, G. X.; LIU, H. K.; DOU, S. X. "Nano-structured SnO<sub>2</sub>-carbon composites obtained by in situ spray pyrolysis method as anodes in lithium batteries". *J. Power Sources*, **146**: 180, 2005.
101. YANG, Z.; WU, H.-Q.; SIMARD, B. "Charge-discharge characteristics of raw acid-oxidized carbon nanotubes". *Electrochem. Commun.*, **4**: 574, 2002.
102. YANG, S.; HUO, J.; CHEN, X. "A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries". *Electrochim. Acta*, **53**: 2238, 2008.
103. ALCÁNTARA, R.; LAVELA, P.; ORTIZ, G. F.; TIRADO, J. L.; ZHECHEVA, E.; STOYANOVA, R. "Lithium insertion into modified conducting domains of graphitized carbon nanotubes". *J. Electrochem. Soc.*, **154**: A964, 2007.
104. HUANG, H.; ZHANG, W. K.; GAN, X. P. "Improved electrochemical storage of lithium into multi-walled carbon nanotubes by light irradiation". *Mat. Chem. Phys.*, **104**: 271, 2007.
105. YANG, Z.; FENG, Y.; LI, Z.; SANG, S.; ZHOU, Y.; ZENG, L. "An investigation of lithium intercalation into the carbon nanotubes by a.c. impedance". *J. Electroanal. Chem.*, **580**: 340, 2005.
106. UDOMVECH, A.; KERDCHAROEN, T.; OSOTCHAN, T. "First principles study of Li and Li<sup>+</sup> adsorbed on carbon nanotube: variation of tubule diameter and length". *Chem. Phys. Lett.*, **406**: 161, 2005.
107. BARCIA, O. E.; D'ELIA, E.; FRATEUR, T.; MATTOS, O. R.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. "Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes". *Electrochim. Acta*, **47**: 2109, 2002.

108. LEVI, M. D.; AURBACH, D.; “Impedance spectra of porous, composite intercalation electrodes: the origin of low-frequency semicircles”. *J. Power Sources*, **146**: 727, 2005
109. TEREZO, A. J.; BISQUERT, J.; PEREIRA, E. C.; GARICA-BELMORE, G. “Separation of transport, charge storage and reaction processo of porous electrocatalytic IrO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes”. *J. Electroanal. Chem.*, **508**: 59, 2001.
110. BUENO, P. R. & LEITE, E. R. “Nanostructured Li íon insertion electrodes. 1. Discussion on fast transport and short path for íon diffusion”. *J. Phys. Chem. B*, **107**: 8868, 2003.
111. ZABAN, Z.; ZINIGRAD, E.; AURBACH, D. “Impedance spectroscopy of Li electrodes. 4. A general simple modelo f the Li-solution interphase in polar aprotic system”. *J. Phys. Chem.*, **100**: 3089, 1996.
112. BUENO, P. R. *Estudo da Cinética de Intercalação de Íon Li<sup>+</sup> em Filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e WO<sub>3</sub>. Ênfase em técnicas de Freqüência Modulada Elétrica e Ótica.*  
São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2003.  
Tese de doutorado, 234 p.
113. HASSOUN, J.; OCHAL, P.; PANERO, S.; MULAS, G.; MINELLA, B.; SCROSATI, B. “The effect of CoSn/Sn<sub>2</sub> phase ratio on the electrochemical behaviour of Sn<sub>40</sub>Co<sub>40</sub>C<sub>20</sub> ternary alloy electrodes in lithium cells”. *J. Power Sources*, **180**: 568, 2008.
114. YAUN, L.; GUO, Z. P.; KONSTANTINOV, K.; MUNROE, P.; LIU, H. K. “Spherical clusters of NiO nanoshafets for lithium-ion battery anodes”. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**: A524, 2006.
115. NEEDHAM, S. A.; WANG, G. X.; LIU, H. K. “Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries”. *J. Power Sources*, **159**: 254, 2006.
116. LI, J.; LI, H.; WANG, Z.; CHEN, L.; HUANG, S. “The study of surface films formed on SnO anode in lithium rechargeable batteries by FTIR spectroscopy”. *J. Power Sources*, **107**: 1, 2002.
117. IDOTA, Y.; KUBOTA, T.; MATSUFUJI, A.; MAEKAWA, Y.; MIYASAKA. “Tin-Based Amorphous Oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material”. *Science*, **276**: 1395, 1997.

118. LEE, J. D. “Química inorgânica não tão concisa”, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1996, 4<sup>o</sup> edição.
119. KANG, Y.-M.; KIM, K.-T.; KIM, H.-S.; LEE, P. S.; LEE, J.-Y.; LIU, H. K.; DOU, S. X. “Electrochemical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Ni- $\text{Co}_3\text{O}_4$  mixture and Ni- $\text{Co}_3\text{O}_4$  composite as anode materials for Li ion secondary batteries”. *J. Power Sources*, **133**: 252, 2004.
120. HUANG, X. H.; ZHANG, C. Q.; CHEN, X. T.; YAN, Y. F.; WU, H. M. “Spherical NiO-C composite for anode material of lithium batteries”. *Electrochim. Acta*, **52**: 4177, 2007.
121. CHIU, K.-F.; CHANG, C. Y.; LIN, C. M. “The electrochemical performance of bias-sputter-deposited nanocrystalline nickel oxide thin films toward lithium”. *J. Electrochem. Soc.*, **152**: A1188, 2005.
122. NULI, Y.; ZHANG, P.; GUO, Z.; LIU, H. K.; YANG, J.; WANG, J. “Nickel-cobalt oxide/carbon flakes as anode material for lithium-ion batteries”. *Mat. Res. Bul.*, In press.
123. HUANG, X. H.; TU, J. P.; ZHANG, C. Q.; LI, Y.; YUAN, Y. F.; WU, H. M. “Electrochemical properties of NiO-Ni nanocomposite as anode material for lithium ion batteries”. *J. Power Sources*, **161**: 541, 2006.
124. HUANG, X. H.; TU, J. P.; XIA, X. H.; WANG, X. L.; XIANG, J. Y. “Nickel foam-supported porous NiO/polyaniline film as anode for lithium-ion batteries”. *Electrochem. Commun.*, Accepted Manuscript.
125. NATARAJAN, C.; FUJIMOTO, H.; MABUCHI, A.; TOKUMITSU, K.; KASUH. “Effect of mechanical milling of graphite powder on lithium intercalation properties”. *J. Power Sources*, **92**: 187, 2001.
126. WANG, C. S.; WU, G. T.; LI, W. Z. “Lithium insertion in ball-milled graphite”. *J. Power Sources*, **76**: 1, 1998.
127. COURTNEY, I.; DAHN, J. R. “Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites”. *J. Electrochem. Soc.*, **144**: 2045, 1997.
128. DERRIEN, G.; HASSOUN, J.; PANERO, S.; SCROSATI, B. “Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion batteries”. *Adv. Mater.*, **19**: 2336, 2007.

- 
129. WEN, Z.; WANG, Q.; ZHANG, Q.; LI, J. "In situ growth of mesoporous SnO<sub>2</sub> on multiwalled carbon nanotubes". *Adv. Funct. Mater.*, **17**: 2772, 2007.
130. SIVASHANMUGAM, A.; KUMAR, T. P.; RENGANATHAN, N. G.; GOPUKUMAR, S.; MEHRENS-WOHLFAHRT, M.; GARCHE, J. "Electrochemical behaviour of Sn/SnO<sub>2</sub> mixtures for use as anode in lithium rechargeable batteries". *J. Power Sources*, **144**: 197, 2005.
131. WANG, G. X.; CHEN, Y.; YANG, L.; YAO, J.; NEEDHAM, S.; LIU, H. K.; AHN, J. H. "Synthesis of nanocrystalline transition metal and oxides for lithium storage". *J. Power Sources*, **146**: 487, 2005.
132. LIU, C.; CHENG, H.-M. "Carbon nanotubes for clean energy applications". *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **38**: R231, 2005.
133. MARKEVICH, E.; LEVI, D. M.; AURBACH, D. "New insight into studies of cycling performance of Li-graphite electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **152**: A778, 2005.
134. MATHUR, R. B.; MAHESHWARI, P. H.; DHAMI, T. L.; SHARMA, R. K.; SHARMA, C. P. "Processing of carbon composite paper as electrode for fuel cell". *J. Power Sources*, **161**: 790, 2006.
135. RINZLER, A.G.; LIU, J.; DAI, H.; NIKOLAEV, P.; HUFFMAN, C. B.; RODRIGUEZ-MACIAS, F. J. "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization". *Appl. Phys. A – Mater. Sci. Process*, **67**: 29, 1998.
136. LIU, J.; RINZLER, A. G.; DAI, H.; HAFNER, J. H.; BRADLEY, R. K. BOUL, P. J. "Fullerene pipes". *Science*, **280**: 1253, 1998.
137. BARISCI, J. N.; WALLACE, G. G.; BAUGHMAN, R. H. "Electrochemical studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **488**: 92, 2000.
138. BARISCI, J. N.; WALLACE, G. G.; CHATTOPADHYAY, D.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F.; BAUGHMAN, R. H. "Electrochemical properties of single-wall carbon nanotube electrode". *J. Electrochem. Soc.*, **150**: E409, 2003.

139. LIU, C.; FAN, Y. Y.; LIU, M.; CONG, H. T.; CHENG, H. M.; DRESSELHAUS, M. S. "FALTA TÍTULO". *Science*, **289**: 1127, 1999.
140. SUMANASEKERA, G. U.; ADU, C. K. W.; FANG, S. EKLUND, P. C. "FALTA TÍTULO". *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1096, 2000.
141. OH, J.; KOZLOV, M. E.; KIM, B. G.; KIM, H.-K.; BAUGHMAN, R. H.; HWANG, Y. H. "Preparation and electrochemical characterization of porous SWNT-PPy nanocomposite sheets for supercapacitor applications". *Synth. Met.*, in press, 2008.
142. MORRIS, R. S.; DIXON, B. G.; GENNETT, T.; RAFFAELLE, R.; HEBEN, M. "High-energy, rechargeable Li-ion battery based on carbon nanotube technology". *J. Power Sources*, **138**: 277, 2004.
143. NG, S. H.; WANG, J.; GUO, Z. P.; CHEN, P.; WANG, G. X.; LIU, H. K. "Single wall carbon nanotube paper as anode for lithium-ion battery". *Electrochim. Acta*, **51**: 23, 2005
144. LANDI, B. J.; GANTER, M. J.; SCHAUERMAN, C. M.; CRESS, C. D.; RAFFAELLE, R. "Lithium ion capacity of single wall carbon nanotube paper electrodes". *J. Phys. Chem. C*, **112**: 7509, 2008.
145. WHITTEN, P. G.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. "Mechanical properties of carbon nanotube paper in ionic liquid and aqueous electrolytes". *Carbon*, **43**: 1891, 2005.
146. WANG, Z.; LIANG, Z.; WANG, B.; ZHANG, C.; KRAMER, L. "Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites". *Composites: Part A*, **35**: 1225, 2004.
147. NAOI, K.; OGIHARA, N.; IGARASHI, Y.; KAMAKURA, A.; KUSACHI, Y.; UTSUGI, K. "Disordered carbon anode for lithium-ion battery". *J. Electrochem. Soc.*, **152**: 2005, A1047.
148. KOLTYPIN, M.; COHEN, Y. S.; MARKOVSKY, B.; COHEN, Y.; AURBACH, D. "The study of lithium insertion-deinsertion processes into composite graphite electrodes by in situ atomic force microscopy (AFM)". *Electrochem. Commun.*, **4**: 17, 2002.

---

149. FRACKOWIAK, E.; GAUTIER, S.; GAUCHER, H.; BONNAMY, S.; BEGUIN, F. “Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubos”. *Carbon*, **37**: 61, 1999.

150. PUSHPARAJ, V. L.; SHAIJUMON, M.; KUMAR, A.; MURUGESAN, S.; CI, M.; VAJTAI, R.; LINHARDT, R. J.; NALAMASU, O.; AJAYAN, P. “Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper”. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **104**: 13574, 2007.