

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Admildo Costa de Freitas

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ÓXIDOS MISTOS
LiMnNiO₄ E LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ E SEUS COMPÓSITOS
CONDUTORES COM POLIANILINA E POLIPIRROL PARA
CÁTODOS DE BATERIAS DE ÍON LÍTIO**

Uberlândia

2014

Admildo Costa de Freitas

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ÓXIDOS MISTOS
LiMnNiO₄ E LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ E SEUS COMPÓSITOS
CONDUTORES COM POLIANILINA E POLIPIRROL PARA
CÁTODOS DE BATERIAS DE ÍON LÍTIO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Sheila Cristina Canobre

Uberlândia

2014

Admildo Costa de Freitas

**DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ÓXIDOS MISTOS
LiMnNiO₄ E LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ E SEUS COMPÓSITOS
CONDUTORES COM POLIANILINA E POLIPIRROL PARA
CÁTODOS DE BATERIAS DE ÍON LÍTIO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para obtenção do título de Doutor em Química.

Prof^a Dr^a Sheila Cristina Canobre

Prof^a Dr^a Elaine Kikuti

Prof^a Dr^a Carla Dalmolin

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

Prof. Dr. João Marcos Madurro

Uberlândia, 24 de novembro de 2014.

À minha mãe, que me ensinou a importância do estudo.

Ao meu pai, que me ensinou o valor do trabalho.

Aos meus filhos, motivo maior de minhas lutas.

À minha esposa, minha companheira de todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar sabedoria e saúde para cumprir mais esta etapa de minha vida.

Ao governo federal, que pela expansão do ensino no Brasil me proporcionou a oportunidade de ingressar na rede federal de ensino e me qualificar.

À professora Sheila Canobre, pelas orientações e pela paciência.

Ao professor Fábio, pelas dicas preciosas durante as análises.

Ao professor Luiz Antônio de Faria, pelas orientações para a vida e pela ajuda na estadia em Uberlândia.

A Wélique Fagundes, companheiro inseparável durante as análises e o tratamento de dados.

Ao professor Antônio Eduardo da Hora Machado.

Ao Paulo, técnico do LAFOT.

Ao Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Campus Uberaba, MG.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Venda Nova do Imigrante, Espírito Santo.

Aos companheiros do LAETE, em especial ao Guilherme, ao Leo e à Laiane.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

Ao Roni, técnico do Laboratório de Multiusuário do IQ-UFU.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do tempo de calcinação sobre a estrutura de óxido misto, como também avaliar a quantidade dos materiais constituintes que favoreça as propriedades eletroquímicas dos compósitos LiMnNiO_4 / PANi para aplicação como cátodos em baterias de íon de lítio. Os DRX dos óxidos calcinados a 800 °C durante diferentes tempos de calcinação tiveram os mesmos picos de difração, no entanto aquele calcinado por 12 horas apresentou picos de difração mais bem definidos, que foram indexados à estrutura romboédrica. O tamanho médio de cristalito obtido para esse óxido variou entre 44,34 e 54,2 nm. Voltamogramas cíclicos de todos os compósitos apresentaram um perfil predominantemente faradáico. No entanto, o compósito LiMnNiO_4 /polianilina contendo 400 mg de LiMnNiO_4 teve a maior densidade de corrente de carga e, consequentemente, de carga anódica. A partir do TGA, determinou-se que a proporção entre os materiais constituintes no compósito LiMnNiO_4 (400 mg)/polianilina foi de 30% para o óxido e 70% para a polianilina. Essa proporção entre os materiais constituintes resultou na intensificação das propriedades eletroquímicas do compósito LiMnNiO_4 /PANi. Com base nesses dados, conclui-se que os compósitos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /PANi foram sintetizados quimicamente, utilizando 400 mg de óxido. Os DRXs dos compósitos condutores mostraram que a amorficidade dos polímeros condutores ocultou os picos de difração característicos dos óxidos. Os espectros de infravermelho revelaram que de fato os compósitos condutores foram sintetizados quimicamente. As micrografias de MEV do $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ mostraram uma morfologia compacta, com alta cristalinidade. Já os MEVs dos compósitos condutores apresentaram uma morfologia predominante característica do polímero condutor, o que indica que os polímeros condutores revestiram homogeneamente as partículas dos óxidos. As análises de TGA dos compósitos revelaram que não houve aumento significativo da estabilidade térmica, comparado com o de seus materiais constituintes. Os voltamogramas cíclicos dos compósitos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (400 mg)/PANi e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (600 mg)/Ppi apresentaram valores de densidade de corrente e, consequentemente, de cargas anódicas superiores os de seus materiais constituintes, decorrentes do efeito sinérgico entre esses materiais. Os valores de resistência à transferência de carga dos compósitos foram inferiores aos obtidos pela PANi e pelos óxidos investigados, o que indica o favorecimento da taxa de transferência eletrônica nos compósitos. Os testes de cronopotenciometria galvanostática

revelaram que os valores de capacidade específica de descarga obtidos para o $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ foram 112 e 147 mA h g^{-1} após 20 ciclos, respectivamente. Esses valores de capacidades específicas de descarga dos compósitos se mantiveram praticamente constantes durante os 20 ciclos de carga e descarga, o que indica boa estabilidade eletroquímica. Portanto, os compósitos condutores resultantes da associação de óxidos mistos ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e LiMnNiO_4) e polianilina apresentaram intensificação de suas propriedades eletroquímicas, de onde se conclui que eles são materiais promissores como cátodos em baterias de íons lítio.

ABSTRACT

The present work aims to study the influence of the calcination time on the structure of the mixed oxide. It also aims to achieve the amount of constituent materials that favors the electrochemical properties of the composites LiMnNiO_4 /polyaniline for application as cathodes in lithium ion batteries. The XRD of the oxides calcined at 800 °C for different calcination periods showed the same diffraction peaks, however, that calcined for 12 h showed the best defined diffraction peaks, which were indexed to the rhombohedral structure. The crystallite size obtained for this oxide was 54.23 nm. Cyclic voltammograms of all composites showed predominantly faradaic profile. However, the LiMnNiO_4 /polyaniline composite containing 400 mg of LiMnNiO_4 showed the highest current density, and consequently, the anodic charge. From the TGA, it was determined that the proportion between the constituent materials in LiMnNiO_4 (400 mg)/polyaniline composite was 30% for oxide and 70% for polyaniline. So, this proportion between the constituent materials resulted in an intensification of the electrochemical properties of the composite LiMnNiO_4 /PAni. Based on these data, the composite $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /PAni were chemically synthesized using 400 mg of oxide. The DRXs of the conducting composites showed that amorphicity of the conducting polymers hid the diffraction peaks characteristic of oxides. The infrared spectra showed that in fact the conductive composites were chemically synthesized. Micrographs of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ showed a compact morphology with high crystallinity. Already, SEM of the conducting composites showed a predominant characteristic morphology of the conducting polymer, indicating that these conductive polymers homogeneously coated oxides particles. The DTA analysis of the composite revealed that there was not a significant increase in thermal stability when compared with those of their constituent materials. Cyclic voltammograms of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (400 mg)/PAni and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (600 mg)/Ppy composites had values of current density and consequently the anodic charges higher than those of its constituent materials arising from the synergistic effect between these materials. The values of charge transfer resistance of the composites were lower than those obtained for PAni and the oxides investigated, indicating favoring the electron transfer rate in the composites. The galvanostatic chronopotentiometry tests showed that discharge specific capacities values obtained for LiMnNiO_4 /PAni and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /PAni were 112 and 147 mA h g^{-1} after 20 cycles, respectively. These discharge specific capacities values

of the composites remained almost constant during 20 charges and discharge cycles, indicating a good electrochemical stability. Therefore, the conducting composite resulting from the association of mixed oxides ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and LiMnNiO_4) and polyaniline showed an intensification of their electrochemical properties and thus, are promising materials as cathodes in lithium ion batteries.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Baterias secundárias de íons lítio	1
1.1.1 Materiais catódicos	4
1.1.2 Óxidos de metais de transição	7
1.1.3 Óxidos de metais de transição com níquel, manganês e cobalto	12
1.1.4 Polímeros condutores	20
1.2 Compósitos de polímeros condutores com óxidos de metais de transição	39
2 OBJETIVOS	52
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
3.1 Materiais utilizados	53
3.2 Síntese dos óxidos mistos	53
3.3 Síntese dos compósitos condutores e dos polímeros condutores	54
3.4 Caracterizações dos compósitos e de seus materiais constituintes	55
3.4.1 Caracterização morfológica dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por microscopia eletrônica por varredura (MEV)	56
3.4.2 Caracterização estrutural dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por difratometria de raios X (DRX)	56
3.4.3 Caracterização estrutural dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por Infravermelho	56
3.4.4 Caracterização térmica dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por Análise Termogravimétrica (TGA)	56
3.4.5 Caracterização eletroquímica dos compósitos e seus materiais constituintes	57
3.4.6 Caracterização eletroquímica dos compósitos e seus materiais constituintes por voltametria cíclica	57
3.4.7 Testes de carga e descarga dos compósitos e seus materiais constituintes por cronopotenciometria galvanostática	58
3.5 Preparação do eletrodo dos compósitos de LiMnNiO_4 , de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ e de seus materiais constituintes	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 Caracterização estrutural dos compósitos condutores sintetizados via química e de seus materiais constituintes por DRX	59
4.1.1 Difratoograma dos óxidos mistos de LiMnNiO_4 obtidos pelo método sol-gel	60
4.1.2 Difratoograma dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ e seus constituintes	64
4.1.3 Difratoograma de raios X dos óxidos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtidos pelo método sol-gel	65
4.1.4 Caracterização estrutural dos compósitos condutores de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e seus constituintes por difratograma de raio X	66
4.2 Caracterização morfológica por MEV	68
4.3 Caracterização estrutural dos compósitos condutores sintetizados via química e de seus materiais constituintes por infravermelho	72
4.4 Caracterização térmica por análise termogravimétrica (TGA)	76

4.4.1 Caracterização térmica dos compósitos $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ por análise termogravimétrica (TGA).....	77
4.4.2 Caracterização térmica dos compósitos contendo os diferentes óxidos e seus constituintes por Análise Termogravimétrica (TGA)	79
4.5 Caracterização eletroquímica dos compósitos e seus materiais constituintes por voltametria cíclica	82
4.5.1 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica dos óxidos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtidos pelo método sol-gel	86
4.5.2 Caracterização eletroquímica dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ e seus materiais constituintes por voltametria cíclica.....	87
4.5.3 Caracterização eletroquímica dos compósitos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ e seus materiais constituintes por voltametria cíclica.....	90
5 CONCLUSÃO	110
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma bateria de lítio-íon	2
Figura 2 – Perfis de carga e descarga das células de Li//Li _x CoO ₂	11
Figura 3 – Ilustração de um processo sol-gel	14
Figura 4 – Ilustração esquemática de uma célula do tipo moeda (CR 2032)	15
Figura 5 – Alguns polímeros condutores e seus respectivos valores de condutividade	22
Figura 6 – Estrutura eletrônica dos metais segundo a teoria das bandas.....	24
Figura 7 – Estrutura eletrônica dos polímeros intrinsecamente condutores	24
Figura 8 – Estrutura da PAni	25
Figura 9 – Voltamograma cíclico típico da polianilina, apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação (1,0 mol.L ⁻¹ HCl, 50 mV.s ⁻¹). vs. ECS	26
Figura 10 – Mecanismo radicalar de polimerização da anilina.....	28
Figura 11 – Reação de descarga de um cátodo de polianilina no sistema PAni/LiClO ₄	29
Figura 12 – A estrutura do polipirrol.....	35
Figura 13 – Mecanismo de eletropolimerização para heterocíclicos de cinco membros, como no caso do polipirrol.....	37
Figura 14 – Reações redox sofridas pelo polipirrol como cátodo em uma bateria de lítio.....	38
Figura 15 – Reações redox sofridas pelo polipirrol com pseudodopagem do tipo n como ânodo em uma bateria de íon lítio	39
Figura 16 – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo: (a) Ppi(ClO ₄ ⁻), (b) LiMn ₂ O ₄ e (c) Ppi(PSS ⁻).....	41
Figura 17 – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo Ppi/LiMn ₂ O ₄	43
Figura 18 – Aparato experimental para síntese química dos compósitos condutores e seus materiais constituintes	55
Figura 19 – Célula eletroquímica convencional utilizada para as sínteses e caracterizações eletroquímicas dos compósitos condutores e seus materiais constituintes.....	57
Figura 20 – Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre o mesmo elétron de alta energia	59
Figura 21 – Difratoograma de raio X dos óxidos LiMnNiO ₄ calcinados por 2, 4, 6, 12, 48 e 72 horas a 800°C, respectivamente.....	61
Figura 22 – Variação da razão das intensidades I ₀₀₃ /I ₁₀₄ , em função do tempo de calcinação para LiMnNiO ₄ calcinado a 800 °C.....	62
Figura 23 – FWHM e tamanho do cristalito do LiMnNiO ₄ em função do tempo de calcinação (temperatura de calcinação de 800 °C).....	63
Figura 24 – Difratogramas de raios X de: a) compósitos de LiMnNiO ₄ /PAni e b) compósitos de LiMnNiO ₄ /Ppi	64
Figura 25 – Difratoograma de raios X do Li _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ sintetizado pelo método sol-gel e calcinado a 900 °C, por 12 horas, em fluxo de ar estático.....	65
Figura 26 – Difratogramas de raios X do compósito de: a) LiMnNiO ₄ /Ppi; e b) LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ /Ppi e seus materiais constituintes.....	67
Figura 27 – Difratogramas de raios X do compósito de: a) LiMnNiO ₄ /PAni; e b) LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ /PAni e seus materiais constituintes	67
Figura 28 – Micrografia de MEV do: a) LiMnNiO ₄ ; b) do Ppi; e c) do LiMnNiO ₄ /Ppi. Ampliação de 50.000 vezes.....	69

Figura 29 – Micrografia de MEV do: a) LiMnNiO_4 ; b) da PANi; e c) do $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$. Ampliação de 50.000 vezes.....	70
Figura 30 – Micrografia de MEV do: a) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; b) do Ppi; e c) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$. Ampliação de 50.000 vezes	71
Figura 31 – Micrografia de MEV do: a) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; b) do PANi; e c) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$. Ampliação de 50.000 vezes	72
Figura 32 – Modos de vibração molecular. Os sinais $\text{Xe}\bullet$ indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente	73
Figura 33 – Espectros de infravermelho do compósito de a) $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$; e b) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$ e seus materiais constituintes	74
Figura 34 – Espectros de infravermelho dos compósitos de: a) $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$; e b) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ e seus materiais constituintes	75
Figura 35 – Características de uma curva TG da reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa	78
Figura 36 – TGA dos compósitos $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$ com 100, 200, 400 e 800 mg de LiMnNiO_4 .	79
Figura 37 – TGA (a) do óxido LiMnNiO_4 , da PANi e do compósitos de $\text{LiMnNiO}_4(400 \text{ mg})/\text{PANi}$; e (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, da PANi e do compósitos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(400 \text{ mg})/\text{PANi}$	80
Figura 38 – TGA (a) do óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, do Ppi e do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (600 mg)/Ppi; e (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, do Ppi e do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(400 \text{ mg})/\text{Ppi}$	81
Figura 39 – Figura ilustrativa dos processos de transporte de massa e de carga.....	83
Figura 40 – Representação esquemática da dupla camada segundo a síntese de Stern dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman	84
Figura 41 – Voltamograma dos óxidos de LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ em eletrólito orgânico EC/DMC/ LiClO_4 1,0 mol L^{-1} a 0,1 mV s^{-1} após 20 ciclos voltamétricos ...	87
Figura 42 – Voltamograma de caracterização eletroquímica do (a) LiMnNiO_4 e da PANi; (b) do LiMnNiO_4 , da PANi e dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$; e (c) dos compósitos de LiMnNiO_4 (600 mg)/ PANi e LiMnNiO_4 (800 mg)/PANi em EC/DMC (50% v/v), contendo LiClO_4 1,0 mol L^{-1} a 0,1 mV s^{-1}	89
Figura 43 – Voltamograma (a) de caracterização do LiMnNiO_4 e do polipirrol em EC/DMC (50% v/v) contendo LiClO_4 1,0 mol L^{-1} a 0,1 mV s^{-1} ; e (b) de caracterização do LiMnNiO_4 , do polipirrol e dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ em EC/DMC (50% v/v) contendo LiClO_4 1,0 mol L^{-1} a 0,1 mV s^{-1} após 20 ciclos voltamétricos...	90
Figura 44 – Voltamograma cíclico (a) do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$; (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ calcinados por 12 horas a 900 °C; e (c) do compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$ em eletrólito orgânico de EC/DMC/ LiClO_4 1,0 mol L^{-1} a 0,1 mV s^{-1}	92
Figura 45 – Voltamograma cíclico (a) do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (600 mg)/Ppi, e seus materiais constituintes, em eletrólito orgânico de EC/DMC/ LiClO_4 1,0 mol L^{-1} ; e (b) voltamograma cíclico do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(400 \text{ mg})/\text{PANi}$, e seus materiais constituintes, em eletrólito orgânico de EC/DMC / LiClO_4 1,0 mol L^{-1}	93
Figura 46 – Cronopotenciometria galvanostática (a) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (0,0003 g); e (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (0,0004 g) em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo 1 M LiClO_4 vs. Li/Li^+ a 0,5 mA cm^{-2}	93
Figura 47 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos do LiMnNiO_4 (massa de 0,0004 g e densidade de corrente de 0,5 mA cm^{-2}) em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo 1 M LiClO_4 vs. Li/Li^+	94

Figura 48 – Capacidade específica de descarga, em função do número de ciclos do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (massa de 0,0003 g e densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo 1 M LiClO_4 vs. Li/Li^+	95
Figura 49 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (massa de 0,0003 g e densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$.) em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ vs. Li/Li^+	95
Figura 50 – Voltamograma (a) do LiMnNiO_4 ; e (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ calcinados por 12 horas a 900°C , em eletrólito orgânico de EC/DMC / LiClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, antes e depois dos testes de carga e descarga	98
Figura 51 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos do compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ (massa de 0,0114 g) e seus materiais constituintes a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo 1 M LiClO_4 vs. Li/Li^+	99
Figura 52 – Voltamograma cíclico (a) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 / \text{PAni}$ e (b) do $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, em eletrólito orgânico de EC/DMC / LiClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, antes e depois dos testes de carga e descarga	99
Figura 53 – Elementos do Diagrama de Nyquist	101
Figura 54 – Resposta da corrente sinusoidal em um sistema linear	101
Figura 55 – Origem das figuras de Lissajous	105
Figura 56 – Representação vetorial da impedância complexa Z	106
Figura 57 – Representação esquemática da resposta da análise de impedância de um circuito RC paralelo	106
Figura 58 – Diagrama de Nyquist do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e da PAni e do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, intervalo de frequências investigado, 10^4 a 10^{-2} Hz em potencial de circuito aberto de $0,35 \text{ V}$, em eletrólito orgânico de EC/DMC/ LiClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	108
Figura 59 – Diagrama de Nyquist do $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e da PAni e do LiMnNiO_4 , intervalo de frequências investigado, 10^4 a 10^{-2} Hz em potencial de circuito aberto de $0,35 \text{ V}$, em eletrólito orgânico de EC/DMC/ LiClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	108
Figura 60 – Esquema ilustrativo da interconecção das partículas de óxido misto pela polianilina	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de capacidade específica de descarga de alguns óxidos mistos de metais de transição, sintetizados por diferentes métodos	20
Tabela 2 – Alguns polímeros condutores e seus tipos de dopagem	23
Tabela 3 – Estados de oxidação da PANi	25
Tabela 4 – Capacidade específica de descarga de alguns cátodos de baterias secundárias	34
Tabela 5 – Condições operacionais para preparação de filmes de polipirrol em fibra de carbono ..	37
Tabela 6 – Reagentes utilizados nas sínteses e análises	53
Tabela 7 – Valores dos parâmetros de célula unitária para o LiMnNiO_4 calcinado a 800 °C, em tempos diferentes de calcinação	63
Tabela 8 – Parâmetros de célula unitária do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e de alguns compósitos relatados na literatura	66
Tabela 9 – Valores da porcentagem de óxido incorporada nos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$	78
Tabela 10 – Composição dos materiais constituintes em massa dos compósitos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$	81
Tabela 11 – Valores de carga anódica e porcentagens dos materiais constituintes dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$	88
Tabela 12 – Capacidade específica e eficiência coulômbica dos compósitos $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$ e seus materiais constituintes	97
Tabela 13 – Ângulos de fase e as respectivas reatâncias para os elementos de circuito	104
Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos dos compósitos condutores e seus materiais constituintes .	109

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

CP	carbonato de propileno
CVD	método químico catalítico de deposição a vapor
ddp	diferença de potencial
DMC	dimetilcarbonato
DMcT	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
DXR	difração de raio X
EC	carbonato de etileno
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
EMC	carbonato de etil metil
ESC	eletrodo saturado de calomelano
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HFP	hexa flúor propileno
HT-LiCoO ₂	<i>high-temperature</i> -LiCoO ₂
LT-LiCoO ₂	<i>low-temperature</i> -LiCoO ₂
MEV	microscópio eletrônico de varredura
NA	negro de acetileno
NMP	1-metil-2-pirrolidona
NTPM	nanotubos de paredes múltiplas
PAni	polianilina
PDOT	3,4-(1,2-propylene) dioxythiophene
Ppi	polipirrol
PSS	n poliestireno sulfato
PTFE	politetrafluoretileno
PVDF	fluoreto de polivinilideno
PVS	polivinil sulfato
RAS	reação no estado sólido

1 INTRODUÇÃO

1.1 Baterias secundárias de íons lítio

O lítio é um metal leve, com elevado potencial eletroquímico ($3.860 \text{ A h kg}^{-1}$), e um dos metais com maior densidade energética, alta voltagem (aproximadamente 3 V), baixa taxa de autodescarga e larga faixa de temperatura de operação (de -30 a $+75 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (LINDEN; REDDY, 2005; RIBEIRO, 2010), características favoráveis para aplicação em sistemas de armazenamento de energia que necessitam de elevadas densidades de potência e energia (BROOD, 2002; MEADOWS, 2012).

A utilização de lítio em baterias foi relatada pela primeira vez em 1958. As primeiras baterias desenvolvidas usando lítio como ânodo, comercializadas no final da década de 1970, não eram recarregáveis (bateria primária). A primeira bateria recarregável de lítio foi desenvolvida em 1980, e utilizava o ânodo de lítio metálico. No entanto, quando esse elemento é utilizado como ânodo na forma metálica há um problema relacionado à segurança, uma vez que a alta reatividade do lítio metálico pode originar reações violentas e causar explosões e chamas. Uma alternativa foi sua utilização na forma iônica, usando compostos de intercalação como catodo e anodo da bateria recarregável.

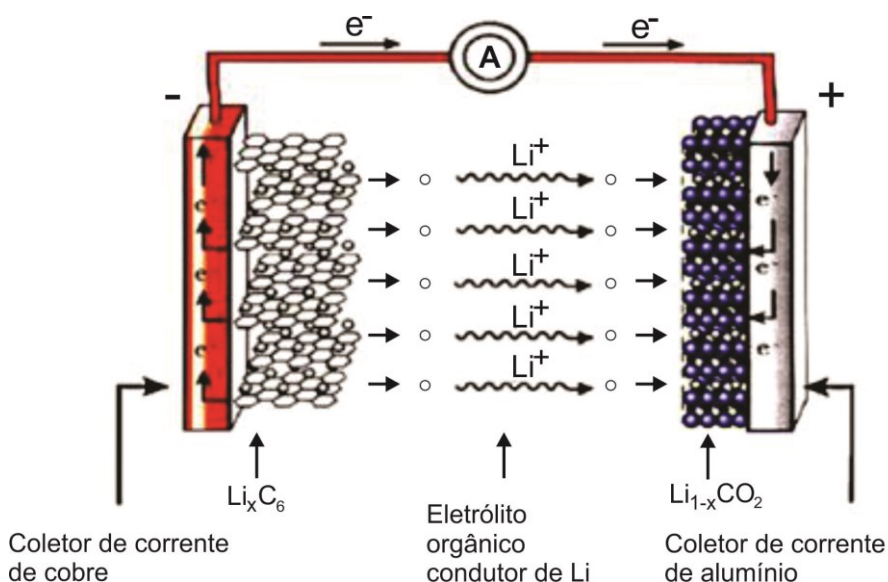
Em 1991, a Sony apresentou comercialmente a primeira bateria recarregável de íon lítio, com base no ânodo de grafite (C) e cátodo de cobaltado de lítio (LiCoO_2). Essa célula tem uma tensão nominal de 3,6 V (STEWART, 2012). Desde então, por causa das características atraentes da bateria de íon lítio (acumulador de energia para aplicações que demandam altas densidades de energia e de potência) e da demanda do mercado por equipamentos portáteis (*tablets*, telefones celulares, computadores, etc.), bem como do crescente interesse na viabilização do veículo elétrico, esse tipo de tecnologia de armazenamento de energia tem sido exaustivamente estudado e desenvolvido em diversos países, por meio de consórcios mundiais entre empresas, universidades e centros de pesquisas (CHERIAN, 2009).

Uma bateria recarregável é um dispositivo capaz de armazenar e gerar energia elétrica mediante reações eletroquímicas de oxidação (perda de elétrons) e de redução (ganho de elétrons). Nessas reações, a transferência dos elétrons ocorre no circuito elétrico externo, o que gera a corrente elétrica. Quando a bateria é utilizada, isto é, na descarga, a energia química armazenada nos eletrodos se transforma, direta e espontaneamente, em

energia elétrica. Fisicamente, a unidade básica de uma bateria é uma célula, também denominada elemento de circuito elétrico. A associação de dois ou mais elementos, em série e/ou em paralelo, constitui uma bateria. Cada célula eletroquímica é formada por dois eletrodos (placas positiva e negativa) separados fisicamente por material isolante elétrico, porém condutor iônico (separador), e mergulhados ou envolvidos por um eletrólito (meio condutor). O eletrodo positivo (cátodo) é constituído pelo material ativo com maior potencial de oxirredução (redox). Já o eletrodo negativo (ânodo) é constituído pelo material ativo com menor potencial redox. O separador geralmente é um filme microporoso de fibra ou polímero, e o eletrólito pode ser líquido, sólido ou gasoso. Durante o processo de descarga a energia química armazenada nos eletrodos se transforma direta e espontaneamente em energia elétrica, por meio das reações de oxidação/redução dos materiais ativos das placas. Durante o processo de carga é necessário fornecer energia elétrica para transformar os materiais gerados na descarga nos produtos eletroquimicamente ativos originais (NAZRI; PISTOIA, 2009).

A Figura 1 ilustra o esquema de operação de uma bateria de íons lítio.

Figura 1 – Representação esquemática de uma bateria de lítio-íon.



Fonte: disponível em: <<http://www.gaston-lithium.com/tech-certificates.html#a>>.

A equação 1 mostra as reações químicas básicas ocorridas durante a carga e a descarga das baterias de íon lítio (ROSOLEM et al 2012):



A principal característica da bateria de íon lítio é que os materiais ativos de ambos os eletrodos (ânodo e cátodo) possuem compostos com propriedades de intercalação, isto é, possibilitam inserir e extrair íons de lítio de modo reversível entre os dois eletrodos, com a concomitante remoção e adição de elétrons pelo circuito externo da bateria. Neste tipo de bateria, o íon lítio não sofre processo de oxidação e redução - ele somente é inserido e extraído dos materiais dos eletrodos, visando manter a eletroneutralidade do sistema. A oxidação e a redução ocorrem em outros componentes constituintes dos materiais dos eletrodos positivos e negativos (grafite, cobalto, manganês, ferrofosfato, etc.). Para que esse processo ocorra eficientemente, é necessário que os materiais ativos possuam estruturas cristalinas abertas, onde há espaços vazios, de modo que os íons possam ser inseridos ou extraídos. Essas estruturas podem ser do tipo lamelares em camadas, como o grafite e o LiCoO_2 (cobaltato de lítio), ou com canais estruturados do tipo espinélio ou olivina, como no óxido de manganês (LiMn_2O_4 – espinélio) e no ferrofosfato de lítio (LiFePO_4 – olivina) (ROSOLEM et al. 2012). Essas estruturas permitem que os íons lítio se movam de um eletrodo para o outro.

A bateria de íons lítio é fabricada com os materiais ativos dos eletrodos no estado de descarga. Para preparar o material ativo é necessário, primeiramente, carregar a bateria. O ânodo (eletrodo negativo ou placa negativa) é constituído inicialmente pelo grafite e o cátodo (eletrodo positivo ou placa positiva), pelo óxido metálico de lítio. Na fase inicial, um dos materiais do eletrodo tem de possuir íons lítio, que no caso é o cátodo. Durante o processo da carga da bateria, os íons lítio (Li^+) são extraídos do eletrodo positivo, que se oxida e cede um elétron. Os íons lítio e os elétrons são transportados até o eletrodo negativo, devendo ser ressaltado que os íons se movem através do eletrólito e os elétrons pelo circuito elétrico externo (fonte/carregador). Quando os elétrons chegam ao eletrodo negativo, simultaneamente é produzida a inserção dos íons lítio na estrutura do material anódico e o estado de oxidação do material é reduzido, formando a fase litiada (por exemplo, carbeto de lítio). Ao final da etapa de carga são formados in-situ materiais ativos em ambos os eletrodos, ou seja, a fase litiada no ânodo e a fase deslitiada no cátodo. Durante a descarga, quando a bateria gera energia, a reação ocorre em sentido inverso, regenerando os materiais utilizados inicialmente. Nesse tipo de bateria, os íons lítio são apenas transferidos entre os eletrodos (o íon lítio não sofre reações de oxirredução) e são fundamentais para esse tipo de tecnologia. Por esse motivo, os acumuladores são

denominados “baterias de íon lítio” ou *rocking-chair* (tradução literal – “cadeira de balanço”) (ROSOLEM et al 2012).

As principais características das baterias de íons lítio são a tensão na ordem de 4 V e a densidade energética entre 100 e 150 Wh kg⁻¹. O material mais utilizado no eletrodo negativo é o grafite, sendo o eletrodo positivo composto por materiais à base de óxidos metálicos de lítio, como: LiMO₂, LiCoO₂, LiNiO₂ e LiFePO₄. O eletrólito normalmente é um sal de lítio (LiPF₆) dissolvido em solventes orgânicos (*ethylene carbonate-dimethyl carbonate* – EC-DMC) e embebido em um separador (material isolante elétrico polimérico que possui porosidade suficiente para o transporte dos íons de lítio e é inerte perante o eletrólito e materiais dos eletrodos).

As baterias de íon lítio possuem as seguintes vantagens (KIM; CHO, 2011):

a) tensão elevada: a bateria de íon lítio é o acumulador de energia que possui tensão mais elevada (3 a 4 V) em relação aos 1,2 V da bateria de níquel-hidreto metálico (NiMH) e aos 2,0 V da bateria chumbo-ácida;

b) elevada energia específica: das tecnologias atualmente aplicáveis em baterias recarregáveis, a bateria de íon lítio é a que apresenta maior energia específica – o dobro em relação à bateria de níquel-hidreto metálico e quatro vezes superior à bateria chumbo-ácida; e

c) elevado número de ciclos de carga e descarga: as baterias de íon lítio têm excelente desempenho em ciclabilidade, devendo-se salientar que várias tecnologias conseguem atingir capacidade igual ou superior a 80% em relação ao seu valor nominal, quando submetidas a mais de 1.000 ciclos de carga/descarga; seu impacto no meio ambiente é de moderado a baixo, pois não possuem materiais tóxicos (chumbo, cádmio e mercúrio). Essas vantagens técnicas em relação às demais tecnologias de armazenamento de energia são determinantes para que a bateria de íon lítio se apresente como o estado da arte em baterias recarregáveis (KIM; CHO, 2011).

1.1.1 Materiais catódicos

O desenvolvimento de materiais catódicos para baterias secundárias de íons lítio tem sido objeto de pesquisa desde a década de 1970, quando sulfetos de metais de transição foram utilizados como compostos de intercalação (TARASCON; ARMAND, 2001).

Óxidos de lítio com metais de transição, como LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , têm sido extensivamente estudados devido à alta voltagem e à alta energia específica. Entre esses óxidos, o LiCoO_2 tem sido usado como cátodo desde 1990, e ele ainda é considerado o material com as propriedades eletroquímicas mais favoráveis, apesar do alto custo do cobalto e de sua alta toxicidade (JULIEN, 2003),

Com relação a considerações estruturais, quase todas as investigações e comercializações de materiais catódicos têm se centrado em duas classes de materiais. A primeira classe contém compostos lamelares com um empacotamento compacto, ou quase compacto, de ânions, que formam camadas que estão ocupadas por metais de transição, destaca-se aqui o fato de que os íons Li^+ encontram-se inseridos entre essas camadas (BRANDT, 1994; THACKERAY, 1995; MANTHIRAM; KIM, 1998; CRISTIAN; STAYANOV, 2000; JULIEN; STOYNOV, 2000; TARASCON; ARMAND, 2001; WHITTINGHAM, 2004). Esse grupo é exemplificado por LiTiS_2 , LiCoO_2 e $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,6$ e $y \leq 1$). Esses são particularmente suscetíveis às reações de intercalação, devido à presença de forças fracas de *van der Waals* entre as cadeias de átomos de metais de transição (ligados fortemente entre si). Os espinélios podem ser considerados uma classe especial em que os metais de transição se ordenam em todas as camadas. Os materiais do segundo grupo apresentam estruturas mais abertas, como os óxidos de vanádio e os óxidos de manganês (TARASCON; ARMAND, 2001; WHITTINGHAM, 2004). Uma atenção especial está sendo dedicada a materiais tridimensionais altamente defeituosos por inserção de grupos doadores como, por exemplo, as perovskitas do tipo $\text{RE}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (TARASCON; ARMAND, 2001; INAGUMA et al 2002) (RE é um elemento do grupo das terras raras).

Os principais requisitos que um material deve cumprir para ser empregado com êxito como cátodo para baterias de Li são (CRISTIAN; GHOLAM, 1994; JULIEN; STOYNOV, 2000; WHITTINGHAM, 2004):

1. Fornecer um estado de oxidação que se caracterize por uma elevada voltagem.
2. Apresentar ampla faixa de composições reversíveis de Li^+ , que permita alcançar valores de capacidade de energia gravimétrica superiores a 100 A h kg^{-1} .
3. Apresentar alta difusão de Li^+ em seu interior (maior que $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), possibilitando processos de carga mais rápidos.
4. Mudanças estruturais mínimas em função da composição, o que garante boa reversibilidade do processo.

5. Boa condutividade eletrônica para permitir a circulação dos elétrons necessários em uma reação de intercalação (superior a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).

6. Baixa solubilidade no eletrólito, o que elimina a autodescarga e os fenômenos de polarização.

O espinélio LiMn_2O_4 apresenta, além de excelente segurança, alta capacidade específica devido à sua estrutura com túneis tridimensionais. No entanto, apresenta problemas de queda de capacidade com os sucessivos ciclos de carga e descarga, o que se deve principalmente à dissolução de Mn^{3+} no eletrólito via reação de desproporcionamento:

$$2\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Mn}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} \text{ (HUNTER, 1981; BENEDEK; THACKERAY, 2006).}$$

Diversas estratégias têm sido adotadas com o objetivo de melhorar a ciclabilidade desse material, como: substituição de parte do Mn por outro metal, recobrimento das partículas de óxido, aditivos no eletrólito e tratamento térmico em altas temperaturas (XIA et al 2006; ELLIS; LEE; NAZAR, 2010)

Outro óxido de manganês bastante estudado é o LiMnO_2 de estrutura lamelar. No entanto, com sucessivos ciclos de carga e descarga, esse material se converte ao LiMn_2O_4 de estrutura espinélio, que é mais termodinamicamente estável, diminuindo o seu desempenho eletroquímico [30, 31]. Uma estratégia viável para estabilizar a estrutura lamelar do óxido de manganês consiste na substituição de parte dos átomos de Mn por outros como Ni e Co. O composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ apresenta estabilidade muito maior e está presente comercialmente. Nesse composto, a espécie eletroquimicamente ativa é o níquel, o manganês proporciona a estabilidade estrutural e o cobalto evita que os átomos de Ni e Mn troquem de posição na estrutura durante os ciclos de carga e descarga, conferindo maior estabilidade ao material (WINTER; BRODD, 2004). Apesar de o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ estar disponível comercialmente, a razão pela qual a quantidade dos átomos de metal de transição obedece à distribuição 3:3:3 não é conhecida e diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de obter a melhor combinação entre os diferentes elementos (XIAO; CHERNOVA; WHITTINGHAM, 2008).

Numerosos materiais de intercalação têm sido propostos para desempenhar o papel de cátodo em baterias recarregáveis de íons lítio. Com o intuito de aperfeiçoá-los, o desenvolvimento de cátodos para baterias secundárias de lítio tem sido objeto de pesquisa desde a década de 1970 (PESQUERO et al. 2008). Assim, do ponto de vista comercial, o

material de inserção deve ser de baixo custo (LI; XU, 2007), ambientalmente benévolo (WANG et al 2007) e leve para minimizar o peso da bateria, além de possuir alta capacidade específica de armazenamento de energia, o que está diretamente relacionado com sua capacidade de inserção reversível de lítio na estrutura cristalina.

A principal desvantagem do espinélio como cátodo de bateria está na perda de sua capacidade específica durante sucessivos processos de carga e descarga e na autodescarga durante o armazenamento dos eletrodos nos eletrólitos, especialmente a altas temperaturas ($> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), como é típico durante o funcionamento de equipamentos eletrônicos (ANTONINI, apud AMARAL, 2005). Em virtude dos problemas apresentados pelos óxidos de estrutura espinélio, neste trabalho optou-se por usar os óxidos mistos de metais de transição cuja estrutura é a lamelar.

1.1.2 Óxidos de metais de transição

O LiCoO_2 é o óxido mais usado nas baterias de íons lítio porque é fácil de ser preparado, comparado com outros óxidos. A rota mais usada é a reação de estado sólido, no entanto são necessários alta temperatura e longo tempo de tratamento térmico para preparar o LiCoO_2 ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 48 horas). Outros métodos como o processo sol-gel, a reação de formação de complexo, a síntese com o spray drying¹ e as condições hidrotermais² têm sido usados para sintetizar LiCoO_2 . Comparativamente, os processos do tipo sol-gel são mais adequados para a preparação dos óxidos em fase única do que o processo de estado sólido. A reação no estado sólido resulta em óxidos com baixa sinterabilidade, devido à formação de pós altamente aglomerados. Além disso, esse método dificulta o controle da estequiometria e da razão molar da reação, ocasionando baixa homogeneidade química do óxido resultante.

A temperatura, portanto, torna-se um ponto-chave na síntese de LiCoO_2 , afetando a morfologia apresentada pelo óxido. As melhores respostas são de eletrodos que contêm quantitativamente a fase lamelar; é nessa fase que o lítio tem seu processo de intercalação/desintercalação favorecido e intensificado. Os maiores tamanhos médios de

¹ Masters (1979) define a secagem por atomização (*spray drying*) como a transformação de um produto no estado fluido para o estado sólido em forma de pó, pela dispersão de gotículas do material dentro de uma câmara, que entra em contato com ar aquecido.

² O termo hidrotermal, usado pela primeira vez pelo geologista britânico Rodderick Murchison, refere-se a uma reação heterogênea em presença de um mineralizador ou de um solvente aquoso, de modo a dissolver e recrystalizar materiais que são insolúveis em condições normais de síntese.

partícula foram obtidos por tratamento térmico a temperaturas mais altas. Com o intuito de verificar o efeito da temperatura sobre a formação do LiCoO_2 nas formas lamelares e espinélio, variou-se a temperatura de tratamento térmico do óxido de 400 até 700 °C (de 100 em 100 °C), mostrando que a fase espinélio desaparece totalmente em 600 °C. Um eletrodo contendo somente a fase lamelar é muito importante, pois a reversibilidade do sistema, em um processo de carga e descarga, pode ser influenciada pela diferença entre os volumes dos espaços de inserção dos íons lítio nas formas lamelar e espinélio, pois o espaço de inserção do íon lítio na forma espinélio é o volume de um tetraedro, enquanto a inserção na fase lamelar ocorre em um octaedro. Essa discrepância nos volumes das formas geométricas causa diferenças na cinética de intercalação/desintercalação do íon lítio, interferindo na reversibilidade do sistema. À medida que essa porcentagem de íons lítio na forma espinélio é aumentada, o processo de intercalação/desintercalação se torna cada vez menos reversível. Isto ocorre porque a estrutura do espinélio de LiCoO_2 tem deficiência de Li^+ devido à sua baixa reversibilidade, o que pode estar associado à diferença entre os sítios tetraédricos e octaédricos relacionados à inserção de Li^+ na estrutura espinélio. A diferença entre os volumes de inserção dos sítios causa a diferença entre as taxas de inserção de Li^+ e, conseqüentemente, a baixa reversibilidade do espinélio LiCoO_2 (SANTIAGO et al 2003).

Outros óxidos que também são usados como material catódico são o LiNiO_2 , em sua forma lamelar, e o LiMn_2O_4 , em sua forma espinélio. Este último principalmente por produzir alta voltagem de célula, ter baixo custo e baixa toxicidade. Sabe-se que a estabilidade na ciclagem dos eletrodos de $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ é maior em 4V, porém há perda gradual de capacidade específica de carga e descarga nesse potencial durante a ciclagem. Muitos estudos têm sido feitos com o intuito de reduzir a fadiga do material durante a ciclagem de 200 ciclos de carga e descarga. A fadiga do material tem sido atribuída a diversas razões, por exemplo: à dissolução do manganês no eletrólito, à formação de LiMn_2O_4 na forma tetragonal em alta proporção, à não homogeneidade da estrutura espinélio e ao efeito Jahn-Teller³. Dentre essas razões, os pesquisadores apontam o declínio da capacidade específica de carga e descarga devido à formação de duas fases na

³ O *efeito Jahn-Teller* é caracterizado pela deformação espontânea da geometria quando estados orbitais degenerados de moléculas não lineares se subdividem de forma a reduzir a energia do sistema. O efeito foi previsto pela primeira vez em 1937, por Hermann Arthur Jahn e Edward Teller. Inicialmente, em trabalho experimental, o efeito muitas vezes “desaparecia” ou era mascarado por outras interações moleculares, sendo rodeado por certo mistério e fascínio pela comunidade científica.

reação de intercalação/desintercalação do espinélio. Portanto, o sistema Li-Mn-O é muito complicado e suas propriedades eletroquímicas dependem muito das condições de síntese do material e da composição. Esse fato é muito importante para entender a transição de fase do espinélio $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e classificar a origem dessa fadiga, além de otimizar o desempenho do material (SUN et al 2002). Baochen et al. (1993) constataram que compostos do tipo $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ têm melhor desempenho de carga e descarga, o que pode ser atribuído à substituição do Mn^{3+} pelo Cr^{3+} no sítio 16 d do LiMn_2O_4 , favorecendo, assim, a inserção e a desinserção de íons lítio e, conseqüentemente, a reversibilidade redox do óxido misto.

De acordo com Guohua et al. (1996), o $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ teve bom desempenho cíclico com a densidade de energia específica de 370 Wh kg^{-1} após 300 ciclos. Sanchez e Tirado (1997) reportaram uma nova substituição, uma fase espinélio do tipo $\text{Li}_2\text{O}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 4$), com uma janela de potencial reversível de 2,3 a 3,3 V. A capacidade específica de descarga para os primeiros cinco ciclos foi de 165 mA h g^{-1} . No entanto, a capacidade específica de descarga inicial decresceu abruptamente após os cinco primeiros ciclos, atingindo 110 mA h g^{-1} após 100 ciclos e 85 mA h g^{-1} após 200 ciclos.

Mesmo tendo em vista os problemas mencionados, a fase espinélio do LiMn_2O_4 tem sido extensivamente estudada para substituir o LiCoO_2 nos cátodos de baterias de íons lítio, devido ao alto custo do cobalto. A substituição do LiCoO_2 por LiMn_2O_4 em baterias comerciais de íons lítio não tem tido grande sucesso, pois, apesar de conseguir uma densidade de energia específica em torno de 296 mA h g^{-1} , apresenta alta capacidade de fadiga da fase espinélio após 200 ciclos de carga e descarga, quando comparada àquelas do LiCoO_2 .

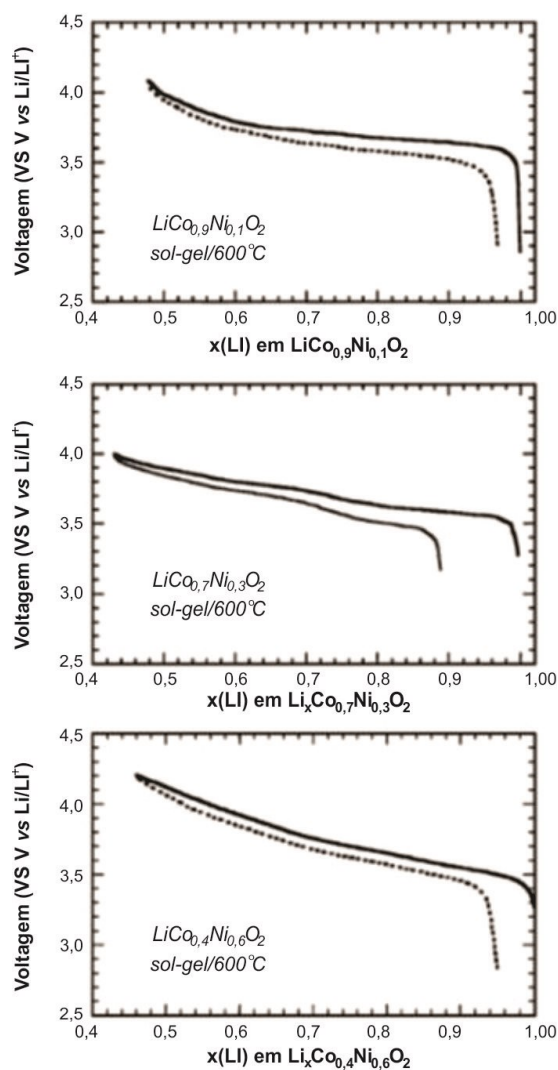
O $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ surgiu como um material catódico para produção de baterias de íons lítio. Esse material é mais barato que o usual LiCoO_2 , pode ser mais facilmente preparado que o LiNiO_2 e é relativamente estável quanto aos processos de intercalação e desintercalação dos íons lítio. No entanto, apesar de apresentar capacidade específica de carga e descarga em torno de 130 mA h g^{-1} , os eletrodos de $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ têm grande variação de potencial ($E > 3\text{V}$ referentes ao potencial do Li) (MONTORO et al 1999).

A estrutura eletrônica dos íons Co no LiCoO_2 é relativamente bem entendida. Sabe-se que os íons Co estão em estado trivalente de baixo spin. No entanto, a estrutura eletrônica dos íons Ni no LiNiO_2 é diferente; geralmente admite-se que os íons Ni estejam em estado trivalente, apesar de a espectroscopia de absorção de raio X mostrar o estado

divalente. Por isso, a estrutura eletrônica dos íons Co e Ni no $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ tem recebido atenção especial. A presença do Ni no estado divalente provoca mudança no estado de oxidação do oxigênio, ou seja, o oxigênio se torna menos negativo (MONTORO et al 1999). Em gráficos de carga e descarga de células usando como cátodo materiais do tipo $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ calcinados a 800 °C, por 10 horas, eles apresentaram apenas uma fase, no caso a lamelar. Os dopantes de níquel na estrutura dos materiais catódicos reforçam a covalência do $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_2$, o que impede as transições estruturais, favorecendo assim o aumento da capacidade específica de descarga. Esse resultado indicou que não houve nenhuma transição estrutural aparente, ao contrário do LiNiO_2 preparado a altas temperaturas, em que várias transições estruturais ocorrem durante a ciclagem. Essas diferenças nos perfis de carga e descarga podem ser resultado de compostos sintetizados a baixas temperaturas e na presença de íons Ni como dopante em materiais catódicos, que reforçam a covalência do $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_2$, prevenindo assim a transição de estruturas. Entretanto, constatou-se que uma fase totalmente intercalada não pode ser recuperada durante a primeira descarga. Estudos também demonstraram que cátodos de $\text{LiCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$ têm capacidade específica de descarga de 130 mA h g⁻¹ inferior à do $\text{LiCo}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_2$, que é 140 mA h g⁻¹ após 16 ciclos de carga e descarga. Esse fato provavelmente está relacionado a um problema cinético, especialmente com a fase $\text{Li}_x\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$, que não é um bom condutor eletrônico. A curva de carga e descarga para células usando amostras de $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ apresenta duas regiões. A primeira (I), próxima de 3,5 V, está relacionada com a oxidação dos íons Ni^{3+} , conforme ilustrado na Figura 2. Na região de composição inicial ($0,8 \leq x \leq 1,0$), a curva de carga eletroquímica (processo de desintercalação) é quase similar à do niquelato, enquanto o perfil do $x \leq 0,7$ é muito próximo das células de $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$. Assim, a segunda região (II), próxima de 3,8 V, é atribuída à oxidação dos íons Co^{3+} . Esses dois patamares observados nas curvas de carga e descarga correspondem à oxidação dos íons Ni^{3+} em relação à dos íons Co^{3+} . Portanto, os cátodos de materiais obtidos a baixas temperaturas atingem alta capacidade eletroquímica com baixo potencial de oxidação, o que ressalta a vantagem da síntese do $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, pois esse material tem propriedades similares e baixo custo de preparação (JULIEN, 2003).

Estudos realizados por Ko et al. (2012) mostraram que o V_2O_5 , sintetizado por pirólise a 1.000 °C, apresentou capacidade específica de descarga de 263 mA h g⁻¹ após 20 ciclos de carga e descarga, aplicando-se a densidade de corrente de 29,4 mA g⁻¹ em um intervalo de potencial de 1,5 a 4,00 V vs. Li/Li^+ em EC/DMC contendo LiPF_6 1 mol L⁻¹.

Figura 2 – Perfis de carga e descarga das células de Li//Li_xCoO₂.



Fonte: Julien (2003).

Ju e Ryu (2011) reportaram que o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}\text{O}_2$, sintetizado pelo método de coprecipitação, apresenta capacidade específica de descarga de 195 mA h g^{-1} após 50 ciclos de carga e descarga, aplicando-se a densidade de corrente de 18 mA g^{-1} , em um intervalo de potencial de 2,8 a 4,3 V vs. Li/Li^+ em EC/DMC/EMC contendo LiPF_6 $1,3 \text{ mol L}^{-1}$.

1.1.3 Óxidos de metais de transição com níquel, manganês e cobalto

O composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, proposto primeiramente por Ohzuku e Makimura (2001), tem sido extensivamente estudado como possível substituto para LiCoO_2 , devido à sua elevada capacidade específica de descarga e estabilidade térmica superior e também devido ao menor teor de cobalto, o que o torna mais economicamente viável e menos tóxico. O $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pertence ao sistema de cristal de $\alpha\text{-NaFeO}_2$, com uma simetria $R\bar{3}M$ romboédrica. Durante o processo de carga e descarga, o par redox (Ni^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{4+})/(Co^{3+} e Co^{4+}) tem atividade eletroquímica, e o Mn^{4+} (estado que não apresenta atividade eletroquímica) fornece maior estabilidade térmica à estrutura do óxido. Para melhorar o desempenho eletroquímico do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, existem vários fatores importantes, como: matéria-prima, precursor, método de preparação e condições de temperatura. Vários métodos têm sido empregados para sintetizar o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: método à base de hidróxido ou carbonato por coprecipitação, método de Pechini e método sol-gel (GAO et al 2012). A preparação do precursor em uma mistura atômica em escala menor de íons Ni, Co e Mn é um dos passos mais importantes. Por exemplo, o precursor homogêneo de um hidróxido de metal de transição misto ou carbonato é formado primeiro e depois misturado com sal de lítio. O $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado por Santhanam e Rambabu (2010) apresentou 168 e 158 mA h g^{-1} à taxa de 0,1 C, devendo ser ressaltado que os precursores foram sintetizados pela primeira vez usando o método sol-gel e de coprecipitação, respectivamente (SANTHANAM; RAMBABU, 2010). O sol-gel é um método de uma etapa simples, usado para preparar precursor de multicomponentes de solução sólida. Com base na pesquisa anterior, o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ é um material catódico potencial para uso em larga escala no armazenamento de energia.

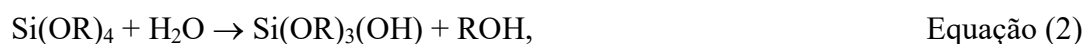
O método sol-gel apresenta várias vantagens para o processamento de materiais, pois consiste em uma rota de síntese a baixas temperaturas que reduz os riscos de contaminação e a perda dos componentes mais voláteis. Além disso, permite a obtenção de produtos com alta pureza e a obtenção de materiais altamente puros e homogêneos, uma vez que a homogeneidade final dos materiais preparados é obtida em escala molecular durante a formação do sol. Além disso, o processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade, portanto uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada em curto tempo. Desta forma, a mistura bem-sucedida dos reagentes na solução implica uma considerável homogeneidade em nível molecular, quando o sol e o gel são

formados. O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente. A hidrólise de uma solução de tetraalcoxissilanos em um solvente orgânico, como o álcool, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Essa transformação é designada transição sol-gel. Após secagem do gel, um xerogel é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final. Uma compreensão básica da cinética e das reações envolvidas no processo de sol-gel é de primordial importância na preparação de materiais com características controladas, como materiais altamente puros e homogêneos.

O processo sol-gel envolve a síntese de uma rede polimérica por reações químicas (hidrólise e condensação), em solução a baixas temperaturas, conforme mostrado nas equações 2, 3 e 4.

A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas básicas (BRINKER; SCHERER, 1990; CURRIU; LeCLERCQ 1996):

1) a hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol



2) a condensação do grupo silanol, que inicialmente leva à formação do sol e, eventualmente, ao gel (BRINKER; WEST, 1990; HENCH; WEST, 1990).



ou

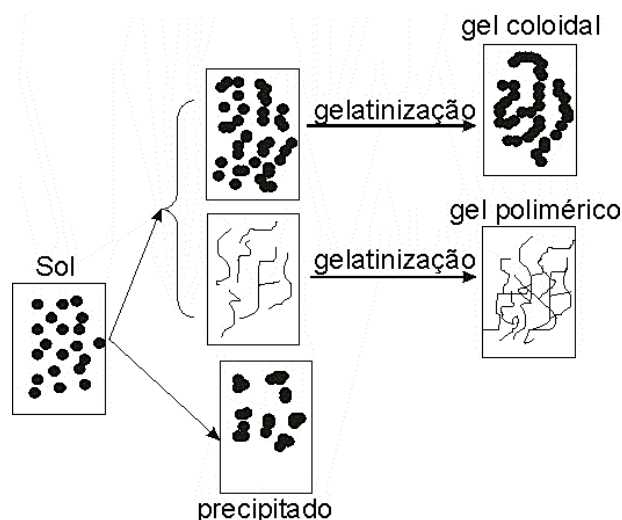


Do mecanismo de sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terem terminado, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo (BRINKER; SCHERER, 1990; CURRIU; LeCLERCQ 1996).

No início formam-se pequenas partículas com diâmetro em torno de 10 nm (coloide), constituindo a dispersão coloidal ou, simplesmente, sol. Reações químicas entre

essas partículas coloidais levam à formação de redes poliméricas, que possuem moléculas de solvente no interior de suas estruturas, constituindo assim um gel, que pode ser uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios, conforme mostrado na Figura 3 (HENCH et al 1990).

Figura 3 – Ilustração de um processo sol-gel.



Fonte: disponível em: <<http://dc398.4shared.com/doc/EqVHn0ab/preview.html>>. Acesso em: 15 mar. 2014.

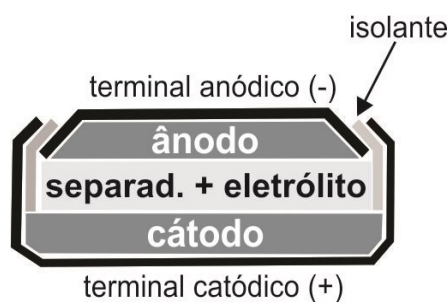
Gao et al. (2012) estudaram o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado pelo método sol-gel e calcinado a 900 °C, por 24 horas, na presença de ar. A partir do DRX Foram obtidos picos de difração característicos da fase única do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sem mistura de fases, indicando alta cristalinidade do óxido. Os testes de carga e descarga foram realizados utilizando uma folha de lítio como o ânodo, LiPF_6 1 mol L⁻¹ em EC:DMC (1:1) como o eletrólito, membrana Celgard C480 como separador e espuma de níquel como material de enchimento. O $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ apresentou capacidade específica de descarga inicial de 197,9, 201,1 e 215,4 mA h g⁻¹ a 4,4, 4,6 e 4,8 V, respectivamente. Embora o óxido investigado tenha a maior capacidade específica de descarga inicial no potencial de 4,8 V, nesse mesmo potencial há degradação relativamente rápida com a eficiência coulômbica de 77% após 20 ciclos. A amostra em que foi aplicado um *cut off* de 4,4 V teve descarga inicial após 50 ciclos de carga e descarga.

Xiang, Li e Li (2013) reportaram a obtenção de nanopartículas de $\text{LiLi}_{0,131}\text{Ni}_{0,304}\text{Mn}_{0,565}\text{O}_2$ pelo método de coprecipitação. O $\text{LiLi}_{0,131}\text{Ni}_{0,304}\text{Mn}_{0,565}\text{O}_2$ teve capacidade específica de descarga de 178 mA h g⁻¹ após 60 ciclos de carga e descarga,

aplicando-se a densidade de corrente de $23,6 \text{ mA g}^{-1}$, em um intervalo de potencial de 3,0 e 4,8 V vs. Li/Li^+ em EC/DMC LiPF_6 1 mol L^{-1} . Em outro trabalho, Singh et al. (2010) estudaram a influência do ácido cítrico na síntese e nas propriedades eletroquímicas do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, sintetizado pelo método sol-gel. As soluções de mistura foram preparadas para três diferentes proporções de ácido cítrico para os íons metálicos. O $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ apresentou capacidade específica de descarga de 200 mA h g^{-1} , que diminuiu para 189 mA h g^{-1} no oitavo ciclo, quando submetido a $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, entre 2,5 e 4,6 V vs. Li/Li^+ , em EC/DMC dissolvidos em LiPF_6 1 mol L^{-1} .

Guo et al. (2007) estudaram amostras de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizadas pelo método sol-gel e calcinadas a diferentes temperaturas (750, 800, 850, 900 e 950 °C), por 12 horas. A capacidade específica de descarga foi medida à corrente de 30 mA g^{-1} , entre 2,75 e 4,3 V. Todos os perfis mostraram valor de capacidade específica de descarga máximo de 580 mA h g^{-1} a 3,8 V para o óxido a 950 °C. A capacidade específica de descarga do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ aumentou de 157,5 para $203,1 \text{ mA h g}^{-1}$ com a elevação da temperatura de 750 para 900 °C, após 20 ciclos. Entretanto, observou-se a fadiga da capacidade específica de descarga da amostra calcinada a 950 °C. O composto de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi misturado com negro de acetileno⁴ como condutor elétrico e PVDF como aglutinante. Os testes de carga e descarga dos eletrodos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foram realizados em células (tipo moeda) constituídas de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ como cátodo e lítio como ânodo, conforme mostrado na Figura 4. Uma membrana porosa UP 3025 de 25 μm de espessura foi usada como separador e o eletrólito foi LiPF_6 1 mol/L dissolvido em uma mistura de EC/DMC/EMC, com relação de volume de 1: 1: 1.

Figura 4 – Ilustração esquemática de uma célula do tipo moeda (CR 2032).



Fonte: Bento (2008).

⁴ É um tipo especial de negro de fumo formado pela decomposição exotérmica do acetileno. Seu pigmento negro caracteriza-se pelo maior grau de agregação e orientação cristalina, quando comparado com outros tipos de negro de fumo. O teor de carbono é aproximadamente de 99,9%.

Ding et al. (2007) sintetizaram o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pelo método sol-gel, calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$, por 18 horas, na presença de ar dopado com terras raras (La, Ce e Pr). O $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2]_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_2$, em que $\text{Re} = \text{La, Ce e Pr}$, foi primeiramente sintetizado usando como terra rara o lantânio para descobrir o melhor valor de x , sendo encontrado 0,03, que foi adotado para os outros dopantes pelo fato de ter sido obtido o maior valor da razão $I_{003/104}$. A capacidade específica de descarga inicial do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ aumentou de 154 para 160 mA h g^{-1} após a dopagem, pois esta evita que a estrutura do óxido sofra deformação ao longo da ciclagem. Após 20 ciclos de carga e descarga, a capacidade específica de descarga obtida foi de 97% da capacidade específica de descarga inicial para as amostras dopadas (DING et al 2007). Para esses ensaios eletroquímicos, o cátodo foi preparado misturando-se os materiais ativos com negro de carbono e PTFE, em uma relação de massa de 85:10:5. A mistura foi pressionada em chapas de alumínio e seca a $120\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 horas. Uma folha de lítio foi usada como ânodo e o filme Celgard 2300, como separador. O eletrólito foi de LiPF_6 1 mol L^{-1} , dissolvido em EC/DMC (1:1, v/v).

Samarasingha et al. (2008) sintetizaram $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pelo método de Pechini (LIU et al 2004), calcinado entre 800 e $1.050\text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas. Os resultados obtidos revelaram que a melhor temperatura de calcinação foi de $1.000\text{ }^\circ\text{C}$, com a capacidade específica de descarga de 180 mA h g^{-1} permanecendo praticamente constante durante 50 ciclos de carga e descarga, tendo os ciclos de carga e descarga sido efetuados entre 2,4 e 5 V, com uma corrente constante de 36 mA g^{-1} . O bom desempenho do material calcinado a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuído à sua melhor cristalinidade e ao maior tamanho dos cristais, dando assim maior mobilidade aos íons lítio durante o processo de reintercalação durante a ciclagem. O óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi misturado com polifluoreto de vinidileno – hexaflúor propileno (p(VdF-HFP)) e negro de carbono em proporções 1:0.25:0.10 em massa. Discos de folha de lítio foram usados como contraeletrodo e filtros de microfibras de vidro, como separadores. O eletrólito foi LiPF_6 , contendo 1 mol L^{-1} 3:7 (em massa) em EC/EMC.

Miao et al. (2014) sintetizaram e caracterizaram o $x\text{LiMnO}_3(1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, por 3 horas. Os desempenhos eletroquímicos das amostras foram testados em células do tipo moeda. Os eletrodos positivos dos materiais ativos (80% em massa), negro de carbono (10% em massa) e poli (fluoreto de vinilideno) (10% em massa) foram misturados em

N-metil-2-pirrolidona e agitados por 24 horas. A mistura foi colocada em chapas de alumínio e seca a 120 °C, por 12 horas, a vácuo. As células foram montadas usando metal lítio como ânodo, filme Celgard 2500 como separador e LiPF_6 1 mol L^{-1} dissolvido em EC/DMC, com uma relação do volume de 1:1:1 como eletrólito. Os cronopotenciogramas dos óxidos apresentaram dois patamares durante o primeiro ciclo carga, a 3,7 e 4,5 V. O primeiro patamar é atribuído à extração de íon lítio do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, o que corresponde à oxidação do Ni^{2+} a Ni^{4+} e do Co^{3+} a Co^{4+} (THACKERAY et al 2005). O segundo é atribuído à extração do íon Li^+ da estrutura lamelar do Li_2MnO_3 , o que resulta em capacidade de carga elevada irreversível de mais de 400 mA h g^{-1} (JOHNSON et al 2008). Os resultados dos testes de carga e descarga demonstram que a amostra $x\text{LiMnO}_3(1-x) \text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0,4$) mostrou alta capacidade específica de descarga inicial de 325 mA h g^{-1} a 0,1 C na faixa de potencial de 2,5 a 4,8 V e capacidade específica de 234,5 mA h g^{-1} , após 50 ciclos.

Gong et al. (2014) sintetizaram o $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pelo método de coprecipitação, calcinado a 850 °C, por 15 horas, na presença de ar. O desempenho eletroquímico de cada amostra foi avaliado em células tipo moeda com um disco de lítio como o ânodo, uma membrana de polipropileno (Celgard 2300) como separador e LiPF_6 1 mol L^{-1} em EC/DMC como o eletrólito. Os testes de carga e descarga das amostras de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e de $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ mostraram capacidades específicas de descarga iniciais de 155,4 e 250,5 mA h g^{-1} para a densidade de corrente de 27 mA g^{-1} e de 86,2 e 153,2 mA h g^{-1} para a densidade de corrente de 135 mA g^{-1} , respectivamente, após 70 ciclos. O valor da capacidade específica de descarga da amostra $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi maior do que o obtido para $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, pois, segundo Park, Shin e Sun (2006), a dopagem do óxido pelo Na favorece o aumento da capacidade específica de descarga devido ao aumento do parâmetro c do retículo cristalino, pois o raio do sódio (0,102 nm) é maior do que o do lítio (0,076 nm). Portanto, a dopagem com sódio da amostra $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ aumenta o espaço interlamelar e facilita a intercalação e a desintercalação de íons lítio.

Toprakci et al. (2013) sintetizaram o $(1-x) \text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ com $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$ pelo método sol-gel e calcinado a 900 °C, por 10 horas, na presença de ar. Os compostos $0,7\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e $0,3\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ mostraram capacidade específica de descarga de 184 mA h g^{-1} no primeiro ciclo e capacidade de retenção de 98% depois de 50 ciclos. Os eletrodos foram preparados pela mistura de 80% em massa de

material ativo, 10% em massa de negro carbono e 10% em massa de PVDF em 1-metil-2-pirrolidona. As células tipo moeda foram montadas tendo o lítio como o ânodo em uma dry box cheia de argônio. O eletrólito foi uma solução de LiPF_6 1 mol L^{-1} na mistura de EC/DMC/DEC (1:1:1 v/v/v). O separador de filme foi Celgard 2400.

Jin et al. (2013) sintetizaram e caracterizaram o $\text{LiLi}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ pelo método sol-gel calcinado a 900 °C, por 8 horas, na presença de ar. A partir do DRX do óxido foi possível calcular a relação entre as intensidades dos picos de difração referentes aos planos 003 e 104 (I_{003}/I_{104}). O valor obtido foi de 1,368, o que indica uma mistura de cátions em uma proporção menor. Quando uma amostra apresenta razão entre I_{003}/I_{104} maior que 1,2 significa que a amostra tem baixo grau de deslocalização de cátions, indicando boa cristalinidade, ou seja, picos de difração bem definidos que podem ser indexados à estrutura lamelar, o que proporciona boa propriedade eletroquímica ao composto investigado. A capacidade específica de descarga inicial do $\text{LiLi}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ foi de 277,3 mA h g^{-1} , e após 50 ciclos a capacidade específica de descarga atingiu o valor de 272,8 mA h g^{-1} , com eficiência coulômbica de 74,6%.

Os maiores valores de capacidades específicas de descarga foram obtidos para $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados pelos métodos sol-gel e hidrotermal (Tabela 3). Os maiores valores de capacidades específicas de descarga foram obtidos por Jin et al. (2013), que conseguiram capacidade específica de descarga de 273 mA h g^{-1} para o $\text{LiLi}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ em um intervalo de potencial de 2,0 a 4,8 V vs Li/Li^+ a 200 mA h g^{-1} em EC/DMC, após 50 ciclos de carga e descarga obtidos pelo método sol-gel, e por Miao et al. (2014), que obtiveram capacidade específica de descarga de 234 mA h g^{-1} para o $x\text{LiMnO}_3(1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 4$) sintetizado pelo processo hidrotermal após 50 ciclos de carga. Dentre os métodos utilizados para síntese de óxidos mistos, o método sol-gel apresenta várias vantagens, como: pode ser realizado a baixas temperaturas, o que reduz os riscos de contaminação e a perda dos componentes mais voláteis; e permite a obtenção de materiais com alta pureza e homogeneidade, uma vez que a formação do sol é obtida em escala molecular. Já o método hidrotermal consiste no uso das micro-ondas na produção do calor responsável para a síntese dos óxidos mistos. A sinterização em elevada temperatura, em curto período de tempo, resulta em produtos de maior ou igual densidade relativa, menor tamanho de grão e menor tempo de processamento, além de economia de energia. (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2012).

Os óxidos preparados pelos métodos coprecipitação⁵ e Pechini⁶ apresentaram valores de capacidades específicas de descarga menores que os relatados anteriormente. Samarasingha et al. (2008) obtiveram 180 mA h g⁻¹ para o LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ sintetizado pelo método Pechini. Esse método consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos, em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico, na presença do poliálcool (etilenoglicol) na solução, o que permite promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol, resultando na formação de pós com alta pureza, boa homogeneidade em escala atômica e tamanho médio de partículas na escala nanométrica (SIMÕES et al 2009). Os óxidos mistos sintetizados pelo método de coprecipitação apresentaram os valores de capacidade específica de descarga mais baixos, que variaram de 86 a 178 mA h g⁻¹ (XIANG; LI; LI, 2013; GONG et al 2014) (Tabela 1), apesar desse método resultar na formação de sólidos com elevada área superficial (DOMBRO; KIRCH, 1984). A partir dos dados da Tabela 1 pode-se concluir que o método sol-gel proporciona óxidos de metais de transição mais uniformes e, em menor escala, com propriedades eletroquímicas intensificadas, que resultam em altos valores de capacidade específica de descarga para os óxidos mistos. Portanto, esse método foi adotado para o preparo dos óxidos mistos deste trabalho.

⁵ O método de coprecipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos e carbonatos. No processo de precipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado (LIU *et al.*, 2002).

⁶ O método dos precursores poliméricos ou método de Pechini tem sido investigado para a síntese de nanopartículas. Utilizam-se o ácido cítrico e o etileno glicol. O ácido cítrico, com três grupos ácido carboxílico e um grupo alcoólico na molécula, forma quelatos bastante estáveis, com vários íons metálicos, e junta-mente com o etilenoglicol sofre facilmente esterificação em temperaturas moderadas (~100 °C). O sistema polimérico resultante tem distribuição uniforme de cátions por toda a rede. Assim, o polímero retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas (HIRATSUKA, 1995).

Tabela 1 – Valores de capacidade específica de descarga de alguns óxidos mistos de metais de transição, sintetizados por diferentes métodos.

Óxido	Método de Síntese	Nº de Ciclos	Capacidade Específica de Descarga/mA h g ⁻¹	Referência
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Sol-gel	50	197,9	Gao et al. (2012)
LiLi _{0,131} Ni _{0,304} Mn _{0,565} O ₂	Coprecipitação	60	178,0	Xiang, Li e Li (2013)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Sol gel	8	189,0	Singh et al. (2010)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Sol-gel	20	203,0	Guo et al. (2007)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Sol-gel	20	160,0	Ding et al. (2007)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Pechini	50	180,0	Samarasingha et al. (2008)
xLiMnO ₃ (1-x) LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ x = 4	Hidrotermal	50	234,0	Miao et al. (2014)
Li _{0,95} Na _{0,05} Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Coprecipitação	70	86,0	Gong et al. (2014)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Coprecipitação	70	153,0	Gong et al. (2014)
(1-x) LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ x = 0,3 e x = 0,7	Sol-gel	50	184,0	Toprakci et al. (2013)
LiLi _{0,2} Mn _{0,54} Ni _{0,13} Co _{0,13} O ₂	Sol-gel	50	273,0	Jin et al. (2013)

1.1.4 Polímeros condutores

Os polímeros condutores começaram a ser estudados na década de 1970, quando, em 1971, produziram-se filmes finos do polímero orgânico poliacetileno -(CH)-, com aparência metálica.

Em 1976, o primeiro polímero condutor, que conduziu a corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras, foi preparado acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa, no Instituto de Tecnologia de Tóquio. Na tentativa de sintetizar um poliacetileno, que é um pó preto, um estudante produziu um filme prateado semelhante a uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, ele verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1.000 vezes maior do que a necessária. Posteriormente, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, verificou que após a dopagem do acetileno com iodo o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada. Em 1977, Chiang, trabalhando com a colaboração de MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, constatou que a condutividade elétrica desses filmes poderia ser aumentada por meio da dopagem com iodo e que esse processo era reversível e poderia ser acompanhado eletroquimicamente.

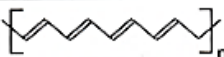
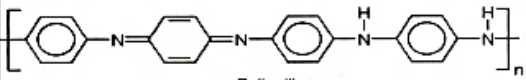
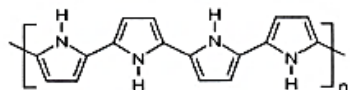
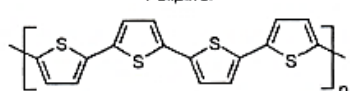
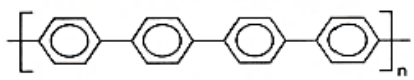
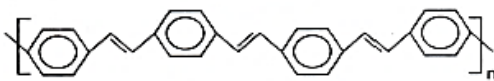
Na década de 1980, os pesquisadores da BASF AG, Naarmann e Theophilou, conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do poliacetileno, por meio de um novo catalisador, orientando o filme por estiramento. Após a dopagem, eles conseguiram a

condutividade de 10^6 S cm^{-1} , semelhante à do cobre em temperatura ambiente. A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que um polímero orgânico pode ser um bom condutor de eletricidade.

Em 1981, MacDiarmid publicou um estudo sobre a aplicação do poliacetileno como cátodo em uma bateria de íon lítio (NIGREY et al 1981), mostrando, pela primeira vez, um sistema de bateria utilizando um polímero condutor como material ativo (BOCKRIS; MILLER, 1987). A partir daí, surgiu a ideia do uso de polímeros condutores em eletrodos de baterias (SHACKLETTE; MURTHY; BAUGHMANA, 1985) e como cátodo em uma bateria de íon lítio (MacDIARMID; MAXFIELD; LINFORD, 1987). Outros polímeros começaram a ser estudados, como a polianilina (LAN-SHENG; ZHONG-QIANG; YE-DONG, 1991) e o polipirrol (PANERO et al 1987; SHIMIDZU et al 1987), em virtude da baixa estabilidade do poliacetileno na presença de ar e baixa processabilidade (PASSINIEMI; ÖSTERHOLM, 1985). Foi quando Killian et al. (1996) estudaram ânodos de polipirrol dopado com poliânions como poliestireno sulfato (PSS⁻) e polivinil sulfato (PVS⁻) que surgiu o conceito de uma bateria toda polimérica (ânodo e cátodo formados por polímeros). O interesse na produção de uma bateria toda polimérica foi devido principalmente ao seu baixo impacto ambiental e à baixa densidade desses materiais quando comparados com os óxidos de metais de transição utilizados em células comerciais.

Para que um polímero seja condutor (Figura 5), ele deve apresentar anéis aromáticos ou instaurações alifáticas conjugadas, possuindo um sistema π conjugado de longo alcance em que os elétrons π se movimentam ao longo do sistema, podendo ser adicionados e/ou removidos de modo a formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações σ , necessárias para a manutenção da estabilidade da macromolécula (MATTOSO, 1993). A condução eletrônica dos polímeros pode ser explicada pelo modelo das bandas (HEEGAR, 2001; JESUS, 2005): a banda de valência (BV) e o grupo de n estados energéticos ocupados de mais baixa energia e a banda de condução (BC) e o grupo de n estados energéticos desocupados de mais baixa energia, sendo a diferença entre essas bandas a zona proibida (*gap*) (HEEGAR, 2001).

Figura 5 – Alguns polímeros condutores e seus respectivos valores de condutividade.

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiófeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: Zoppi e De Paoli (1993), apud Dalmolin (2006).

Tendo em vista o acentuado interesse no desenvolvimento de baterias poliméricas, há um grande número de estudos sobre as propriedades químicas e eletroquímicas de polímeros condutores como a polianilina e o polipirrol, principalmente quanto ao efeito de diferentes dopantes e sínteses.

Os polímeros conjugados transformam-se em um complexo iônico quando submetidos a agentes oxidantes ou redutores, passando a consistir essencialmente de um cátion (ou ânion) e seu respectivo contra-íon. Também chamados de dopantes, os contra-íons são provenientes do eletrólito e formam um par iônico com os transportadores de carga gerados nos processos de oxirredução, conferindo eletroneutralidade à cadeia. Esse processo de intercalação é descrito como uma inserção reversível de espécies nos interstícios macromoleculares do material hospedeiro, favorecendo as interações eletrônicas entre cadeias adjacentes, flexíveis, sem que ocorram modificações estruturais drásticas (CHANDRASEKHAR, 1999). A oxirredução do polímero provoca significantes transformações na geometria e na estrutura eletrônica da cadeia polimérica. A deficiência ou o excesso de elétrons gera uma quebra na simetria da cadeia. Esse defeito, essencialmente um cátion radicalar chamado polaron, afeta a energia de banda proibida (*gap*), provocando o aparecimento de um estado eletrônico localizado entre as bandas de

valência e a condução, ou seja, no *band gap* (banda proibida). O polaron pode mover-se livremente ao longo da cadeia e associar-se com os contra-íons provenientes do eletrólito. A presença do dopante permite que níveis de energia intermediários sejam introduzidos na região do *band gap*, possibilitando que a transferência de elétrons da banda de valência para a de condução seja favorecida com o aumento do nível de dopagem (CHANDRASEKHAR, 1999).

A dopagem é a principal característica que diferencia os polímeros condutores dos polímeros tradicionais. Os métodos clássicos de dopagem de polímeros envolvem a oxidação química parcial ou eletroquímica (dopagem tipo *p*, em analogia aos semicondutores) ou (eletroquímica dopagem tipo *n*) da cadeia principal do polímero (ZOPPEI, 1999).

Na Tabela 2 estão os principais polímeros condutores, com os respectivos tipos de dopagem.

Tabela 2 – Alguns polímeros condutores e seus tipos de dopagem.

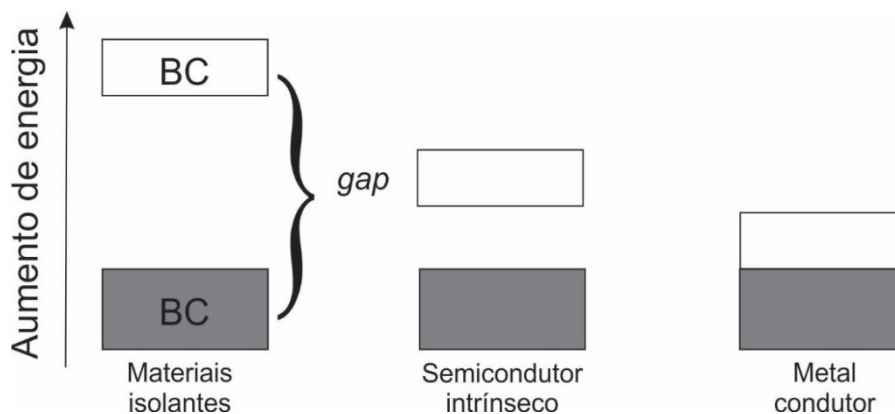
Polímero Conductor	Tipo de Dopagem
Poliacetileno (PA)	n, p
Poliparafenileno (PPP)	n, p
Poliparavinileno (PPV)	p
Polipirrol (Ppi)	p
Politiofeno (PT)	p
Polianilina (PAni)	p

Fonte: Zoppi e De Paoli (1993).

Os métodos de dopagem da polianilina são conhecidos a partir da síntese química por meio da dopagem por protonação, que consiste na adição de ácido ao polímero para torná-lo condutor, em que o número de elétrons permanece inalterado e o número de prótons é variável. O segundo método utilizado é o *casting* (ZOPPEI, 1999; IZUMI et al 2006). Esse método consiste na formação de uma solução 10 a 20%, que é colocada sobre uma superfície, seguida de processo lento de evaporação do solvente.

A Figura 6 ilustra as estruturas eletrônicas dos materiais isolantes e condutores segundo a teoria das bandas. A zona proibida (*gap*) é larga em materiais isolantes, estando a BV e a BC bastante separadas. Nos materiais semicondutores a *gap* é mais reduzida (em torno de 5 e V), o que permite a condução elétrica pela excitação térmica. Nos metais a diferença entre as bandas é infinitesimal, sendo o valor da *gap* considerado nulo (HEEGAR, 2001).

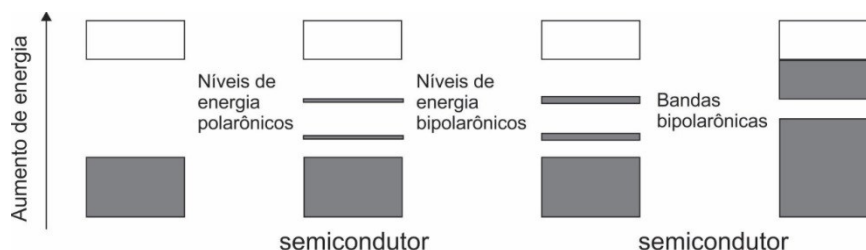
Figura 6 – Estrutura eletrônica dos metais segundo a teoria das bandas.



Fonte: Jesus (2005).

Nos polímeros intrinsecamente condutores a remoção de um elétron de valência cria uma lacuna, um radical-cátion que não deslocaliza totalmente. O radical-cátion, designado polaron, será intermediário entre as bandas de valência e de condução. Pode ocorrer a remoção de um segundo elétron em um outro ponto da cadeia, formando-se outro polaron, ou onde já houve remoção, formando-se um bipolaron (dicátion) (HEEGER, 2001). A Figura 7 representa a estrutura eletrônica dos polímeros intrinsecamente condutores.

Figura 7 – Estrutura eletrônica dos polímeros intrinsecamente condutores.



Fonte: Jesus (2005).

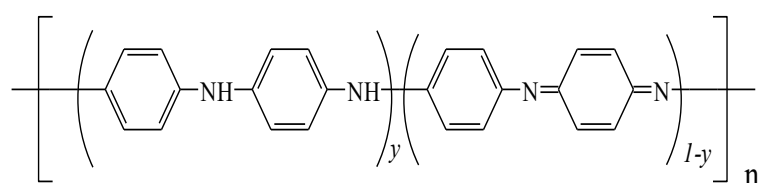
Alguns polímeros condutores e seus tipos de dopagem estão descritos na Tabela 2.

1.1.4.1 Polianilina

A polianilina (PAni) é um dos polímeros condutores mais estudados, pois possui grande estabilidade em condições ambientais, facilidade de polimerização, dopagem e facilidade de caracterização (MATTOSO, 1996). Em 1835, a PAni foi sintetizada pela primeira vez como produto da oxidação química de uma amina aromática, sendo chamada de “anilina negra” (LETHEBY, 1862; GREËN; WOO, 1912). Só na década de 1980, após

a descoberta dos polímeros condutores, foi que o mecanismo da reação e a estrutura da PANi voltaram a ser estudados. Conforme proposto por Pouget, Hsu e MacDiarmid (1992), a PANi e seus derivados representam uma classe de polímeros cuja fórmula geral é mostrada na Figura 8. Nessa fórmula, y corresponde às unidades repetidas das espécies reduzidas e $(1-y)$ às espécies oxidadas, podendo y variar de 0 a 1. Quando $y = 1$, as estruturas benzenoides são predominantes e a PANi se encontra totalmente reduzida, contendo apenas nitrogênios amina. Já quando $y = 0$, há predomínio das estruturas quinoides e a PANi está totalmente oxidada, contendo apenas nitrogênios imina.

Figura 8 – Estrutura da PANi.



Fonte: Pouget et al. (1992), apud Dalmolin (2006).

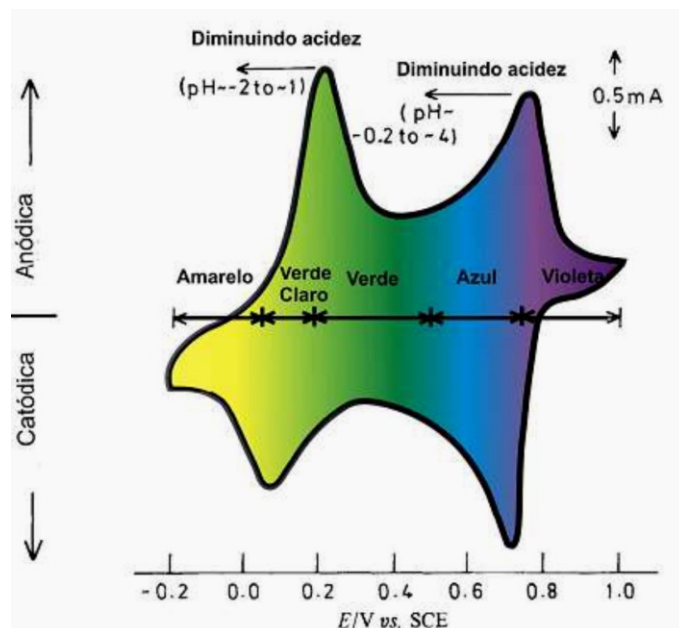
A PANi apresenta diferentes estados de oxidação, que são caracterizados por apresentar diferentes cores (eletrocromismo) e condutividade, devendo ser ressaltado que as características condutoras apreciáveis são apresentadas apenas pelo estado de sal de esmeraldina. Os estados da polianilina são designados por nomenclaturas diferentes, conforme mostra a Tabela 3. Na Figura 9 estão representados os processos redox associados a um perfil voltamétrico característico de PANi, onde são mostradas as diferentes colorações assumidas ao longo da varredura. Nessa figura, o processo indicado por I corresponde à transformação leucoesmeraldina (amarelo) /esmeraldina (verde) e o processo II corresponde à próxima transição esmeraldina (verde) /pernigranilina (violeta), para uma varredura no sentido anódico de potenciais.

Tabela 3 – Estados de oxidação da PANi.

Estado de Oxidação	Valores de y
Leucoesmeraldina	1,00
Protoesmeraldina	0,75
Esmeraldina	0,50
Nigranilina	0,25
Pernigranilina	0,00

Fonte: Pouget, Hsu e MacDiarmid (1992).

Figura 9 – Voltamograma cíclico típico da polianilina, apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação ($1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, 50 mV.s^{-1}). vs. ECS.



Fontes: MacDiarmid et al. (1987), Gospodinova e Terlemezyan (1988) e Geniès et al. (1988), apud Mehl (2011).

A PANi possui uma característica peculiar em relação aos outros polímeros: ela pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação/redução) associada à cadeia polimérica (MATTOSO, 1996). Os altos valores de condutividade do estado esmeraldina são obtidos após o processo de protonação em solução ácida aquosa (MATTOSO, 1996). A presença de nitrogênios imina protonados na estrutura da cadeia estabiliza os intermediários responsáveis pela condução elétrica, enquanto a eletroneutralidade é assegurada pela inserção de ânions provenientes da solução ácida, em um processo conhecido como dopagem aniônica. O estado de oxidação esmeraldina dopada é conhecido como sal de esmeraldina (Tabela 3), e esta é a forma na qual a polianilina alcança os maiores valores de condutividade eletrônica. Vale a pena ressaltar que a forma esmeraldina possui duas estruturas: sal de esmeraldina, condutora e de cor verde, que é a forma protonada, e base esmeraldina, isolante e de cor azul, na forma desprotonada.

A PANi foi um dos primeiros polímeros condutores sintetizados, como descrito por Huang, Humphrey e MacDiarmid (1986). Ela pode ser sintetizada na forma de pó ou na forma de filmes pela oxidação do monômero anilina. Essa oxidação pode ser feita por meio de um oxidante químico apropriado (síntese química), obtendo-se um pó verde, ou por meio da oxidação eletroquímica, obtendo-se filmes finos depositados em diferentes substratos. A síntese química produz um polímero de alta massa molar e elevada pureza,

que pode ser obtido diretamente no estado dopado (MATTOSO, 1996). Por outro lado, a síntese eletroquímica não necessita de agente oxidante ou catalisadores e ainda torna mais fácil a caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas.

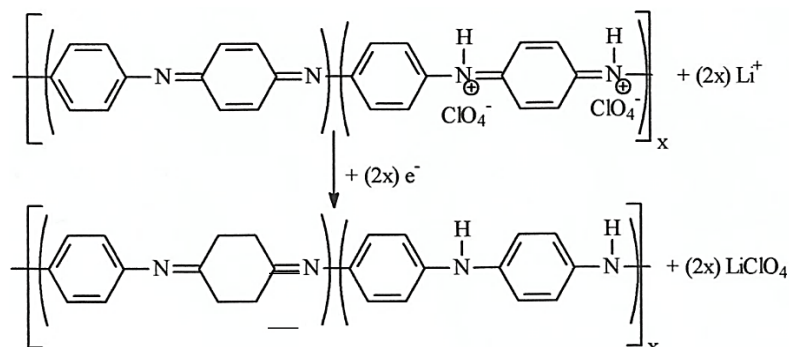
A síntese química convencional da PANi foi descrita por Mattoso (1996). Ela é feita utilizando uma variedade de agentes oxidantes em uma solução de anilina em meio ácido, geralmente HCl ou H₂SO₄. O agente oxidante mais utilizado é o persulfato de amônio, (NH₄)₂S₂O₈, entretanto outros oxidantes também já foram utilizados: K₂S₂O₈, FeCl₃, Fe(ClO₄)₃, Cu(BF₄)₂ (NISHIO et al 1995; YANG; CHEN, 1995). Segundo Yang e Chen (1995), a melhor razão molar do persulfato de amônio/anilina para o rendimento da reação é 1,25, enquanto a temperatura da reação deve ser mantida entre -5 e 0 °C para a formação de produtos mais solúveis.

A polianilina obtida pela síntese química encontra-se na forma protonada (sal de esmeraldina) e tem baixa solubilidade em solventes orgânicos. Para ser utilizada como eletrodo, a deposição em um substrato por evaporação de solvente só é possível usando uma solução de base de esmeraldina, obtida por meio da desprotonação do sal de esmeraldina. A desprotonação é feita pelo tratamento com hidróxido de amônio e a base de esmeraldina formada pode então ser dissolvida em 1-metil-2-pirrolidinona (NMP). Após a evaporação do solvente, a base de esmeraldina é tratada com uma solução ácida de HCl ou H₂SO₄. A polianilina pode ser obtida pela reação de polimerização oxidativa química ou eletroquímica, sendo a síntese química mais viável para sua obtenção em uma quantidade maior, além de ser um processo de baixo custo e produzir o polímero com alto peso molecular. Vários agentes oxidantes podem ser utilizados na síntese química da PANi, como: persulfato de amônio, dicromato de potássio, iodato de potássio, sulfato cérico, vanadato de sódio, ferricianeto de potássio, peróxido de hidrogênio e peróxido de benzoíla em solvente apolar. O persulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈ é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PANi, pois apresenta boa solubilidade em água, leva a bons rendimentos da PANi (cerca de 90%) e os produtos da sua redução são de baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais e ácidos inorgânicos (SOUSA et al 2003), motivo pelo qual o (NH₄)₂S₂O₈ foi escolhido como oxidante neste trabalho.

A polianilina também pode ser obtida por métodos eletroquímicos. A eletropolimerização da anilina ocorre pela oxidação anódica do monômero sobre um substrato inerte, como platina, ouro ou carbono, por exemplo. A Figura 10 ilustra o mecanismo mais aceito para a síntese eletroquímica de PANi. Nota-se, nessa figura, a

no uso desse polímero como cátodo de uma bateria de íons lítio, por ser a forma condutora da polianilina (sal esmeraldina).

Figura 11 – Reação de descarga de um cátodo de polianilina no sistema PANi/LiClO₄.



Fonte: MacDiarmid e Maxfield (1987), apud Dalmolin (2006).

Vários procedimentos de carga e descarga à corrente constante foram testados ao longo das duas últimas décadas, com diferentes materiais poliméricos. Lan-Sheng et al. (1991) estudaram um sistema formado por lítio metálico como ânodo, polianilina sintetizada quimicamente misturada com carbono e PTFE como cátodo, e como eletrólito não aquoso uma solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em carbonato de propileno (CP). Esse sistema mostrou boa reversibilidade e eficiência, chegando à capacidade específica de descarga experimental de 10 mA h g⁻¹, mas problemas como autodescarga e vazamento da solução do eletrólito ainda não haviam sido resolvidos. Sistemas utilizando um eletrólito sólido começaram a ser investigados, no início da década de 1990, para evitar esses problemas. Desenvolveu-se um sistema utilizando PANi sintetizada eletroquimicamente misturada com poli (óxido de etileno) (PEO) e grafite como cátodo, lítio metálico como ânodo e uma membrana de 200 µm formada por PEO como separador e LiClO₄ como eletrólito (CHANGZHI et al 1992). Entretanto, constatou-se que devido à baixa condutividade iônica do PEO na temperatura ambiente esse sistema é viável apenas para o uso em altas temperaturas.

Com a finalidade de melhorar o desempenho nos testes de carga e descarga de baterias formadas por polímeros condutores, muitos autores procuraram novas formas de sintetizar esses materiais, alterando dopantes e/ou formas de deposição. Yang, Qiu e Liu (1996) testaram eletrodos formados por polianilina sintetizada quimicamente na presença de negro de acetileno, para alterar a granularidade do polímero. A capacidade específica de

descarga obtida para esses eletrodos, determinada pelos testes de carga e descarga, ficou abaixo de 30 A h kg^{-1} , devendo ser ressaltado que a capacidade específica de descarga teórica para a polianilina na forma esmeraldina é de $95,2 \text{ A h kg}^{-1}$.

A Figura 11 ilustra os processos de transferência de carga descritos por meio das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e eletrogravimetria estudada por Cordoba de Torresi et al. (1990), mostrando uma participação diferenciada para ânions e cátions. A compensação de cargas feitas principalmente pelos ânions do eletrólito torna necessário o uso de um reservatório para armazenar os cátions liberados pelo ânodo (Li^+) e os ânions liberados pelo cátodo (ClO_4^-). Essa característica provoca aumento no volume da bateria, diminuindo sua densidade de energia volumétrica.

Para contornar o problema descrito anteriormente, várias pesquisas foram desenvolvidas com o intuito de transformar a PANi em um trocador de cátions. Desta maneira, a separação entre o ânodo e o cátodo pode ser feita apenas por uma membrana fina, permeável a íons Li^+ , o que diminui drasticamente o volume final da bateria. Esse objetivo pode ser atingido por meio da incorporação de grupos negativos volumosos na cadeia de polianilina, como, por exemplo, polissulfonatos de sódio (PSS), que são estabilizados pelas cargas positivas do sal de esmeraldina. Quando a polianilina é reduzida, esses grupos são estabilizados pelos íons Li^+ provenientes do ânodo (DALMOLIN, 2001).

Wang et al. (2014) prepararam o $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ revestido com polianilina para bateria de lítio utilizando $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26,0 mmol) e HNO_3 concentrado (1,5 mL), que foram dissolvidos em 15,0 mL de água deionizada. Então, a solução aquosa de KMnO_4 (18,4 mmol) foi adicionada sob agitação. O composto final, marrom-escuro, foi colocado em refluxo a $100\text{--}110^\circ\text{C}$ em um balão de fundo redondo de 250 mL, por 24 horas. O produto foi lavado abundantemente com água deionizada para remover os reagentes em excesso, filtrado e depois seco a 120°C durante a noite, para obter o precursor ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$). As nanopartículas de $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ com formato de bastões foram sintetizadas pelo método de refluxo e revestidas com filmes de polianilina sintetizados pela polimerização oxidativa de anilina em meio ácido. O $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ -PANi foi preparado pela polimerização oxidativa na presença de ácido clorídrico (HCl), com o auxílio de íons Mn^{4+} (forma inativa que aumenta a estabilidade térmica do óxido) como oxidantes (AHN et al 2011) Em seguida, 0,5 mL do monômero de anilina e 1,1 mL de HCl (35%) foram misturados em 300 mL de água deionizada, com agitação à temperatura ambiente durante 1 hora (solução de anilina). Separadamente, 1,5 g de $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ foi dispersado em 100 mL de água deionizada sob

agitação à temperatura ambiente (solução de $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$). A solução preparada de anilina foi despejada gota a gota na solução de $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, com agitação. A cor da mistura mudou abruptamente para azul-escura, que é o indicativo de polimerização da anilina. Após 30 minutos de reação, a solução de cor azul-escura foi filtrada, lavada com água deionizada e etanol, até o filtrado tornar-se incolor. Posteriormente o filtrado foi seco a 70 °C, durante um dia, para produzir o pó de $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ -PAni.

Os desempenhos eletroquímicos dessas amostras foram testados em um sistema de célula de teste. Os eletrodos positivos foram preparados pressionando-se a mistura do material ativo (70%), negro de acetileno (20%) e PTFE (10%), em uma grade de níquel. Antes de serem utilizados, os eletrodos positivos descritos foram secos a 125 °C, em um forno a vácuo, por 24 horas. O eletrólito foi uma solução de EC/DMC em LiPF_6 1 mol L^{-1} (1:1 v/v). O separador foi membrana Celgard 2400. Os eletrodos de referência e contraeletrodo foram folhas de lítio. As células foram montadas em uma dry box, sob atmosfera de argônio. Os testes de carga e descarga foram realizados em diferentes densidades de corrente (50, 100, 200, 400, 800, 1.200 e 2.000 mA g^{-1}), na faixa de 1,5 - 4,2 V. A voltametria cíclica foi realizada com o uso de um sistema de três eletrodos, com a folha de Li como contraeletrodo e eletrodo de referência. Os desempenhos eletroquímicos do $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ e do $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ -PAni foram medidos por meio de célula tipo moeda, com ciclos entre 1,5 e 4,2 V, com uma densidade de corrente de 50 mA g^{-1} , à temperatura ambiente. Nas curvas de descarga, um patamar de tensão próximo de 2,9 V foi observado em todas as amostras, atribuído à intercalação do íon Li^+ no eletrodo de $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ durante o processo de descarga. O eletrodo de $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ proporcionou a capacidade específica de descarga inicial de 153 mA h g^{-1} . A capacidade específica de descarga aumentou para 157 mA h g^{-1} após 20 ciclos, para 170 mA h g^{-1} depois de 50 ciclos e estabilizou-se em 168 mA h g^{-1} após 100 ciclos (WANG et al 2014). Para o $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ /PAni, a capacidade específica de descarga inicial foi de 185 mA h g^{-1} . Após 20 ciclos, a capacidade específica de descarga aumentou para 195 mA h g^{-1} . Depois de 50 ciclos, a capacidade específica de descarga passou para 183 mA h g^{-1} e se manteve em 183 mA h g^{-1} após 100 ciclos. O desempenho do $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ /PAni-revestido e o do $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ durante os ciclos de carga e descarga foram medidos em uma densidade de corrente de 50 mA g^{-1} , na faixa de potencial de 1,5 a 4,2 V. Todas as amostras apresentaram excelente estabilidade durante a ciclagem. O $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ -PAni mostrou melhor

desempenho, com maior capacidade específica de descarga no mesmo ciclo, com a mesma densidade de corrente, quando comparado com o $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$.

A capacidade específica de descarga do $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ e do eletrodo revestido com PANi aumentou gradualmente, até atingir 197 mA h g^{-1} após 30 ciclos de carga e descarga. Resultados semelhantes foram relatados por Zhang et al. (2012) e Zheng et al. (2013a, b). Há três maneiras de explicar esse fato: primeiramente, é atribuído ao crescimento de um filme polimérico gelatinoso cineticamente ativado (LARUELLE et al 2002; DO; WENG 2005); em segundo lugar, e a mais importante, ele pode estar relacionado com a estrutura tunelar do $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, que favorece o número de sítios ativos disponíveis para o armazenamento de íons Li^+ durante o processo de sua intercalação; e por último, o revestimento do óxido pela polianilina pode reduzir possíveis reações indesejáveis entre os eletrodos nanoestruturados e o eletrólito, resultando em aumento da ciclabilidade do cátodo em baterias recarregáveis de íons lítio, bem como pode proporcionar melhoria no seu valor de capacidade específica de descarga (AHN et al 2011).

De acordo com o mecanismo de funcionamento da bateria de íon lítio, a capacidade específica de descarga depende da quantidade de íons Li^+ intercalados na estrutura do óxido. Presume-se que os íons de potássio foram desintercalados durante o processo de carga na fase inicial, e assim mais íons de lítio poderiam ser intercalados no eletrodo de $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ no processo de descarga seguinte, favorecendo o aumento dos valores de capacidade específica de descarga (ZHANG et al 2007, 2012; LIU; MANTHIRAM, 2009; ZHENG et al 2013a, b).

Chang-Ling et al. (2013) avaliaram a substituição do negro de acetileno (NA) pela PANi como material condutor. O $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ foi sintetizado pelo método da reação no estado sólido usando carbonato de lítio, dióxido de manganês e nitrato de alumínio nonahidratado, que foram misturados na proporção atômica de 1:1,95:0,05 (Li:Mn:Al). A mistura foi preaquecida a 650°C , por 5 horas, e calcinada a 750°C , por 12 horas, na presença de ar. A polianilina foi sintetizada pelo método de oxidação química, conforme descrito por Fan, Xu e Su (2011). Os filmes de cátodos com espessura de 0,1 mm foram preparados pela mistura de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ com PANi e negro de acetileno em várias proporções (5, 10, 15 e 20% em massa) e politetrafluoretileno 5% em massa. Os filmes foram secos em um forno a vácuo a 70°C , por 24 horas. Folhas de lítio foram usadas como contraeletrodo e eletrodo de referência. Uma membrana Celgard 2400 foi utilizada como separador. O eletrólito utilizado foi o LiPF_6 1 mol L^{-1} , em uma mistura de EC/DMC(1:1).

As células foram montadas em uma *dry box*, sob atmosfera de argônio. Os valores de condutividade e capacidade específica de carga e descarga do $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ foram $8,19 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ e $130,3 \text{ mA h g}^{-1}$, respectivamente, quando foram utilizados 15% (massa/massa) de PANi e negro de acetileno (NA). A capacidade específica de descarga do $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ aumenta quando PANi é usada como material alternativo do NA, apresentando o valor de $95,9 \text{ mA h g}^{-1}$ quando submetido a 170 mA g^{-1} . As melhorias do desempenho eletroquímico do $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$, usando o polímero condutor PANi como aditivo condutivo, vêm de sua alta condutividade eletrônica de $15,29 \text{ S cm}^{-1}$ e sua excelente elasticidade. A capacidade específica de descarga obtida foi de apenas $66,3 \text{ mA h g}^{-1}$, quando foi utilizado 15% em massa de NA a 170 mA g^{-1} após 50 ciclos de carga e descarga. Portanto, a capacidade específica de descarga do $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ melhorou significativamente na presença de 15% em massa de PANi, devido à alta condutividade eletrônica da PANi ($15,29 \text{ S cm}^{-1}$) e à sua excelente elasticidade.

Zhang et al. (2013) sintetizaram nanofios de $\beta\text{-AgVO}_3$ revestido de PANi, utilizando o método de imersão e secagem. Nesse método, tanto as moléculas de PANi e de $\beta\text{-AgVO}_3$ quanto as de água são adsorvidas. Quando se retira o substrato da solução e ele é seco, as moléculas de água adsorvidas se desprendem e novos sítios ativos são criados. Quando o substrato retorna à solução, as regiões anteriormente preenchidas com água voltam a ser disputadas por novas moléculas (água, $\beta\text{-AgVO}_3$ e PANi). Portanto, quanto mais vezes se seca o substrato, mais ele adsorve a PANi e o $\beta\text{-AgVO}_3$. Para obter os nanofios de $\beta\text{-AgVO}_3/\text{PANi}$, 0,1 g de nanofios preparados com $\beta\text{-AgVO}_3$ foi adicionado na solução PANi e, em seguida, foi colocado em ultrassom por 10 minutos, sob agitação por 3 horas. A amostra resultante foi coletada por centrifugação e, então, seca a vácuo a 100°C , por 4 horas. O processo de imersão e secagem foi repetido por três vezes, para obter os nanofios de $\beta\text{-AgVO}_3/\text{PANi}$. O comportamento eletroquímico de nanofios de $\beta\text{-AgVO}_3/\text{PANi}$ foi analisado, usando células tipo moeda CR2032 vs. Li com LiPF_6 1 mol L^{-1} em EC:DMC (1:1, v/v) como eletrólito. O eletrodo de trabalho foi fabricado pela compressão da mistura do material ativo, negro de acetileno e PTFE na proporção 6:3:1. A espessura do eletrodo foi de aproximadamente 0,1 mm, com uma área de cerca de $1,0 \text{ cm}^2$. Os dois eletrodos apresentaram perfis cronopotenciométricos semelhantes. Na primeira curva de descarga, dois patamares (3,0 - 2,8 V e 2,2 - 1,8 V) foram claramente observados: a redução do Ag^+ para $\text{Ag}_{(s)}$ e a redução do V^{+5} para V^{+4} . As capacidades específicas de descarga inicial do $\beta\text{-AgVO}_3$ e do $\beta\text{-AgVO}_3/\text{PANi}$ foram de 223 e 231 mA h g^{-1} , respecti-

vamente. No segundo ciclo, as capacidades específicas de descarga para os eletrodos de β -AgVO₃ e β -AgVO₃/PAni reduziram para 157 mA h g⁻¹ e 178 mA h g⁻¹, respectivamente, em virtude da decomposição do eletrólito e da formação de um filme sólido de eletrólito na interface eletrodo/solução (ZHANG et al 2013).

A partir dos dados da Tabela 4, pode-se inferir que a adição de PAni aos óxidos mistos de metais de transição aumenta significativamente sua capacidade específica de descarga (entre 9 e 63%), o que indica que a PAni intensifica as propriedades eletroquímicas do compósito. Além disso, ela apresenta uma excelente resiliência, o que proporciona uma capacidade específica de descarga constante devido à integridade do filme de cátodo ser mantida com o aumento do número de ciclos de carga e descarga. Portanto, optou-se por sintetizar compósitos de óxidos mistos revestidos pelas matrizes de polímeros condutores, visando à intensificação das propriedades eletroquímicas.

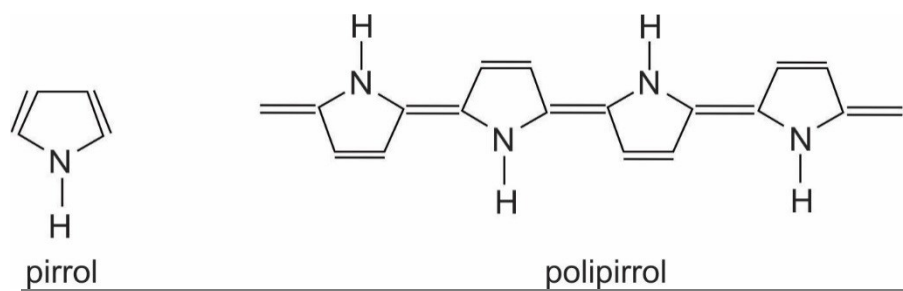
Tabela 4 – Capacidade específica de descarga de alguns cátodos de baterias secundárias.

Óxido/Compósito	Método de Síntese	Nº de Ciclos	Capacidade Específica de Descarga/mA h g ⁻¹	Referência
KMn ₈ O ₁₆	Refluxo	100	168,0	Wang et al. (2014)
KMn ₈ O ₁₆ /PAni	Químico	100	183,0	Wang et al. (2014)
LiMn _{1,95} Al _{0,05} O ₄	Reação no estado sólido	50	111,3	Chang et al. (2013)
LiMn _{1,95} Al _{0,05} O ₄ /PAni	Químico	50	116,2	Chang et al. (2013)
β -AgVO ₃	Hidrotermal	20	70,0	Zhang et al. (2013)
β -AgVO ₃ /PAni	Imersão e secagem	20	117,0	Zhang et al. (2013)

Fonte: Freitas (2014).

1.1.4.2 Polipirrol

As propriedades condutoras do polipirrol (Ppi) foram descobertas no início da década de 1980, tornando esse polímero um dos mais promissores para o uso em baterias de íon lítio (PANERO et al 1987). A eletropolimerização do pirrol produz o polímero em sua forma oxidada (dopagem p), que pode ser repetidamente reduzido (estado não dopado) e reoxidado por meio de uma reação redox que envolve a oxidação de sistemas π deslocalizados da matriz polimérica. A estrutura do polipirrol pode ser vista na Figura 13.

Figura 12 – A estrutura do polipirrol.

Fonte: Asavapiriyant et al. (1984).

Dall'Olio, Dascola, Varacca et al. (1968) sintetizaram pela primeira o polipirrol eletroquimicamente em solução de ácido sulfúrico, mas só após os trabalhos de Diaz, Kanazawa e Gardini (1979) que esses filmes passaram a ser mais estudados, com a síntese em meio não aquoso apresentando melhor condutividade, melhor aderência ao substrato e boa estabilidade eletroquímica.

O Ppi é tradicionalmente produzido pela oxidação eletroquímica em acetonitrila e na presença de perclorato de lítio. O fluxo de corrente elétrica em uma solução contendo o monômero dá início a um processo complexo, no qual podem ocorrer diversas reações paralelas, como geração de cadeias policonjugadas, processos de degradação e polimerização química. Basicamente, o processo é dividido em três estágios (CHANDRASEKHAR, 1999):

- a) iniciação: geração de um radical do monômero via oxidação eletroquímica;
- b) propagação: combinação radical-radical, seguida da perda de dois prótons do intermediário de reação, gerando um dímero. A oxidação do dímero gera outro radical que se combina com os demais radicais oligoméricos, repetitivamente; e
- c) terminação: após a exaustão das espécies radicalares reativas na vizinhança do eletrodo.

A composição final do polímero será função da velocidade desses processos simultâneos em diferentes condições de síntese (OTERO; CANTERO, 1999). A Figura 13 ilustra o esquema das reações que ocorrem a partir do monômero até a formação da cadeia polimérica.

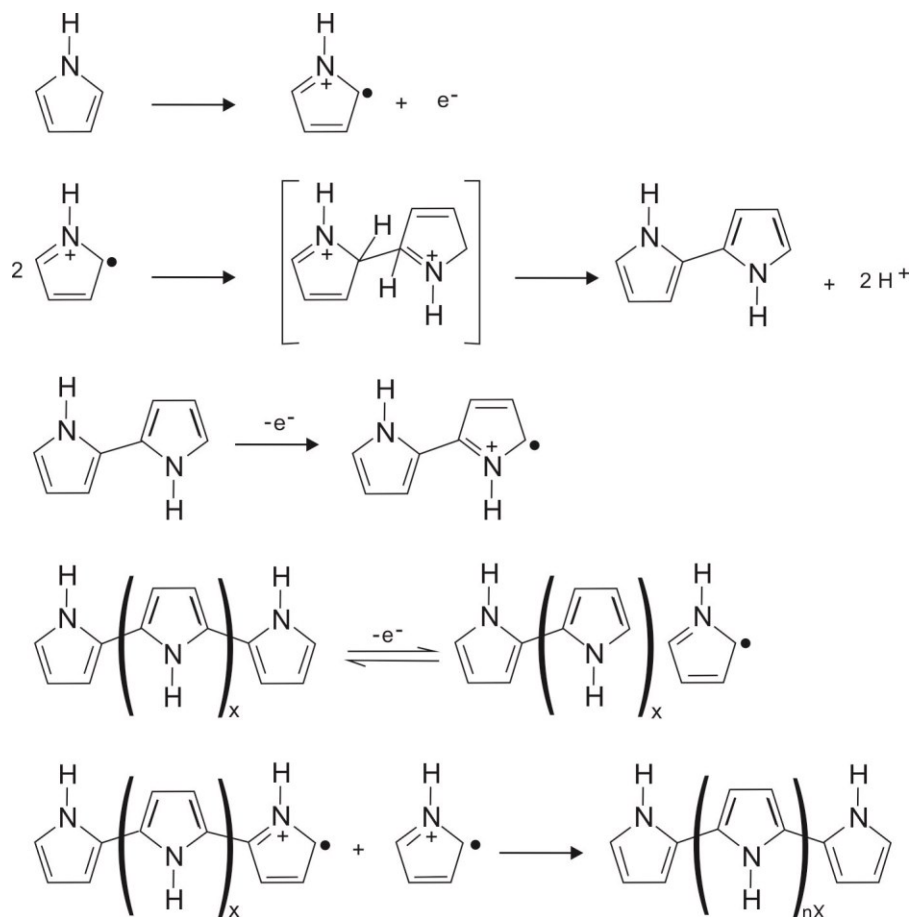
Otero e Cantero (1999) concluíram que as melhores condições de síntese ocorrem em baixos potenciais de oxidação (próximos a 0,8 V vs. ESC), baixo tempo de polimerização e em temperatura ambiente (abaixo de 30 °C), sendo a melhor composição do solvente

formada por acetonitrila e 1% de água. Baixas concentrações de monômero e de eletrólito suporte promovem a geração de filmes homogêneos com alta densidade de carga.

Machida, Miyata e Techagumpuch (1989) e Whang, Huang e MacDiarmid (1991) estudaram a síntese química do polipirrol. O agente oxidante FeCl_3 anidro é adicionado à solução de monômero em metanol na razão molar 2,33:1, a 0 °C, por 20 minutos, produzindo o polímero na forma de um pó preto. O produto é lavado em metanol e seco a vácuo, por 12 horas.

Park et al. (2002) desenvolveram um método de síntese química do polipirrol por meio do qual é possível a produção de filmes com espessuras maiores que as obtidas por outros métodos. A oxidação química foi realizada na superfície de fibra de carbono por meio de imersões alternadas em uma solução contendo o monômero e em outra contendo o oxidante. As condições operacionais para um ciclo de deposição encontram-se na Tabela 5. Os eletrodos construídos dessa maneira apresentaram características semelhantes às do polipirrol eletrodepositado, com a vantagem da obtenção de filmes de espessura controlada.

Figura 13 – Mecanismo de eletropolimerização para heterocíclicos de cinco membros, como no caso do polipirrol.



Fonte: Asavapiriyant et al. (1984), apud Dalmolin (2006).

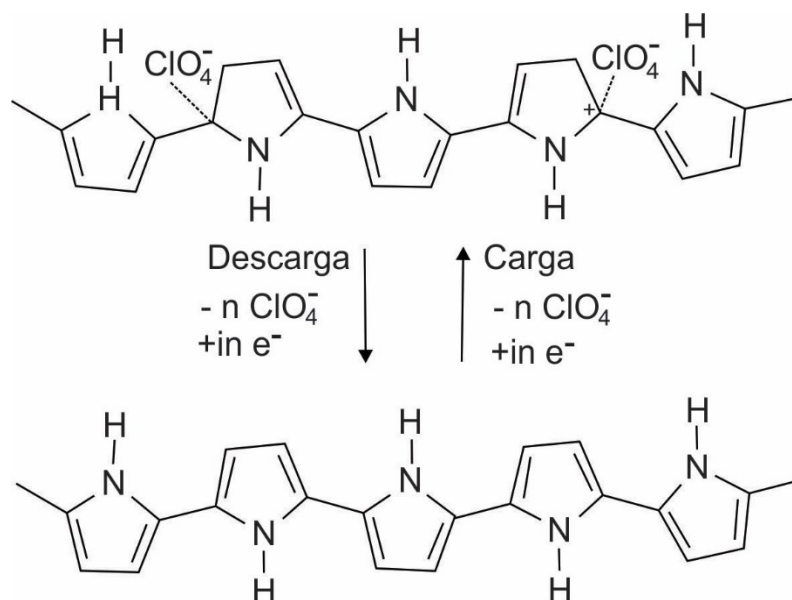
Tabela 5 – Condições operacionais para preparação de filmes de polipirrol em fibra de carbono.

Etapa	Operação	Meio	Duração/s
1	Imersão da solução de monômero	Pirrol e CH_2Cl_2	4
2	Secagem	-	300
3	Imersão da solução de oxidante	$FeNO_3$ 1 mol L^{-1} em metanol	3
4	Polimerização	-	360
5-8	Lavagens subsequentes	Metanol	60
9	Secagem	-	600

Fonte: Park et al. (2002).

De maneira similar à polianilina, a reação redox de interesse para o uso do polipirrol como eletrodo em uma bateria de lítio (Figura 14) consiste na oxidação da cadeia polimérica e a compensação de cargas é feita pelo transporte de ânions provenientes do eletrólito.

Figura 14 – Reações redox sofridas pelo polipirrol como cátodo em uma bateria de lítio.

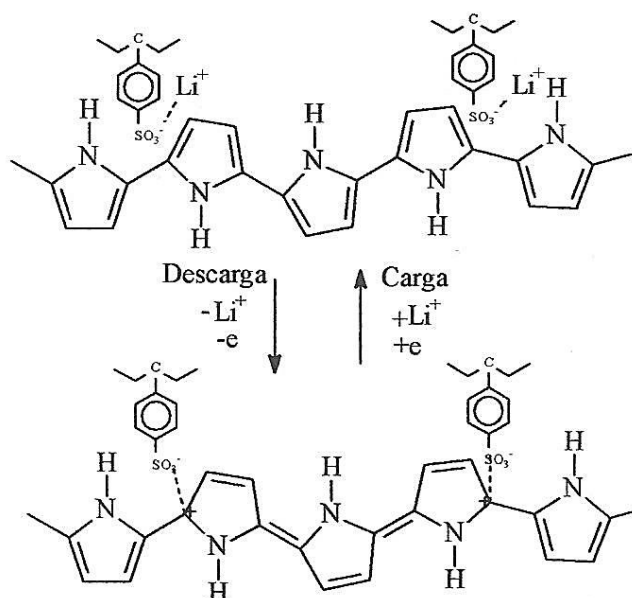


Fonte: Killian et al. (1996), apud Dalmolin (2006).

Shimidzu et al. (1987) estudaram pela primeira vez o uso do polipirrol como ânodo em baterias poliméricas. Nesse caso, foram utilizados um polímero com dopagem tipo p como cátodo e um ânodo com dopagem tipo n, pois o uso de um par de eletrodos constituídos por um polímero com dopagem tipo p e outro neutro geraria uma célula com baixa diferença de potencial (ddp). Por outro lado, poucos polímeros podem ser eletroquimicamente reduzidos (dopagem tipo n), além de não serem estáveis. O polipirrol, dopado com ânions poliméricos de baixa mobilidade, surgiu como alternativa para o ânodo polimérico, no qual ocorre um processo conhecido como “pseudodopagem tipo n” (KILLIAN et al 1996). Esse processo é denominado pseudodopagem porque o ânion entra no interior de sua matriz polimérica durante o processo de oxidação e não consegue sair da estrutura polimérica durante o processo de redução, portanto o polímero em sua forma reduzida fica com carga resultante negativa devido à incorporação desses grupos volumosos negativos.

O processo redox sofrido pelo polipirrol pseudo-n-dopado é mostrado na Figura 15. A baixa mobilidade dos poliânions fixa-os na cadeia polimérica, resultando em um processo de compensação de cargas dominado por cátions, o que causa deslocamento negativo no potencial de oxidação.

Figura 15 – Reações redox sofridas pelo polipirrol com pseudodopagem do tipo n como ânodo em uma bateria de íon lítio.



Fonte: Killian et al. (1996), apud Dalmolin (2006).

Estruturas poliméricas com cargas negativas fixas podem ser sintetizadas pela eletropolimerização do pirrol na presença de poliânions, que são então incorporados à matriz do polipirrol. Como exemplo tem-se a incorporação de poliestirenosulfonato (PSS⁻) (Figura 15) (KILLIAN et al 1996), polivinilsulfato (PVS⁻) (OTERO; OLAZABAL, 1996), Nafion e dodecilsulfato (ZHONG; DOBLHOFFER, 1990). Esses materiais ainda apresentaram como vantagem adicional a maior estabilidade durante prolongados ciclos de carga e descarga.

1.2 Compósitos de polímeros condutores com óxidos de metais de transição

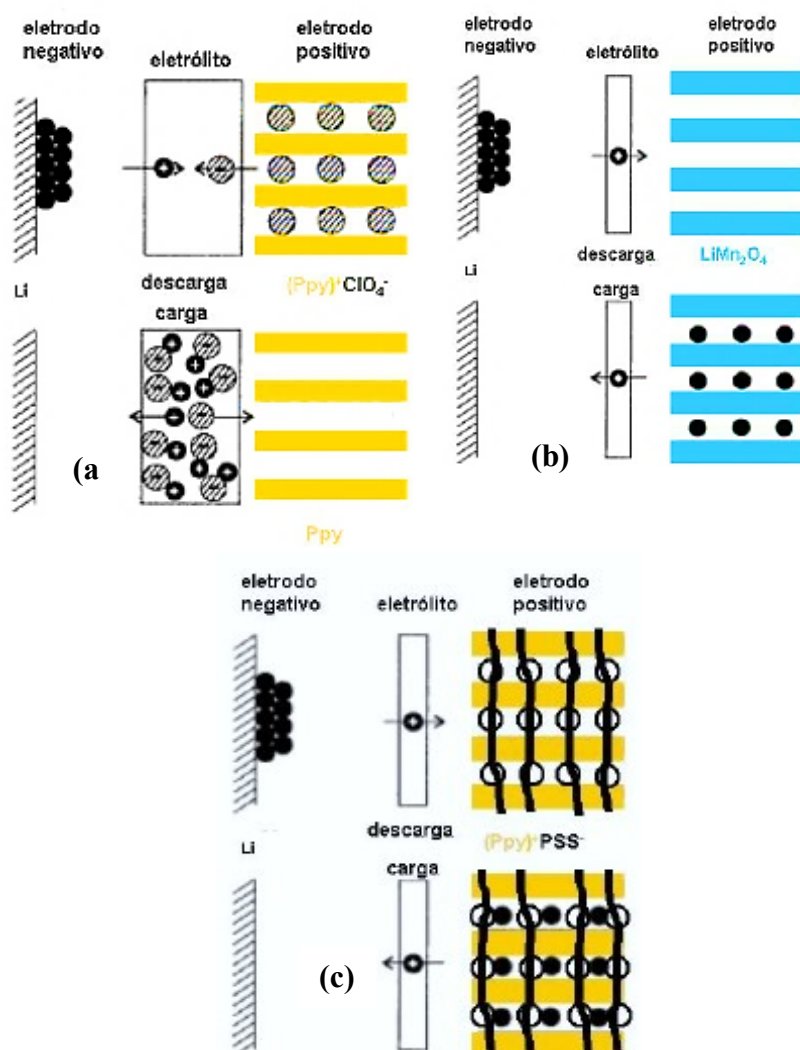
Desde a década de 1990 tem havido grande interesse no meio científico em aliar as vantagens dos polímeros condutores com as dos óxidos dos metais de transição, surgindo então alguns compósitos desses dois materiais com propriedades interessantes para uso como eletrodos em baterias de íons lítio.

Inicialmente, a questão da baixa condutividade elétrica dos óxidos para intercalação de íons lítio foi contornada pela adição de carbono (como negro de carbono), porém isto resulta em perda de massa e em baixas áreas ativas do material para o processo redox, além da redução da densidade aparente (GEMEAY; NISHIYAMA; KUWABATA, 1995) pela

adição de material sem nenhuma atividade eletroquímica. Jang, Shin e Oh (1996) mostraram perdas significativas de capacidades específicas de descarga em cátodos de LiMn_2O_4 com baixos teores de carbono. Por outro lado, estudos com somente polímeros condutores como eletrodos para baterias revelaram que a capacidade específica de carga/descarga desses materiais é limitada pela quantidade máxima de ânions incorporados na matriz polimérica, insuficiente, portanto, para construção de baterias de íons lítio de alta densidade de energia (YONEYAMA; KISHIMOTO; KUWABATA, 1991). Assim, a preparação dos compósitos do tipo óxido/polímero condutor tem como objetivo geral aproveitar o efeito sinérgico entre os dois materiais, isto é, o polímero minimiza o problema da baixa condutividade eletrônica dos óxidos metálicos, enquanto o óxido ajuda o polímero condutor, melhorando a sua capacidade de armazenamento de carga (KUWABATA et al 1994, 1999). Além disso, o polímero condutor serve como matriz condutora e aglutinante ao mesmo tempo, e suas reações redox contribuem para a capacidade total do eletrodo, resultando na melhora da densidade de energia da bateria quando comparada à do óxido no qual alguns aditivos eletroquimicamente inativos são utilizados.

Outros autores também prepararam, sempre por via química em solução, compósitos de Ppi e V_2O_5 (KUWABATA et al 2000) ou de Ppi e LiMn_2O_4 (PASQUIER et al 1999; NISHIZAWA et al 1997) e mesmo de PANi e R-MnO_2 (HWANG et al 1999) ou de poli(etilenoglicol) e V_2O_5 (PROSINI et al 2001). Na maioria desses trabalhos, o objetivo foi fazer o recobrimento das partículas de óxido com o polímero condutor com o intuito de melhorar os problemas de diminuição da capacidade com as ciclagens e autodescarga dos espinélio de LiMn_2O_4 e do V_2O_5 a temperaturas mais elevadas (55 °C, que é aproximadamente a temperatura de operação em diferentes dispositivos). As capacidades específicas de descarga experimentais para a maioria desses compósitos encontram-se na faixa de 60 a 120 mA h g⁻¹, após um mínimo de 100 ciclos. Huguenin, Torresi e Susana (2001) estudaram os compósitos de uma polianilina sulfonada e V_2O_5 , utilizando a técnica de Raman, que mostraram de forma inequívoca a participação do polímero no processo redox do compósito, mesmo com a sua resposta eletroquímica mascarada pela resposta do óxido. Na Figura 16a, 16b (WINTER et al 1998) e 16c, conforme sugerido por Zhong, Dshlhofer e Weinberg (1989), encontram-se os esquemas do comportamento redox dos materiais para cátodo: $\text{Ppi}(\text{ClO}_4^-)$, LiMn_2O_4 e $\text{Ppi}(\text{PSS}^-)$, respectivamente, durante o processo de carga e descarga.

Figura 16 – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo: (a) $\text{Ppi}(\text{ClO}_4^-)$, (b) LiMn_2O_4 e (c) $\text{Ppi}(\text{PSS}^-)$.



Fonte: Zhong, Dshlhofer e Weinberg (1989) e Winter et al. (1998).

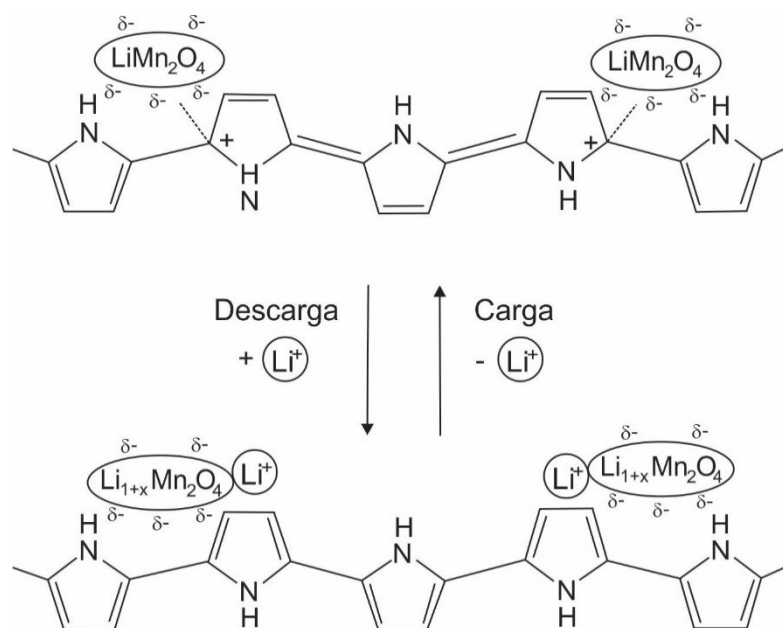
Durante o processo de descarga os íons Li^+ são intercalados ao eletrodo positivo (a- $\text{Ppi}(\text{ClO}_4^-)$, b- LiMn_2O_4 e c- $\text{Ppi}(\text{PSS}^-)$), como ilustrado na Figura 16a, b e c, e durante o processo de carga há a desintercalação dos íons Li^+ do eletrodo positivo em direção ao eletrodo negativo (WINTER et al 1998; ZHONG; DSHLHOFER; WEINBERG, 1989).

O processo de carga/descarga da maioria dos polímeros condutores está associado à inserção/desinserção de ânions (X^-) no eletrodo positivo para a compensação de cargas (Figura 16a). Consequentemente, segundo Winter et al. (1998), a concentração do eletrólito muda durante as ciclagens, pois durante a descarga há formação de sal por cátions provenientes do eletrodo negativo e ânions do eletrodo positivo. Desta maneira, seria necessário o reabastecimento contínuo de solvente, suficiente para retirar o sal LiX

formado. Isto é desfavorável para a energia específica e a operação da bateria, sendo ainda uma limitação do uso de polímeros eletroativos como o polipirrol e a polianilina, por exemplo. Foi na tentativa de solucionar esse inconveniente que Momma et al. (1994) utilizaram o poliânion PSS⁻ juntamente com o polipirrol, obtendo a capacidade específica de descarga de cerca de 110 mA h g⁻¹. Quando parcialmente oxidado, o polímero adquire a densidade de carga positiva no nitrogênio imina da polianilina, que é neutralizada pelo ânion polimérico PSS⁻, um ânion grande que entra na matriz polimérica. No entanto, quando o polímero é reduzido, seu grande tamanho dificulta sua saída da matriz polimérica, então o polímero mesmo no estado reduzido adquire densidade de carga negativa devido à presença do PSS (pseudodopagem), favorecendo assim a intercalação dos íons lítio presentes no eletrólito.

Em estudos de Kuwabata, Masui e Yoneyama (1999), o compósito Ppi(LiMn₂O₄) apresentou capacidade específica de descarga superior à do compósito LiMn₂O₄/C, porém o desbalanço na concentração do eletrólito durante os testes de carga e descarga persistiu. Os autores relataram que se o desbalanço for de até 8% do total da capacidade do compósito não seria difícil desenvolver uma bateria de lítio de alto desempenho. Em um trabalho anterior, Kuwabata et al. (GEMEAY; NISHIYAMA; KUWABATA, 1995) propuseram que esse compósito se comportaria como ilustrado na Figura 17, em que o óxido permaneceria negativamente carregado, funcionando, portanto, como um compensador de carga fixo para o polipirrol (como no caso de compósitos feitos com o polímero perfluorosulfonato (Nafion)), ou seja, atuando conforme um ânion de baixa mobilidade. Assim, no processo de descarga do compósito os íons lítio entrariam na estrutura do polímero para contrabalancear a carga parcial negativa do espinélio e também na sua estrutura, segundo a reação já descrita na equação 1.

Figura 17 – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo Ppi/LiMn₂O₄.



Fonte: Gemeay, Nishiyama e Kuwabata (1995).

Uma das possibilidades para obtenção de polímeros condutores, principalmente o polipirrol, com condutividade elevada consiste no “revestimento” das cadeias poliméricas no interior de espaços vazios de estruturas hospedeiras (poros, lamelas, cavidades), por meio da polimerização *in situ* no interior de tais espaços.

Um dos métodos mais utilizados nas últimas décadas, denominado “síntese template”, foi relatado pela primeira vez em 1949, por Dickey. Recebeu essa denominação porque os espaços vazios da matriz são utilizados como molde e determinam a forma, o tamanho e, em alguns casos, a orientação do material sintetizado no seu interior. A síntese template permite a síntese de polímeros condutores, como o polipirrol, com menor formação de ramificações, o que propicia aumento na condutividade do polímero (De PAOLI; MAIA; ALVES, 2000).

Karthikeyan et al. (2013) sintetizaram o LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3}O₂ pelo método de hidróxidos mistos, usando LiOH, Fe(NO₃)₃.9H₂O, Ni(NO₃)₃.6H₂O e de MnCl₂.4H₂O. Quantidades estequiométricas dos sais foram dissolvidas em água destilada, separadamente, e posteriormente misturadas. Em seguida, a solução aquosa contendo LiOH foi adicionada gota a gota na solução e agitada durante 6 horas, produzindo precipitados de hidróxidos mistos. Então, o precipitado foi deixado em repouso durante a noite, filtrado e lavado para remover os sais residuais de Li e secos a 60 °C, por 10 horas.

O produto resultante com um pequeno excesso de LiOH foi calcinado a 800 °C, por 10 horas, sob fluxo de oxigênio. O excesso de lítio deve ser adicionado ao compósito, pois durante a calcinação parte do lítio é perdida por evaporação. A PANi foi sintetizada pelo método de polimerização via química. Soluções de 0,1 mol (9,5% em massa) e 0,2 mol (18,25% em massa) de anilina e persulfato de amônio foram dissolvidas separadamente em 5 mL de HCl 1 mol L⁻¹. A polimerização química foi iniciada pela adição lenta do persulfato de amônio na solução de anilina. Os nanocompósitos híbridos foram preparados pela adição de 0,1 g de partículas de LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3}O₂ dispersas em ultrassom por 10 minutos. Posteriormente o precipitado preto foi filtrado, lavado várias vezes com água deionizada e seco a vácuo durante a noite, a 60 °C. Todos os estudos eletroquímicos foram realizados em duas configurações de eletrodo de célula tipo moeda CR 2032. Os compósitos catódicos foram preparados, pressionando a mistura de 75% do material ativo (10 mg), 15% de negro de carbono (2 mg) e 10% de negro de acetileno (1,25 mg). Uma malha de aço inoxidável de área de 200 mm² serviu como coletor de corrente. Antes de realizar a montagem da célula em uma dry box sob atmosfera de argônio, o eletrodo do compósito foi seco a 160 °C, durante 4 horas, em forno a vácuo. As células de teste foram montadas, tendo o compósito como cátodo e o lítio metálico como ânodo, que foi separado por polipropileno poroso (3401 Celgard). EC/DMC dissolvido em LiPF₆ 1 mol L⁻¹ (v/v 1:1) foi usado como solução eletrolítica. Os estudos cíclicos foram realizados entre 2 e 4,5 V vs. Li, utilizando as seguintes taxas de corrente: 0,5, 1, 1,5, 3, 5 15, 30 e 40 °C e temperatura ambiente. Os resultados dos experimentos mostraram que o novo compósito híbrido inorgânico/orgânico de Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂/PANi preparado pela rota de hidróxido misto, seguido pela polimerização de monômeros da anilina com diferentes concentrações (0,1 e 0,2 mol L⁻¹ de PANi), exibiu bom desempenho eletroquímico. A avaliação de inserção de lítio na configuração de meia célula, Li/Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂/PANi, compreendendo 0,2 mol PANi, apresentou capacidade específica de descarga de aproximadamente 127, 114 e 110 mA h g⁻¹ com 5, 30 e 40 °C do material ativo, respectivamente, com boa ciclabilidade entre 2 e 4,5 V vs. Li. O Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂/PANi (0,2 mol) exibiu características melhores com 86% da capacidade específica de descarga inicial sendo mantida após 40 ciclos de carga e descarga. Esses resultados indicaram que a PANi aumentou a condutividade eletrônica dos compósitos e favoreceu a intercalação/desintercalação dos íons lítio (KARTHIKEYAN et al 2013).

He et al. (2009) sintetizaram o compósito de PANi com nanotubos de carbono para ser usado como material para cátodo de baterias de íon lítio. Os nanotubos de paredes múltiplas (NTPM) foram sintetizados pelo método químico catalítico de deposição a vapor (*catalytic chemical vapor deposition method CVD*), adicionados em HNO₃ concentrado e colocados em refluxo a 50 °C, por 24 horas, produzindo grupos carboxílicos na superfície do NTPM, melhorando assim sua solubilidade em meio aquoso. Os compósitos dopados pelo próton proveniente do ácido, com NTPMs, foram sintetizados pelo método de oxidação. Em seguida, 30 mL de solução de 1,0 mol L⁻¹ de HCl (37% peso) contendo 10 mg de NTPMs foram colocados em ultrassom à temperatura ambiente, por dois dias. Posteriormente, 0,039 mL do monômero de anilina foi adicionado à suspensão de NTPMs e colocado em ultrassom por 6 horas em banho de gelo. Em seguida, 0,234 g de persulfato de amônio em solução de HCl 1,0 M (30 mL) foi adicionado lentamente, gota a gota, à suspensão, em ultrassom, à temperatura de reação de 0 a -5 °C, por 30 minutos. Depois de 24 horas, o compósito foi obtido por filtração e lavado várias vezes com água destilada e metanol, resultando em sal de esmeraldina condutor, formando o compósito PANi/NTPMs. Finalmente, o pó verde-escuro foi seco a 60 °C, por 24 horas, sob vácuo. Para efeito de comparação, a PANi pura também foi polimerizada nas mesmas condições.

O eletrodo foi fabricado pela mistura de 80% em massa do material ativo, 15% em peso de negro de acetileno e 5% em peso de politetrafluoretileno dissolvido em N-metil-2-pirrolidona, para formar uma pasta. O composto foi utilizado para revestir um coletor de corrente de alumínio. Os eletrodos foram secos a vácuo a 100 °C, durante 24 horas, e então prensados. O experimento foi montado em uma dry box sob a atmosfera de argônio. A célula foi composta pelo cátodo, um separador de Celgard 2400 e um ânodo de folha Li. LiPF₆ 1 mol L⁻¹ dissolvido em EC/DMC (1:1, v/v) foi usado como o eletrólito. Os testes de carga e descarga foram realizados, aplicando-se a densidade de corrente constante de 20 mA g⁻¹, em um intervalo de potencial de 2 a 4 V vs. Li/Li⁺. A voltametria cíclica foi realizada na faixa de potencial de 2,5 a 4,5 V, a uma taxa de varredura de 0,1 mV s⁻¹. Concluiu-se que a eficiência coulômbica aumenta com o crescimento do número de ciclos para as duas amostras, em virtude do intumescimento lento do eletrólito na superfície interna da matriz polimérica de polianilina. O maior intumescimento do filme pelo eletrólito favorece a ocorrência dos processos redox, mantendo a reversibilidade redox do sistema. O aumento da eficiência coulômbica também indica que a reversibilidade de carga e descarga aumenta com o crescente número de ciclos. Após 16 ciclos, a eficiência

coulômbica foi 99% para compósitos de PANi/NTPMs e de apenas 96% para PANi. A capacidade específica de descarga do compósito de PANi/NTPMs foi de $122,8 \text{ mA h g}^{-1}$ e de $98,9 \text{ mA h g}^{-1}$ para a PANi. O compósito apresentou comportamento de descarga estável, mas a capacidade específica de descarga da PANi pura apresentou tendência a diminuir durante os 50 ciclos. A capacidade específica de descarga e o desempenho dos ciclos melhoraram significativamente após a adição de NTPMs aos compósitos de PANi. Os valores de capacidades específicas de descarga foram muito superiores para os compósitos de PANi associados com nanotubos ou nanofibras de carbono (CHENG et al 2006). Esse fato ocorre porque a morfologia fibrosa entrelaçada dos compósitos de NTPMs/PAni facilita o intumescimento do filme pelo eletrólito, resultando em maior condutividade eletrônica e reversibilidade redox.

Em alguns estudos foi relatada melhora no desempenho de baterias de íons lítio contendo eletrodos do tipo compósitos óxido/polímero condutor, em relação às baterias de íons lítio convencionais. Kuwabata et al. (1999) prepararam o compósito de polipirrol/ LiMn_2O_4 injetando pirrol líquido em uma solução de HClO_4 1 mol L^{-1} com diferentes quantidades de LiMn_2O_4 suspenso, para obter uma concentração de pirrol de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Antes da adição de pirrol, borbulhou-se N_2 na suspensão por 30 minutos, com o objetivo de retirar todo o O_2 dissolvido na solução. A reação de polimerização foi conduzida por 20 minutos sob agitação da solução, e o composto preparado foi coletado por filtração. No entanto, o cátodo para a bateria foi preparado por prensagem do compósito sobre grades de Ni ou por casting (evaporação da solução do material), sobre uma placa de Ni. Esse método de preparação do cátodo apresenta algumas desvantagens com relação à processabilidade, por não ser flexível, e à estabilidade mecânica do material ativo. Gemeay, Nishiyama e Kuwabata (1995) também prepararam, por via química, compósitos de polipirrol com diferentes formas alotrópicas de dióxido de manganês ($\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$ e LiMn_2O_4). Entretanto, utilizaram solução aquosa ácida misturada ao óxido no banho de polimerização, coletando o material resultante na forma de pó após filtração e secagem, prensando-os como pastilhas. Testes de carga e descarga desses materiais confirmaram que o polímero atua bem como material ativo e como rede condutora para o óxido semiconductor. Além disso, o compósito contendo LiMn_2O_4 apresentou maior valor de capacidade específica de descarga ($152,2 \text{ mA h g}^{-1}$ após 12 ciclos de carga e descarga) em relação aos compósitos dos outros. Entretanto, Kuwabata, Nishiyama e Kuwabata (1999), estudando um eletrodo preparado da mesma maneira, porém na ausência de aglutinante,

demonstraram a existência de apenas um patamar de potencial na região de 4 V, indicando que o Ppi funciona bem como matriz condutora para a reação redox mostrada na equação 5 (KUWABATA; NISHIYAMA, KUWABATA, 1999):



Na busca desse aprimoramento nas propriedades eletroquímicas, vários compósitos de óxidos e metais de transição e polímeros condutores também foram sintetizados por diferentes métodos, obtendo uma capacidade específica de descarga entre 60 e 300 mA h g⁻¹ após 100 ciclos de carga e descarga. Entretanto, Zhang et al. (2011) sintetizaram quimicamente o compósito constituído de 98% de LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ e 2% de Ppi, obtendo uma capacidade específica de descarga de 182 mA h g⁻¹ após 50 ciclos de carga e descarga, e Karthikeyan et al. (2013) sintetizaram o compósito de LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3}O₂ e 9,5% de PANi, obtendo uma capacidade específica de 180 mA h g⁻¹ após 40 ciclos de carga e descarga, observando uma semelhança nos valores da capacidade específica de descarga entre os compósitos condutores de PANi e Ppi e seus materiais constituintes.

Tian et al. (2011) mostraram que o compósito de LiV₃O₈/Ppi apresentou capacidade específica de descarga em torno de 169,6 mA g h⁻¹ após 50 ciclos de carga e descarga, aplicando-se uma densidade de corrente de 150 mA h g⁻¹, em um intervalo de potencial de 1,8 a 4,0 V vs. Li/Li⁺ em EC/DMC LiPF₆ 1 mol L⁻¹.

O compósito de LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/Ppi foi preparado pelo método de oxidação química. Uma quantidade estequiométrica do monômero pirrol, p-toluenosulfonato de sódio como agente dopante e FeCl₃ como agente de oxidação foi dispersa em água deionizada e, então, adicionou-se o LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂. Em seguida, a solução foi agitada por 6 horas em banho de gelo, para completar a reação de polimerização. Os produtos finais foram filtrados, lavados com água deionizada várias vezes e secos a 70 °C, por 24 horas.

Zhang et al. (2011) sintetizaram LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ usando o método de coprecipitação, empregando quantidades estequiométricas de Na₂CO₃, Co(OAC)₂.4H₂O, Ni(OAC)₂.4H₂O e Mn(OAC)₂.4H₂O para a síntese dos precursores. O pó preparado foi misturado com uma quantidade adicional de Li₂CO₃, que foi aquecido inicialmente a 550 °C, por 5 horas, e então aquecido a 850 °C, por 12 horas no ar. O material foi arrefecido à temperatura ambiente e moído em um almofariz, até tornar-se um pó fino. O

compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ foi preparado pelo método de oxidação química. Uma quantidade estequiométrica do monômero pirrol líquido, p-toluenosulfonato de sódio como agente dopante e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente de oxidação foi dispersa em água deionizada e, então, adicionou-se o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. A solução foi agitada por 6 horas, sob o banho de gelo, para completar a reação de polimerização. Os produtos finais foram filtrados, lavados com água deionizada várias vezes e secos a 70°C , por 24 horas.

As medições eletroquímicas do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foram realizadas em células do tipo moeda CR2032. Os eletrodos foram feitos pela dispersão de 85% em massa de material ativo, 10% em massa de negro de acetileno e 5% de PVDF para agregação em solvente N-metil-2-pirrolidona, para formar uma pasta homogênea. A pasta obtida foi espalhada sobre uma folha de alumínio. As células tipo moeda foram montadas em uma *dry box* sob atmosfera de argônio, uma membrana Celguard 2400 foi usada como separador e folhas de lítio foram usadas como contraeletrodo e eletrodo de referência. O eletrólito foi o LiPF_6 1 mol L^{-1} , numa mistura de EC:EMC (1:2 v/v). Os ensaios eletroquímicos foram realizados entre uma tensão de 2,8 e 4,6 V, a $0,1^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos mostraram que os compósitos apresentaram maior capacidade específica de descarga e ciclabilidade significativamente melhorada, comparados com o material de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ puro. A capacidade específica de descarga inicial do material catódico revestido de 2 % em massa de Ppi foi de 182 mA h g^{-1} e permaneceu em torno de 149 mA h g^{-1} após 50 ciclos de carga e descarga, enquanto a capacidade específica de carga e descarga do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ puro foi apenas 134 mA h g^{-1} e 120 mA h g^{-1} , respectivamente, após 50 ciclos. O método demonstra que o revestimento da superfície com polímero condutor pode ser usado para melhorar efetivamente o desempenho eletroquímico de materiais catódicos para a bateria de íons lítio, devido aos melhores resultados da capacidade específica de descarga (182 mA h g^{-1} vs. 134 mA h g^{-1}) apresentados pelo $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$, comparados com o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sem o Ppi, após 50 ciclos de carga e descarga (149 mA h g^{-1} vs. 120 mA h g^{-1}) (ZHANG et al 2011).

Shivashankaraiah et al. (2012) sintetizaram um compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$. O $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ foi sintetizado pelo método RAPET (reação sob pressão à temperatura elevada). O polipirrol foi sintetizado eletroquimicamente sobre substrato de platina em 20 ciclos entre -1,0 e 1,1 V vs. eletrodo de calomelano saturado (ECS) a 50 mV s^{-1} em solução aquosa de monômero pirrol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo KCl 1 mol L^{-1} como

eletrólito suporte. Depois de realizada a polimerização, o Ppi foi removido da solução, lavado com água por várias vezes, seco e, então, usado como aditivo para o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Vários eletrodos foram sintetizados pela mistura física de diferentes porcentagens (5, 10, 15 e 20%) de Ppi com o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

A preparação de cátodo e do ânodo foi realizada da mesma maneira. Uma malha de aço inoxidável foi usada como coletor de corrente. A malha foi cortada em forma circular com cerca de 1 cm^2 de área e soldada com fio de aço inoxidável, para contato elétrico. A mistura do pó da amostra (negro de carbono e PTFE na proporção 80:10:10 em massa) foi triturada em um almofariz. Em seguida algumas gotas de NMP foram adicionadas, para se obter uma pasta. A pasta foi usada para revestir a malha de aço inoxidável pré-tratada e seca em estufa a vácuo a $110\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas. A quantidade de material no eletrodo foi cerca de 10 mg cm^{-2} . Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos para estudo de voltametria cíclica em solução aquosa de $\text{LiNO}_3\text{ }5\text{ mol L}^{-1}$. Um eletrodo de calomelano saturado (ESC) e uma folha platina foram usados como eletrodos de referência e contraeletrodo, respectivamente. A capacidade específica de descarga foi calculada com base no peso total dos materiais eletroativos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ou (Ppi + $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$). O $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ apresentou capacidade inicial de 60 mA h g^{-1} após 20 ciclos de carga e descarga. As razões para a baixa capacidade apresentada podem ser devido à tensão de célula (60 mA h g^{-1}), que se aproxima da tensão de eletrólise da água (SINHA et al 2008). O eletrodo $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ com 10% em massa apresentou capacidade específica de descarga em torno de 70 mA h g^{-1} , após 20 ciclos. As razões atribuídas à baixa capacidade incluem a tensão da célula perto da tensão de eletrólise da água e uma queda ôhmica significativa durante os estágios iniciais do ciclo de carga descarga.

A célula com $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/10\%\text{ Ppi}$ exibiu 15 ciclos, com perda de capacidade inferior a 16%. Após 15 ciclos a capacidade desvaneceu-se (de 70 para $58,8\text{ mA h g}^{-1}$). No entanto, a célula de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ com 10% em massa exibiu 15 ciclos com a perda de capacidade de menos de 7%, com 30 ciclos teve perda de capacidade de cerca de 17% e reteve cerca de 70% da capacidade inicial após 50 ciclos (SHIVASHANKARAI AH et al 2012).

Wu et al. (2013) avaliaram o desempenho do compósito de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_2/\text{Ppi}$ como cátodo em baterias de íon lítio. O $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_2$ foi sintetizado pelo método Pechini. Quantidades estequiométricas (com 5% de excesso de lítio) de LiNO_3 ,

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em água deionizada. A solução resultante foi adicionada em uma mistura de etileno glicol e ácido cítrico (razão molar de 1:4). A solução foi evaporada a 135 °C, durante 6 horas, sob agitação constante. O pó seco foi inicialmente calcinado a 300 °C, por 5 horas, e então calcinado a 800 °C, durante 12 horas, na presença de ar, e resfriado à temperatura ambiente. O Ppi (2,0% em massa) foi sintetizado pelo método de oxidação química. A quantidade necessária de monômero pirrol, tolueno-4-sulfonato de sódio como agente dopante e $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_2$ foi dispersa em água deionizada, utilizando ultrassom. A mistura foi agitada por 6 horas em banho de gelo, para completar a reação de polimerização. O produto final foi filtrado, lavado com água deionizada, por diversas vezes, e finalmente seco a 80 °C, durante 12 horas. O eletrodo de trabalho foi preparado pela mistura de 80% de materiais ativos, sendo 10% de negro de carbono e 10% de PVDF sob vigorosa agitação. A pasta obtida foi espalhada sobre uma folha de alumínio e seca a 100 °C em uma estufa a vácuo, por 12 horas. Dois eletrodos foram montados em uma dry box com argônio, usando folha de lítio como contraeletrodo, LiPF_6 1 mol L^{-1} dissolvido em EC/DMC (1:1 v/v) como o eletrólito e membrana Celgard 2300 como separador. Os desempenhos eletroquímicos foram avaliados entre 2,0 e 4,8 V, a 12,5 mA g^{-1} . Os ciclos galvanostáticos mostraram que, embora a capacidade específica de carga inicial do $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_2/\text{Ppi}$ fosse menor do que a do $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_2$ (301 vs. 347 mA h g^{-1}), suas capacidades específicas de descarga são quase as mesmas (267 mA h g^{-1} vs. 273 mA h g^{-1}). A perda de íons lítio durante o revestimento de Ppi (1,210 para $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_2$ vs. 1,156 para $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_2/\text{Ppi}$) pode ser responsável pela diferença de suas capacidades específicas de descarga (10-15 mA h g^{-1}), devido à morfologia compacta do Ppi evitar a perda de íons lítio do eletrodo para o eletrólito.

Desde a década de 1970 novos materiais constituídos de compostos de intercalação têm sido desenvolvidos para serem utilizados como materiais para cátodos em baterias de íons lítio (TARASCON; ARMAND, 2001). Os óxidos mistos de metais de transição como o LiCoO_2 e o LiNiO_2 são os mais utilizados atualmente. Apesar das altas voltagens e da elevada energia específica das células constituídas por esses óxidos, há grande interesse em substituir esses materiais catódicos por outros mais baratos, mas com semelhante desempenho eletroquímico. Um dos óxidos com grande potencial para tal é o espinélio, que contém íons manganês, como o LiMn_2O_4 . Mas o espinélio de LiMn_2O_4 exibe menor capacidade específica de descarga, além de uma considerável perda de capacidade durante

a ciclagem. A adição de cobalto e níquel tem sido empregada com sucesso com a finalidade de aumentar a capacidade desses óxidos, pelo fato de as estruturas desses materiais se manterem inalteradas durante o processo de carga e descarga. Uma maneira conveniente para superar essas dificuldades é o uso de fases mistas de composição, como LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Apesar de possuir boa capacidade de armazenamento de carga, os óxidos mistos apresentam baixa condutividade elétrica, o que compromete os processos de carga e descarga. Por outro lado, os polímeros condutores, como a polianilina e o polipirrol, apresentam boa condutividade elétrica. Portanto, neste trabalho foi proposta uma metodologia de síntese química diferenciada em relação às da literatura, com o revestimento das partículas de óxidos mistos (LiMnNiO_4 e do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) pelos polímeros condutores (PAni e Ppi), visando à intensificação das propriedades eletroquímicas e ao efeito sinérgico mais pronunciado no compósito a ser sintetizado.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese pelo processo sol-gel dos óxidos mistos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Objetivou-se também o revestimento das partículas desses óxidos pelos polímeros condutores PANi e Ppi e a caracterização eletroquímica desses compósitos condutores para aplicação como cátodos em baterias secundárias de íon lítio.

De forma mais detalhada, os objetivos específicos foram:

- Investigar os parâmetros de síntese por sol-gel para obtenção de fases cristalográficas únicas dos óxidos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados pelo método sol-gel.
- Investigar a influência do tempo de calcinação nas propriedades estruturais e eletroquímicas do óxido LiMnNiO_4 e do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados pelo método sol-gel.
- Comparar o desempenho eletroquímico dos óxidos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ por voltametria cíclica e cronopotenciometria.
- Sintetizar os polímeros condutores por via química e seus compósitos condutores com os óxidos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ com atividade eletroquímica.
- Caracterizar estruturalmente por difratometria de raio X e por espectroscopia de infravermelho os compósitos e seus materiais constituintes.
- Caracterizar termicamente por análise termogravimétrica os compósitos e seus materiais constituintes.
- Realizar testes de carga e descarga dos compósitos condutores de PANi/óxidos mistos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ e seus materiais constituintes por cronopotenciometria galvanostática, visando à determinação da capacidade específica de descarga dos compósitos condutores e sua comparação com o desempenho de seus materiais constituintes para aplicação como cátodos em baterias de íons lítio.
- Fazer a caracterização elétrica dos compósitos de PANi/óxidos mistos (compósitos selecionados para os testes de carga e descarga) e de seus materiais constituintes por espectroscopia de impedância eletroquímica.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

A maioria dos reagentes utilizados foi com pureza analítica (P.A.). Os reagentes anilina e pirrol foram destilados antes da utilização nas reações de polimerização, e os demais foram utilizados como recebidos. Encontram-se na Tabela 6 os reagentes utilizados em cada síntese e suas respectivas fórmulas moleculares, além da marca de cada um deles.

Tabela 6 – Reagentes utilizados nas sínteses e análises.

Reagente	Fórmula Molecular	Marca	Grau de Pureza
Acetato de lítio diidratado	$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec	P.A.
Acetato de manganês tetraidratado	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	P.A.
Acetato de cobalto II	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}$	Vetec	PA
Acetato de níquel tetraidratado	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	P.A.
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec	P.A.
Ácido clorídrico	HCl	Acros	P.A.
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	Sigma – Aldrich	98%
Cloreto férrico	FeCl_3	Sigma – Aldrich	P.A.
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	P.A.
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	Acros	P.A.
Persulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Vetec	P.A.
Pirrol	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	Sigma – Aldrich	98%

3.2 Síntese dos óxidos mistos

O óxido LiMnNiO_4 foi obtido pelo método sol-gel, utilizando as seguintes proporções molares entre os reagentes (FONSECA et al 2009): acetato de lítio, acetato de manganês, acetato de níquel, ácido cítrico e etilenoglicol (1:1:1:1:4).

Inicialmente, o acetato de lítio, o acetato de manganês, o acetato de níquel e o ácido cítrico foram dissolvidos em etilenoglicol. Posteriormente, a síntese prosseguiu sob aquecimento a 60 °C e com agitação magnética, até a completa dissolução dos reagentes. Ao final obteve-se um gel verde. Após 24 horas o gel foi transferido para cadinhos, que foram colocados em uma mufla. Foram realizadas as rotinas de aquecimento a 250 e

500 °C, ambas por 30 minutos, e a 800 °C, por distintos tempos de calcinação: 2, 4, 6, 12, 48 e 72 horas, na presença de ar estático.

O óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ foi obtido pelo método sol-gel, utilizando as seguintes proporções molares entre os reagentes (GAO et al 2012): acetato de lítio, acetato de manganês, acetato de cobalto, acetato de níquel, ácido cítrico (1,1:0,33:0,33:0,33:1).

O óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ foi sintetizado, tendo o ácido cítrico como agente quelante. Uma quantidade estequiométrica de acetato de lítio, acetato de manganês, acetato de níquel e acetato de cobalto foi utilizada como matéria-prima para preparar o precursor. Todos os sais foram dissolvidos em água destilada. Eles foram adicionados gota a gota em solução de ácido cítrico, sob agitação contínua. Após a dissolução de todos os sais, a temperatura da solução foi aumentada para 80 °C. A agitação contínua foi aplicada até que um gel viscoso claro, de cor marrom-avermelhada, fosse formado. Em seguida, o gel foi seco em estufa a 100 °C, para obter o pó do precursor. Depois o pó foi calcinado a 450 °C na presença de ar, por 5 horas, em seguida foi triturado e pastilhado e, então, calcinado a 900 °C, por 12 horas, na presença de ar estático.

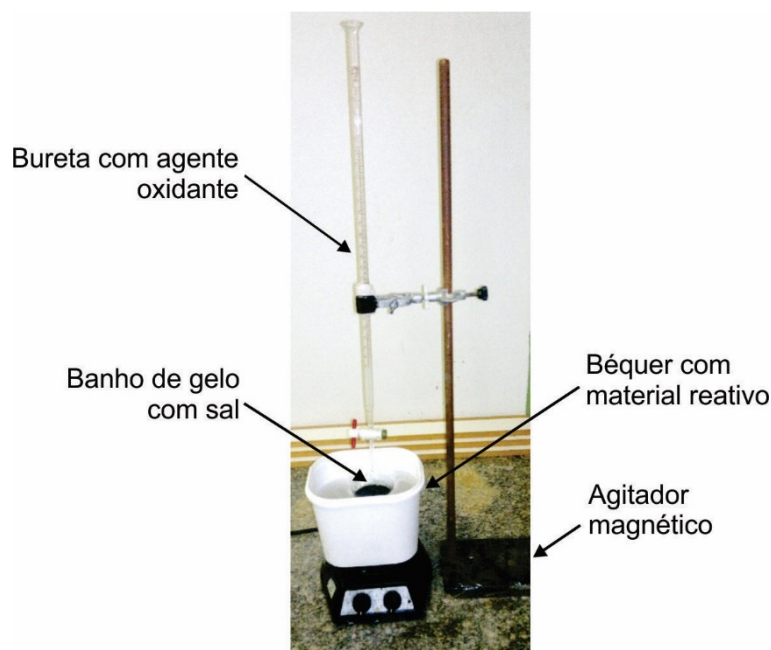
3.3 Síntese dos compósitos condutores e dos polímeros condutores

No estudo realizado para obtenção da proporção ideal entre o óxido misto e a anilina e o polipirrol nos compósitos, variou-se a quantidade de óxido misto nas sínteses, mantendo-se a mesma quantidade de anilina (0,83 mL, 0,126 mol L⁻¹) e de polipirrol (0,63 mL, 0,126 mol L⁻¹). A síntese química foi feita com diferentes quantidades de óxido misto: 100, 200, 400, 600 e 800 mg, obtendo-se a proporção ideal de 400 mg para a PAni e de 600 mg para o Ppi.

A Figura 18 mostra o sistema montado para a síntese dos compósitos e dos polímeros condutores. Inicialmente, em um béquer, as partículas dos óxidos mistos foram dispersas em 60,0 mL da solução de eletrólito NaCl 3 mol L⁻¹/HCl 1 mol L⁻¹, contendo aproximadamente $6,25 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (0,144 g) de ácido cítrico (agente dispersante). Posteriormente, a solução foi colocada em um ultrassom, no qual a solução foi deixada por 10 minutos para melhor dispersão das partículas do óxido. Em uma bureta, foram colocados 12,0 mL da solução de eletrólito NaCl 3 mol L⁻¹/HCl 1 mol L⁻¹, na qual adicionou-se 0,0821 g (0,03 mol L⁻¹) de persulfato de amônio para a PAni ou 0,0681 g (0,035 mol L⁻¹) de cloreto férrico (agente oxidante) para o Ppi e duas gotas de solução

saturada de cloreto de cobalto (catalisador). A solução contida no béquer foi resfriada a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um banho de gelo com NaCl, para melhor controle da cinética de polimerização dos polímeros condutores. Posteriormente, adicionou-se $0,83\text{ mL}$ ($0,126\text{ mol L}^{-1}$) de anilina ou $0,63\text{ mL}$ ($0,126\text{ mol L}^{-1}$) de pirrol à solução contida no béquer. Sob agitação, abriu-se a torneira da bureta, e a adição de agente oxidante ocorreu de forma lenta. Após a síntese, deixou-se a solução em repouso sob resfriamento e após 48 horas realizou-se sua filtração. O pó escuro (de coloração verde-escura para a PANi ou de coloração negra para o Ppi) foi lavado com $100,0\text{ mL}$ de $\text{HCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$ e colocado para secar em uma estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 24 horas.

Figura 18 – Aparato experimental para síntese química dos compósitos condutores e seus materiais constituintes.



Fonte: Freitas (2014).

3.4 Caracterizações dos compósitos e de seus materiais constituintes

Para caracterizar os compósitos do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ e do LiMnNiO_4 e seus materiais constituintes, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

3.4.1 Caracterização morfológica dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por microscopia eletrônica por varredura (MEV)

As micrografias foram registradas com o uso de um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um SputterCoater, SCD modelo 50, já que as amostras não apresentavam condutividade suficiente para gerar boas imagens. As imagens de MEV foram ampliadas 50.000 vezes.

3.4.2 Caracterização estrutural dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio do equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na faixa de valores (2θ) de 5 a 70° , com velocidade de passo igual a $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. As amostras foram preparadas a partir da amostra em pó, prensando o sólido com placa de vidro em porta-amostra de vidro.

3.4.3 Caracterização estrutural dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por Infravermelho

Os espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) foram obtidos com o uso do equipamento Shimadzu IR Prestige-21 *Fourier Transform infrared spectrophotometer*, na região de 400 a 4.000 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr. Os pós-secos foram macerados em almofariz com um pistilo. As pastilhas foram feitas com uma proporção de 1:100 de amostra para KBr, à pressão de 20 KN.

3.4.4 Caracterização térmica dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por Análise Termogravimétrica (TGA)

Os pós obtidos foram caracterizados, utilizando-se um sistema de análise térmica Shimadzu DTG-60H *simultaneous DTA-TG apparatus*, a uma velocidade de aquecimento

de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 , em um intervalo de aquecimento de aproximadamente 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra de referência utilizada foi alumina.

3.4.5 Caracterização eletroquímica dos compósitos e seus materiais constituintes

Para todas as caracterizações eletroquímicas dos compósitos condutores e seus materiais constituintes foi utilizada uma célula eletroquímica convencional (Figura 19) composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho e contraeletrodo de platina, e eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato PGSTAT30 AUTOLAB.

Figura 19 – Célula eletroquímica convencional utilizada para as sínteses e caracterizações eletroquímicas dos compósitos condutores e seus materiais constituintes.



Fonte: Freitas (2014).

3.4.6 Caracterização eletroquímica dos compósitos e seus materiais constituintes por voltametria cíclica

A caracterização eletroquímica dos compósitos condutores e seus materiais constituintes foi realizada por voltametria cíclica, aplicando-se cinco ciclos voltamétricos, em um intervalo de potencial de $-0,2$ a $0,8\text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ a 25 mV s^{-1} . A caracterização foi feita em meio orgânico de carbonato de etileno (EC)/dimetilcarbonato (DMC), contendo $\text{LiClO}_4\text{ }1\text{ mol L}^{-1}$.

3.4.7 Testes de carga e descarga dos compósitos e seus materiais constituintes por cronopotenciometria galvanostática

Os compósitos e seus materiais constituintes foram submetidos a 20 ciclos de carga e descarga, em um intervalo de potencial de 0,2 a 0,8 V vs. Ag/AgCl, usando contraeletrodo de carbono grafite (ânodo extraído de uma bateria de íons lítio esgotada) a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, em meio orgânico de carbonato de etileno EC/DMC contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} , em uma célula eletroquímica tradicional.

3.4.8 Caracterização eletroquímica do compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e de seus materiais constituintes por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para os filmes de compósitos de óxidos e polianilina, utilizou-se uma amplitude ac de 10 mV sobreposta aos potenciais dc, 0,2 – 0,8 V vs. Ag/AgCl_(sat), no intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz, utilizando uma rotina de sete pontos por década. Para a análise de EIE, os eletrodos foram previamente polarizados nos diferentes potenciais dc, por 30 minutos. Esse período de polarização foi determinado por meio de experimentos preliminares (voltametria cíclica), com o objetivo de garantir a condição de estado estacionário, primordial para esse tipo de análise.

3.5 Preparação do eletrodo dos compósitos de LiMnNiO_4 , de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ e de seus materiais constituintes

Para confecção do eletrodo, foram misturados ao pó dos compósitos ou de seus materiais constituintes 10% (m/m) de PVDF, como agente aglutinante, e cerca de 1 mL de ciclopentanona, como solvente. A mistura sob agitação foi aquecida a 120 °C, para que o PVDF se fundisse, adquirindo uma consistência gelatinosa. O eletrodo de platina foi pintado com o gel obtido e mantido em repouso ao ar livre por 20 minutos, sendo posteriormente colocado em estufa a 60 °C, por 30 minutos, para a total evaporação do solvente.

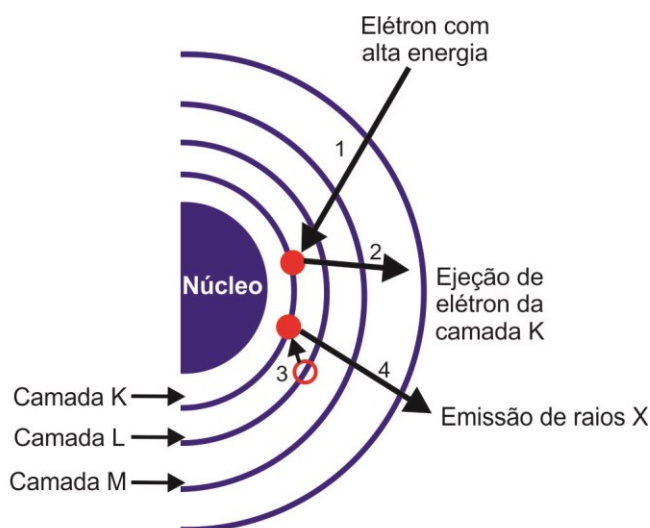
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural dos compósitos condutores sintetizados via química e de seus materiais constituintes por DRX

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. A técnica tem aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento: engenharia, ciências dos materiais, geologia, entre outras.

Nos equipamentos analíticos de difração, a geração de raios X é feita por meio do bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, os elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões distantes dele, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim, um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isto libera energia na forma de um fóton de radiação X. A Figura 20 apresenta esse mecanismo de forma simplificada e esquemática (CULLITY, 1978).

Figura 20 – Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre o mesmo elétron de alta energia.



Fonte: Cullity (1978).

Na técnica de difração de raios X é necessário que o feixe de radiação seja monocromático, de forma equivalente ao ultravioleta, de modo que a movimentação do prisma permita que apenas faixas estreitas de comprimento de onda incidam sobre a amostra. A utilização de um cristal analisador com estrutura bem definida é o monocromador mais utilizado em equipamentos de raios X. Cristais de fluoreto de lítio e cloreto de sódio, dentre outros, podem ser utilizados como monocromadores. Seu funcionamento segue a Lei de Bragg (equação 6) (CULLITY, 1978):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

em que n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é o espaço interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração.

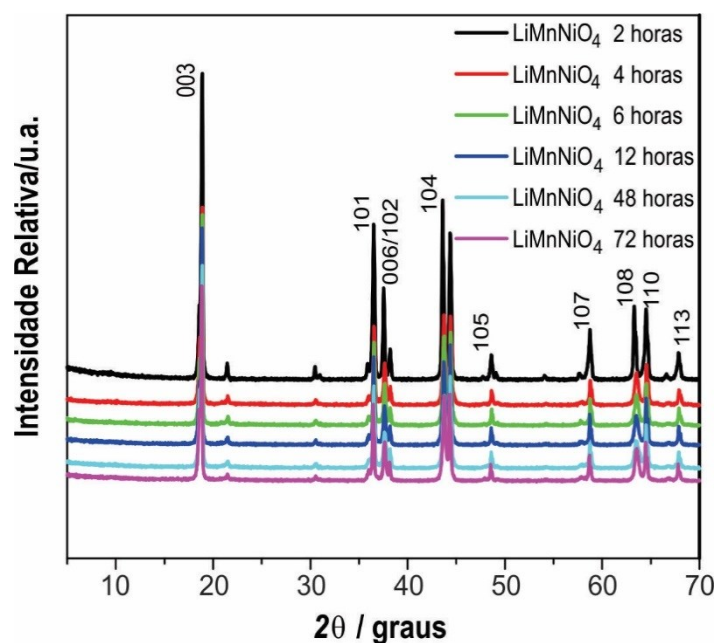
Os detectores comumente utilizados são baseados em ionização de sólidos e gases e de cintilação e estão fundamentados no fato de que alguns materiais irradiados com raios X emitem fótons que podem ser analisados quantitativamente por uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico resultante é então representado graficamente, com a intensidade do sinal na ordenada e o ângulo de espalhamento (2θ) na abscissa (CULLITY, 1978).

4.1.1 Difratoograma dos óxidos mistos de LiMnNiO_4 obtidos pelo método sol-gel

As amostras de LiMnNiO_4 foram previamente calcinadas a 250 e 500 °C, por 30 minutos, e em seguida a 800 °C, e variou-se o tempo de calcinação (2, 4, 6, 12, 48 e 72 horas de calcinação) para verificar sua influência sobre a estrutura do óxido a partir da análise de difratometria de raio X.

Constata-se nos difratogramas de raio X das amostras de LiMnNiO_4 aquecidas em diferentes tempos de calcinação (de 2 até 72 horas) a 800 °C (Figura 21) que todas as amostras, independentemente do tempo de calcinação, apresentaram os mesmos picos de difração correspondente aos planos: 003, 101, 006/102, 104, 105, 107, 108, 110 e 113. O alto valor resultante da razão entre I_{003}/I_{104} indica que a estrutura ideal foi atingida, sendo possível indexá-lo à estrutura espinélio romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}M$), conforme representado na Figura 3 da Introdução.

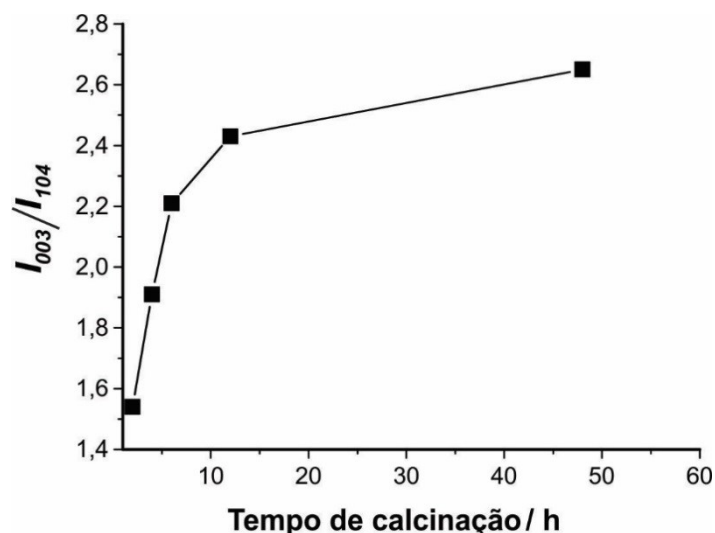
Figura 21 – Difratoograma de raio X dos óxidos LiMnNiO_4 calcinados por 2, 4, 6, 12, 48 e 72 horas a 800 °C, respectivamente.



Fonte: Freitas (2014).

Como a relação de intensidade dos picos 003 e 104 é um parâmetro-chave do grau de deslocamento dos íons níquel e de lítio na estrutura do óxido (MORALES; VICENTE; TIRADO, 1990; OHZUKU; UEDA; KOUGUCHI, 1995), essa proporção foi avaliada para o óxido misto sintetizado em tempos diferentes de calcinação (Figura 22). Observa-se que os valores da razão das intensidades (I_{003}/I_{104}) na Figura 22 tendem a se elevar com o aumento do tempo de calcinação do óxido misto (valores $> 1,3$), o que indica baixa quantidade de mistura de cátions na estrutura da LiMnNiO_4 , ou seja, há baixa concentração de íons Ni^{2+} nos sítios interlamelares (3d) que geralmente são ocupadas por íons de lítio (OHZUKU; UEDA; KOUGUCHI, 1995).

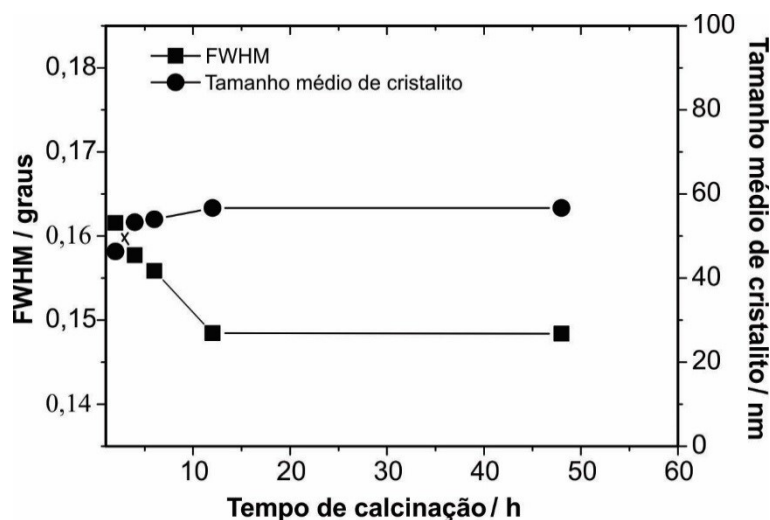
Figura 22 – Variação da razão das intensidades I_{003}/I_{104} , em função do tempo de calcinação para LiMnNiO_4 calcinado a 800 °C.



Fonte: Freitas (2014).

Apesar de todas as amostras calcinadas apresentarem valores da razão das intensidades dos picos 003 e 104 superiores a 1,3 (Figura 22), os dados de FWHM mostram que aquela calcinada a 800 °C por 12 horas é a mais organizada e cristalina (Figura 23). Além disso, também é possível observar nessa figura que a cristalinidade das amostras aumenta à medida que o tempo de calcinação aumenta. Assim, o tempo de calcinação é um fator que afeta muito a cristalinidade, sendo mais pronunciado nas primeiras dez horas. Os principais picos de difração das amostras calcinadas bem definidos e suas respectivas larguras foram considerados no cálculo dos valores de FWHM, e os valores resultantes indicaram alta cristalinidade e estrutura bem organizada. Constata-se na Figura 23 que os valores FWHM foram gradualmente diminuindo de 0,18 a 0,15, o que indica que a cristalinidade de óxido é gradualmente melhorada com o aumento do tempo de calcinação (MANEV; FAULKNER; ENGEL, 1998). Já os tamanhos do cristalito variaram de 44,34 a 54,25 nm, conferindo um caráter nanométrico para as partículas de óxidos sintetizados.

Figura 23 – FWHM e tamanho do cristalito do LiMnNiO_4 em função do tempo de calcinação (temperatura de calcinação de 800 °C).



Fonte: Freitas (2014).

A fim de avaliar a influência do tempo de calcinação na estrutura cristalina dos óxidos lamelares obtidos, os parâmetros de célula unitária também foram calculados a partir dos dados de DRX pelo método de mínimos quadrados. A Tabela 7 mostra os parâmetros de célula unitária das amostras calcinadas em tempos diferentes de calcinação.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros de célula unitária para o LiMnNiO_4 calcinado a 800 °C, em tempos diferentes de calcinação.

Tempos de Calcinação/h	Parâmetros de Célula Unitária			
	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å) ³
2 horas	2.892	14.234	4.92	103.114
12 horas	2.894	14.241	4.92	103.282
48 horas	2.894	14.241	4.92	103.282

Nota-se um pequeno aumento nos valores dos parâmetros de célula unitária c e a, quando se compara o tempo de calcinação de 2 horas com o de 12 horas, que corresponde ao deslocamento dos picos 003 e 110 para ângulos mais baixos. No entanto, observamos que a razão c/a, que é um indicador do grau de ordenamento da estrutura hexagonal, permanece inalterada, o que corrobora os resultados obtidos por Kong et al. (2013). A partir de 12 horas de calcinação, não se observa variação nos parâmetros de célula unitária. Desta forma, utilizou-se a amostra de LiMnNiO_4 calcinada a 800 °C, por 12 horas, para fazer o compósito constituído de óxido e polianilina. Cabe ressaltar que os parâmetros de

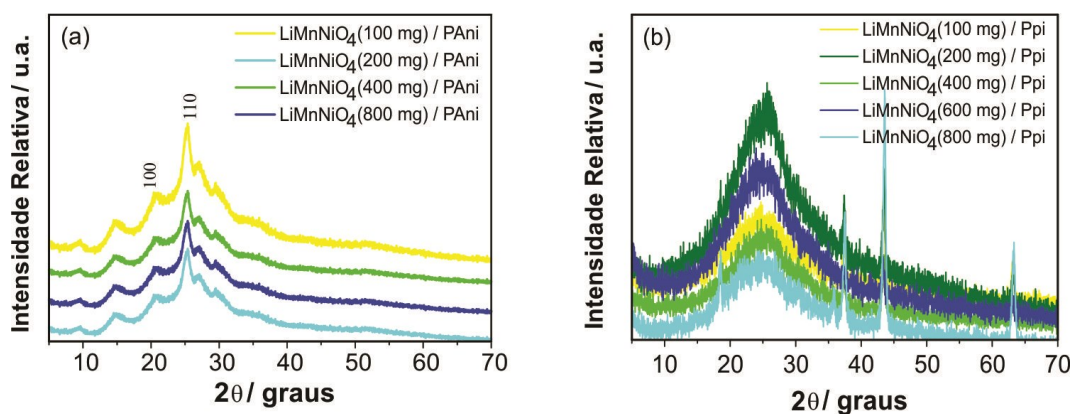
células calculados para a amostra de 12 horas estão em concordância com os parâmetros de célula obtidos por Amine et al. (1997).

4.1.2 Difratoograma dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ e seus constituintes

Posteriormente, visando estudar a influência das quantidades de LiMnNiO_4 (calcinado a 800°C , por 12 horas) nas sínteses químicas dos compósitos condutores, variou-se a quantidade de óxido de 100 a 800 mg, mantendo-se a mesma quantidade de pirrol e anilina [$0,126 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,63 \text{ mL}$ ($0,61 \text{ g}$) e $0,126 \text{ mol L}^{-1}$ de pirrol em $0,83 \text{ mL}$ ($0,84 \text{ g}$)] nas sínteses de seus respectivos compósitos.

Nos difratogramas de raios X dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, independentemente da quantidade de óxido misto utilizado nas sínteses, observa-se a presença de alguns picos de difração correspondentes aos planos 110 e 100 correspondentes à forma sal esmeraldina da PAni. O pico atribuído à reflexão (110) é mais intenso do que o correspondente à reflexão (100), e de acordo com a literatura as intensidades relativas de ambas as reflexões são muito sensíveis ao ângulo de inclinação do anel aromático e à distância Cl-N na estrutura da PAni (POUGET; HSU; MacDIARMID, 1992) (Figura 24a). Já em todos os difratogramas de raio X dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ (Figura 24b) constata-se a predominância do pico largo em $2\theta = 25,8^\circ$, que é característico de polipirrol amorfo, indicando que a amorficidade do polipirrol ocultou os picos de difração característicos do óxido de LiMnNiO_4 . Os picos de difração que aparecem nos DRXs desses compósitos são provenientes do porta-amostra utilizado.

Figura 24 – Difratoogramas de raios X de: a) compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e b) compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$.

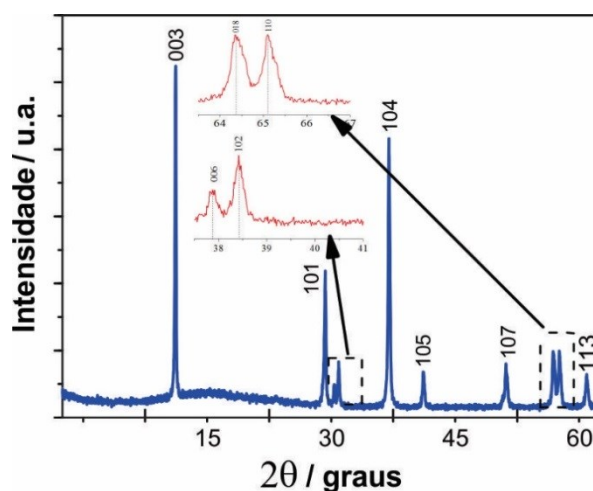


Fonte: Freitas (2014).

4.1.3 Difratoograma de raios X dos óxidos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtidos pelo método sol-gel

O difratograma de raio X do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (calcinado a 900 °C, por 12 horas) apresentou picos de difração bem definidos, podendo ser indexado à estrutura $\alpha\text{-NaFeO}_2$ com grupo de espaço $R\bar{3}m$ lamelar (Figura 25). Nota-se também a ausência de uma mistura de fases, o que indica que uma fase pura do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi obtida com alta cristalinidade. A partir dos picos de difração pode-se calcular a razão entre as intensidades provenientes dos seguintes planos: $I_{(003)}/I_{(104)}$ do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, obtendo-se o valor de 1,24. Os parâmetros de célula unitária (*a* e *c*) foram obtidos com o uso do *software* UNIT CELL. Os valores obtidos para os parâmetros *a* e *c* foram 2,86118 e 14,22333 Å, respectivamente.

Figura 25 – Difratoograma de raios X do $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado pelo método sol-gel e calcinado a 900 °C, por 12 horas, em fluxo de ar estático.



Fonte: Freitas (2014).

A Tabela 8 mostra que esses valores estão coerentes com os valores dos parâmetros de célula encontrados na literatura, principalmente para o óxido de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizado pelo método de Pechini, investigado por Samarasingha et al. (2008). Essa relação de intensidade integrada dos picos 003 e 104 é mostrada para estimar a distribuição dos cátions em diferentes sítios cristalográficos presentes no $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Um valor maior do que 1,2 na relação $I_{(003)}/I_{(104)}$ é indicação da menor proporção entre a distribuição de cátions nos diferentes sítios cristalográficos presentes na estrutura do óxido, o que mantém a covalência dos metais minimizando as deformações estruturais (CHEN;

DHN, 2002; LUO et al 2006; LEE et al 2008). Segundo Santhanam et al. (2010), apud Gao et al. (2012), a subestrutura de oxigênio da estrutura lamelar do α -NaFeO₂ é considerada distorção da matriz cúbica de face centrada (fcc) na direção do eixo c hexagonal. Essa distorção provoca separação dos picos de difração de raios X atribuídos aos índices de Miller de (006, 102) e (108, 110), que são característicos da estrutura lamelar. A separação evidente entre os picos (006, 102) e (108, 110) do LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ indica uma estrutura lamelar bem ordenada como a dos óxidos lamelares LiCoO₂ e LiNiO₂, de acordo com Rougier, Gravereau e Delmas (1996). Cabe ressaltar que quando o difratograma de raios X da amostra de óxido apresenta razão entre I₀₀₃/I₁₀₄ maior que 1,2 e picos de difração bem definidos e separados entre si, é possível afirmar que a amostra tem distribuição apropriada de cátions nos sítios cristalográficos, podendo ser indexada à fase única de estrutura lamelar, o que confere boas propriedades eletroquímicas ao LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ investigado (OHZUKU; UEDA; KOUGUCHI, 1995).

Tabela 8 – Parâmetros de célula unitária do LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ e de alguns compósitos relatados na literatura.

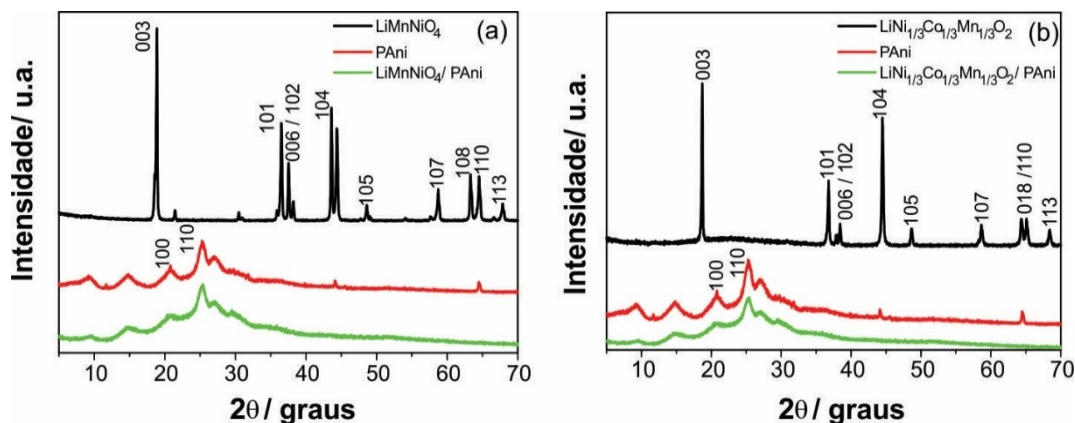
Composto	a (Å)	c (Å)	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	Referência
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,86170	14,25100	1,670	Singh et al. (2010)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,86060	14,22730	1,387	Gao et al. (2012)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,86292	14,25326	1,200	Xu et al. (2013)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,86970	14,27300	1,400	Zhang et al. (2011)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ / Ppi	2,87000	14,26800	1,420	Zhang et al. (2011)
Li Mn _{1/3} Ni _{1/3} Fe _{1/3} O ₂ / PAni	2,89800	14,31100	1,090	Karthikeyan et al. (2013)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,85910	14,22310	1,220	Samarasingha et al. (2008)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,84650	14,19010	1,600	Chang et al. (2009)
Li _{0,95} Na _{0,05} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,87390	14,28760	1,2043	Gong et al. (2014)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,87480	14,30090	1,4499	Gong et al. (2014)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2,86118	14,22333	1,2400	Este trabalho

Fonte: Freitas (2014).

4.1.4 Caracterização estrutural dos compósitos condutores de LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ e seus constituintes por difratograma de raio X

O difratograma de raios X do LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (Figura 26) mostrou os picos de difração bem definidos, podendo indexá-lo à estrutura lamelar, conforme mencionado no item 4.1.3. O difratograma da PAni (Figura 26) mostrou dois picos característicos de difração centrados em $2\theta = 20,3$ e $25,2$ correspondentes à polianilina na forma de sal esmeraldina (POUGET; HSU; MacDIARMID, 1992).

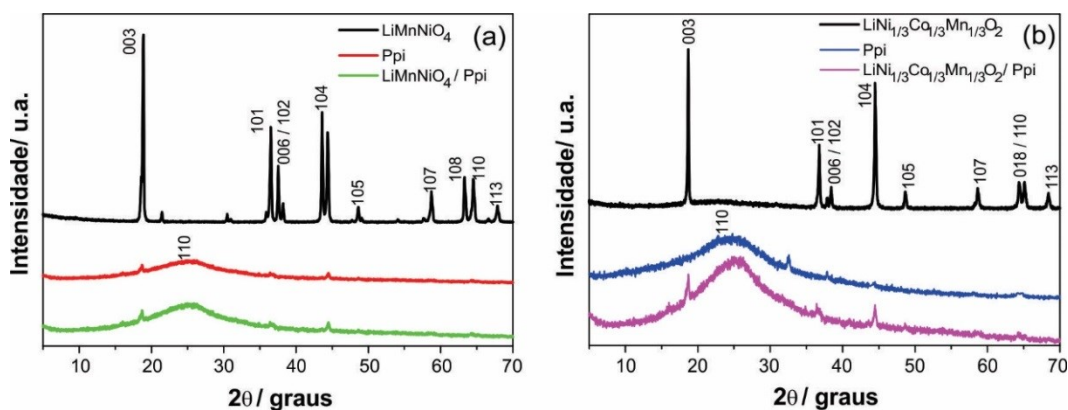
Figura 26 – Difratomogramas de raios X do compósito de: a) $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$; e b) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes.



Fonte: Freitas (2014).

O mesmo perfil de difração de raio X foi observado para os compósitos condutores de PAni, independentemente do óxido utilizado (Figura 27a e b). Esse fato indica que a amorficidade da polianilina ocultou os picos de difração característicos do óxido. O mesmo comportamento foi observado nos DRXs dos compósitos condutores contendo Ppi. Há a predominância de um pico largo em $2\theta = 25,8^\circ$, que é característico de polipirrol amorfo, conforme observado na Figura 27 (a e b).

Figura 27 – Difratomogramas de raios X do compósito de: a) $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$; e b) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ e seus materiais constituintes.



Fonte: Freitas (2014).

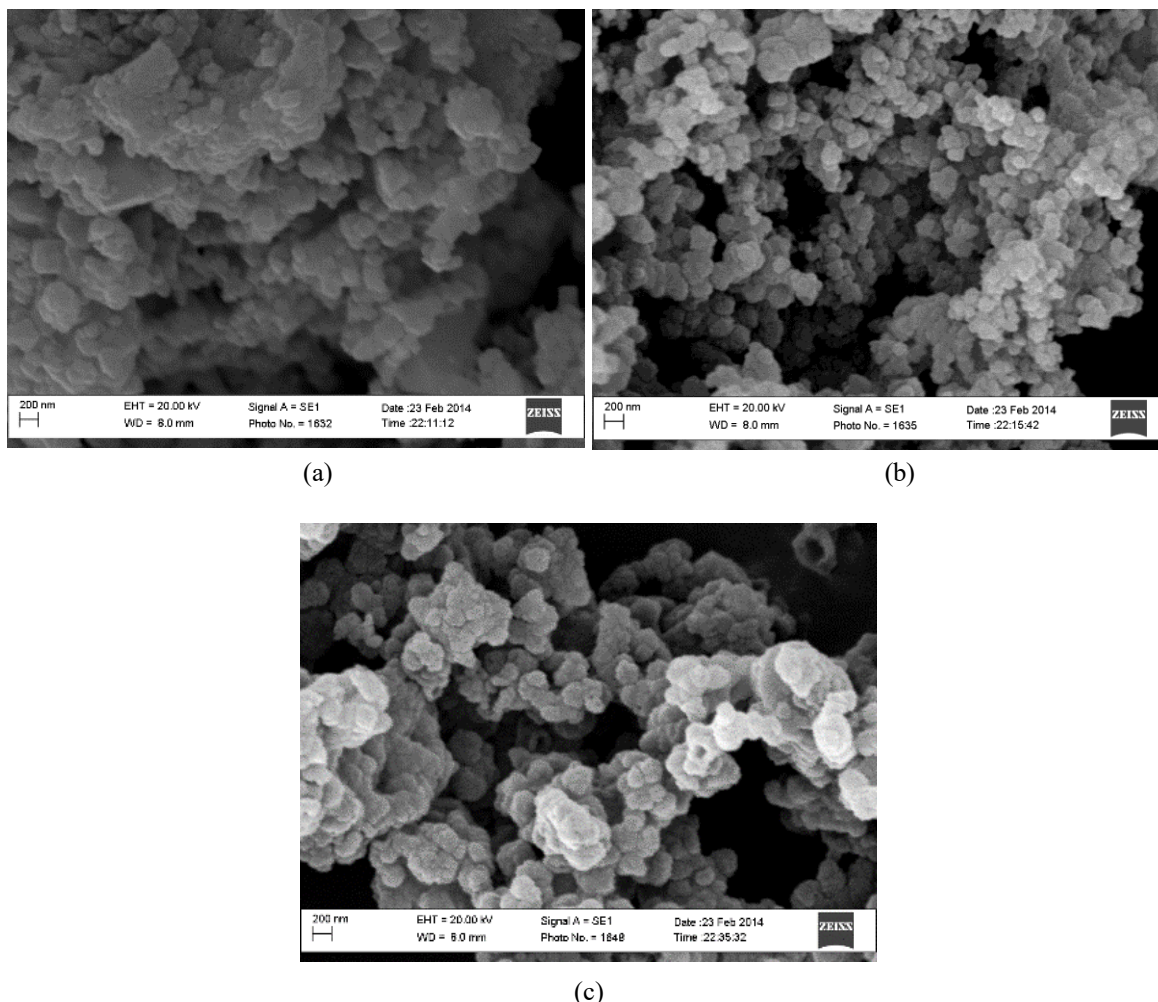
4.2 Caracterização morfológica por MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. As imagens de MEV tem aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a morfologia superficial de uma dada amostra. O MEV opera com um feixe de elétrons emitidos de um filamento e são acelerados por uma diferença de potencial, comumente na faixa de 1-30 KV. O feixe é direcionado a uma coluna óptica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas. As lentes produzem um feixe fino de elétrons e o dirige sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão colocados antes das lentes finais fazem com que o feixe de elétrons colimados rastreie toda a superfície da amostra (KANE; LARRABEE, 1974). O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas (se possuir acessório adequado) de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte esse sinal em imagem de BSE (ou ERE) – imagem de elétrons retroespalhados. Se na colisão do feixe com a amostra existir emissão de elétrons da amostra, pode-se obter a imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios X, o que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001), com resolução espacial.

Analizou-se a morfologia dos compósitos condutores sintetizados via química e de seus materiais constituintes por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 28a mostra uma morfologia típica das partículas de LiMnNiO_4 sintetizada pelo processo de sol-gel, onde se observa a presença de aglomerados, com partículas primárias heterogêneas que se fundem umas às outras, resultando em uma morfologia compacta, com alta cristalinidade, que foi comprovada pelo DRX mostrado na Figura 25. A Figura 28b mostra uma morfologia globular característica do polipirrol e a Figura 28c mostra as micrografias de MEV do compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$, onde pode ser observado que a morfologia predominante foi a globular, indicando que ele recobriu de forma homogênea as partículas de LiMnNiO_4 , ou seja as partículas do óxido foram revestidas pelo polímero condutor.

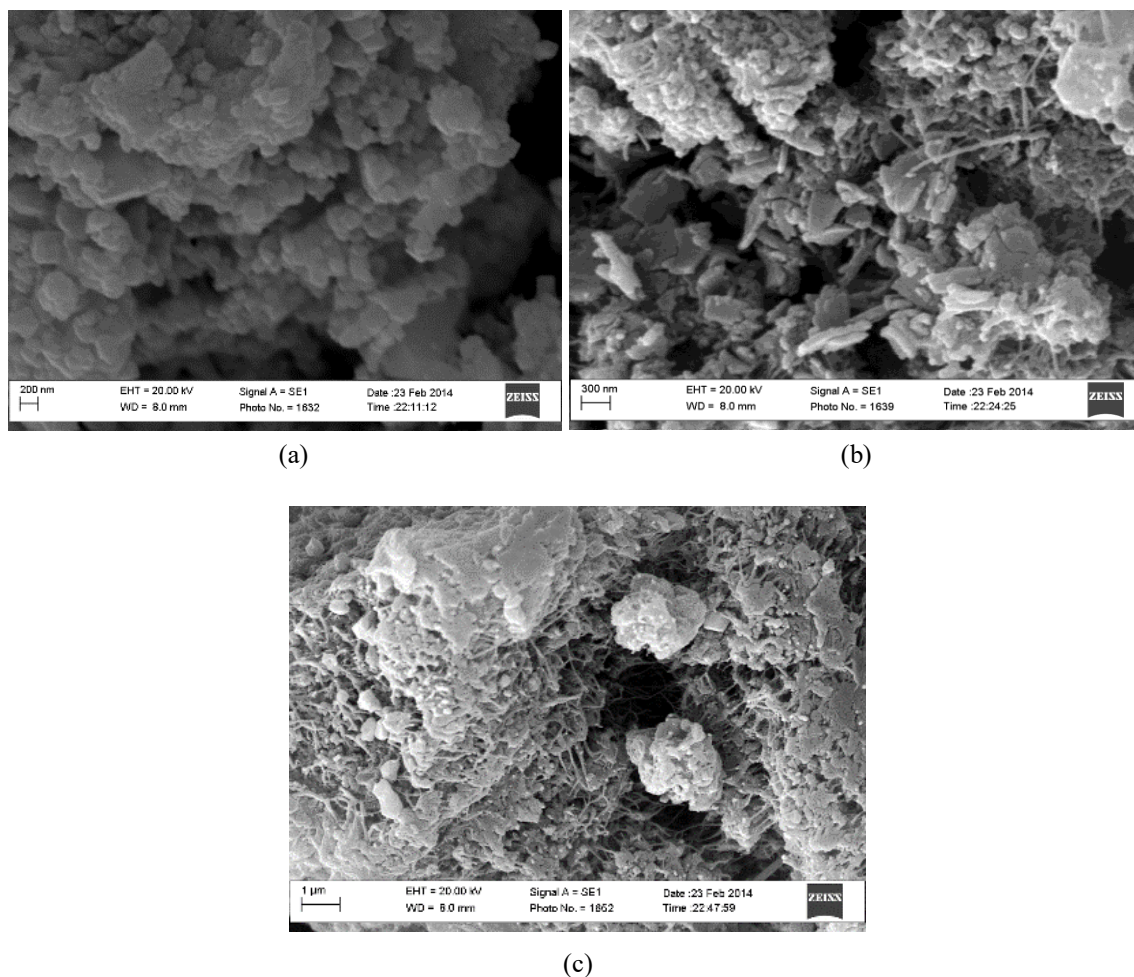
Figura 28 – Micrografia de MEV do: a) LiMnNiO_4 ; b) do Ppi; e c) do $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$. Ampliação de 50.000 vezes.



(c)
Fonte: Freitas (2014).

A Figura 29a mostra a morfologia típica das partículas de LiMnNiO_4 , já discutida na Figura 28a. A Figura 29b mostra a micrografia de MEV da PANi sintetizada pelo método de oxidação química, onde pode ser observada a presença de grandes grânulos que se fundem, formando pequenas placas, e também a presença de fibras, entrelaçadas às placas existentes. A Figura 29c mostra as micrografias do compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$ com o predomínio da morfologia da PANi. Essa morfologia característica de PANi (Figura 29b) existente no compósito evidencia que as moléculas de anilina foram adsorvidas e polimerizadas na superfície do óxido, corroborando com os dados de IV (Figura 33). O óxido LiMnNiO_4 foi, provavelmente, revestido pela PANi. Portanto, na presença do óxido, a PANi cresce em torno dele, revestindo-o, e então o LiMnNiO_4 é gradualmente incorporado na matriz de PANi, conforme observado na Figura 29c.

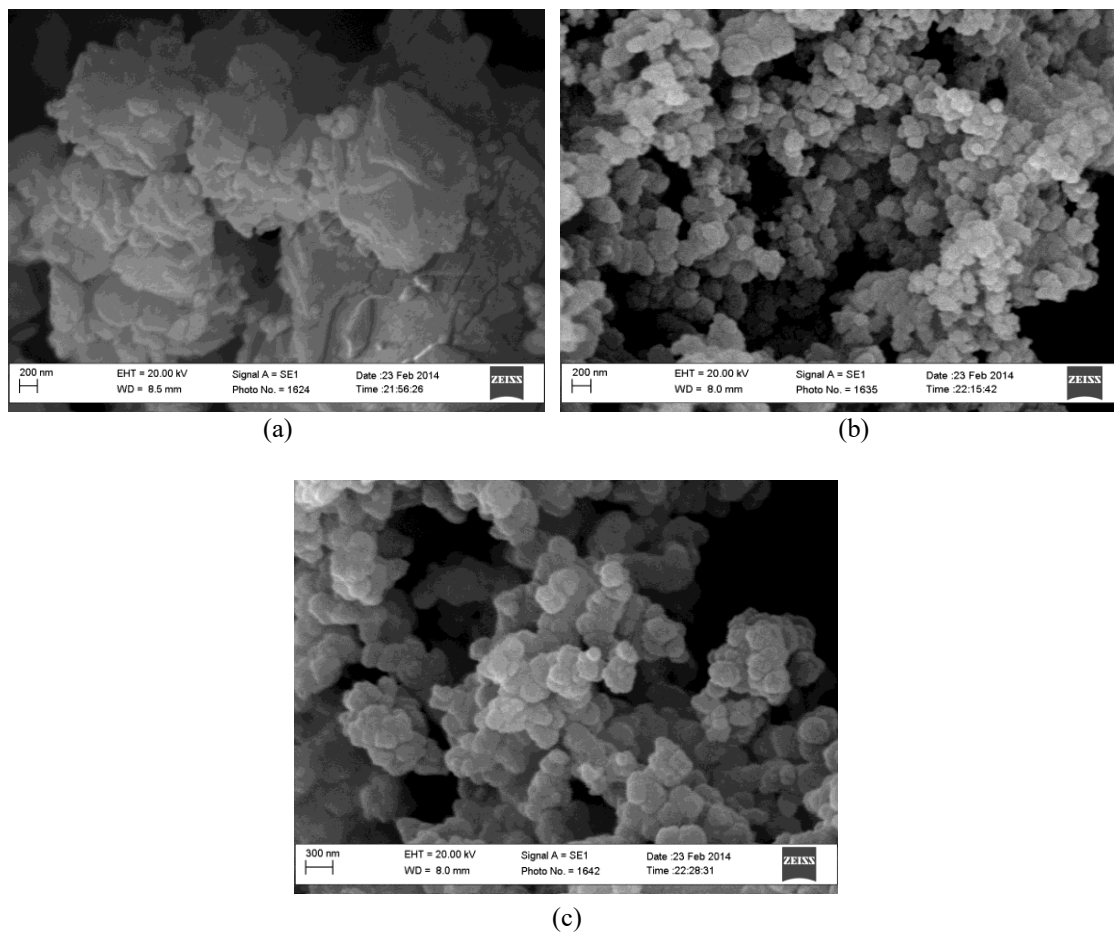
Figura 29 – Micrografia de MEV do: a) LiMnNiO_4 ; b) da PANi; e c) do $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$.
Ampliação de 50.000 vezes.



Fonte: Freitas (2014).

A Figura 30a mostra uma morfologia compacta típica de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, com partículas primárias heterogêneas que se fundem umas às outras. A Figura 30b mostra a morfologia do Ppi: glóbulos com cerca de 200 nm de diâmetro, e a Figura 30c mostra a micrografia de MEV do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$, onde pode ser observada uma morfologia predominantemente globular característica do Ppi (Figura 30a), indicando que ele recobriu de forma homogênea as partículas de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

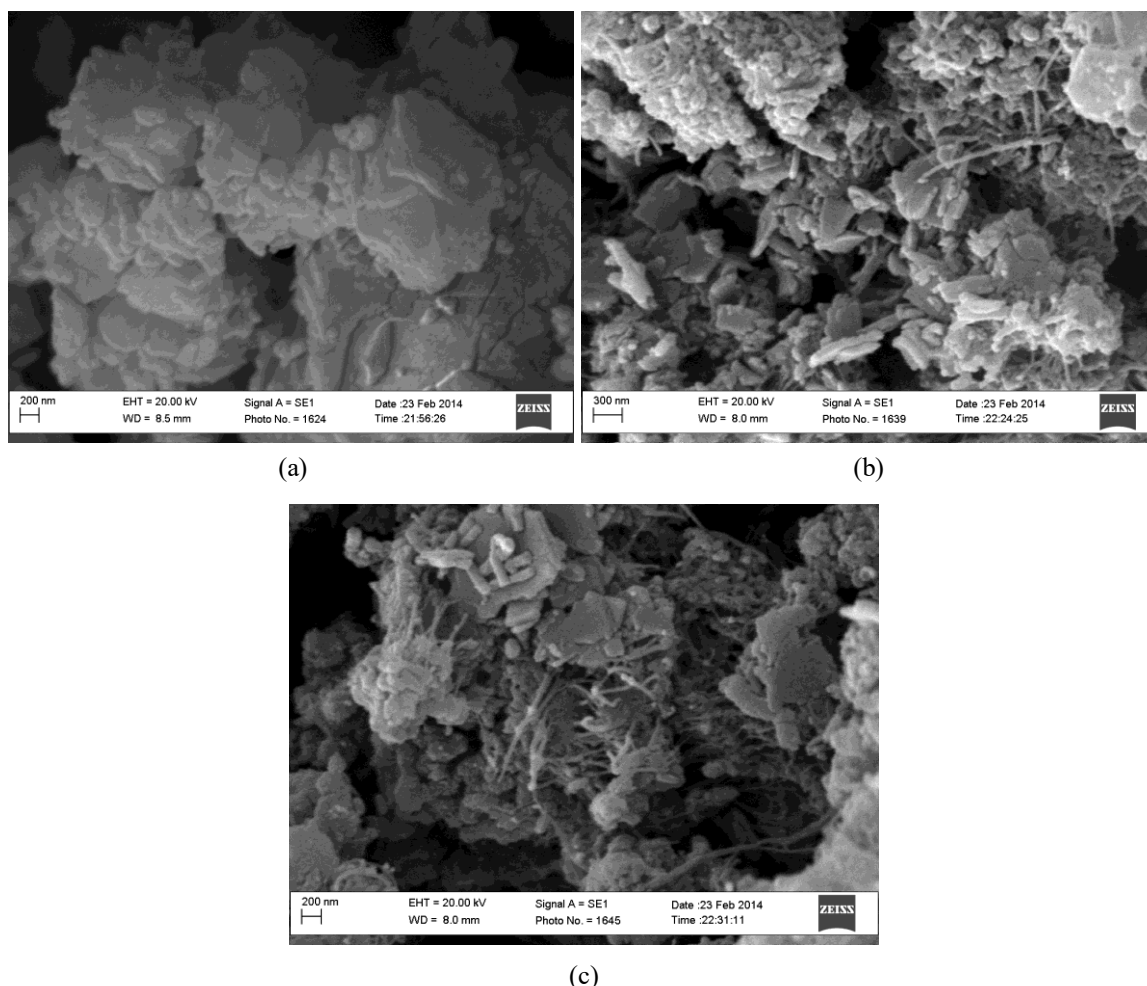
Figura 30 – Micrografia de MEV do: a) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; b) do Ppi; e c) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$. Ampliação de 50.000 vezes.



Fonte: Freitas (2014).

Observa-se na micrografia de MEV do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ (Figura 31) uma morfologia granular, mas, também, fibrilar, característica da PAni. Portanto, os dois compósitos, independentemente do tipo de óxido usado na síntese, apresentaram morfologias bastante semelhantes às dos polímeros condutores.

Figura 31 – Micrografia de MEV do: a) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; b) do PANi; e c) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$. Ampliação de 50.000 vezes.



(c)
Fonte: Freitas (2014).

4.3 Caracterização estrutural dos compósitos condutores sintetizados via química e de seus materiais constituintes por infravermelho

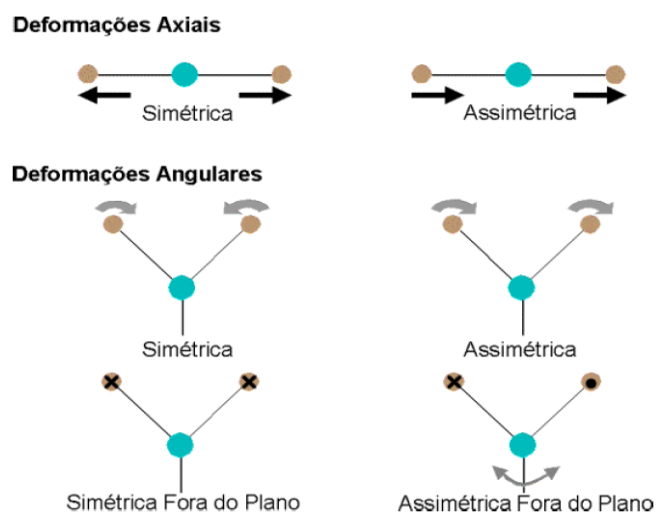
A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas e, em alguns casos particulares, também na região do infravermelho distante.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo

elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem um componente com frequência correspondente à transição entre dois níveis vibracionais (STUART, 2004).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. Os diferentes tipos de vibração são mostrados na Figura 32.

Figura 32 – Modos de vibração molecular. Os sinais Xe• indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.

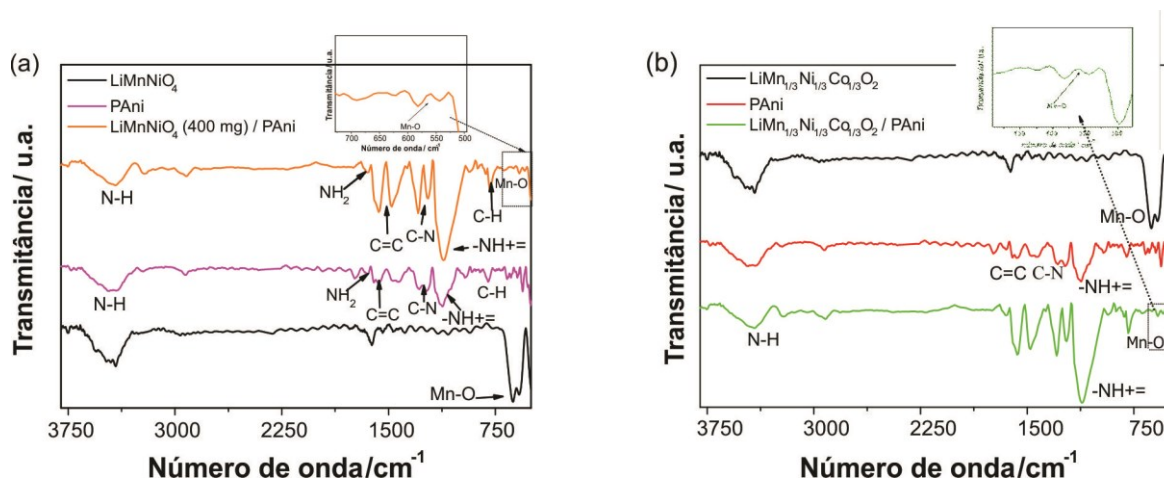


Fonte: Silverstein e Welbster (1996).

Na Figura 33 observam-se nos espectros de infravermelho de ambos os óxidos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ duas bandas fracas na região de baixa frequência em torno de 721 e 630 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às bandas características de estiramento (ν) Mn-O e deformação (δ) Mn-O, respectivamente (CANOBRE et al 2009; HUANG; YUAN; CHEN, 2011).

Além disso, constata-se no espectro obtido para a PANi (Figura 33) uma banda ao redor de 1.130 cm^{-1} , que é denominada na literatura como uma “banda eletrônica”, sendo associada, portanto, com a condução da forma dopada da PANi, mais especificamente ao modo de vibração das estruturas $-\text{NH}^+=$ (NEOH; KANG; TAN, 1993).

Figura 33 – Espectros de infravermelho do compósito de a) $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$; e b) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes.

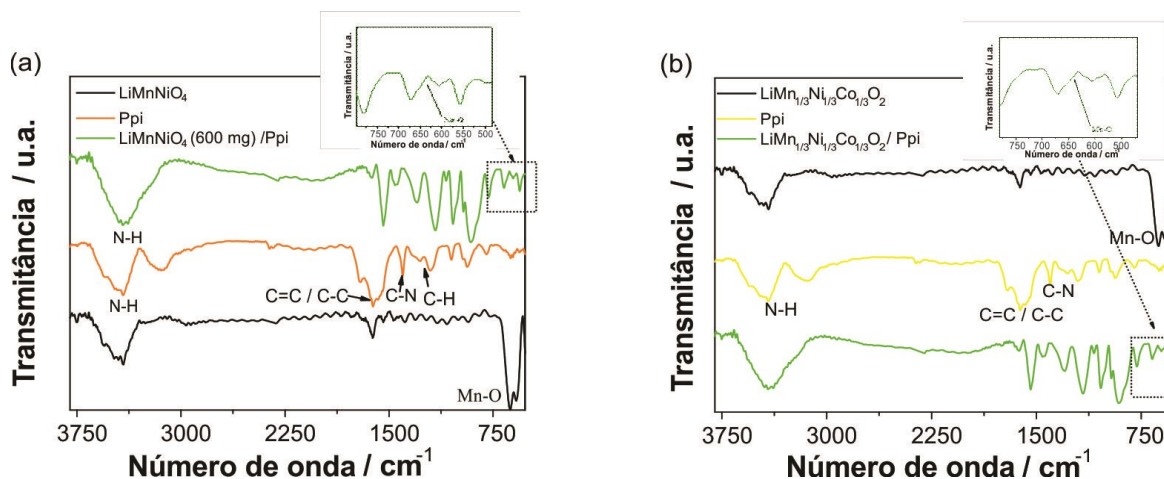


Fonte: Freitas (2014).

A banda correspondente à deformação C-H fora do plano decorrente da presença de anéis benzênicos monossustituídos não foi observada, o que indica que o grau de polimerização é elevado, tanto na obtenção da PAni quanto do compósito que contém a PAni (Figura 33). Essa interpretação também é confirmada pela presença, em ambos os materiais, de uma banda ao redor de 1.300 cm^{-1} , que é frequentemente associada com o estiramento C-N de grupamentos aminas aromáticos secundários (RYU et al 2001). A banda ao redor de 1.232 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional C-N das espécies benzênicas (QUILLARD et al 1994).

Já no espectro de IV obtido para o Ppi observam-se as seguintes bandas: combinação das vibrações de estiramento C=C e C-C correspondentes ao anel de pirrol a 1.542 cm^{-1} , estiramento vibracional C-N a 1.468 cm^{-1} e estiramentos vibracional C-H dentro do plano a 1.294 e 1.179 cm^{-1} (Figura 34). A maior definição da banda ao redor de 1.130 cm^{-1} atribuída ao estiramento NH^+ nos compósitos pode ser considerada como indício de uma forte interação da superfície do óxido com a estrutura conjugada dos polímeros condutores, como reportado em outros sistemas (XIA; WANG, 2002). As bandas que aparecem na região entre 3.000 e 3.500 cm^{-1} foram relacionadas com o estiramento N-H (Figuras 33 e 34).

Figura 34 – Espectros de infravermelho dos compósitos de: a) $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$; e b) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ e seus materiais constituintes.



Fonte: Freitas (2014).

Os espectros para os compósitos $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ mostram uma relação inversa das intensidades das bandas de IV localizadas em $1.575\text{ cm}^{-1}/1.474\text{ cm}^{-1}$, comparadas com as de PAni, revelando que os compósitos, independentemente do óxido usado, apresentam em sua estrutura mais unidades quinoides que a PAni, devido à extensão da conjugação da cadeia de PAni quando ela se polimeriza na superfície do óxido (NAGARAJA et al 2012).

A banda característica forte, aparecendo em torno de 1.130 cm^{-1} , foi descrita por POUGET et al. (1992) como a banda correspondente à condução eletrônica (NH^+), que caracteriza a deslocalização de elétrons, típicos da PAni condutora. No entanto, a intensidade da banda em 1.140 cm^{-1} no espectro do compósito aumentou em relação à de PAni. Huseyin, Wensheng e Jianyong (2000) relatam que a anilina fica inicialmente adsorvida na superfície do óxido disperso na mistura reacional onde a polimerização da anilina se originou. Em seguida, a adição de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ resultou em crescimento da cadeia de maneira restrita (confinada) em torno das partículas do óxido. A adsorção e a restrição do crescimento da cadeia do polímero condutor restringiram os modos de vibração da PAni, levando à mudança na intensidade das bandas dos espectros de IV, o que indicou uma provável interação entre a PAni e óxido.

4.4 Caracterização térmica por análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica é aplicada a uma gama de materiais e para o desenvolvimento de uma grande variabilidade de estudos. As técnicas termoanalíticas podem ser aplicadas em diversas áreas da ciência e tecnologia. Na maioria das vezes, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes sobre um dado sistema

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda) é determinada pela temperatura e/ou pelo tempo, enquanto a amostra é submetida a uma determinada programação controlada de temperatura. Essa técnica permite analisar as alterações de massa das substâncias em decorrência do aquecimento, possibilitando estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, assim como a temperatura em que começam a se decompor, e acompanhar o andamento de reações de desidratação, desidroxilação, oxidação, combustão, decomposição, etc. O modo de TG mais comumente utilizado é o da dinâmica ou convencional, em que a amostra é aquecida em um ambiente cuja temperatura varia de maneira predeterminada, de preferência à razão de aquecimento linear.

Os experimentos para avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperatura específicas, etc.). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Evidentemente que durante os processos térmicos a amostra deve liberar um produto volátil em virtude dos processos físicos ou químicos, como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou a fatores instrumentais.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m), em função da temperatura (T) ou do tempo (t), conforme a equação 9.

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad \text{Equação (9)}$$

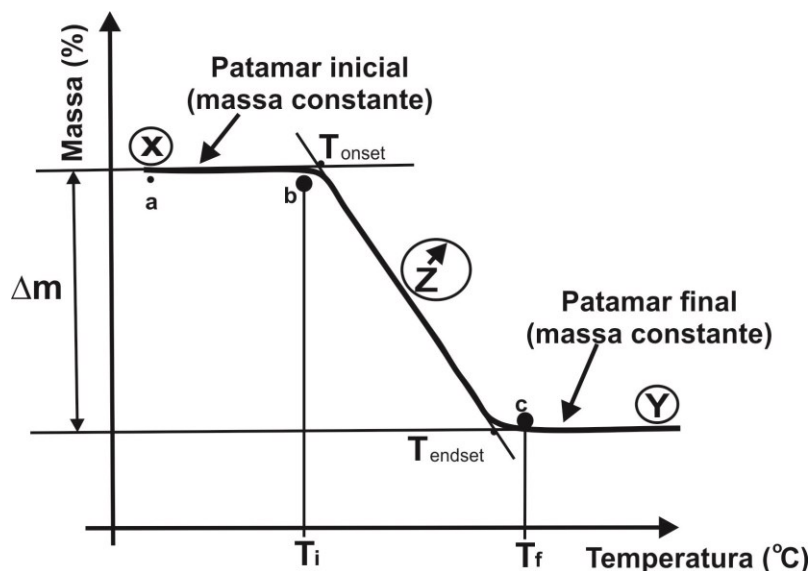
Essas curvas são denominadas curvas termogravimétricas ou, simplesmente, curvas TG. A Figura 35 ilustra as características de uma curva TG para o processo de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa. Nessa curva constata-se que a substância X é termicamente estável entre os pontos a e b (patamar inicial). No ponto b, que corresponde à T_i (temperatura na qual as variações acumuladas de massa totalizam o valor que a balança é capaz de detectar), inicia-se o processo de decomposição térmica com a liberação do componente volátil Z. No ponto c, que corresponde à T_f (temperatura na qual as variações acumuladas de massa atingem o valor máximo), há o término da decomposição térmica, com a liberação do volátil Z e a completa formação da substância Y, que a partir desse ponto é termicamente estável (patamar final). O degrau bc, que corresponde à diferença $T_f - T_i$ (intervalo de reação), permite obter dados quantitativos sobre a variação de massa sofrida pela amostra (Δm) em relação ao eixo de ordenadas. A temperatura onset (T_{onset}) é definida como o início extrapolado do evento térmico e corresponde ao ponto de intersecção da linha de base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no intervalo de reação, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão. Na prática, a T_{onset} é usada com o propósito de comparação, visto que ela é mais fácil de ser determinada que a T_i . Semelhantemente, a temperatura endset (T_{endset}) corresponde ao final extrapolado do evento térmico. Esse hipotético processo de decomposição térmica, ilustrado na Figura 36, pode ser representado pela equação 10.



4.4.1 Caracterização térmica dos compósitos LiMnNiO₄/PAni por análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 35 corresponde ao TGA dos compósitos condutores constituídos de LiMnNiO₄/PAni com 100, 200, 400 e 800 mg de LiMnNiO₄. A porcentagem de perda de massa de óxido foi determinada a partir $T_f - T_i$, conforme relatado na descrição da técnica de TGA.

Figura 35 – Características de uma curva TG da reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa.



Fonte: Canevarolo Júnior (2004).

A Figura 35 mostra os TGAs dos compósitos condutores constituídos de LiMnNiO_4 e PANi, onde se observa a perda de massa dos compostos em função da temperatura de degradação. Os compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$ foram sintetizados com diferentes quantidades (de 100 a 800 mg) de óxido. A quantidade de óxido incorporado não foi a mesma em todos os compósitos sintetizados, provavelmente devido às condições experimentais, como: não homogeneidade da solução e possível decantação de parte dos óxidos presentes na solução. As maiores quantidades de óxido incorporados no compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{polianilina}$ foram de 30 e 37%, quando foram utilizados 400 e 800 mg de óxido misto, respectivamente (Tabela 10).

Tabela 9 – Valores da porcentagem de óxido incorporada nos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$.

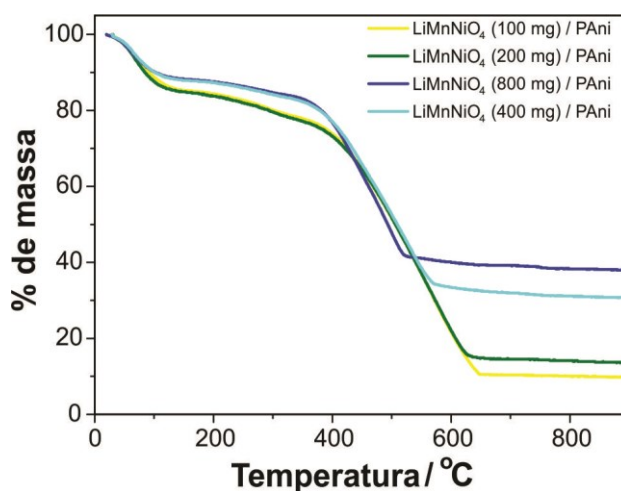
Compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$	
Massa de Óxido	% de Óxido Restante
100	9
200	13
400	30
800	37

Fonte: Freitas (2014).

4.4.2 Caracterização térmica dos compósitos contendo os diferentes óxidos e seus constituintes por Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva de TGA dos óxidos de LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ apresenta um pequeno decréscimo de massa a 742 °C, permanecendo praticamente constante até 900 °C, o que indica a boa estabilidade térmica dos óxidos mistos investigados (Figura 36).

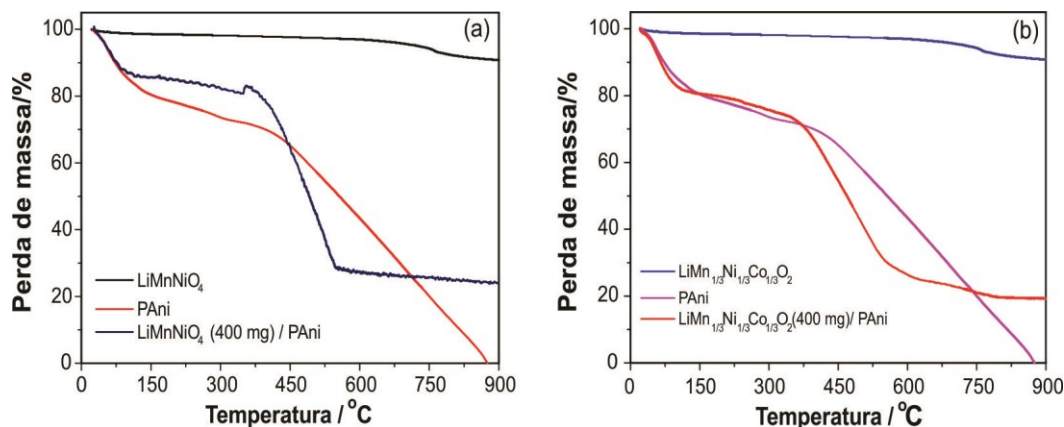
Figura 36 – TGA dos compósitos $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ com 100, 200, 400 e 800 mg de LiMnNiO_4 .



Fonte: Freitas (2014).

Nas curvas de TGA dos polímeros condutores (PAni e Ppi) (Figura 37) constataram-se três estágios de perda de massa abaixo de 600 °C. O primeiro estágio de perda de massa varia de 33 a 100 °C e pode ser atribuído às moléculas de água fortemente ligadas aos polímeros e que provavelmente não tenham sido removidas. O segundo estágio de perda de massa varia de 160 a 270 °C e foi atribuído à eliminação de dopantes (cloretos presentes no eletrólito). O último estágio, de 370 a 620 °C, é atribuído à decomposição térmica das cadeias dos polímeros (BEKRI-ABBES; SRASRA, 2010). Ao final da análise não restou resíduo dos polímeros condutores analisados.

Figura 37 – TGA (a) do óxido LiMnNiO_4 , da PANi e dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4(400 \text{ mg})/\text{PANi}$; e (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, da PANi e dos compósitos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(400 \text{ mg})/\text{PANi}$.

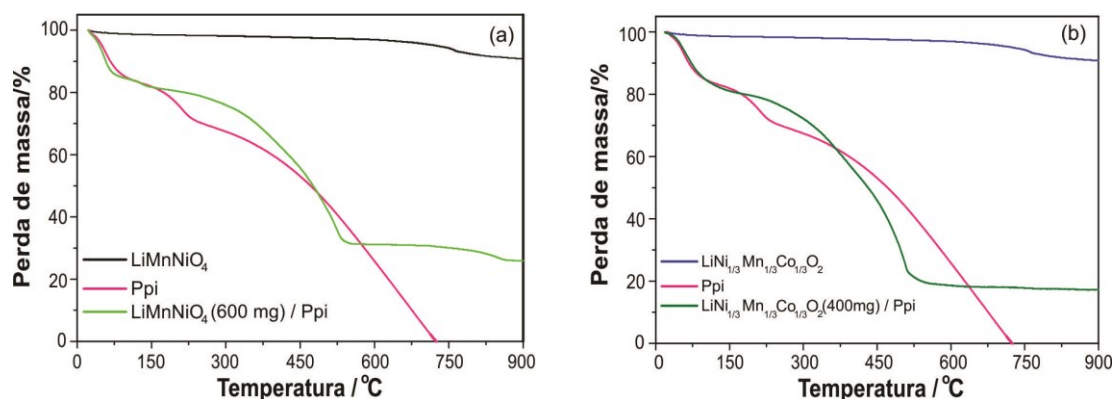


Fonte: Freitas (2014).

Para os compósitos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$ (Figura 37b) constatou-se 15% de perda de massa a 100 °C, atribuída à evaporação da água; 29% de perda de massa a 300 °C, correspondente à decomposição térmica das cadeias da PANi; e aproximadamente 20% em massa de óxido, que corresponde à massa que não foi degradada após 600 °C. Para os compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$ (Figura 37a) constatou-se 18% de perda de massa a 100 °C, atribuída à evaporação da água; 27% de perda de massa a 355 °C, correspondente à decomposição térmica das cadeias da PANi; e aproximadamente 20% em massa de óxido, que corresponde à massa que não foi degradada após 600 °C.

Para o compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ (Figura 38a) constatou-se perda de massa de 16% a 110 °C, devido à presença de água. Outra perda de massa em torno de 68% observada nesse espectro é referente à decomposição de polipirrol em 600 °C, restando aproximadamente 24% em massa de óxido, que corresponde à massa que não foi degradada após 600 °C. Já para o compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ (Figura 38b), constatou-se perda de massa de 16%, a 100 °C, devido à presença de água. Outra perda de massa, em torno de 80%, é referente à decomposição de polipirrol em 600 °C, restando aproximadamente 18% em massa de óxido, que corresponde à massa que não foi degradada após 600 °C.

Figura 38 – TGA (a) do óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, do Ppi e do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (600 mg)/Ppi; e (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, do Ppi e do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (400 mg)/Ppi.



Fonte: Freitas (2014).

Pode-se inferir que não houve aumento da estabilidade térmica dos compósitos condutores, independentemente do óxido utilizado, quando comparada à dos polímeros condutores isolados, pois tanto na presença quanto na ausência de óxido misto a temperatura de degradação da PANi foi em torno de 400 °C e do Ppi em torno de 350 °C. Portanto, os compósitos condutores contendo PANi apresentam estabilidade térmica um pouco maior do que aquela do Ppi (em torno de 550 °C para os compósitos de PANi e em torno de 400 °C para os compósitos de Ppi). Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 10, a porcentagem de óxido no compósito condutor variou entre 18 e 24%. Dentre todos os compósitos investigados o de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /Ppi foi o que apresentou a menor porcentagem de incorporação de óxido (cerca de 18%), devido à provável decantação do óxido durante a síntese do compósito condutor.

Tabela 10 – Composição dos materiais constituintes em massa dos compósitos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /PANi e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /Ppi.

Compósito	Massa de Óxido (%)	Massa de Polímero Condutor (%)
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (400 mg)/PANi	24	76
LiMnNiO_4 (400 mg)/PANi	20	80
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (600mg)/Ppi	18	82
LiMnNiO_4 (600 mg)/Ppi	24	76

Fonte: Freitas (2014).

4.5 Caracterização eletroquímica dos compósitos e seus materiais constituintes por voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica que é classificada como dinâmica por ser operada em uma célula eletroquímica com corrente elétrica medida em função de um potencial. Essa técnica é baseada em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente. O potencial é aplicado de maneira controlada entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência. Entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo mede-se a magnitude da corrente elétrica que passa pelo sistema eletroquímico, conseqüentemente são obtidas informações sobre o analito, originando o voltamograma, que implica um gráfico que relaciona a densidade de corrente em função do potencial. A magnitude da corrente proveniente da transferência de elétrons durante o processo de oxirredução pode estar relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e na célula eletroquímica, de acordo com a Equação 11.



$$i_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0$$

em que

n é o número de elétrons envolvidos no processo;

A é a área do eletrodo (cm^2);

D_0 é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

C_0 é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3}); e

v é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

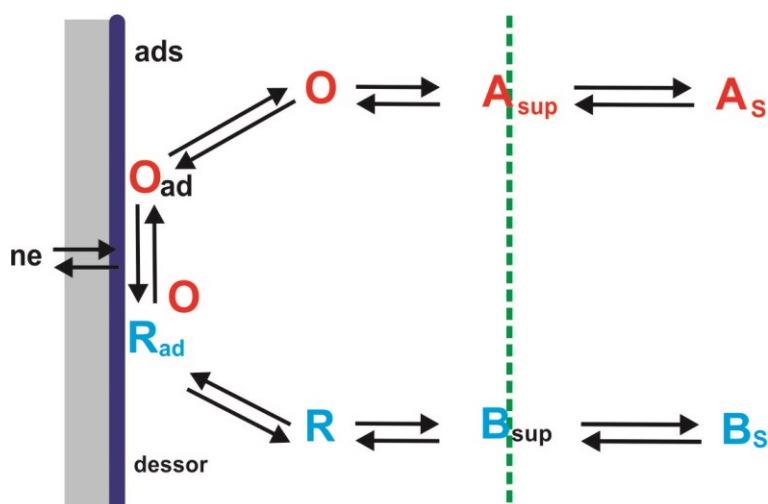
Um eletrodo atrai predominantemente espécies carregadas que podem ou não reagir na sua superfície. Logo, a reação eletródica é composta por uma série de etapas. Para descrever qualquer processo eletródico deve ser considerado, primeiramente, o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e, então, a reação que ocorre no eletrodo. Assim, a velocidade da reação eletródica é governada por três processos: (I) transporte de massa, ou seja, a espécie pode chegar até a superfície do eletrodo por meio de três fenômenos de transporte de massa: a) difusão proveniente de um gradiente de concentração; b) migração de partículas carregadas proveniente do campo elétrico aplicado; e c) convecção

proveniente de um processo mecânico, que ocorre devido à agitação da solução ou ao aumento de temperatura; (II) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); e (III) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem, por sua vez, ser homogêneas (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneas (decomposições catalíticas, cristalização, adsorção, dessorção) (PLAMBECK, 1982). Um esquema ilustrativo do transporte de massa e de carga é apresentado na Figura 39.

É indispensável que o transporte de massa seja contínuo, caso contrário a concentração da espécie eletroativa de interesse na superfície do eletrodo irá decrescer rapidamente, inviabilizando a relação com a concentração do analito no seio da solução. O transporte de massa pode ocorrer de três maneiras: pela migração, pela convecção e a pela difusão.

Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para que os transportes por migração (movimento de íons através da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho) e convecção (movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução) sejam minimizados.

Figura 39 – Figura ilustrativa dos processos de transporte de massa e de carga.



Fonte: Pacheco, Semaan e Almeida (2013).

No caso da migração, o uso de excesso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte (concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) impede a formação de um campo elétrico, devido ao gradiente de cargas.

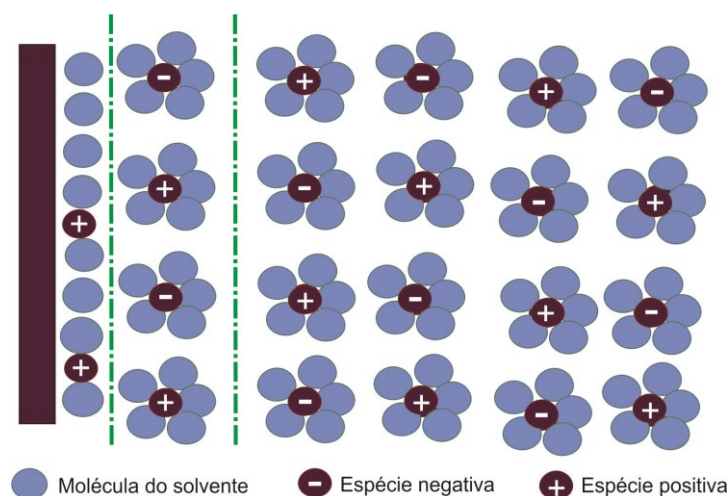
Já o transporte convectivo é minimizado quando o distúrbio mecânico da solução cessa (agitação mecânica e/ou borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Assim, em voltametria cíclica considera-se que o transporte de massa é basicamente realizado pela difusão, ou seja, movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse.

Por exemplo, considerando a reação redox (equação 1) no sentido direto, à medida que a espécie oxidada “O” começa a ser reduzida, há decréscimo da concentração de “O” na superfície do eletrodo, e espontaneamente surgirá o fluxo de “O” do seio da solução para a interface eletrodo/solução, devido à criação do gradiente de concentração.

A transferência de carga e consequentemente as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo-solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes. A corrente faradáica, relativa à reação de oxirredução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução.

A interface eletrodo/solução é uma região bem diferente de todo o restante da solução e é onde a maior diferença de potencial ocorre, podendo ser descrita pelo modelo de Stern-Grahame, que é síntese dos modelos modificados de Helmholtz e Gouy e Chapman. A dupla camada pode ser representada esquematicamente pela Figura 40.

Figura 40 – Representação esquemática da dupla camada segundo a síntese de Stern dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman.



Quando a superfície do eletrodo de trabalho, imerso na solução de eletrólito suporte, se encontra carregado (positiva ou negativamente), ela irá alterar a camada de solução imediatamente vizinha da superfície do eletrodo (ALEIXO, 2003). Seguindo esse

raciocínio, Helmholtz postulou que essa distribuição de cargas ao longo do eletrodo iria produzir uma orientação das moléculas do solvente imediatamente vizinha ao eletrodo, de forma a criar uma contracamada elétrica cuja carga total e densidade de carga seriam iguais às do eletrodo de trabalho, porém teriam sinais opostos, para manter a neutralidade elétrica do sistema.

Essa interface formada por duas lâminas de cargas opostas em sinais é denominada de dupla camada elétrica, sendo bastante compacta, ou seja, as moléculas do solvente na camada adjacente não possuem mobilidade, estando especificamente adsorvidas no eletrodo (plano interno de Helmholtz ou camada interna). Além dessa camada, há uma região na qual as moléculas solvatadas da espécie eletroativa de interesse estariam presentes, porém devido ao seu raio de hidratação não conseguem atingir a superfície do eletrodo. Esse plano se estende a partir da fronteira da camada interna até a fronteira da região denominada seio da solução. Essa região é denominada *plano externo de Helmholtz*, *camada externa* ou *camada difusa*. Nessa camada externa, que é mais larga que a camada interna, as moléculas do analito solvatados possuem certa mobilidade e sofrem atração do eletrodo por interações de longa distância.

A concentração de analito na camada difusa é proporcional à concentração de analito no seio da solução, cuja importante consequência é proporcionar um aspecto analítico quantitativo na medida de corrente gerada pela interação do analito com o eletrodo. A largura da camada externa depende da composição da solução e é limitada por convecção, variando entre 0,3 e 0,5 mm em um ambiente sem agitação mecânica. Quando a solução é mantida sob agitação, a largura dessa camada decresce significativamente para valores entre 0,01 e 0,001 mm. Além dessa camada externa existe o seio da solução, onde as moléculas não sofrem nenhum tipo de interação com o eletrodo.

Normalmente, a transferência de carga se dá quando o analito atinge a camada externa (difusa), mas em alguns casos, onde ocorre adsorção específica, o analito pode chegar até a camada interna (compacta), substituindo moléculas do solvente e adsorvendo especificamente ao eletrodo. A corrente observada na interação do analito com o eletrodo (oxirredução) é a faradáica (denominada assim por obedecer à lei de Faraday), e é proporcional à concentração de analito ativo no seio da solução. O outro tipo de corrente, a corrente capacitiva, não é proporcional à concentração do analito e nem obedece à lei de Faraday (não faradáica), é apenas uma corrente que é gerada devido à presença de acúmulo

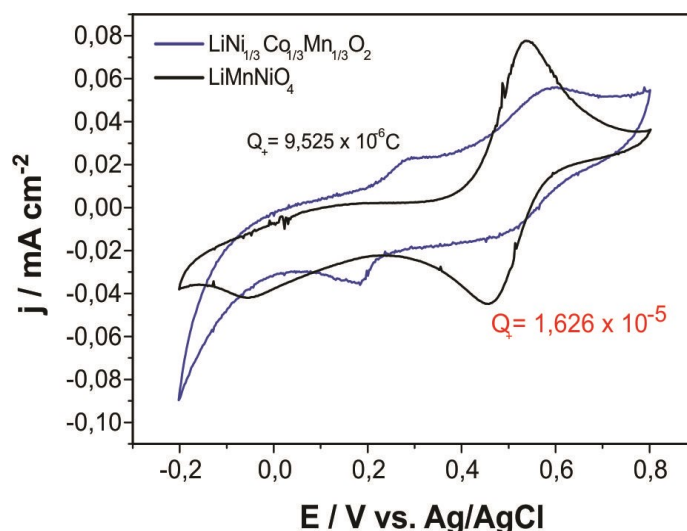
de elétrons na superfície do eletrodo, aumentando a carga da dupla camada elétrica (corrente transiente causada por mudanças na superfície do eletrodo e da solução).

4.5.1 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica dos óxidos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtidos pelo método sol-gel

Pelo fato de os óxidos LiMnNiO_4 calcinados terem apresentado picos de difração característicos da estrutura espinélio romboédrica independentemente do tempo de calcinação, realizou-se a voltametria do óxido calcinado por 2 horas, por ele ter a estrutura espinélio em menor tempo de calcinação.

Na Figura 41 observa-se a presença de picos de oxidação e redução nos voltamogramas cíclicos de ambos óxidos (LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$). A carga anódica apresentada pelo LiMnNiO_4 foi de $1,626 \times 10^{-5}$ C e a do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ foi de $9,525 \times 10^{-6}$ C. Constatam-se, no voltamograma cíclico do LiMnNiO_4 , picos de oxidação e de redução mais bem definidos do que aqueles obtidos para o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. O pico de oxidação corresponde à desintercalação dos íons lítio da estrutura do óxido devido à oxidação do Mn^{3+} para Mn^{4+} (em torno de 0,5 V) e o pico de redução corresponde ao processo de intercalação de íons lítio na estrutura do óxido devido à redução de Mn^{4+} para Mn^{3+} (em torno de 0,5 V). No voltamograma cíclico do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nota-se, no sentido anódico, o primeiro pico atribuído à extração de íon lítio da estrutura LiMO_2 , correspondente à oxidação de Ni^{2+} e Co^{3+} (em torno de 0,3 V). O último é atribuído à remoção do íon lítio da estrutura Li_2MnO_3 correspondente à redução de Ni^{3+} e Co^{4+} (em torno de 0,2 V). No processo catódico, o primeiro pico é atribuído à reinserção do Li à estrutura $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ e o segundo pico é atribuído à reinserção do Li à estrutura $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (GAO et al 2012).

Figura 41 – Voltamograma dos óxidos de LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ em eletrólito orgânico EC/DMC/ LiClO_4 1,0 mol L^{-1} a 0,1 mV s^{-1} após 20 ciclos voltamétricos.



Fonte: Freitas (2014).

4.5.2 Caracterização eletroquímica dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ e seus materiais constituintes por voltametria cíclica

Para os compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, independentemente da quantidade de óxido misto utilizada, há a presença de picos de oxidação e redução, o que indica que nesses compósitos os processos faradáicos prevalecem aos capacitivos.

Constata-se que o compósito contendo 400 mg de óxido misto apresentou os maiores valores de densidade de corrente anódica e, conseqüentemente, de carga anódica ($Q_+ = 3,323 \times 10^{-1} \text{ C}$), comparado com os demais compósitos (Tabela 11). Comparado com os constituintes individuais, PAni ($Q_+ = 2,354 \times 10^{-3} \text{ C}$) e óxido misto ($Q_+ = 1,626 \times 10^{-5} \text{ C}$), o que indica interação mais efetiva entre esses materiais. Portanto, como a quantidade de 400 mg de óxido no compósito $\text{LiNiMnO}_4/\text{PAni}$ apresentou as melhores propriedades eletroquímicas, ela foi adotada para a síntese do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$, para efeitos comparativos.

Tabela 11 – Valores de carga anódica e porcentagens dos materiais constituintes dos compósitos de LiMnNiO₄/PAni.

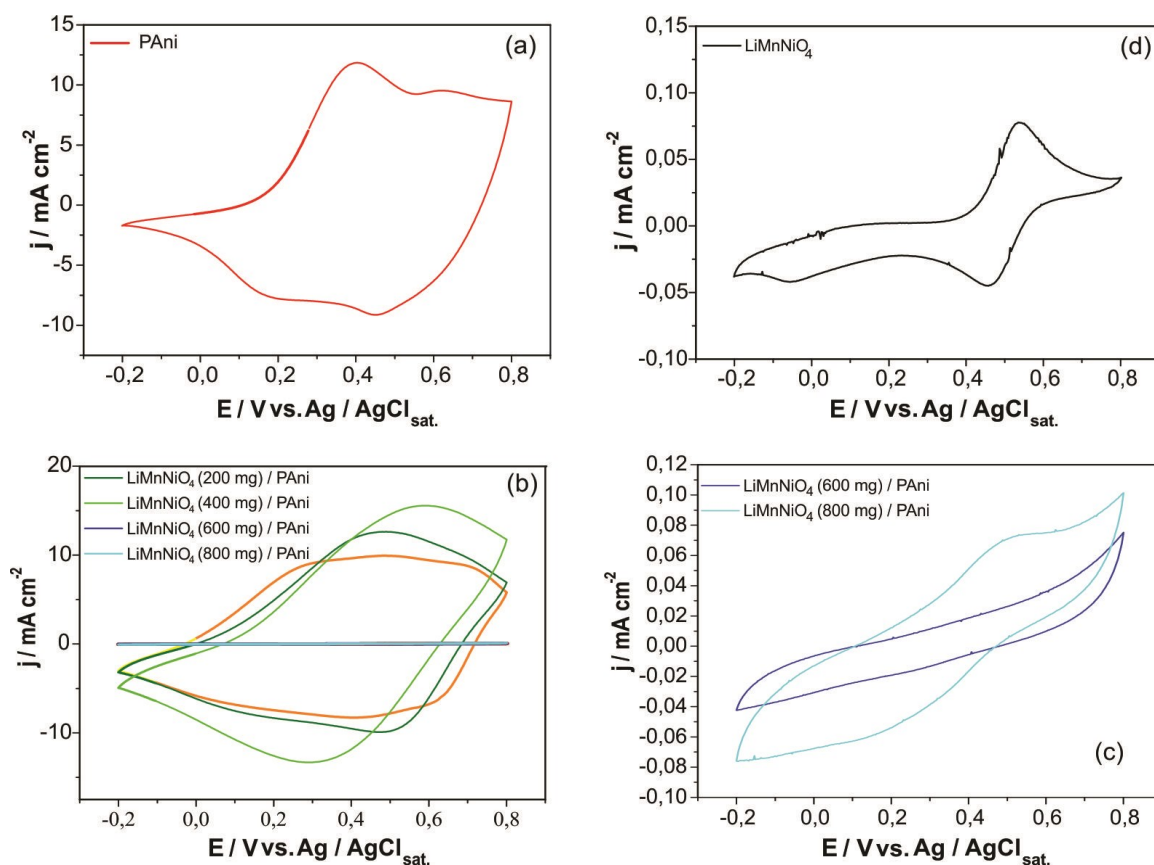
Compósito	Q _a / C	Porcentagem de Óxido	Porcentagem de PAni
LiMnNiO ₄	1,626 x 10 ⁻⁵	100	0
LiMnNiO ₄ (100 mg) /PAni	2,543 x 10 ⁻²	9	91
LiMnNiO ₄ (200 mg) /PAni	2,747 x 10 ⁻²	13	87
LiMnNiO ₄ (400 mg) /PAni	3,323 x 10 ⁻¹	30	70
LiMnNiO ₄ (800 mg) /PAni	1,879 x 10 ⁻³	37	63
PAni	2,354 x 10 ⁻³	0	100

Fonte: Freitas (2014).

Os voltamogramas cíclicos da PAni e do óxido estão na Figura 42a. No voltamograma da PAni nota-se a presença de um pico de oxidação em torno de 038 V vs. Ag/AgCl_(sat), correspondente à oxidação da leucoesmeraldina a esmeraldina, e de um pico de redução em torno de 0,44 V vs. Ag/AgCl_(sat), correspondente à redução da esmeraldina à leucoesmeraldina. No voltamograma do óxido constata-se baixo valor de densidade de corrente, pelo fato de o material não ser um bom condutor eletrônico.

Em todos os voltamogramas cíclicos dos compósitos da Figura 42b observam-se, independentemente da quantidade de óxido utilizada, perfis predominantemente faradáicos, entretanto o compósito LiMnNiO₄ (400 mg)/PAni que continha 30% de LiMnNiO₄ e 70% de PAni foi o que apresentou a maior densidade de corrente e, conseqüentemente, carga anódica (3,323 x 10⁻¹ C), quando comparado com as dos demais compósitos sintetizados, o que indica que essas porcentagens dos constituintes proporcionaram maior intensificação das propriedades eletroquímicas do compósito resultante. Ademais, no voltamograma cíclico do compósito LiMnNiO₄ (400 mg)/PAni há um pico de oxidação em torno 0,57 V vs. Ag/AgCl_(sat), correspondente à oxidação da leucoesmeraldina à esmeraldina, e um pico de redução em torno de 0,34 V vs. Ag/AgCl_(sat), correspondente à redução da esmeraldina à leucoesmeraldina, o que indica que a presença do óxido deslocou o pico de oxidação para maiores valores de potencial, desfavorecendo o transporte de carga (transferência de elétrons) no material compósito.

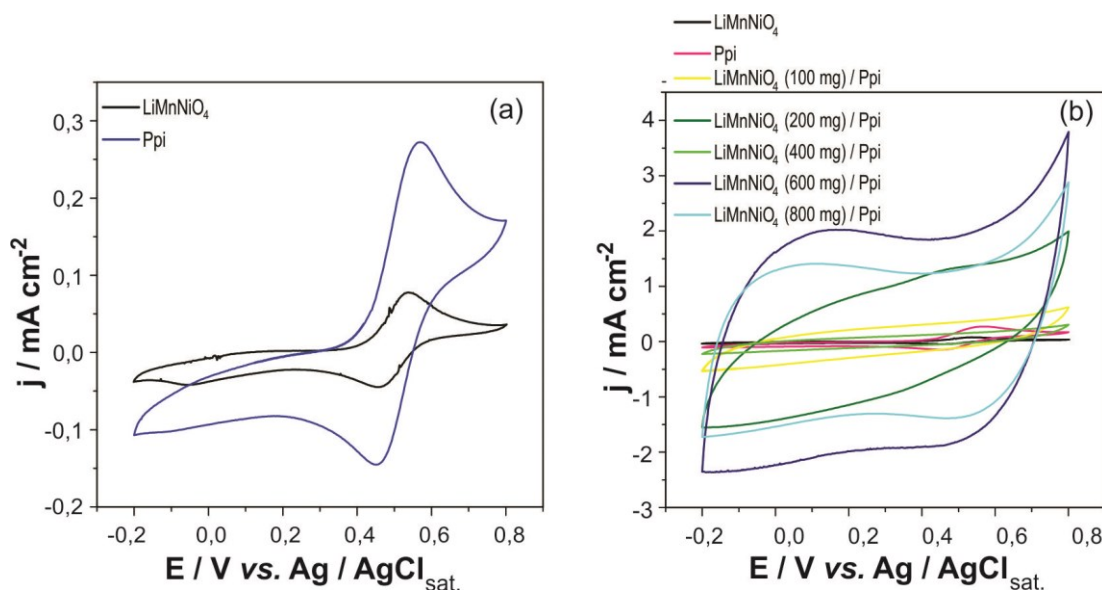
Figura 42 – Voltamograma de caracterização eletroquímica do (a) LiMnNiO_4 e da PANi; (b) do LiMnNiO_4 , da PANi e dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$; e (c) dos compósitos de LiMnNiO_4 (600 mg)/ PANi e LiMnNiO_4 (800 mg)/PANi em EC/DMC (50% v/v), contendo LiClO_4 1,0 mol L^{-1} a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Freitas (2014).

Para os compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$, independentemente da quantidade massa de óxido misto utilizada, constata-se perfis semelhantes a uma “caixa” (Figura 43b), indicando comportamento predominantemente capacitivo (está relacionado com o processo de carregamento da dupla camada elétrica, descrito anteriormente no item 4.5), podendo ser aplicado como eletrodos em supercapacitores. Cabe ressaltar ainda que houve aumento significativo da densidade de corrente e da carga anódica do compósito ($Q_+ = 7,948 \times 10^{-2} \text{ C}$) utilizando 600 mg de óxido misto, quando comparado com os demais compósitos e também em relação aos seus materiais constituintes, $Q_+ = 7,852 \times 10^{-3} \text{ C}$ para o polipirrol e $Q_+ = 1,626 \times 10^{-5} \text{ C}$ para o óxido misto, indicando uma provável interação entre o LiMnNiO_4 e o Ppi. Essas diferentes intensidades de densidade de corrente e carga anódica podem estar relacionadas às diferentes áreas superficiais dos eletrodos.

Figura 43 – Voltamograma (a) de caracterização do LiMnNiO_4 e do polipirrol em EC/DMC (50% v/v) contendo LiClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$; e (b) de caracterização do LiMnNiO_4 , do polipirrol e dos compósitos de $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ em EC/DMC (50% v/v) contendo LiClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ após 20 ciclos voltamétricos.



Fonte: Freitas (2014).

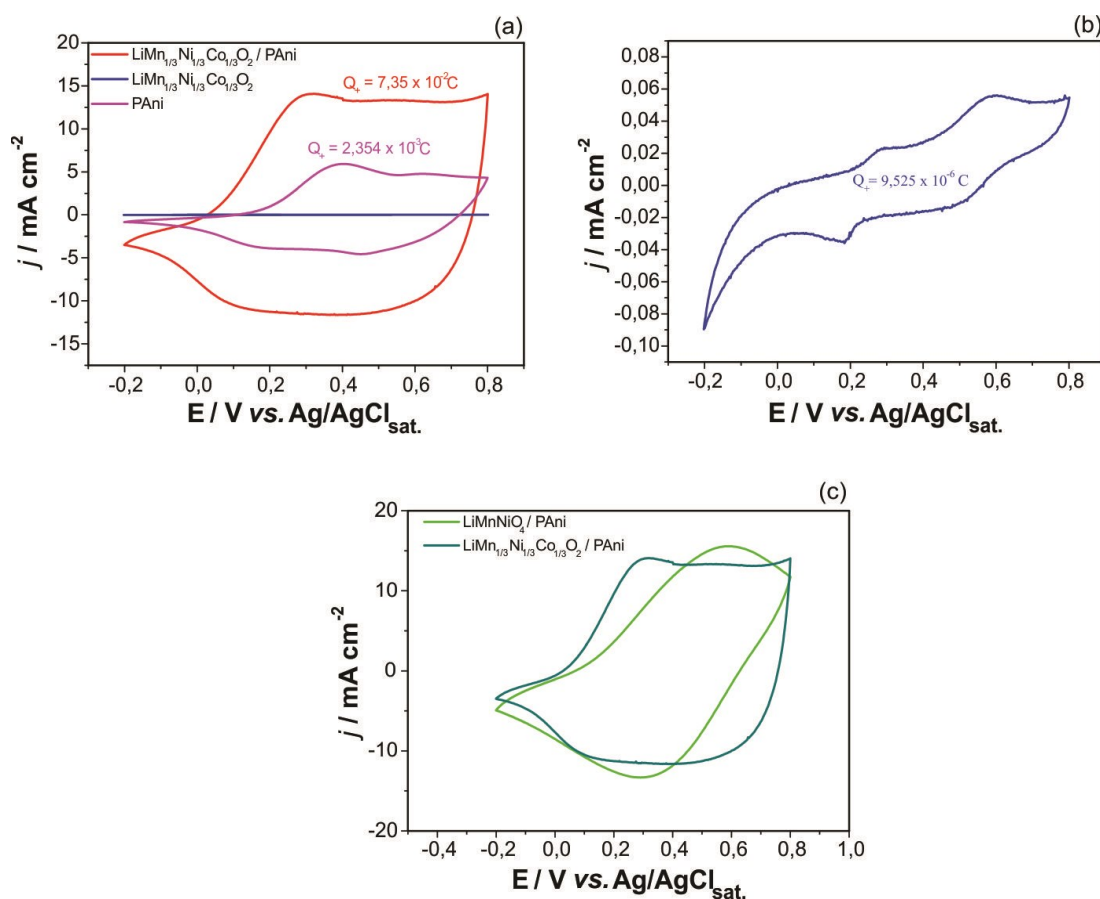
Dentre os compósitos contendo Ppi, o $\text{LiMnNiO}_4(600 \text{ mg})/\text{Ppi}$ foi o que apresentou as melhores propriedades eletroquímicas, portanto essa quantidade de óxido (600 mg) foi adotada também para a síntese química do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ para efeitos comparativos.

4.5.3 Caracterização eletroquímica dos compósitos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ e seus materiais constituintes por voltametria cíclica

Na Figura 44a observam-se os voltamogramas cíclicos da PAni e do óxido. No voltamograma cíclico da PAni nota-se a presença de um pico de oxidação em torno de $0,38 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$, correspondente à oxidação da leucoesmeraldina à esmeraldina, e um pico de redução em torno de $0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$, correspondente à redução da esmeraldina à leucoesmeraldina. No voltamograma do óxido observam-se baixo valor de densidade de corrente, pelo fato de o material apresentar baixa condutividade eletrônica, e dois picos de oxidação e de redução, conforme explicados no item 4.5.1. Já no voltamograma cíclico do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$, nota-se aumento significativo dos valores de densidades de correntes e, consequentemente, de carga anódica

($7,35 \times 10^{-2}$ C para o compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$), quando comparados com os de seus materiais constituintes ($9,525 \times 10^{-6}$ C para o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e $2,354 \times 10^{-3}$ C para a PAni sozinha). O compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ apresenta pico de oxidação em 0,30 V e pico de redução em 0,44 V, enquanto a PAni apresenta pico de oxidação em 0,38 V e pico de redução em 0,45 V). Além disso, nota-se o predomínio do comportamento faradáico com a presença de picos, porém não tão bem definidos. Portanto, no compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ houve intensificação das propriedades eletroquímicas devido ao sinergismo entre seus materiais constituintes (óxido e polímero condutor). Comparando-se os voltamogramas cíclicos dos compósitos condutores de PAni, constata-se que, independentemente do óxido utilizado, eles apresentaram valores de densidade de corrente semelhantes e comportamento predominantemente faradáico (podendo ser aplicado como material para a fabricação de baterias de íons lítio). No entanto, no voltamograma cíclico do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ observa-se a sobreposição de dois picos de oxidação e redução, correspondentes aos processos redox da PAni associada ao $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Figura 44c). No voltamograma cíclico do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ constata-se que os potenciais de pico de oxidação e redução estão mais próximos ($\Delta E_p = 0,19$ V), quando comparados com os potenciais de pico redox do compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ ($\Delta E_p = 0,30$ V). Esse fato indica que o compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ apresenta transporte de carga mais favorecido do que o do compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, indicando maior reversibilidade redox do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$.

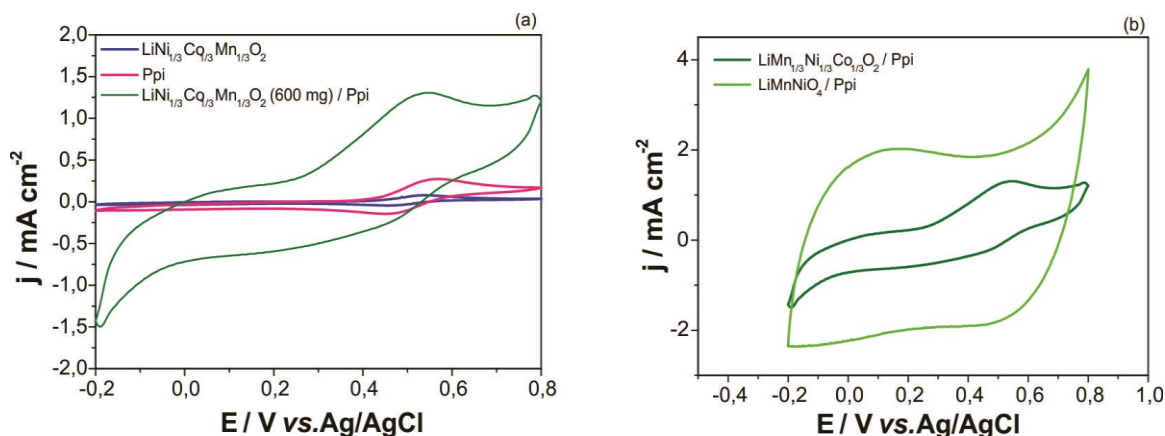
Figura 44 – Voltamograma cíclico (a) do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$; (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ calcinados por 12 horas a 900°C ; e (c) do compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ em eletrólito orgânico de EC/DMC/ LiClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Freitas (2014).

Para efeitos comparativos entre os diferentes compósitos contendo Ppi, a síntese química do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ foi realizada, utilizando 600 mg de óxido. No voltamograma cíclico do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$, observam-se maiores valores de densidade de corrente e consequentemente de carga anódica ($7,35 \times 10^{-2} \text{ C}$), quando comparados com o de seus materiais constituintes ($9,525 \times 10^{-6} \text{ C}$ para o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e $2,354 \times 10^{-3} \text{ C}$ para a PAni sozinha). Observa-se, pelo formato do voltamograma, um perfil faradáico juntamente com o capacitivo (Figura 45). Ao comparar os voltamogramas cíclicos dos compósitos condutores de Ppi, constata-se que perfil do voltamograma do compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$, apesar de apresentar valores de densidade de corrente maiores do que aqueles obtidos para o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$, é predominantemente capacitivo, o que inviabiliza sua aplicação como cátodos em baterias. Então, posteriormente, apenas os compósitos condutores constituídos de PAni e óxido é que serão testados como cátodos em baterias por cronopotenciometria galvanostática.

Figura 45 – Voltamograma cíclico (a) do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (600 mg)/Ppi, e seus materiais constituintes, em eletrólito orgânico de EC/DMC/ LiClO_4 1,0 mol L^{-1} ; e (b) voltamograma cíclico do composto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (400 mg)/Pani, e seus materiais constituintes, em eletrólito orgânico de EC/DMC / LiClO_4 1,0 mol L^{-1} .

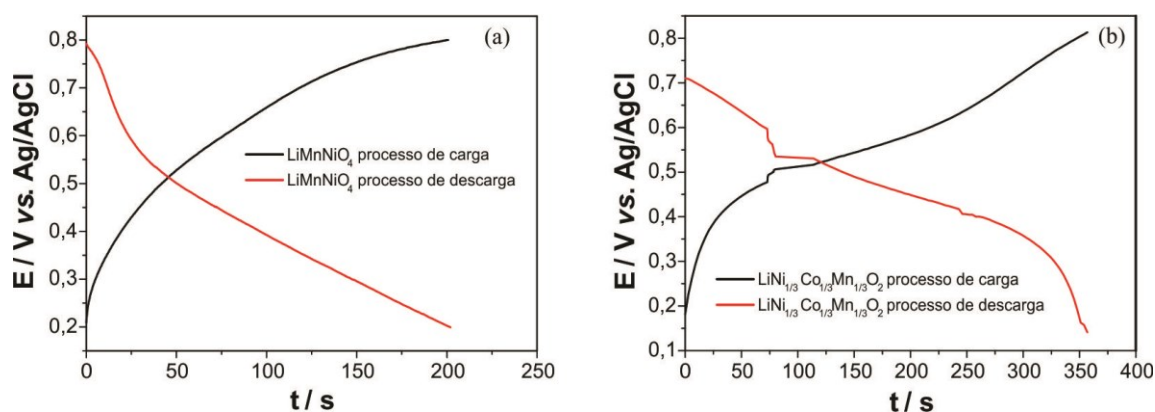


Fonte: Freitas (2014).

4.5.3.1 Capacidade específica de descarga dos compostos condutores e seus materiais constituintes pelos testes de carga e descarga

Realizaram-se os testes de carga e descarga, visando obter os valores de capacidade específica de descarga dos óxidos LiMnNiO_4 e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados pelo método sol-gel. Os testes de carga e descarga são realizados por cronopotenciometria, como apresentado na Figuras 46.

Figura 46 – Cronopotenciometria galvanostática (a) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (0,0003 g); e (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (0,0004 g) em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo 1 M LiClO_4 vs. Li/Li^+ a 0,5 mA cm^{-2} .



Fonte: Freitas (2014).

A partir dos dados da cronopotenciometria dos óxidos e da equação 12, podem-se calcular os valores das capacidades específicas de descarga após os 20 ciclos de carga e descarga.

$$C_{\text{esp}} = (j \times \Delta t)/m \quad \text{Equação (12)}$$

em que

C = capacidade específica de descarga;

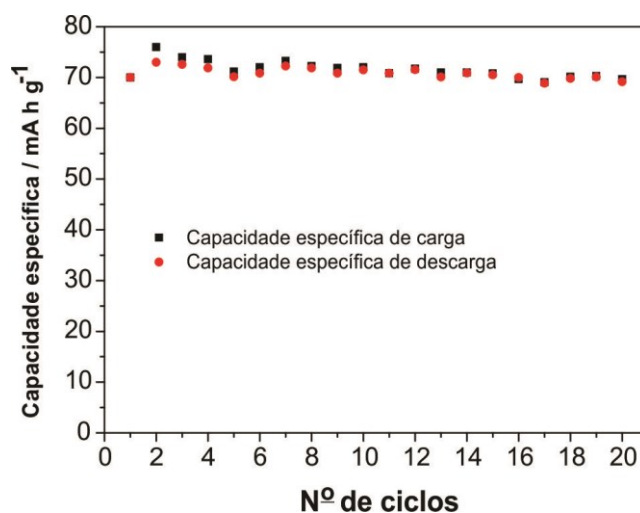
j = densidade de corrente;

Δt = intervalo de tempo decorrido para carregar e descarregar; e

m = massa de material eletroativo.

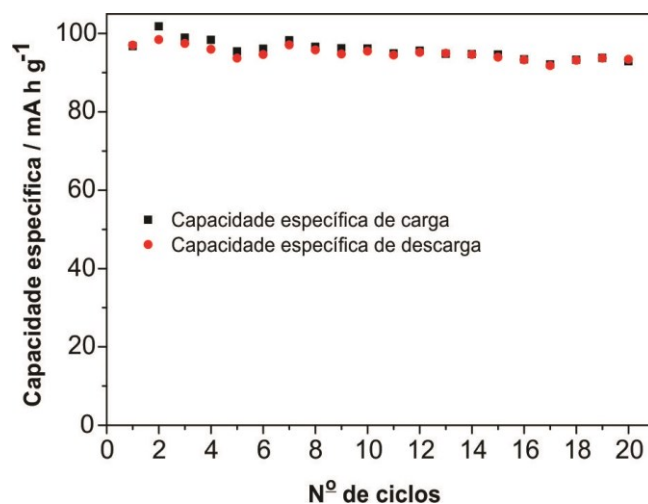
As Figuras 47 e 48 mostram a variação da capacidade específica de descarga com o número de ciclos para o LiMnNiO_4 e o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sintetizados pelo método sol-gel. Para o LiMnNiO_4 o valor encontrado foi em torno de 71 mA h g^{-1} , após 20 ciclos de carga e descarga. O óxido misto $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Figura 48) atingiu capacidade em torno de 97 mA h g^{-1} , após 20 ciclos de carga e descarga. Observa-se, nos primeiros ciclos de carga e descarga, variação nos valores de capacidade específica, e que após o oitavo ciclo houve estabilização dos valores devido à completa intercalação de um íon lítio por fórmula unitária, até a obtenção da estrutura estequiométrica $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, em que $0 < x < 1$.

Figura 47 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos do LiMnNiO_4 (massa de $0,0004 \text{ g}$ e densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$) em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo 1 M LiClO_4 vs. Li/Li^+ .



Fonte: Freitas (2014).

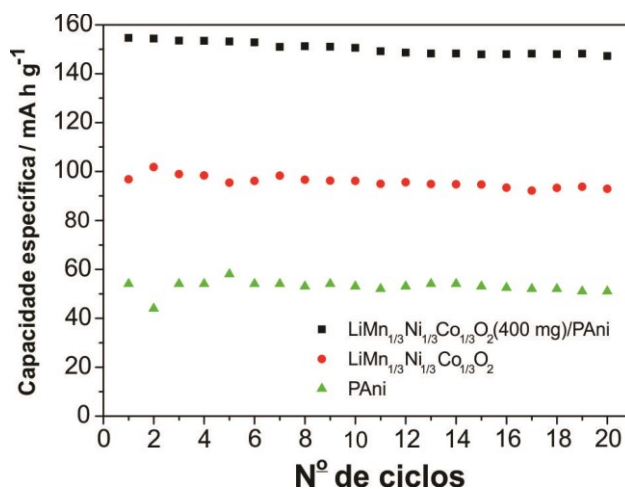
Figura 48 – Capacidade específica de descarga, em função do número de ciclos do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (massa de 0,0003 g e densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo 1 M LiClO_4 vs. Li/Li^+ .



Fonte: Freitas (2014).

Na Figura 49 tem-se a capacidade específica de descarga dos eletrodos constituídos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e PAni . Como pode ser visto no gráfico, os materiais mostraram que a capacidade específica de descarga inicial do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ é de 154 mA h g^{-1} , de 94 mA h g^{-1} para o óxido $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e de 53 mA h g^{-1} para a PAni pura. A capacidade específica de descarga inicial do compósito $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ aumentou para 60 mA h g^{-1} , comparado com a amostra do óxido puro, e para 101 mA h g^{-1} , comparado com a PAni pura.

Figura 49 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (massa de 0,0003 g e densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$) em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ vs. Li/Li^+ .



Fonte: Freitas (2014).

Na Tabela 12 estão alguns valores de capacidade específica de descarga para alguns materiais mais usados como cátodos em baterias secundárias. Observa-se que os compósitos condutores contendo óxidos mistos, independentemente do polímero condutor usado, apresentaram maiores capacidade específica de descarga do que os compósitos contendo LiMn_2O_4 , pois a convallescência do Co e Ni evita a deformação da estrutura do óxido ao longo dos testes de carga e descarga. Além disso, cabe ressaltar que outro material promissor como catodos em baterias é o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT), pois apresenta alta capacidade teórica de armazenamento de carga devido às ligações (-S-S-) (OYAMA et al 1995). Dentre os autores (Tabela 12) que sintetizaram compósitos constituídos de polímeros condutores (polianilina e polipirrol) e óxidos mistos, utilizando um agente químico como dispersante das partículas do óxido, destacam-se Zhang et al. (2011), que adicionaram 2% de Ppi e obtiveram um revestimento não homogêneo do óxido pelo polímero condutor. Portanto, as quantidades de óxido e polímero condutor influenciaram significativamente as propriedades eletroativas do compósito resultante. Além disso, constats-se na Tabela 12 que à medida que se aumenta a quantidade de polianilina no compósito há incremento no valor da capacidade específica de descarga, tendo o maior valor sido obtido para o compósito, contendo 15% de PAni, segundo Chang et al. (2013). Portanto, procuramos sintetizar os compósitos condutores com quantidades variadas de óxidos mistos e polímeros condutores.

Tabela 12 – Capacidade específica e eficiência coulômbica dos compósitos LiMnNiO₄/PAni, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/PAni e seus materiais constituintes.

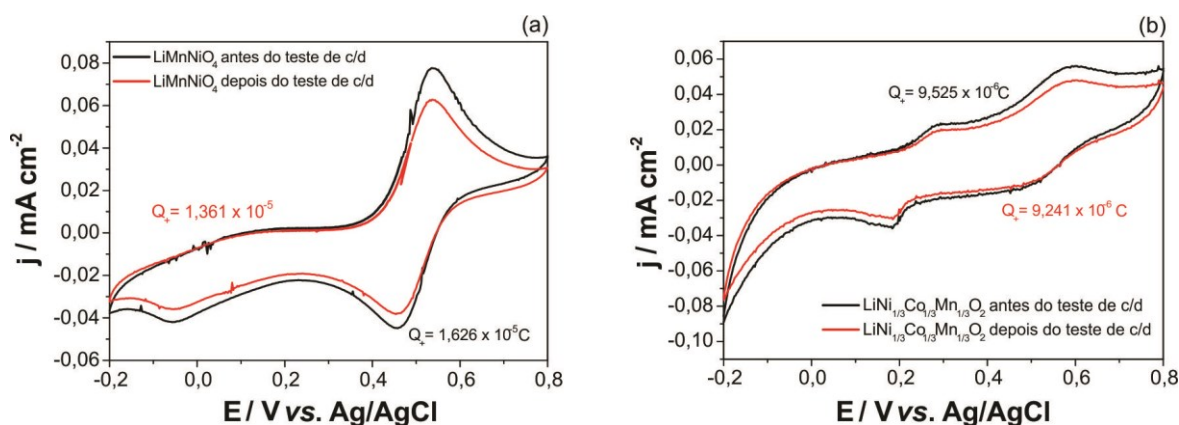
Material Ativo	Capacidade Experimental (mA h g ⁻¹)	Nº de Ciclos	Método de Preparação	Referência
Ppi(LiMn ₂ O ₄)	123	100	Químico	Kuwabata et al. (1999)
Ppi(LiMn ₂ O ₄)	152,2	100	Químico	Gemeay, Nishiyama e Kuwabata (1995)
Ppi(MnO ₂)	85,9	100	Químico	Gemeay, Nishiyama e Kuwabata (1995)
Ppi(PSS)	110	100	Eletroquímico	Momma et al. (1994)
C-LiFePO ₄ /Ppi	120	50	Eletroquímico	Huang, Park e Goodenoughz (2006)
C-Ppi	130	100	Eletroquímico	Davoglio (2009)
PAni(DMcT)	168	90	Eletroquímico	Canobre (2006)
Poli(DMcT)/Ppi	250	1	Template	Li, Zhan e Zhou (2003)
Poli(DMcT)/PDOT	205	1	Eletroquímico	Kiya et al. (2007)
Poli(DMcT)/Ppi	300	100	Eletroquímico	Davogli (2009)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ /Ppi (2%)	182	50	Co- precipitação	Zhang et al. (2011)
LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Fe _{1/3} O ₂ /PAni (9,5%)	181	40	Hidróxidos mistos	Karthikeyan et al. (2013)
LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Fe _{1/3} O ₂ /PAni (18,25%)	138	40	Hidróxidos mistos	Karthikeyan et al. (2013)
PAni	51	20	Sol gel	Este trabalho
LiMnNiO ₄	70	20	Sol gel	Este trabalho
LiMnNiO ₄ /PAni	112	20	Sol gel	Este trabalho
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	93	20	Sol gel	Este trabalho
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ /PAni	147	20	Sol gel	Este trabalho

Fonte: Freitas (2014).

Os testes de carga e descarga mostraram que os valores de capacidade específica de descarga dos óxidos (LiMnNiO₄ e do LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂) permaneceram praticamente constantes durante 20 ciclos, indicando uma boa estabilidade eletroquímica desses materiais. Os altos valores de eficiência coulômbica (de 95 a 99%) indicam boa reversibilidade redox. Os resultados obtidos neste trabalho foram superiores aos relatados na literatura, comparados aos trabalhos que sintetizaram compósitos de óxidos mistos de metais de transição com polímeros condutores. Karthikeyan et al. (2013) sintetizaram o LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3}O₂ com 2% de PAni, obtendo 127, 114 e 110 mA h g⁻¹ em taxas de 5, 30 e 40 C, respectivamente, portanto inferiores aos 154 mA h g⁻¹, obtidos pelo compósito LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/PAni. O aumento no valor da capacidade específica de descarga dos compósitos pode ser justificado pela intensificação das propriedades eletroquímicas entre as propriedades de armazenamento de carga apresentada pelos óxidos e a maior condutividade eletrônica apresentada pelos polímeros condutores.

Observa-se nos voltamogramas cíclicos dos óxidos investigados, antes e após os testes de carga e descarga, que suas cargas anódicas se mantiveram praticamente constantes após os 20 ciclos (Figura 50, a e b), o que indica boa estabilidade eletroquímica dos óxidos quando submetidos aos sucessivos processos redox, acompanhados das intercalações e desintercalações de íons lítio durante os testes de carga e descarga.

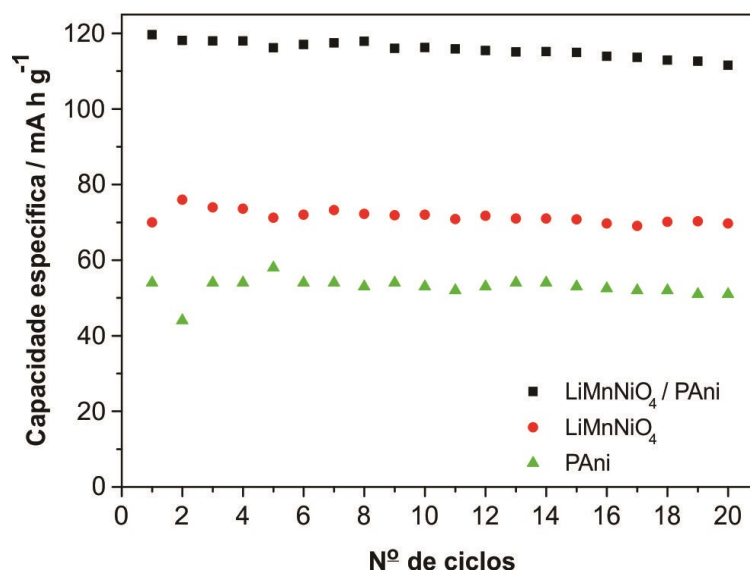
Figura 50 – Voltamograma (a) do LiMnNiO_4 ; e (b) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ calcinados por 12 horas a 900°C , em eletrólito orgânico de EC/DMC / LiClO_4 $1,0\text{ mol L}^{-1}$, antes e depois dos testes de carga e descarga.



Fonte: Freitas (2014).

Os valores de capacidade específica de descarga obtidos para os compósitos de LiMnNiO_4 (400 mg)/PAni, de LiMnNiO_4 e de PAni sintetizados via química foram 112, 70 e 51 mA h g^{-1} , respectivamente (Figura 51), após 20 ciclos de carga e descarga. Constatase na Tabela 13 que a eficiência coulômbica foi de 95% tanto para o compósito LiMnNiO_4 (400 mg)/PAni, quanto para o óxido LiMnNiO_4 puro. Esses maiores valores de capacidade específica de descarga dos compósitos poliméricos podem ser atribuídos a um provável efeito sinérgico entre os materiais. Os polímeros condutores possuem alta condutividade eletrônica e o LiMnNiO_4 tem alta capacidade de armazenamento de carga, então os compósitos condutores resultantes da associação desses materiais apresentam intensificação de suas propriedades eletroquímicas, sendo materiais promissores como cátodos de baterias de íon lítio.

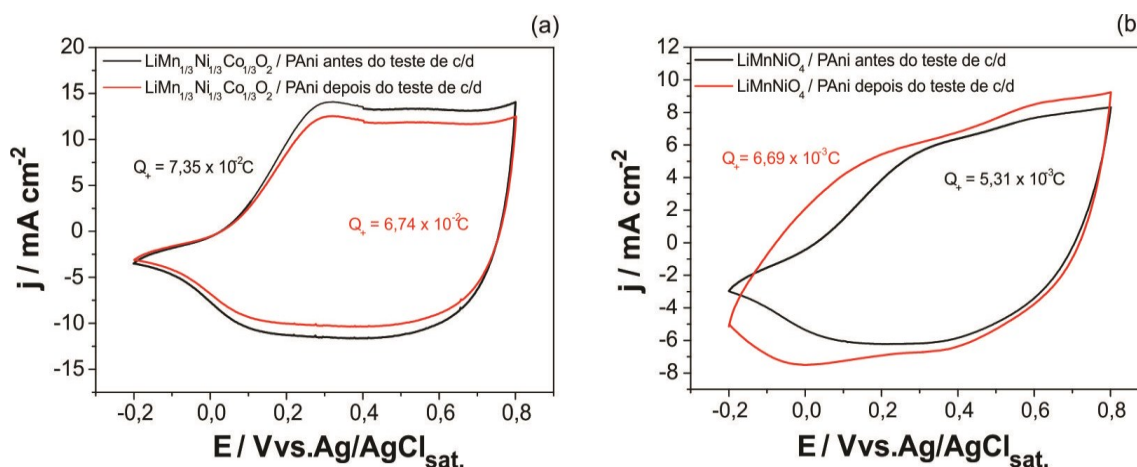
Figura 51 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos do composto $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ (massa de 0,0114 g) e seus materiais constituintes a $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ em meio de EC/DMC (50% v/v) contendo 1 M LiClO_4 vs. Li/Li^+ .



Fonte: Freitas (2014).

Os voltamogramas cíclicos dos compostos $\text{LiMnNiO}_4/\text{Ppi}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ tiveram um perfil semelhante a uma “caixa”, o que indicando um comportamento predominantemente capacitivo (Figura 52b e Figura 52a), enquanto os de PAni tiveram picos de oxidação e de redução, o que comprova o predomínio do processo faradáico, sendo, portanto, os mais promissores para serem testados como catodos de baterias de íons lítio.

Figura 52 – Voltamograma cíclico (a) do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 / \text{PAni}$ e (b) do $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, em eletrólito orgânico de EC/DMC / LiClO_4 1,0 mol L^{-1} , antes e depois dos testes de carga e descarga.



Fonte: Freitas (2014).

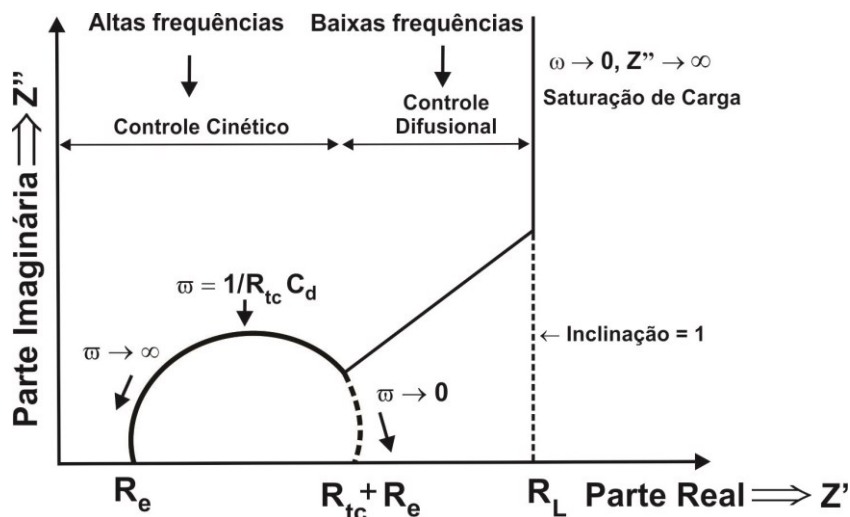
Observa-se nos voltamogramas cíclicos dos óxidos investigados antes e após os testes de carga e descarga que as cargas anódicas se mantiveram praticamente constantes ao longo dos 20 ciclos de carga e descarga (Figura 52, a e b), o que indica boa estabilidade eletroquímica dos compósitos quando submetidos aos sucessivos processos redox, acompanhados das intercalações e desintercalações de íons lítio durante os testes de carga e descarga.

4.5.3.2 Caracterização eletroquímica do compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes por espectroscopia de Impedância eletroquímica

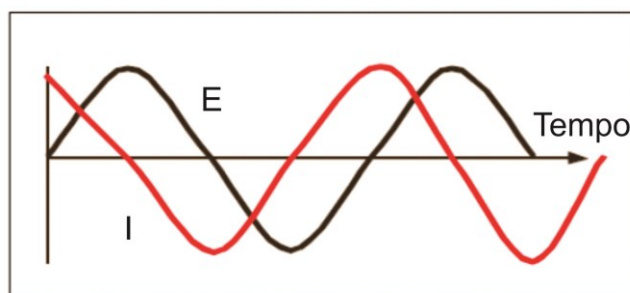
4.5.3.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Essa técnica consiste em colocar o material a ser investigado entre dois eletrodos, aplicar uma tensão senoidal e medir a resposta da corrente elétrica resultante em uma determinada frequência.

A EIE apresenta várias vantagens: utiliza sinais de baixa amplitude, comparados com a técnica de corrente contínua, e é considerada uma técnica não destrutiva, devido à aplicação de uma pequena amplitude de perturbação (10 mV) que mantém as reações redox do eletrodo no estado estacionário. Além disso, os valores de resistência de polarização (R_p) e de resistência de transferência de carga (R_{ct}) e a capacitância da dupla camada podem ser obtidos em uma mesma medida. Modelos de circuitos eletrônicos simples (em série ou em paralelo) podem ser usados para representar os sistemas eletroquímicos investigados, sendo constituídos por: resistores, capacitores ou indutores correspondentes à impedância faradáica (Z_f) ou à constante de Warburg, referentes à impedância de Warburg (Z_w), que está relacionada aos processos difusionais, conforme mostrado na Figura 53.

Figura 53 – Elementos do Diagrama de Nyquist.

A aplicação da técnica consiste em impor ao potencial de circuito aberto de um determinado eletrodo a perturbação de amplitude de 5 a 10 mV, em que é utilizado um analisador de resposta de frequência, acoplado a uma interface eletroquímica que mede a resposta em termos da corrente resultante do sistema (Figura 54) (AGARWAL et al 1993; MacDONALD; SIKORA; ENGELHARDT, 1998).

Figura 54 – Resposta da corrente sinusoidal em um sistema linear.

Fonte: Mansfeld (1981).

Na teoria de a resistência é definida pela Lei de Ohm:

$$V = RI$$

Equação (13)

Utilizando a Lei de Ohm, é possível aplicar um potencial dc a um circuito, medir a corrente resultante e determinar a resistência, ou determinar qualquer termo da equação se

os outros dois forem conhecidos. Na teoria ac, em que a frequência não é zero, há uma equação análoga (MacDONALD; SIKORA; ENGELHARDT, 1998):

$$V = ZI \quad \text{Equação (14)}$$

Z é definido como impedância, o equivalente à resistência em um sistema ac, e seus valores também são medidos em ohms. Além disso, os componentes do circuito elétrico como resistores e indutores impedem o fluxo de elétrons em um circuito ac. Um resistor tem a finalidade de limitar e oferecer uma oposição à passagem de corrente elétrica em um circuito, enquanto um indutor é constituído por uma bobina de material condutor, por exemplo, fio de cobre. Quando a corrente começa a fluir pela bobina, esta tende a estabelecer um campo magnético. Enquanto o campo é estabelecido, a bobina inibe o fluxo da corrente. Uma vez que o campo esteja estabelecido, a corrente pode fluir normalmente através do circuito. Já os capacitores atuam com a finalidade de armazenar energia num campo elétrico. Dentro do capacitor, os terminais conectam-se a duas placas metálicas separadas por um dielétrico. O dielétrico pode ser ar, papel, plástico ou qualquer outro material que não conduza eletricidade e impeça que as placas se toquem. A propriedade que esses dispositivos têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é chamada de capacitância ou capacidade (C) e é medida pelo quociente da quantidade de carga (Q) armazenada pela diferença de potencial ou tensão (V) que existe entre as placas.

A tensão senoidal é aplicada ao sistema eletroquímico e segue a equação 15 (MacDONALD, 1998):

$$V = V_M \sin \omega t \quad \text{Equação (15)}$$

em que

V = tensão senoidal;

V_M = tensão máxima;

ω = frequência em radianos por segundo $2\pi f$;

t = tempo;

sendo

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Equação (16)}$$

O sinal de onda da corrente pode ser descrito pela equação 17 (MacDONALD; SIKORA; ENGELHARDT, 1998):

$$i = A \sin(\omega t + \theta), \quad \text{Equação (17)}$$

em que

i = corrente;

A = amplitude máxima;

ω = frequência em radianos por segundo;

t = tempo; e

θ = ângulo de fase em radianos.

Partindo-se do conceito de resistência elétrica, que tem a finalidade de limitar e oferecer oposição à passagem de corrente elétrica em um circuito, a Lei de Ohm (equação 18) define resistência em termos da relação entre potencial (E) e corrente (I).

$$R = E/I \quad \text{Equação (18)}$$

Enquanto essa é uma relação bem conhecida, seu uso é limitado a um único elemento do circuito, chamado de resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades, simplificando (KENDING; MANSFELD, 1983):

- 1) segue a Lei de Ohm;
- 2) seu valor de resistência é independente da frequência; e
- 3) Em um resistor, as resposta em corrente ac ao sinal de potencial aplicado estão em fase entre si.

A espectroscopia de impedância, quando usada em sistemas eletroquímicos, pode fornecer informações acerca da cinética do processo de eletrodo e da dupla camada elétrica. Por isso, ela tem sido empregada no estudo do fenômeno da corrosão, em baterias, em eletrodeposição, na eletroquímica do estado sólido, dentre outros exemplos.

Essa técnica permite avaliar uma interface eletroquímica *in situ*, e não necessita de equipamentos muito caros ou complexos, como os utilizados em algumas medidas *ex situ* que precisam de fontes de alta tensão (MacDONALD; McKUBRE, 1987).

A aplicação da técnica consiste em impor a uma interface eletroquímica um pequeno sinal senoidal de excitação, geralmente de 5 a 10 mV de amplitude. Isto é feito para que a resposta da célula seja o mais próximo de uma resposta linear, ou seja, que o

sistema saia o menos possível do seu estado estacionário. Em um sistema linear (ou quase linear), a resposta da corrente para um potencial sinusoidal será uma senoide para a mesma frequência, mas de fase modificada (Figura 54).

Nesse caso, o sinal de excitação, expresso como uma função do tempo, tem a seguinte forma (MacDONALD; SIKORA; ENGELHARDT, 1998):

$$e = E \sin(\omega t) \quad \text{Equação (19)}$$

em que

e = potencial para o tempo t ;

E = amplitude do sinal;

ω = frequência radial; e

t = tempo.

A relação entre a frequência radial ω (expressa em radianos por segundo) e a frequência f (expressa em Hertz) é:

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Equação (20)}$$

Em um sistema linear, a resposta do sinal, i , está modificada na fase e tem uma amplitude diferente, i (resposta à tensão senoidal aplicada):

$$i = I \sin(\omega t - \theta) \quad \text{Equação (21)}$$

A Tabela 13 mostra os ângulos de fase e as respectivas reatâncias para os elementos de circuito.

Tabela 13 - Ângulos de fase e as respectivas reatâncias para os elementos de circuito.

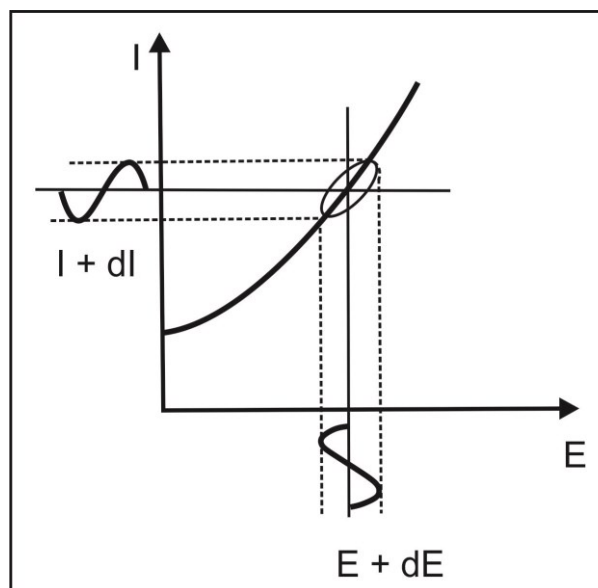
Elementos de Circuito	Ângulo de Fase θ (em Radianos)	Reatância X (Ohm)
Resistor ôhmico	0	$X = R$
Capacitor	$-\pi/2$	$X_C = \frac{1}{-j\omega C}$
Indutor	$\pi/2$	$X_L = j\omega L$

Uma expressão análoga à Lei de Ohm permite realizar o cálculo da impedância do sistema como sendo:

$$Z = \frac{e}{i} = \frac{E \cdot \cos(\omega t)}{I \cdot \cos(\omega t - \theta)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \theta)} \quad \text{Equação (22)}$$

A impedância é, portanto, expressa em termos da magnitude, Z_0 , e a mudança de fase, θ . Fazendo-se um gráfico e considerando-se para o eixo X o sinal sinusoidal “e” aplicado e para o eixo Y o sinal da resposta sinusoidal “i”, será obtida uma elipsoide (Figura 55), que é denominada figura de Lissajous. A análise da figura de Lissajous na tela do osciloscópio foi o método utilizado para medir a impedância antes da disponibilidade dos amplificadores de lock-in e os analisadores de resposta em frequência (MacDONALD; McKUBRE, 1987).

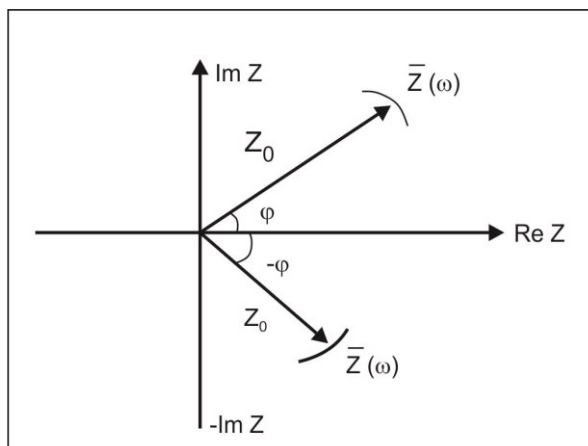
Figura 55 – Origem das figuras de Lissajous.



Fonte: MacDonald (1987), apud Marchesi (2005).

A impedância complexa correspondente, obtida ao variar o sinal alternado ω , é representada pelo deslocamento do vetor $Z(\omega)$ com esses parâmetros, os módulos $Z_0 = E_0/I_0$ e o ângulo de fase ϕ , ou com os valores reais e imaginários de impedância, como representado na Figura 56.

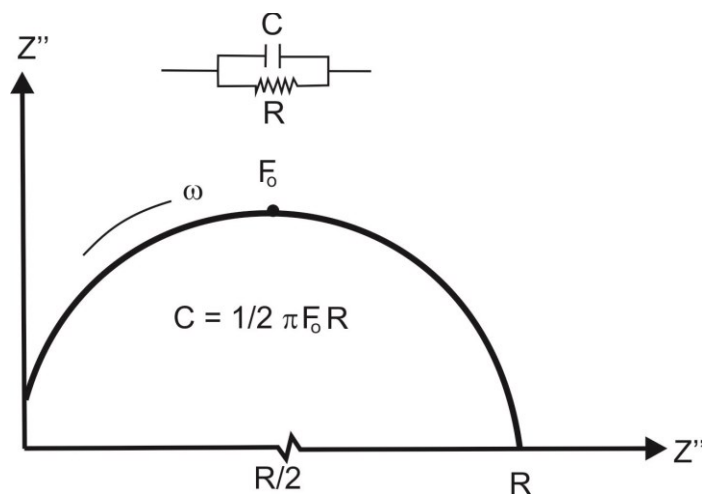
Figura 56 – Representação vetorial da impedância complexa Z .



Fonte: Macdonald (1987), apud Marchesi (2005).

Um exemplo de um circuito equivalente simples de uma célula eletroquímica, uma resistência em paralelo com um capacitor (RC), é ilustrada na Figura 57. Entretanto, o espectro típico resultante é mostrado, consistindo em um semicírculo no plano de impedância complexo, com oposição do imaginário correspondente $Z'' = -\text{Im} = Z_0 \sin(\omega)$, convencionalmente representado no eixo y, e o componente real $Z' = R$ e $Z = Z_0 \cos(\omega)$, no eixo x.

Figura 57 – Representação esquemática da resposta da análise de impedância de um circuito RC paralelo.



Fonte: MacDonald (1987), apud Marchesi (2005).

A frequência ao topo do semicírculo indica a condição de ressonância do circuito (CHIODELLI; LUPOTTO, 1991), dada pela expressão $2\pi f_0 RC = 1$, em que f_0 é a frequência de relaxação.

A espectroscopia de impedância é frequentemente utilizada para estudar filmes depositados em eletrodos, por possibilitar distinguir os diferentes processos de condutividade que ocorrem no material.

Frequentemente, os resultados estão associados a um circuito elétrico, em que é possível distinguir e calcular parâmetros como: resistência do eletrólito, condutividade iônica, capacitância da dupla camada elétrica e resistência à transferência eletrônica (GAZOTTI JR.; MATENCIO; DE PAOLIA, 1998).

Vários polímeros condutores como polipirrol, polianilina, politiofeno e seus derivados, preparados por síntese química ou eletroquímica, apresentam picos voltamétricos grandes e dissimétricos, seguidos de picos de corrente, que são atribuídos ao efeito capacitivo. A espectroscopia de impedância têm sido a técnica utilizada para caracterizar esses efeitos capacitivos (GAZOTTI JR.; MATENCIO; DE PAOLIA, 1998).

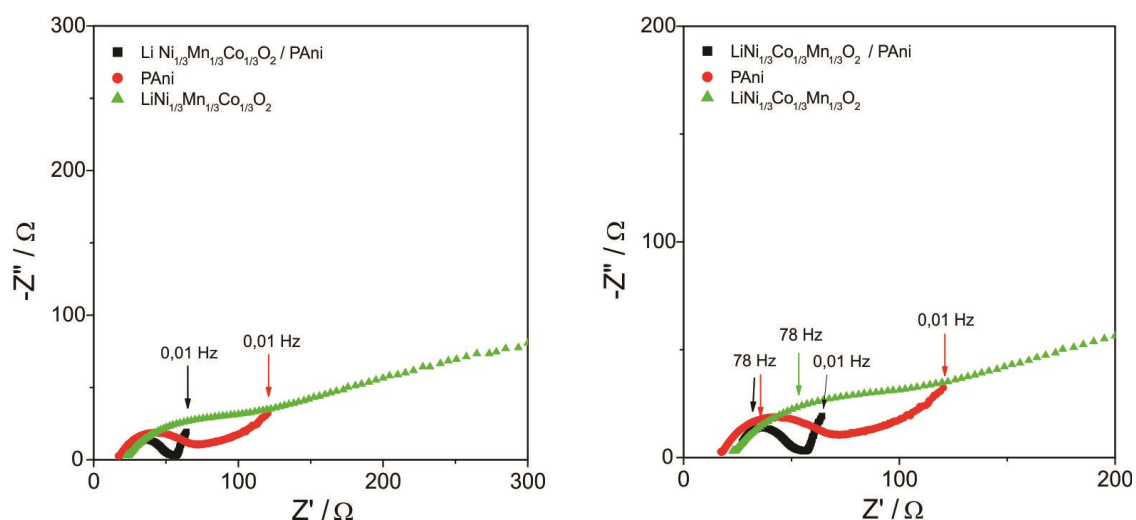
O fato do efeito capacitivo ser proporcional à carga no polímero é compatível com a hipótese de formação de uma dupla camada iônica ao redor da cadeia polimérica ou ao redor dos grupos das cadeias. O aumento da carga na interface metal/eletrólito aumenta a capacitância da dupla camada (GAZOTTI JR.; MATENCIO; DE PAOLIA, 1998).

Em análise de polímeros condutores em solução observam-se diagramas de plano complexo, que indicam a formação de semicírculos, em regiões de alta frequência. Esses semicírculos, como na Figura 57, indicam a presença de um fenômeno capacitivo em paralelo com resistor (RC paralelo). Esse efeito capacitivo é devido à transferência elétrica na interface polímero/solução (GAZOTTI JR.; MATENCIO; DE PAOLIA, 1998).

Nos gráficos de Nyquist da PANi e do composto $\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PANi}$ das Figuras 58 e 59, observa-se um semicírculo na região de altas frequências cuja extrapolação em direção ao eixo real de impedância resulta na obtenção dos valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}), que corresponde à resistência do filme/eletrodo, e na região de frequências intermediárias a baixas, uma relação linear com inclinação de aproximadamente 45° , correspondente à difusão das espécies iônicas do eletrólito em direção ao filme polimérico. Já nos óxidos mistos observa-se o predomínio do processo difusional devido à intercalação e desintercalação dos íons lítio na sua estrutura. Comparando os valores de R_{ct} dos compostos ($\text{LiMnNiO}_4/\text{PANi}$

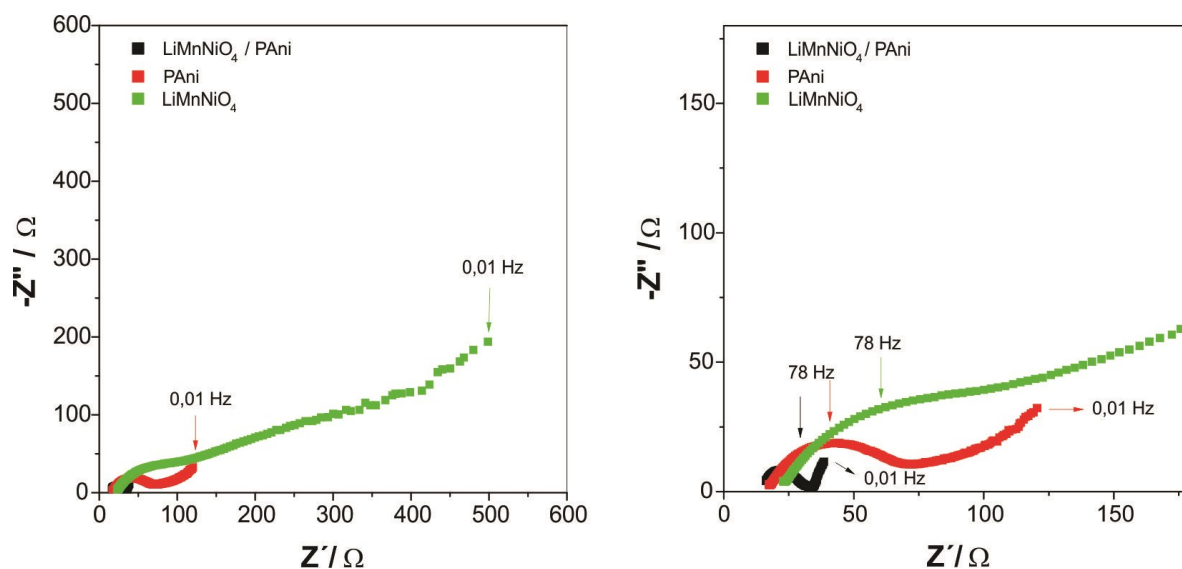
e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$) com o da PAni, observa-se diminuição de $46,26 \, \Omega$ para $7,5 \, \Omega$ para o $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e de $46,26 \, \Omega$ para $20,5 \, \Omega$ para $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$, devido ao favorecimento da taxa de transferência eletrônica pelo revestimento das partículas de LiMnNiO_4 e do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ pela PAni, conforme observado no MEV do compósito (Figura 29c e 31c).

Figura 58 – Diagrama de Nyquist do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e da PAni e do $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, intervalo de frequências investigado, 10^4 a 10^{-2} Hz em potencial de circuito aberto de $0,35 \, \text{V}$, em eletrólito orgânico de $\text{EC}/\text{DMC}/\text{LiClO}_4 \, 1,0 \, \text{mol L}^{-1}$.



Fonte: Freitas (2014).

Figura 59 – Diagrama de Nyquist do $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e da PAni e do LiMnNiO_4 , intervalo de frequências investigado, 10^4 a 10^{-2} Hz em potencial de circuito aberto de $0,35 \, \text{V}$, em eletrólito orgânico de $\text{EC}/\text{DMC}/\text{LiClO}_4 \, 1,0 \, \text{mol L}^{-1}$.



Fonte: Freitas (2014).

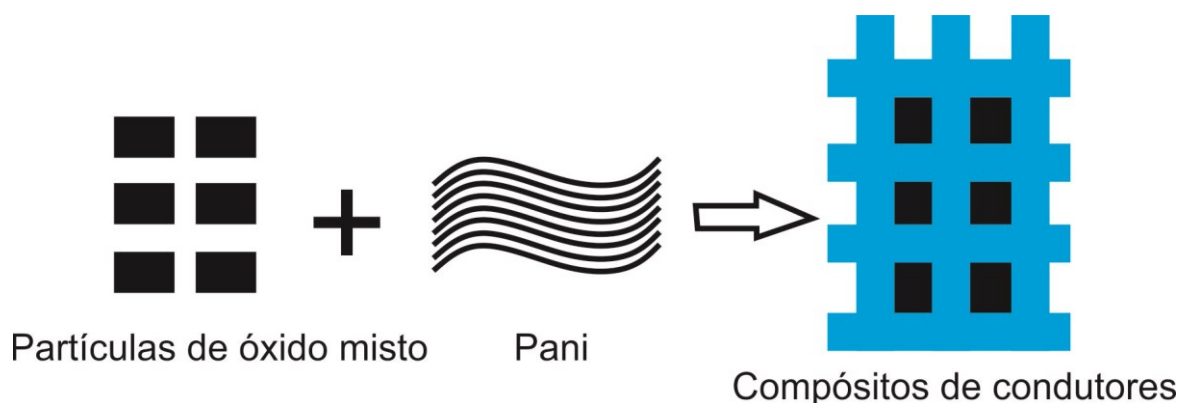
As cadeias poliméricas da PANi formam redes condutoras que interconectam as partículas do óxido misto (KARTHIKEYAN et al 2013), aumentando assim a condutividade eletrônica do compósito (Tabela 14), conforme mostrado na Figura 60, adaptada de Karthikeyan et al. (2013). Como a PANi atua como ligante eletrônico entre as partículas do óxido, os valores de impedância dos compósitos obtidos são inferiores aos de seus respectivos óxidos puros. Além disso, PANi também promove a difusão de íons de lítio, dando uma contribuição adicional à capacidade específica de descarga do óxido, além de aumentar a resistência mecânica do eletrodo durante a ciclagem.

Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos dos compósitos condutores e seus materiais constituintes

	$R_{ct}(\Omega)$	$R_s(\Omega)$	$C_{dc}(\mu F)$
PAni	46,76	25,78	64,90
LiMnNiO ₄	125,49	25,11	42,45
LiMnNiO ₄ / PAni	7,50	22,00	51,72
LiMn _{1/3} Co _{1/3} Ni _{1/3} O ₂	142,37	25,31	41,15
LiMn _{1/3} Co _{1/3} Ni _{1/3} O ₂ / PAni	20,50	24,67	45,29

Fonte: Freitas (2014).

Figura 60 – Esquema ilustrativo da interconecção das partículas de óxido misto pela polianilina.



Fonte: adaptada de Karthikeyan et al. (2013).

5 CONCLUSÃO

Os óxidos de LiMnNiO_4 calcinados apresentaram os picos de difração bem definidos, que foram indexados à estrutura espinélio romboédrica, independentemente do tempo de calcinação. Já óxidos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ apresentaram picos de difração definidos, que foram indexados à estrutura espinélio lamelar.

Os DRX dos óxidos calcinados a 800 °C durante diferentes tempos de calcinação mostraram os mesmos picos de difração, no entanto aquele calcinado por 12 horas apresentou os picos de difração mais bem definidos, que foram indexados à estrutura romboédrica. O tamanho médio de cristalito obtido para esse óxido foi de 54,23 nm. Voltamogramas cíclicos de todos os compósitos apresentaram perfil predominantemente faradáico. No entanto, o compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ contendo 400 mg de LiMnNiO_4 teve a maior densidade de corrente de carga e, consequentemente, de carga anódica.

A partir do TGA, determinou-se que a proporção entre os materiais constituintes no compósito LiMnNiO_4 (400 mg)/ PAni foi de 30% para o óxido e 70% para a polianilina. Essa proporção entre os materiais constituintes resultou em uma intensificação das propriedades eletroquímicas do compósito $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$. Nos difratogramas de raios X do compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, observou-se que a polianilina ocultou os picos de difração característicos do óxido misto. As análises termogravimétricas dos compósitos de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Ppi}$ não tiveram aumento da estabilidade térmica, quando comparados aos dos polímeros condutores isolados (PAni e do Ppi).

As micrografias de MEV do $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ e do LiMnNiO_4 revelaram a presença de aglomerados, com partículas primárias heterogêneas que se fundem umas às outras, resultando em uma morfologia compacta, com alta cristalinidade. As micrografias de MEV dos compósitos condutores mostraram que os polímeros condutores (PAni e Ppi) recobriram de forma homogênea as partículas dos óxidos, revestindo-os. Os voltamogramas cíclicos dos compósitos condutores apresentaram valores de densidade de corrente e, consequentemente, de cargas anódicas superiores aos valores de densidade de corrente de seus materiais constituintes. No voltamograma cíclico do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ também foi observado que os potenciais de pico de oxidação e redução estão mais próximos ($\Delta E_p = 0,19$ V), quando comparados com os potenciais de pico redox do compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ ($\Delta E_p = 0,30$ V), o que indica que o compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ apresentou o transporte de carga mais favorecido do que o do

compósito de $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$, evidenciando maior reversibilidade redox do compósito de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$. No estudo da quantidade de óxido presente nos compósitos condutores, o compósito LiMnNiO_4 (600 mg)/PAni e LiMnNiO_4 (400 mg)/Ppi foram os que apresentaram as melhores respostas eletroquímicas. Os valores de resistência à transferência de carga dos compósitos foram inferiores aos obtidos pela PAni e pelos óxidos investigados, indicando o favorecimento da taxa de transferência eletrônica nos compósitos. Os testes de cronopotenciometria galvanostática mostraram que os valores de capacidades específicas de descarga obtidos para o $\text{LiMnNiO}_4/\text{PAni}$ e $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{PAni}$ foram 112 e 147 mA h g^{-1} após 20 ciclos, respectivamente. Esses valores de capacidades específicas de descarga dos compósitos se mantiveram praticamente constantes durante 20 ciclos de carga e descarga, o que indica boa estabilidade eletroquímica. Portanto, os compósitos condutores resultantes da associação de óxidos mistos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e LiMnNiO_4 e polianilina tiveram intensificação de suas propriedades eletroquímicas, sendo, portanto, materiais promissores como cátodos em baterias de íons lítio.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, P.; MOGHISSI, O. C; ORAZEM, M. E.; GARCIA-RUBIO, L. H. Application of measurement models for analysis of impedance spectroscopy. *Corrosion*, v. 49, p. 278-289, 1993.

AHN, D.; YOO, I.; KOO, Y.; SHIN, N.; KIM, J.; SHIN, T. Effects of cobalt-intercalation and polyaniline coating on electrochemical performance of layered manganese oxides. *J. Mater. Chem.*, v. 21, p. 5282-5289, 2011.

ALEIXO, L. M. *Voltametria: Conceitos e técnicas*. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP. 2003. 40 p.

AMARAL, F. A. *Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélio de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio*. 2005. 194 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2005.

AMINE, K.; TUKAMOTO, H.; YASUDA, H.; FUJITA, Y. J. Preparation and electrochemical investigation of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ (Me: Ni, Fe, and $x = 0.5, 1$) cathode materials for secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 68, n. 2, p. 604-608, 1997.

ASAVAPIRIYANONT, S.; CHANDLER, G. K.; GUNAWARDENA, G. A.; PLETCHER, D. The electrodeposition of poly-n-methylpyrrole films from aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 177, p. 245-251, 1984.

BAOCHEN, W.; YONGYAO, X.; LI, F.; DONGJIANG, Z. Studies of spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for secondary lithium battery. *Journal of Power Sources*, v. 43, p. 539-546, 1993.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons., 1980. 316 p.

BENEDEK R.; THACKERAY, M. M. *Electrochem. Solid State Lett.*, v. 9, p. A265, 2006.

BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Solid-state synthesis and electrical properties of polyaniline/Cu-montmorillonite nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, v. 45, n. 12, p. 1941-1947, 2010.

BENTO, F. R. Desempenho eletroquímico de compósitos de nanotubos de carbono como anodos para baterias de íon-lítio. 2008. 155 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

BOCKRIS, J. O'. M.; MILLER, D. The electrochemistry of electronically conducting polymers. In: ALCÁCER, L. (Ed.) *Conducting Polymers: Special Applications*. Texas: University College Station, 1987. p. 1-36.

BRANDT, K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, v. 69, n. 3-4, p. 173-183, 1994.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science – The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990.

BROOD, R. J. Comments on the history of lithium-ion batteries. In: **Electrochem – E1** battery technology and fuel cell technology: A retrospective, 21., 2002. Philadelphia, USA. **Resumos...** Disponível em: <<http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0259.pdf>>. Acesso em: 6 maio 2014.

CANEVAROLO JR., S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. 448 p.

CANOBRE, S. C.; DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, Nerilso. Performance of a polyaniline (DMcT)/carbon fiber composite as cathode for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v.154, n. 1, p. 281-286, 2006.

CANOBRE, Sheila Cristina; DAVOGLIO, Rogério Ap; BIAGGIO, Sonia R.; ROCHA FILHO, R. C.; BOCCHI, Nerilso. Performance of a polyaniline (DMcT)/carbon fiber composite as cathode for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 154, p. 281-286, 2006.

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

CHANDRASEKHAR, P. *Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999. p. 23-40.

CHANG, Zhaorong; CHENA, Zhongjun; WUB, Feng; YUANC, Xiao-Zi; WANGC, Haijiang. The synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ using eutectic mixed lithium salt $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 6529-6535, 2009.

CHANG-Ling; FAN; HARI, O. M.; KE-HE, ZHANG; SHAO-CHANG, HAN. Influence of conductive electroactive polymer polyaniline on electrochemical performance of $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ cathode for lithium ion batteries. *Bulletin of Materials Science*, v. 36, n. 6, p. 1005-1011, 2013.

CHANGZHI, L.; XINSHENG, P.; BORONG, Z.; BAOCHEN, W. An all-solid state lithium/polyaniline rechargeable cell. *Journal of Power Sources*, v. 39, n. 2, p. 255-258, 1992.

CHENG, F.; TANG, W.; LI, C.; CHEN, J.; LIU, H.; SHEN, P.; DOU, S. Conducting poly(aniline) nanotubes and nanofibers: controlled synthesis and application in lithium/poly(aniline) rechargeable batteries. *Chemistry*, v. 12, p. 3082-3088, Apr. 2006.

CHIODELLI, G.; LUPOTTO, P. Experimental approach to the impedance spectroscopy technique. *Journal of Electrochemical Society*, v. 138, n. 9, p. 2703-2704, 1991.

CORDOBA DE TORRESI, S. I.; GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; TORRESI, R. Role of ions exchange in the redox processes of a polyaniline film studied by an a.c. quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 290, p. 269-274, 1990.

CORRIU, R. J. P.; LeCLERCQ, D. *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 35, p. 14-20, 1996.

CRISTIAN, J.; GHOLAM, N. *Solid state batteries: Materials design and optimization*. Boston: Kluwer, 1994.

CRISTIAN, J.; STOYANOV, Z. (Eds.). *Materials for lithium batteries*. Boston: Kluwer, 2000.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. p. 408-417.

DALL'OLIO, A.; DASCOLA, G.; VARACCA, V. *et al.* Electron paramagnetic resonance and conductivity of an electrolytic oxypyrrole (pyrrole polymwe) black. *CRS Acad. Sci. Ser. C*, v. 267, p. 433, 1968.

DALMOLIN, C. *Estudo eletroquímico de compósitos de MnO₂ e polímeros condutores eletrônicos com uso potencial em baterias de alta energia*. 2001. 46 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2001.

DALMOLIN, C. *Preparação e caracterização de eletrodos de polímeros condutores sobre carbono vítreo reticulado (RVC) para aplicação em baterias secundárias*. 2006. 129 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006.

DAVOGLIO, R. A. *Eletrossíntese, caracterização e testes de compósitos de polipirrol e poli(DMCT) sobre fibra de carbono como catodos de baterias secundárias e eletrodos de supercapacitores*. 2009. 105 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2009.

DE PAOLI, M. A.; MAIA, D. J.; ALVES, O. L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, v. 23, p. 204-215, 2000.

DING, Y.; ZHANG, P.; JIANG, Y.; GAO, D. Effect of rare earth elements doping on structure and electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, v. 178, p. 967-971, 2007.

DO, J. S.; WENG, C. H. Preparation and characterization of CoO used as anodic material of lithium battery. *Journal of Power Sources*, v. 146, p. 482-486, 2005.

DOMBRO, R. A.; KIRCH, W. *Eur. Pat. Application*, v. 110, p. 78, 1984.

ELLIS, B. L.; LEE, K. T.; NAZAR, L. F. *Chem. Mater.*, v. 22, p. 691, 2010.

FAN, C. L.; XU, Z. Y.; SU, Y. C. Dual function of polyaniline in positive electrodes of LiCoO₂ and LiMn₂O₄. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, v. 21, p. 796, 2011.

FONSECA, C. P.; BELLEI, M. A.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.; NEVES, S. Synthesis and characterization of $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Al, Bi and Cs ions}$) films for lithium ion batteries. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 1556-1562, 2009.

GAO, P.; YANG, G.; LIU, H. D.; WANG, L.; ZHOU, H. S. Lithium diffusion behavior and improved high rate capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium batteries. *Solid State Ionics*, v. 207, p. 50-56, 2012.

GAZOTTI, JR., W. A.; MATENCIO, T.; DE PAOLI, M. A. Electrochemical impedance spectroscopy studies for chemically prepared poly(o -methoxyaniline) doped with functionalized acids. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 457-454, 1998.

GEMEAY, A. H.; NISHIYAMA, H.; KUWABATA, S. Chemical preparation of manganese dioxide/polypyrrole composites and their use as cathode active materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, v. 142, n. 12, p. 4190-4195, 1995.

GENIÈS, E. M.; SYED, A. A.; TSINTAVIS, C. Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium. Redox and kinetic properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 121, p. 181-186, 1985.

GONG, Chunxia; LV, Weixin; QU, Limin; BANKOLE, Oluwatosin Emmanuel; LI, Guanghua; ZHANG, Rui; HU, Meng; LEI, Lixu. Syntheses and electrochemical properties of layered $\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *Journal of Power Sources*, v. 247, p. 151-155, 2014.

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. *Electron microscopy and analysis*. 3. ed., New York: CRC Press, 2001. p. 16-213.

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymer Science*, v. 23, p. 1443-1484, 1988.

GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. Aniline-black and allied compounds. Part II. *Journal of the Chemical Society*, v. 101, p. 1117-1123, 1912.

GUO, Hua-Jun; LIANG, Ru-fu; LI, Xin-hai; ZHANG, Xin-ming; PENG, Wen-jie; WANG, Zhao. Effect of calcination temperature on characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode for lithium ion batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 17, p. 1307-1311, 2007.

GUOHUA, L.; IKUTA, H.; UCHIDA, T.; WAKIHARA, M. The spinel phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Co, Cr, Ni}$) as the Cathode for rechargeable lithium batteries. *Journal of Electrochemical Society*, v. 143, p. 178-182, 1996.

HE, B. L.; DONG, Bin; WANG, Wei; LI, Hu-Lin. Performance of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as cathode for rechargeable lithium batteries. *Materials Chemistry and Physics*, v. 114, p. 371-375, 2009.

HEEGAR, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *The Journal of the Physical Chemistry*, n. 105, p. 8475-8491, 2001.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990. Disponível em: <<http://www.gaston-lithium.com>>. Acesso em: 14 mar. 2013.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, p.171-180, 1995.

HUANG, W.; HUMPHREY, B. D.; MacDIARMID, A. D. Polyaniline, a novel conducting polymer. *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans.*, v. 1, n. 82, p. 2385-2400, 1986.

HUANG, Y.-H.; PARK, K.-S.; GOODENOUGH, J. B. Improving lithium batteries by tethering carbon-coated LiFePO_4 to polypyrrole. *Journal of Electrochemical Society*, v. 153, n. 12, p. A2282-A2286, 2006.

HUANG, Y. H.; YUAN, W. M.; L.X. CHEN, J. Self-assembly LiFePO_4 /polyaniline composite cathode materials with inorganic acids as dopants for lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 660, p. 108-113, 2011.

HUNTER, J. C. *Solid State Chemistry*, v. 39, p. 142, 1981.

HUGUENIN, F.; TORRESI, Roberto M.; SUSANA I, Córdoba de Torresi. Electrochemical and Raman studies on a hybrid organic-inorganic nanocomposite of vanadium oxide and a sulfonated polyaniline. *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 23, p. 3555-3562, 2001.

HUSEYIN, Z.; WENSHENG, Z.; JIANYONG, J. *et al.* Carbon nanotubes doped polyaniline. *Advanced Materials*, v. 14, n. 20, p. 1480-1483, 2000.

HWANG, K. S.; LEE, C. W.; YOON, T. H.; SON, Y. S. Fabrication and characterization of a composite cathode of sulfonated polyaniline and ramsdelite- MnO_2 for a new rechargeable lithium polymer battery. *Journal of Power Sources*, v. 79, n. 2, p. 225-230, 1999.

INAGUMA, Y.; KATSUMATA, T.; ITOH, M.; MORII, Y. Crystal structure of a lithium ion-conducting perovskite $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 166, n. 1, p. 67-72, 2002.

IZUMI, C. M. S.; CONSTANTINO, V. R. L.; FERREIRA, A. M. C.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synthetic Metals*, v. 156, p. 654-663, 2006.

JANG, D. H.; SHIN, Y. J.; OH, S. M. Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V $\text{Li/Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ coils. *Journal of Electrochemical Society*, v. 143, p. 2204-2211, 1996.

JESUS, J. R. *Obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas de membranas poliméricas SPEEK/PANI de condução mista*. 2005. 105 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

JIN, X.; XU, Q.; YUAN, X.; ZHOU, L.; XIA, Y. Synthesis, characterization and electrochemical performance of $\text{LiLi}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 114, p. 605-610, 2013.

JOHNSON, C. S.; LI, N.; LEFIEF, C.; VAUGHEY, J. T.; THACKERAY, M. M. Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.7$). *Materials Chemistry and Physics*, v. 20, p. 6095-6106, 2008.

JU, J. K.; RYU, K. S. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}\text{O}_2$ with core-shell structure as cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 7985-7992, 2011.

JULIEN, C.; STOYNOV, Z. *Materials for lithium-ion batteries*. NATO Science Series 3, High Technology, London: Kluwer, 2000. p. 165.

JULIEN, C. Local structure and electrochemistry of lithium cobalt oxides and their doped compounds. *Solid State Ionics*, v. 157, p. 57-71, 2003.

KANE, P. F.; LARRABEE, G. B. (Eds.). *Characterization of solid surfaces*. New York: Plenum Press, 1974.

KARTHIKEYAN, K.; AMARESH, S.; ARAVINDAN, V.; KIM, W. S.; NAM, K. W.; YANG, X. Q.; LEE, Y. S. $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -polyaniline hybrids as cathode active material with ultra-fast charge-discharge capability for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 232, p. 240-245, 2013.

KENDING, M.; MANSFELD, F. Corrosion rates from impedance measurements: An improved approach for automatic analysis. *Corrosion*, v. 39, p. 466-467, 1983.

KILLIAN, J. G.; COFFEY, B. M.; GAO, F.; POEHLER, T. O.; SEARSON, P. C. Polypyrrole composite electrodes in an all-polymer battery system. *Journal of Electrochemical Society*, v. 143, p. 936-942, 1996.

KIM, M. G.; CHO, J. Reversible and high-capacity nanostructured electrode materials for Li-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 10, p. 1497-1514, 2011.

KIYA, Y.; IWATA, A.; SARUKAWA, T.; HENDERSON, J. C.; ABRUÑA, H. D. Poly[dithio-2,5-(1,3,4-thiadiazole)] (PDMcT)poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) composite cathode for high-energy lithium/lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, v. 173, p. 522-530, 2007.

KO, You Na; KIM, Jung Hyun; CHOI, Seung Ho; KANG, Yun Chan. Electrochemical properties of spherically shaped dense V_2O_5 cathode powders prepared directly by spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*, v. 211, p. 84-91, 2012.

KONG, J. Z.; ZHOU, F.; WANG, C. B.; YANG, X. Y.; ZHAI, H. F.; LI, H.; LI, J. X.; TANG, Z.; ZHANG, S. Q. Effects of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ lithium-ion cathode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 554, p. 221-226, 2013.

KUWABATA, Susumu; KISHIMOTO, Akira; TANAKA, Takayoshi; YONEYAMA, Hiroshi. Electrochemical synthesis of composite films of manganese dioxide and polypyrrole and their properties as an active material in lithium secondary batteries. *Journal of Electrochemical Society*, v. 141, n. 1, p. 10-15, 1994.

KUWABATA, S.; MASUI, S.; YONEYAMA, H. Charge-discharge properties of composites of LiMn_2O_4 and polypyrrole as positive electrode materials for 4 V class of rechargeable Li batteries. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 4593-4600, 1999.

KUWABATA, Susumu; MASUI, Shingo; TOMIYORI, Hidemasa; YONEYAMA, Hiroshi. Charge-discharge properties of chemically prepared composites of V_2O_5 and polypyrrole as positive electrode materials in rechargeable Li batteries. *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 1, p. 91-97, 2000.

LAN-SHENG, Y.; ZHONG-QIANG, S.; YE-DONG, L. Performance of polyaniline positive in a lithium battery. *Journal of Power Sources*, v. 34, p. 141-145, 1991.

LARUELLE, 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. *Journal of Electrochemical Society*, v. 149, p. 627-634, 2002.

LEE, Ki-Soo; MYUNG, Seung-Tack; PRAKASH, Jai; YASHIRO, Hitoshi; SUN, Yang-Kook. Optimization of microwave synthesis of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ as a positive electrode material for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 3065-3074, 2008.

LETHEBY, H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, v. 15, p. 161-163, 1862.

LI, X.; CU, Y. Novel method to enhance the cycling performance of spinel LiMn_2O_4 . *Electrochemistry Communication*, v. 9, p. 2023-2026, 2007.

LI, J.; ZHAN, H.; ZHOU, Y. Synthesis and electrochemical properties of polypyrrole-coated poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole). *Electrochemistry Communications*, v. 5, p. 555-560, 2003.

LINDEN, D.; REDDY, T. B. *Handbook of batteries*. 3. ed., New York: McGraw-Hill, 2005.

LIU, J.; MANTHIRAM, A. Understanding the improvement in the electrochemical properties of surface modified 5 V $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ spinel cathodes in lithium-ion cells. *Chemistry of Materials*, v. 21, p. 1695-1707, 2009.

LUO, Xu-fang; WANG, Xian-you; LIAO, Li; WANG, Xi-min; SERGIO, G.; SEBASTIAN, P. J. Effects of synthesis conditions on the structural and electrochemical properties of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material via the hydroxide co-precipitation method LIB SCITECH. *Journal of Power Sources*, v. 161, p. 601-605, 2006.

MacDONALD, D. D.; McKUBRE, M. C. *Impedance spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1987. p. 260-301.

MacDONALD, D. D.; SIKORA, E.; ENGELHARDT, G. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. *Electrochim. Acta*, v. 43, p. 87-107, 1998.

MacDIARMID, A. G.; MAXFIELD, M.; LINFORD, R. G. *Organic polymers as electroactive materials*. Electrochemical Science and Technology of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1987b. p. 67-102.

MACHIDA, S.; MIYATA, S.; TECHAGUMPUCH, A. Chemical synthesis of highly electronically conductive polypyrrole. *Synthetic Metals*, v. 31, p. 311-318, 1989.

MANEV, V.; FAULKNER, T.; ENGEL, J. Proceedings of the HBC98, The first Hawaii Battery Conference, 1998. p. 228.

MANSFELD, F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies: 1. Background and methods for analysis. *Corrosion*, v. 37, p. 301-307, 1981.

MANTHIRAM, A.; KIM, J. Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries. *Chemistry of Materials*, v. 10, n. 10, p. 2895-2909, 1998.

MASTERS, K. *Spray drying handbook*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1979. 687 p.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1993.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MARCHESI, L. F. Q. P. *Caracterização dos processos de eletrodo em compostos do tipo $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ utilizando técnicas de impedância*. 2005. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2005.

MEADOWS, C. **The history of lithium-ion batteries**. Demand media, 1999-2012. Disponível em: <http://www.ehow.com/about_6114119_historylithium-ion-batteries.html>. Acesso em: 6 maio 2014.

MEHL, Hiany. *Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: Síntese e caracterização*. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Londrina, PR, 2011.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave fast sintering of ceramic materials in sintering of ceramics. *New Emerging Techniques*, p. 3, 2012.

MIAO, Xiaowei; YAN, Yuan; WANG, Chunguang; CUI, Leilei; FANG, Jianhui; YANG, Gang. Optimal microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized $xLi_2MnO_3(1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode materials for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, v. 247, p. 219-227, 2014.

MOMMA, Toshiyuki; NISHIMURA, Ken; OSAKA, Tetsuya; KONDO, Naoko; NAKAMURA, Sadako. Electrochemical properties of a polypyrrole/polystyrenesulfonate composite film and its application to rechargeable lithium battery cathodes. *Journal of Electrochemical Society*, v. 141, n. 9, p. 2326-2331, 1994.

MONTORO, L. A.; ALMEIDA, E. C.; ABBATE, M.; ROSOLEN, J. M. Electronic structure of the transition metal ions in $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ and $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$. *Chemical Physics Letters*, v. 309, p. 14-18, 1999.

MORALES, J.; PÉREZ-VICENTE, C.; TIRADO, J. L. Cation distribution and chemical deintercalation of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$. *Materials Research Bulletin*, v. 25, p. 623-630, 1990.

NAGARAJA, M.; MAHESH, H. M.; MANJANNA, J.; RAJANNA, K.; KURIAN, M. Z.; LOKESH, S. V. Effect of multiwall carbon nanotubes on electrical and structural properties of polyaniline. *Journal of Electronic Materials*, v. 41, n. 7, p. 1882-1885, 2012.

NAZRI, G. A.; PISTOIA, G. **Lithium batteries science and technology**. New York: Springer, 1. ed., 2009.

NEOH K. G.; KANG, E. T.; TAN, K. L. Evolution of polyaniline structure during synthesis. *Polymer*, v. 34, p. 3921-3928, 1993.

NIGREY, P. J.; MacINNES JR.; NAIRNS, D. P.; MacDIARMID, Alan G.; HEEGER, Alan J. Lightweight rechargeable storage batteries using polyacetylene $(\text{CH})_x$ as the cathode-active material. *Journal of Electrochemical Society*, v. 128, p. 1651-1654, 1981.

NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; ONO, H. T.; MURAYAMA, J. Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods. *Journal of Power Sources*, v. 56, n. 2, p. 189-192, 1995.

NISHIZAWA, M.; MUKAI, K.; KUWABATA, S.; MARTIN, C. R.; YONEYAMA, H. Template synthesis of polypyrrole-coated spinel LiMn_2O_4 nanotubes and their properties as cathode active materials for lithium batteries. *Journal of Electrochemical Society*, v. 144, p. 1923-1927, 1997.

OHZUKU, T.; UEDA, A.; KOUGUCHI, M. J. Synthesis and characterization of $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$) for lithium-ion (Shuttlecock) batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 142, p. 4033-4039, 1995.

OHZUKU, T.; MAKIMURA, Y. Structural chemistry and electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for advanced lithium batteries. *Chemistry Letters*, p. 642, 2001.

OTERO, T. F.; CANTERO, I. Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 81-82, p. 838-841, 1999.

OTERO, T. F.; OLAZÁBAL, V. Electrogenation of polypyrrole in presence of polyvinyl sulphonate. Kinetic Study. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 2, p. 213-220, 1996.

OYAMA, N.; TATSUMA, T.; SATO, S.; SOTOMURA, T. Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density. *Nature*, v. 373, p. 598, 1995.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K. de. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PANERO, S.; PROSPERI, P.; BONINO, F.; SCROSATI, B.; CORRADINI, A.; MASTRAGOSTINO, M. Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes in lithium cells – III. Polypyrrole. *Electrochimica Acta*, v. 32, n. 7, p. 1007-1011, 1987.

PARK, J. H.; KO, J. M.; PARK, O. Ok; KIM, D.-W. Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber. *Journal of Power Sources*, v. 105, p. 20-25, 2002.

PARK, S. H.; SHIN, S. S.; SUN, Y. K. The effects of doping on performance of layered $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ materials for lithium secondary batteries. *Materials Chemistry and Physics*, v. 95, p. 218-221, 2006.

PASQUIER, A. Du; ORSINI, F.; GOZDZ, A. S.; TARASCON, J.-M. Electrochemical behavior of LiMn_2O_4 -PPy composite cathodes in the 4-V region. *Journal of Power Sources*, v. 81, p. 607-611, 1999.

PESQUERO, N. C.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. *Cerâmica*, v. 54, p. 233-244, 2008.

PLAMBECK, J. A. *Electroanalytical chemistry: basic principles and applications*. New York: John Wiley & Sons, 1982.

PASSINIEMI, P.; ÖSTERHOLM, J.-E. Electrochemical cells employing $(\text{Ch})_x$ -cathodes in a nonaqueous electrolyte. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 121, p. 1-4, 1985.

POUGET, J. P.; HSU, C. H.; MacDIARMID, A. G. Structural aspects of the polyaniline family of electronic polymers. *Synthetic Metals*, v. 51, p. 95-101, 1992.

PROSINI, P. P.; CAPIGLIA, C.; SAITO, Y.; FUJIEDA, T.; VELLONE, R.; SHIKANO, M.; SAKAI, T. A new composite for high-performance lithium-polymer batteries. *Journal of Power Sources*, v. 99, n. 1-2, p. 1-6, 2001.

QUILLARD, S.; LOURAN, G.; LEFRANT, S.; MacDIARMID, A. G. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. *Physical Review B*, v. 50, p. 12496-12508, 1994.

RIBEIRO, J. F. T. *Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido*. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrônica Industrial e Computadores) – Universidade do Minho, Guimarães, 2010.

ROSOLEM, M. F. N. C.; BECK R. F.; SANTOS, G. R.; ARIOLI, V. T. Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades. **Cadernos CPQD Tecnologia**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 59-72, jul./dez. 2012.

ROUGIER, A.; GRAVEREAU, P.; DELMAS, C. J. Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: Structural, magnetic, and electrochemical studies. *The Electrochemical Society*, v. 143, p. 1168-1175, 1996.

RYU, K. S.; B. MOON, W.; JOO, J.; CHANG, S. H. Characterization of highly conducting lithium salt doped polyaniline films prepared from polymer solution. *Polymer*, v. 42, n. 23, p. 9355-9360, 2001.

SAMARASINGHA, Pushpaka; TRAN-NGUYEN, Diem-Hang; BEHM, Mårten; WIJAYASINGHE, Athula. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by the Pechini method for the positive electrode in Li-ion batteries: Material characteristics and electrochemical behavior. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 7995-8000, 2008.

SANTHANAM, R.; JONES, P.; SUMANA, A.; RAMBABU, B. Influence of lithium content on high rate cycleability of layered $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Mn}_{0,40}\text{O}_2$ cathodes for high power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 195, 7391-7396, 2010.

SANTHANAM, R.; RAMBABU, B. High rate cycling performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ materials prepared by sol-gel and co-precipitation methods for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 4313-4317, 2010.

SANTIAGO, E. I.; ANDRADE, A. V. C.; PAIVA-SANTOS, C.O.; BULHÕES, L.O.S. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis. *Solid State Ionics*, v. 158, n. 1-2, p. 91-102, 2003.

SCHREBLER, R.; GOMEZ, H.; CORDOVA, R.; GASSA, L. M.; VILCHE, J. R. Study of the aniline oxidation process and characterization of Pani films by electrochemical impedance spectroscopy. *Synthetic Metals*, v. 93, 187-192, 1998.

SHACKLETTE, L. W.; MURTHY, N. S.; BAUGHMAN, R. H. New structural phases of polymer battery anode materials: Alkali-metal-doped polyacetylene and polyphenylene. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 121, p. 201-209, 1985.

SHIMIDZU, T.; OHTANI, A.; IYODA, T.; HONDA, K. Charge-controllable polypyrrole/polyelectrolyte composite membranes. Part II. Effect of incorporated anion size on the electrochemical oxidation-reduction process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 224, p. 123-135, 1987.

SHIMIDZU, T.; OHTANI, A.; IYODA, T.; HONDA, K. A novel type of polymer battery using a polypyrrole-polyanion composite anode. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 5, p. 327-328, 1987.

SHIVASHANKARAI, R. B.; MANJUNATHA, H.; MAHESH, K. C.; SURESH, G. S.; VENKATESHA, J. Electrochemical characterization of polypyrrole $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, p. 1279-1290, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley and Sons, 1996.

SIMÕES, A. N.; VIEIRA, D. A.; SILVA, M. C.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.2, p. 26-31, 2009.

SINGH, G.; SIL, A.; GHOSH, S.; PANWAR, A. Effect of citric acid content on synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and its electrochemical characteristics. *Ceramics International*, v. 36, p. 1831-1836, 2010.

SINHA N. N.; RAGUPATHY, P.; VASAN, H. N.; MUNICHANDRAIAH, N. Electrochemical characterization of submicron size particles of LiMn_2O_4 in aqueous Electrolytes. *Journal of Electrochemical Society*, v. 3, n. 6, p. 691-710, 2008.

SOUSA, R. A.; ARAUJO, O. A.; FREITAS, P. S.; DE PAOLI, M. A. Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 938-942, 2003.

STEWART, D. Discovery of lithium. 2012. Disponível em: <<http://www.chemicool.com/elements/lithium.html>>. Acesso em: 6 maio 2014.

STUART, B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

SUN, X.; YANG, X. Q.; BALASUBRAMANIAN, M.; McBREEN, J.; XIA, Y.; SAKAI, T. In situ investigation of phase transitions of $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel during Li-ion extraction and insertion. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, n. 7, p.A842-A848, 2002.

TANG, H.; KITANI, A.; SHIOTANI, M. Effects of anions on electrochemical formation and over oxidation of polyaniline. *Electrochimica Acta*, v. 41, p. 1561-1567, 1996.

TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, v. 414, p. 359-367, 2001.

THACKERAY, M. M. Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 142, n. 8, p. 2558-2563, 1995.

THACKERAY, M.; JOHNSON, C.; VAUGHEY, J.; LI, N.; HACKNEY, S. Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, p. 2257-2267, 2005.

TIAN, F.; LIU, L.; YANG, Z.; WANG, X.; CHEN, Q.; WANG, X. Electrochemical characterization of a LiV_3O_8 -polypyrrole composite as a cathode material for lithium ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, v. 127, p. 151-155, 2011.

TOPRAKCI, O.; TOPRAKCI, H.A.; YING, L.; LIWEN, J.; LEIGANG, X.; LEE, H.; ZHANG, S.; ZHANG, X. Synthesis and characterization of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 241, p. 522-528, 2013.

WANG, P. C.; HUANG, Z.; MacDIARMID, A. G. Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/ hydrophilicity of the substrate surface. *Synth. Met.*, v. 101, p. 852-853, 1991.

WANG, S. *et al.* Effects of polyaniline coating of cryptomelane-type $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ on electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 16, p. 2232, 2014.

WHITTINGHAM, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 10, p. 4271-4301, 2004.

WINTER, M.; BESENHARD, J. O.; SPAHR, M. E.; NOVÁK, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, v. 10, p. 725-763, 1998. (Review Paper, 1041 references)

WINTER, M.; BRODD, R. J. *Chem. Rev.*, v. 104, p. 42-45, 2004.

WU, C.; FANG, Xiangpeng; GUO, Xianwei; MAO, Ya.; MA, Jun; ZHAO, Changchun; WANG, Zhaoxiang; CHEN, Liquan. Surface modification of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ with conducting polypyrrole. *Journal of Power Sources*, v. 231, p. 44-49, 2013.

XIA, H.; WANG, Q. Polymerization rate and mechanism of ultrasonically initiated emulsion polymerization of n-butyl acrylate. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 9, p. 151-158, 2002.

XIA, Y. G.; ZHANG, Q.; WANG, H. Y.; NAKAMURA, H.; NOGUCHI, H.; YOSHIO, M. *Electrochim. Acta*, v. 52, p. 4708, 2006.

XIANG, X.; LI, X.; LI, W. Preparation and characterization of size-uniform $\text{Li}[\text{Li}_{0.131}\text{Ni}_{0.304}\text{Mn}_{0.565}]\text{O}_2$ particles as cathode materials for high energy lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, v. 230, p. 89-95, 2013.

XIAO, J.; CHERNOVA, N. A.; WHITTINGHAM, M. S. Layered mixed transition metal oxide cathodes with reduced cobalt content for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 24, p. 7454-7464, 2008.

WU, XIAN MING; CHEN, Shang; HE, Ze Qiang; MA, Ming You; XIAO, Zhuo Bing; LIU, Jian Ben. Solution-derived lithium manganese oxide thin films with silver additive and their characterization. *Materials Chemistry and Physics*, v. 101, v. 1, p. 217-220, 2007.

XU, Jiantie; CHOU, Shu-Lei; GU, Qin-fen; LIU, Hua-Kun; DOU, Shi-Xue. The effect of different binders on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 225, p. 172-178, 2013.

YANG, L.; QIU, W.; LIU, Q. Polyaniline cathode material for lithium batteries. *Solid State Ionics*, v. 86-88, p. 819-824, 1996.

YANG, S. M.; CHEN, J. T. The effect of synthesis conditions on the properties of polyaniline film. *Synthetic Metals*, v. 69, p. 153-154, 1995.

YONEYAMA, H.; KISHIMOTO, A.; KUWABATA, S. Charge-discharge properties of polypyrrole films containing manganese dioxide particles. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 986-987, 1991.

ZHANG, Xiong; JI, Liyan; ZHANG, Shichao; YANG, Wensheng. Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, v. 173, n. 2, p. 1017-1023, 2007.

ZHANG, P. X.; ZHANG, L.; REN, X. Z. *et al.* Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ -PPy composites cathode materials for lithium-ion battery. *Synthetic Metals*, v. 161, p. 1092-1097, 2011.

ZHANG C. F. *et al.* $K_{0.25}Mn_2O_4$ nanofiber microclusters as high power cathode materials for rechargeable lithium batteries. *RSC Advances*, v. 2, p. 1643-1648, 2012.

ZHANG, Shoyan; PENG, Shengjie; LIU, Shubin; REN, Lei; WANG, Shuling; FU, Jian. Preparation of polyaniline-coated β - $AgVO_3$ nanowires and their application in lithium-ion battery. *Materials Letters*, v. 110, p. 168-171, 2013.

ZHENG, Hao; CHUANQI, Feng; SEUNG-JOO, Kim; SHENGYI, Yin; HUIMIN, Wu; SHIQUAN, Wang; SHENGBIAO, Li. Synthesis and electrochemical properties of KMn_8O_{16} nanorods for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, v. 88, p. 225-230, 2013a.

ZHENG, Hao; QING, Zhang; SEUNG-JOO, Kim; XUEYA, Jiang; MEIYU, Dan; HONG, Gao; SHENGBIAO, Li; SHIQUAN, Wang; CHUANQI, Feng. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of KMn_8O_{16} nanorods for lithium-ion battery applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 13, p. 2814-2818, 2013b.

ZHONG, C.; DSHLHOFER, K.; WEINBERG, G. The effect of incorporated negative fixed charges on the membrane properties of polypyrrole films. *Journal of the Chemical Society*, v. 88, p. 307-316, 1989.

ZHONG, C.; DOBLHOFER, K. Polypyrrole-based electrode coatings switchable electrochemically between the anion- and cation-exchanger states. *Electrochimica Acta*, v. 35, p. 1971-1976, 1990.

ZOPPEI, R. T. Polianilina: Síntese, filmes, dopagem e condução DC. 1999. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

ZOPPI, R. A.; De PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. *Química Nova*, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.