

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Wélique Silva Fagundes

**Síntese e caracterização do LiFePO_4 dopado com Mn ou Co e seus
compósitos com PDMcT/PAni para aplicação em dispositivos de
armazenamento de energia**

Uberlândia

2020

Wélique Silva Fagundes

Síntese e caracterização do LiFePO_4 dopado com Mn ou Co e seus compósitos com PDMcT/PAni para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia na área de Eletroquímica Aplicada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Sheila Cristina Canobre

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

Uberlândia

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F156s
2020 Fagundes, Wélique Silva, 1990-
Síntese e caracterização do LiFePO₄ dopado com Mn ou Co e seus
compósitos com PDMcT/PAni para aplicação em dispositivos de
armazenamento de energia [recurso eletrônico] / Wélique Silva
Fagundes. - 2020.

Orientadora: Sheila Cristina Canobre.
Coorientador: Fábio Augusto do Amaral.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.3607>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Canobre, Sheila Cristina, 1975, (Orient.). II. Amaral,
Fábio Augusto do, 1974, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

| | | | | | |
|------------------------------------|---|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Química | | | | |
| Defesa de: | Tese de Doutorado Acadêmico, 99, PPGQUI | | | | |
| Data: | vinte e quatro de janeiro do ano de dois mil e vinte | Hora de início: | 14:00 | Hora de encerramento: | 20:22 |
| Matrícula do Discente: | 11523QMI013 | | | | |
| Nome do Discente: | Wélique Silva Fagundes | | | | |
| Título do Trabalho: | Síntese e caracterização do LiFePO ₄ dopado com Mn ou Co e seus compósitos com PDMcT/PAni para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia | | | | |
| Área de concentração: | Química | | | | |
| Linha de pesquisa: | Eletroquímica Aplicada | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Síntese e caracterização de compósitos de LiFePO ₄ e polímeros condutores para aplicação em baterias de íons de lítio. | | | | |

Reuniu-se no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones , Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Edson Nossol e Elaine Kikuti, da Universidade Federal de Uberlândia; Valéria Almeida Alves, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro; Rogério Aparecido Davoglio, da Universidade Federal de São Carlos e Sheila Cristina Canobre, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Sheila Cristina Canobre, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/01/2020, às 20:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/01/2020, às 20:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Kikuti, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/01/2020, às 20:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valéria Almeida Alves, Usuário Externo**, em 24/01/2020, às 20:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rogério Aparecido Davoglio, Usuário Externo**, em 24/01/2020, às 20:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1824737** e o código CRC **5687DA4A**.

Dedico aos meus pais, Omar e Maria Helena, por todo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar força e serenidade para cumprir mais uma importante etapa de minha vida.

À minha querida orientadora, Professora Dra. Sheila Canobre, por me acolher no LAETE desde a iniciação científica, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, pela paciência e principalmente pela imensa amizade.

Ao meu coorientador, Professor Dr. Fábio Amaral, por me acolher no LAETE, pelas discussões científicas, amizade e paciência.

Ao Professor Dr. Osmando por emprestar o reator de síntese hidrotermal/solvotermal para a obtenção dos fosfatos de ferro e lítio.

A toda minha família, especialmente aos meus pais, Omar e Maria Helena, por me apoiarem incondicionalmente durante toda minha vida. Ao meu querido irmão, Wesley Fagundes, pela grande amizade e incentivo nas lutas diárias.

Aos amigos do LAETE pela amizade, em especial ao mestre Fárlon Felipe Silva Xavier pela grande amizade e pela ajuda durante a pesquisa.

Agradeço especialmente a Rafaela Santos pelo incentivo e companheirismo ao longo desta jornada.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Agradeço especialmente a **CAPES** pelo auxílio financeiro.

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

RESUMO

Os sistemas de armazenamento de energia constituem um elemento primordial no desenvolvimento de tecnologias energéticas sustentáveis. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar amostras de fosfato de ferro e lítio (LiFePO_4) dopadas com cobalto ou manganês a 5, 7,5 e 10% pelo método solvotermal e associá-lo com o poli(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol) (PDMcT) e a polianilina (PAni), formando compósitos binários e ternários para serem testados como cátodo em supercapacitores. Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ sintetizadas a 200 °C, independente da porcentagem de dopante utilizada, apresentaram picos de difração bem definidos, os quais foram indexados à estrutura ortorrômbica. Dentre as amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto ou manganês, o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ apresentou o menor valor de ΔE_p (0,23 V) e R_{ct} ($1139 \Omega \text{ cm}^2$). Portanto, sintetizou-se compósitos binários e ternários a partir da associação entre o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ e PDMcT na forma de filme, utilizando o fluoreto de polivinilideno (PVDF) como agente aglutinante e posteriormente, foi realizada a eletrodeposição da PAni sobre o eletrodo. Os compósitos binários de PDMcT/PAni e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ /PAni, quando submetidos a 50 ciclos de carga e descarga, a uma densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} , apresentaram valores de capacitância específica de 147,31 e 93 F g^{-1} , respectivamente. O compósito ternário de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ /PDMcT/PAni apresentou uma capacitância específica de 108,7 F g^{-1} após 500 ciclos de carga e descarga com retenção de capacitância de 83% em etileno carbonato/dimetilcarbonato (EC/DMC) contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 , sendo, portanto, selecionado para montagem do protótipo. O protótipo de supercapacitor híbrido ($\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ /PDMcT/PAni|PAN/PVA LiClO_4 6%| Bi_2O_3 /Ppi) apresentou um valor de capacitância específica de 40,20 F g^{-1} após 150 ciclos de carga e descarga. Além disso, os valores de carga anódica obtidos dos eletrodos do protótipo antes e após os 150 ciclos de carga e descarga se mantiveram praticamente constantes, indicando uma estabilidade eletroquímica considerável. Portanto, a partir dos dados obtidos dos testes de carga e descarga, pôde-se concluir que o compósito ternário de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ /PDMcT/PAni é um material promissor como eletrodo em supercapacitores.

Palavras-chave: Supercapacitor. Polianilina. Fosfato de ferro e lítio. Poli(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol).

ABSTRACT

Energy storage systems are a key element in the development of sustainable energy technologies. In this context, this work aimed to synthesize cobalt or manganese doped lithium iron phosphate LiFePO_4 samples at 5, 7.5 and 10% by the solvothermal method and associate it with poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole) (PDMcT) and polyaniline (PAni), forming binary and ternary composites to be tested as electrodes on supercapacitors. X-ray diffractograms (XRD) of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ samples synthesized at 200 °C, regardless of the percentage of dopant used, presented well-defined diffraction peaks, which were indexed to the orthorhombic structure. Among the cobalt or manganese doped LiFePO_4 samples, $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ presented the lowest value of ΔE_p (0.23 V) and R_{ct} , (1139 $\Omega \text{ cm}^2$). Therefore, binary and ternary composites were synthesized from the association between $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ and PDMcT in film form, using polyvinylidene fluoride (PVDF) as the binder agent, and the electrodeposition of PAni was performed over the electrode. The binary composites of PDMcT/PAni and $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ /PAni when subjected to 50 charge and discharge cycles at a current density of 1 mA cm^{-2} , presented capacitance values of 147.31 and 93 F g^{-1} , respectively. The ternary composite $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ /PDMcT/PAni presented a specific capacitance of 108.7 F g^{-1} after 500 charge and discharge cycles with 83% retention capacitance in EC / DMC containing LiClO_4 1 mol L^{-1} , being selected for prototype assembly. The hybrid supercapacitor prototype ($\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ / PDMcT / PAni | PAN / PVA 6% LiClO_4 | Bi_2O_3 / Ppi) showed a specific capacitance value of 40.20 F g^{-1} after 150 charge and discharge cycles. In addition, the anodic charge values obtained from the prototype electrodes before and after the 150 charge and discharge cycles remained practically constant, indicating considerable electrochemical stability. Therefore, from the data obtained from the charge and discharge tests, it can be concluded that the ternary composite of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ /PDMcT/PAni is a promising material as supercapacitor electrode. Keywords: Supercapacitor. Polyaniline. Lithium iron phosphate. Poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Diagrama de Ragone de alguns dispositivos de armazenamento de energia..... | 18 |
| Figura 2 – Representação esquemática do funcionamento de uma bateria de íons lítio durante o processo de descarga (processo espontâneo)..... | 21 |
| Figura 3 – Representação esquemática da intercalação de íons lítio na estrutura do grafite..... | 24 |
| Figura 4 – Ilustração esquemática de alguns materiais anódicos e suas respectivas faixas valores de potenciais e capacidade específica..... | 25 |
| Figura 5 – Representação esquemática da estrutura cristalina do (a) LiCoO_2 (estrutura lamelar), (b) LiMn_2O_4 (estrutura espinélio) e (c) LiFePO_4 (estrutura olivina)..... | 27 |
| Figura 6 – Representação esquemática da estrutura cristalina do LiFePO_4 | 30 |
| Figura 7 – Representação de um processo de dopagem substitucional na estrutura do LiFePO_4 | 36 |
| Figura 8 – Representação esquemática de um (a) capacitor de dupla camada elétrica (CDCE), (b) pseudocapacitor (PCT) e (c) capacitor híbrido (CH)..... | 37 |
| Figura 9 – Classificação dos supercapacitores e seus principais materiais de eletrodo..... | 38 |
| Figura 10 – Reação de polimerização e despolimerização a dímeros do PDMcT..... | 40 |
| Figura 11 – Polímeros condutores e suas respectivas estruturas..... | 41 |
| Figura 12 – Representação esquemática da estrutura eletrônica de materiais isolantes e semicondutores segundo a teoria de bandas..... | 42 |
| Figura 13 – Representação esquemática da estrutura eletrônica de polímeros condutores.... | 43 |
| Figura 14 – Estrutura química da polianilina em diferentes estados de oxidação..... | 44 |
| Figura 15 – Mecanismo de polimerização da anilina..... | 45 |
| Figura 16 – Representação esquemática dos processos de transporte de massa e de carga.... | 51 |
| Figura 17 – Perfil de uma curva cronopotenciométrica..... | 53 |
| Figura 18 – Ilustração de uma curva de carga e descarga para um sistema puramente capacitivo..... | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 19 – Diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo..... | 55 |
| Figura 20 – Reator utilizado na síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal..... | 59 |
| Figura 21 – Eletrólito sólido polimérico sobre a placa de vidro..... | 64 |
| Figura 22 – (a) Ilustração da montagem do protótipo de supercapacitor híbrido utilizando como eletrodos: $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ (eletrodo positivo) (ET) e $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ppi}$ (eletrodo negativo) (CE e ER) em eletrólito polimérico de PAN/PVA contendo LiClO_4 6% (m/m) e (b) foto do protótipo montado..... | 67 |
| Figura 23 – Difratoograma de raios X das amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto a 5, 7,5 e 10% obtidas via método solvotermal a 200 °C por 10 horas (a) e zoom na região do difratograma entre 34,0 e 36,5° (2 θ) (b) | 69 |
| Figura 24 – Difratoograma de raios X das amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês a 5, 7,5 e 10% obtidas via método solvotermal a 200 °C por 10 horas (a) e zoom na região do difratograma entre 34,0 e 36,5° (2 θ) (b) | 72 |
| Figura 25 – Espectros de EDX das amostras de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ e $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$ | 74 |
| Figura 26 – Voltamogramas cíclicos das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ sintetizadas a 200 °C, após 2 ciclos voltamétricos, a 1 mV s ⁻¹ em solução de LiClO_4 1 mol L ⁻¹ em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 75 |
| Figura 27 – Voltamogramas cíclicos das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ sintetizadas a 200 °C, após 2 ciclos voltamétricos, a 1 mV s ⁻¹ em solução de LiClO_4 1 mol L ⁻¹ em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 77 |
| Figura 28 – Diagrama de Nyquist do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$ e LiFePO_4 , intervalo de frequência investigado, 10 ² a 10 ⁻² Hz, em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L ⁻¹ em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 79 |
| Figura 29 – Circuito equivalente de Randles usado para ajustar os dados do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ | 80 |
| Figura 30 – Diagramas experimentais e simulados de Nyquist (a) e de Bode (b) do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ | 82 |

| | |
|--|----|
| Figura 31 – Imagem de MEV-FEG do filme de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$: (a) ampliação de 5000 vezes, (b) ampliação de 10000 vezes, (c) ampliação de 30000 vezes e (d) ampliação de 40000 vezes..... | 83 |
| Figura 32 – Imagem de MEV-FEG do filme de PDMcT/PAni : (a) ampliação de 5000 vezes, (b) ampliação de 10000 vezes, (c) ampliação de 30000 vezes e (d) ampliação de 40000 vezes..... | 84 |
| Figura 33 – Imagem de MEV-FEG do filme de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$:(a) ampliação de 5000 vezes, (b) ampliação de 10000 vezes, (c) ampliação de 30000 vezes e (d) ampliação de 40000 vezes..... | 85 |
| Figura 34 – Imagem de MEV-FEG do filme de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$: (a) ampliação de 5000 vezes, (b) ampliação de 10000 vezes, (c) ampliação de 30000 vezes e (d) ampliação de 40000 vezes..... | 86 |
| Figura 35 – Voltamogramas cíclicos do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, PDMcT e PAni após 2 ciclos voltamétricos, a 1 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 87 |
| Figura 36 – Voltamogramas cíclicos dos compósitos binários e ternário após 2 ciclos voltamétricos, a 1 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 89 |
| Figura 37 – Diagrama de Nyquist do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, PDMcT e da PAni , intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 90 |
| Figura 38 – Diagrama de Nyquist da PAni , PVDF/PAni e PVDF , intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz, em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 91 |
| Figura 39 – Diagrama de Nyquist da PAni e dos compósitos binários e ternário, intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz, em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 92 |
| Figura 40 – Diagrama de Bode módulo e fase da PAni e dos compósitos binários e ternário, intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz, em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 41 – Circuito equivalente usado para ajustar os dados do compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ | 94 |
| Figura 42 – Diagramas experimentais e simulados de Nyquist (a) e de Bode (b) do compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ | 95 |
| Figura 43 – Valores de capacitância específica da PANi e dos compósitos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, PDMcT/PAni e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ a densidades de corrente de (a) 1, (b) 2, (c) 4 e (d) 6 mA cm^{-2} | 97 |
| Figura 44 – Curvas de carga e descarga vs. capacitância específica do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ após 500 ciclos de carga e descarga a 1 mA cm^{-2} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 100 |
| Figura 45 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ antes e após 500 ciclos de descarga, a 50 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 101 |
| Figura 46 – Curvas de carga e descarga vs. capacitância específica do protótipo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ após 500 ciclos de carga e descarga a 0,05 mA cm^{-2} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 103 |
| Figura 47 – Voltamogramas cíclicos do protótipo de supercapacitor híbrido antes (10° ciclo) e após 150 ciclos de carga e descarga, a 10 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)..... | 104 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabela 1 | Valores de capacidade específica teórica e experimental de alguns materiais catódicos..... | 28 |
| Tabela 2 | Parâmetros de célula unitária do LiFePO_4 e do FePO_4 | 31 |
| Tabela 3 | Valores de densidade de energia, energia específica e capacidade específica teórica de alguns materiais catódicos, considerando-se a intercalação de 1 mol de Li^+ nestes materiais | 32 |
| Tabela 4 | Valores de capacitância de alguns materiais utilizados em capacitores híbridos..... | 39 |
| Tabela 5 | Reagentes utilizados nas sínteses e medidas experimentais..... | 58 |
| Tabela 6 | Amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês e cobalto e suas proporções molares de Li, Fe e PO_4 | 60 |
| Tabela 7 | Parâmetros de célula unitária calculados das amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto a 5, 7,5, e 10% obtidas via método solvotermal a 200 °C por 10 horas..... | 71 |
| Tabela 8 | Parâmetros de célula unitária calculados das amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês a 5, 7,5, e 10% (obtidas via método solvotermal a 200 °C por 10 horas)..... | 73 |
| Tabela 9 | Valores de potenciais de oxidação e de redução vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$ das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,05, 0,075$ e $0,1$)..... | 76 |
| Tabela 10 | Valores de potenciais de oxidação e de redução vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,05, 0,075$ e $0,1$)..... | 78 |
| Tabela 11 | Parâmetros eletroquímicos dos compósitos condutores e seus materiais constituintes..... | 80 |
| Tabela 12 | Parâmetros elétricos para o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$. Ajuste para $R_1(Q(R_2W))$ | 81 |
| Tabela 13 | Valores de capacitância limite para os eletrodos de PANi, PDMcT/PAni, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$, e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ | 94 |
| Tabela 14 | Parâmetros elétricos para o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$. Ajuste para R_1Q | 96 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 15 – Valores de capacitância específica dos eletrodos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, PDMcT/PAni , $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ e PAni a diferentes densidades de corrente, 1, 2, 4 e 6 mA cm^{-2} , após 50 ciclos de carga e descarga..... | 98 |
| Tabela 16 – Valores de eficiência coulômbica dos eletrodos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, PDMcT/PAni , $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ e PAni a diferentes densidades de corrente, 1, 2, 4 e 6 mA cm^{-2} , após 50 ciclos de carga e descarga..... | 98 |
| Tabela 17 – Valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulômbica do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ e de alguns materiais relatados na literatura..... | 102 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------------|---|
| C/x | Corrente utilizada para carregar ou descarregar o eletrodo em x horas |
| CDCEs | Capacitores de dupla camada elétrica |
| CHs | Capacitores híbridos |
| CP | Carbonato de propileno |
| CPE | Elemento de fase constante |
| DMC | Dimetilcarbonato |
| DMcT | 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol |
| DRX | Difração de raios X |
| EC | Etilenocarbonato |
| EG | Etilenoglicol |
| EIE | Espectroscopia de impedância eletroquímica |
| ESP | Eletrólito sólido polimérico |
| LIBs | <i>Lithium ion batteries</i> ou Baterias de íons lítio |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| NTC | Nanotubos de carbono |
| OMTs | Óxidos de metais de transição |
| PAni | Polianilina |
| PCTs | Pseudocapacitores |
| PDMcT | Poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol |
| PEDOT | Poli-3,4-etilenodioxitiofeno |
| Ppi | Polipirrol |
| PVDF | Fluoreto de polivinilideno |
| rGO | Óxido de grafeno reduzido |
| R_{ct} | Resistência a transferência de carga |
| R_e | Resistência do eletrólito |
| VC | Voltametria cíclica |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 1.1 | ASPECTOS GERAIS SOBRE DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA..... | 17 |
| 1.2 | BATERIAS SECUNDÁRIAS DE ÍONS LÍTIO..... | 19 |
| 1.3 | MATERIAIS DE ELETRODO..... | 23 |
| 1.3.1 | Materiais anódicos..... | 24 |
| 1.3.2 | Materiais catódicos..... | 26 |
| 1.4 | LiFePO ₄ | 30 |
| 1.4.1 | Métodos de síntese do LiFePO₄..... | 33 |
| 1.4.2 | Revestimento do LiFePO₄ com materiais condutores..... | 34 |
| 1.4.3 | Dopagem do LiFePO₄ | 35 |
| 1.5 | SUPERCAPACITORES..... | 36 |
| 1.6 | MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA..... | 39 |
| 1.6.1 | PDMcT..... | 39 |
| 1.6.2 | Polímeros condutores..... | 41 |
| 1.6.3 | Polianilina..... | 43 |
| 1.6.4 | Materiais compósitos..... | 46 |
| 1.7 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 47 |
| 1.7.1 | Difratometria de raios X..... | 47 |
| 1.7.2 | Microscopia eletrônica de varredura..... | 48 |
| 1.7.3 | Voltametria cíclica..... | 49 |
| 1.7.4 | Cronopotenciometria..... | 52 |
| 1.7.5 | Espectroscopia de impedância eletroquímica..... | 54 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 57 |
| 3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 58 |
| 3.1 | MATERIAIS UTILIZADOS..... | 58 |
| 3.2 | SÍNTESE DO LiFePO ₄ PELO MÉTODO SOLVOTERMAL..... | 59 |

| | | |
|---------------|--|-----------|
| 3.3 | SÍNTESE QUÍMICA DO PDMcT..... | 60 |
| 3.4 | PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE LiFePO ₄ /PDMcT..... | 61 |
| 3.5 | SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA PAni..... | 61 |
| 3.6 | SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS..... | 62 |
| 3.7 | SÍNTESE QUÍMICA DO Bi ₂ O ₃ | 62 |
| 3.8 | PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE Bi ₂ O ₃ @Ppi..... | 63 |
| 3.9 | PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO POLIMÉRICO..... | 63 |
| 3.10 | CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS E DE SEUS MATERIAIS CONSTITUINTES..... | 64 |
| 3.10.1 | Caracterização estrutural das amostras de LiFe_{1-x}M_xPO₄ (M= Mn ou Co) por difratometria de raios X (DRX)..... | 64 |
| 3.10.2 | Caracterização morfológica compósitos binários e ternários e seus materiais constituintes por microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 65 |
| 3.10.3 | Caracterização eletroquímica dos compósitos binários e ternários e seus materiais constituintes..... | 65 |
| 3.11 | AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS PARA A APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA..... | 66 |
| 3.12 | MONTAGEM DO PROTÓTIPO DO SUPERCAPACITOR HÍBRIDO..... | 67 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 68 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO LiFe _{1-x} M _x PO ₄ (M= Mn, Co) OBTIDO PELO MÉTODO SOLVOTERMAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X..... | 68 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE LiFe _{1-x} M _x PO ₄ (M= MN E CO) POR VOLTAMETRIA CÍCLICA..... | 75 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE LiFe _{1-x} Mn _x PO ₄ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA..... | 78 |
| 4.4 | CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS POR MEV..... | 82 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.5 | CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS (BINÁRIOS E TERNÁRIO) E SEUS MATERIAIS CONSTITUINTES POR VOLTAMETRIA CÍCLICA..... | 86 |
| 4.6 | CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS DOS COMPÓSITOS (BINÁRIOS E TERNÁRIO) E SEUS MATERIAIS CONSTITUINTES POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA..... | 89 |
| 4.7 | AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS PARA A APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES..... | 96 |
| 4.8 | MONTAGEM DO PROTÓTIPO DE SUPERCAPACITOR HÍBRIDO..... | 102 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 105 |
| | REFERÊNCIAS..... | 107 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

No atual contexto tecnológico, os dispositivos de armazenamento de energia portáteis têm tido papel essencial na transição entre fontes de energia não renováveis como combustíveis fósseis, por exemplo, e fontes de energia renováveis. Tal fato é evidenciado principalmente pelo advento mundial dos veículos híbridos e elétricos, que visa minimizar os impactos ambientais decorrentes da utilização de combustíveis fósseis, uma vez que os motores elétricos, por serem alimentados por um conjunto de baterias recarregáveis, não emitem gases poluentes como monóxido de carbono e dióxido de enxofre (REDDY; NATARAJAN, 2018).

Desta forma, considerando-se a emissão de gases e material particulado durante o funcionamento dos motores a combustão interna, os motores elétricos podem contribuir para uma minimização das emissões poluentes, especialmente nos grandes centros urbanos.

Os sistemas de armazenamento de energia constituem um elemento importante no desenvolvimento de tecnologias energéticas. Dentre os dispositivos de armazenamento e conversão de energia comumente utilizados, pode-se citar as baterias de íons lítio (LIBs), células a combustível e os supercapacitores. Embora tais dispositivos eletroquímicos possuam a mesma finalidade, armazenamento e conversão de energia, os sistemas podem divergir em relação aos materiais empregados e ao mecanismo de armazenamento de energia, o que influencia diretamente em parâmetros como energia específica e potência específica (WINTER; BRODD, 2004).

Em baterias de íons lítio e células a combustível, a energia elétrica gerada e armazenada é proveniente de reações redox (processo faradaico) que ocorrem no cátodo e no ânodo durante o funcionamento delas.

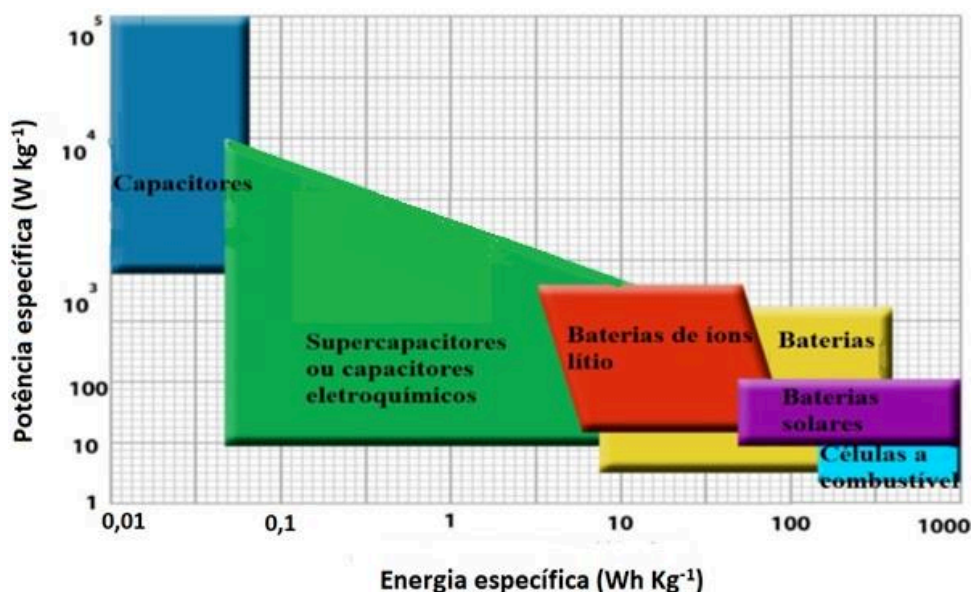
Os supercapacitores, ao contrário dos capacitores convencionais, armazenam energia por meio de ambos os processos capacitivos e faradaicos, ou seja, pelo acúmulo de cargas positivas e negativas na superfície dos eletrodos e por reações redox rápidas, caracterizando assim uma pseudocapacitância. Além disso, um supercapacitor pode armazenar até 100 vezes mais energia do que um capacitor comum, apesar de ainda apresentar valores de energia específica

inferiores ($1,5-15 \text{ kW h kg}^{-1}$) aos de uma bateria de íons lítio ($100-265 \text{ kW h kg}^{-1}$) (AFIF *et al.*, 2019). Por outro lado, os supercapacitores podem ser carregados de maneira extremamente rápida (da ordem de milissegundos a segundos) e possuem uma maior faixa de temperatura de operação (-40 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$) em comparação às baterias (temperatura ambiente).

A energia específica é definida como a quantidade de energia armazenada por unidade de massa (material ativo) e é geralmente expressa em watt-hora por quilograma (Wh kg^{-1}). A potência específica, por sua vez, é quão rápida a quantidade de energia armazenada pode ser fornecida por unidade de massa e é expressa em watts por quilograma (W kg^{-1}) (ORTEGA, 2017).

As faixas de valores de potência e energia específica de alguns dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia são apresentadas no diagrama de Ragone (Figura 1). O diagrama de Ragone é um gráfico utilizado para comparar o desempenho de diversos dispositivos de armazenamento de energia. No gráfico, os valores de potência específica (eixo y) são apresentados *versus* os valores de energia específica (eixo x). Como ambos os eixos são logarítmicos, é possível comparar dispositivos de armazenamento com desempenhos distintos, por exemplo, capacitores (potência específica alta) e células a combustível (potência específica baixa) (CHRISTEN; CARLEN, 2000; RAGONE, 1968).

Figura 1– Diagrama de Ragone de alguns dispositivos de armazenamento de energia



Fonte: Figura adaptada de Holmberg *et al.* (2014) apud Xavier (2018)

Ao analisar o gráfico, observa-se que os capacitores apresentam elevados valores de potência específica devido ao armazenamento eletrostático de energia, porém apresentam menores valores de energia específica em comparação com as baterias e células a combustível. Por sua vez, as células a combustível apresentam elevados valores de energia específica em detrimento de potência específica, devido a sua cinética de reação lenta. As baterias, especialmente as baterias de íons lítio, e os supercapacitores possuem valores intermediários de potência e energia específica (SARANGAPANI *et al.*, 1990).

1.2 BATERIAS SECUNDÁRIAS DE ÍONS LÍTIO

As baterias são dispositivos eletroquímicos capazes de armazenar e converter a energia proveniente de reações químicas em energia elétrica. São comumente classificadas como baterias (ou pilhas) primárias e secundárias. Nas baterias primárias, a reação direta (espontânea), na qual ocorre o consumo dos reagentes e a passagem de corrente elétrica do ânodo em direção ao cátodo por um circuito externo, não é reversível, portanto, este tipo de bateria não é recarregável, ou seja, atingindo-se o equilíbrio, a bateria é exaurida.

Nas baterias secundárias, a reação direta é reversível e, através da utilização de uma fonte externa de energia, reverte-se a reação espontânea, restaurando-se a composição inicial dos reagentes (LINARD, 2010; LINDEN; REDDY, 2010).

Dentre várias baterias secundárias disponíveis comercialmente, as baterias de íons lítio tornaram-se a principal fonte de energia para eletrônicos portáteis desde que foram introduzidas pela Sony na década de 90. As baterias de íons lítio, como destaque, fornecem alta tensão de operação (3-4 V), alta energia específica (150–200 Wh kg⁻¹) e volumétrica (250-620 W h L⁻¹), longa vida útil, baixa taxa de auto descarga (2 a 8 % ao mês) e ampla faixa de temperatura de operação (10-55 °C) (HUANG *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2018; LINDEN; REDDY, 2010).

Atualmente, com os enormes avanços em microprocessadores e frequentes atualizações de eletrônicos portáteis, a demanda por baterias de íons lítio tem aumentado significativamente. Concomitantemente, com o desenvolvimento de novos materiais de eletrodo que possuam maior

densidade de energia e potência, prospecta-se uma demanda ainda maior por baterias de íons lítio, especialmente para aplicação em veículos híbridos e elétricos (CHU; CUI; LIU, 2017).

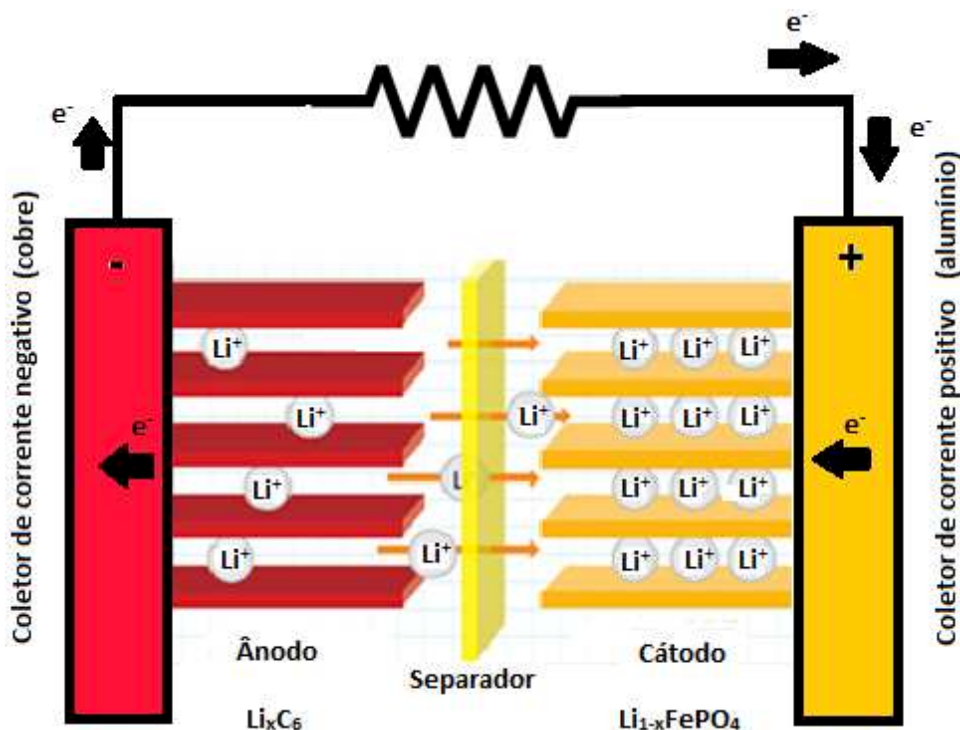
Pela grande contribuição ao desenvolvimento tecnológico, os cientistas John Bannister Goodenough, Michael Stanley Whittingham e Akira Yoshino foram laureados com o Nobel de Química de 2019 pelo desenvolvimento das baterias de íons lítio.

Na década de 70, em etapa anterior ao desenvolvimento das baterias de íons lítio, Michael S. Whittingham criou uma bateria na qual cátodo e ânodo eram feitos de dissulfeto de titânio e lítio metálico, respectivamente. Entretanto, no processo de carga da bateria ocorria um aumento significativo do volume do material usado como ânodo devido à formação de dendritos de lítio metálico, o que eventualmente provocava curtos circuitos. Posteriormente, John B. Goodenough demonstrou, em 1980, que a intercalação de íons lítio no óxido de cobalto poderia produzir até 4 V de potencial, o que resultou em uma maior densidade de energia. Por fim, Akira Yoshino, utilizando o cátodo de LiCoO_2 desenvolvido por Goodenough, desenvolveu a primeira bateria de íons lítio comercial em 1985. Nesta bateria, foi utilizado um material de carbono, o coque de petróleo, que também conseguia intercalar reversivelmente íons lítio (GOODENOUGH, 2018).

A associação entre o material catódico desenvolvido por Goodenough e o material anódico, coque de petróleo, resultou em uma bateria com maior densidade de energia e segurança operacional em comparação às baterias de lítio metálico.

A Figura 2 ilustra o funcionamento de uma bateria de íons lítio durante o processo de descarga. O princípio de funcionamento das baterias de íons lítio baseia-se na intercalação de íons lítio na estrutura dos materiais catódicos e anódicos (VARELA *et al.*, 2002).

Figura 2 – Representação esquemática do funcionamento de uma bateria de íons lítio durante o processo de descarga (processo espontâneo)

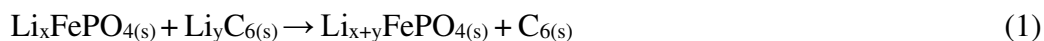


Fonte: <https://chargedevs.com/features/a-closer-look-at-how-batteries-fail/> (Figura adaptada)

Durante o processo de descarga (processo espontâneo), ocorre a oxidação do ânodo (C_6), difusão de íons lítio em direção ao eletrólito e conseqüentemente a intercalação dos íons lítio no cátodo que, por sua vez, é reduzido.

No processo de carga (processo não espontâneo) a reação ocorre no sentido inverso, ou seja, ocorre a desintercalação de íons lítio do $Li_{1-x}FePO_4$, difusão de íons lítio em direção ao eletrólito e a intercalação desses íons lítio no C_6 que, no processo de carga, é reduzido. Como o processo de carga não é espontâneo, é necessária a utilização de uma fonte de energia elétrica externa para sua realização (LINDEN; REDDY, 2010).

O processo de descarga de uma bateria de íons lítio pode ser representado pela seguinte reação global (Eq. 1):



Os principais componentes de baterias de íons lítio são o cátodo, o ânodo e o eletrólito. Nas baterias de íons lítio comerciais ambos os eletrodos (cátodo e ânodo) são materiais de intercalação. Os materiais de intercalação consistem em uma matriz hospedeira na qual os íons lítio podem ser reversivelmente inseridos ou extraídos sem, no entanto, produzir alterações significativas em sua estrutura cristalina.

Os óxidos de metais de transição são os principais compostos de intercalação utilizados como materiais catódicos em baterias de íons lítio comerciais (SHOBANA, 2019). Possuem como características principais: alto potencial de intercalação de íons lítio ($> 3 \text{ V vs. Li/Li}^+$), longo ciclo de vida (> 1000 ciclos de carga e descarga), alta capacidade específica teórica e alta energia específica (KURZWEIL; BRANDT, 2019).

O grafite, por sua vez, é o principal material anódico utilizado em baterias de íons lítio e apresenta, em linhas gerais, características como baixo custo e capacidade específica teórica de 372 mA h g^{-1} . Além disso, a intercalação de íons lítio na estrutura do grafite ocorre em um potencial eletroquímico baixo e próximo ao potencial do eletrodo de lítio metálico ($0,05\text{-}0,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$) (KURZWEIL; BRANDT, 2019).

Em termos de construção, o cátodo é feito de uma folha de alumínio revestida em ambos os lados pelo material ativo, LiCo(Ni, Mn)O_2 ou LiFePO_4 , com fluoreto de polivinilideno (PVDF) (agente aglutinante). O ânodo, por sua vez, é composto de uma folha de cobre revestida com grafite.

A escolha dos coletores de corrente é baseada principalmente na janela de estabilidade eletroquímica do alumínio e do cobre.

O coletor de corrente de cobre é estável em potenciais menores do que 3 V vs. Li/Li^+ , portanto é estável na faixa de potencial de trabalho do ânodo ($0,05\text{-}2,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$). No entanto, o cobre começa a sofrer oxidação se o potencial do eletrodo for maior que $3,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$, o que inviabiliza sua utilização como coletor de corrente na faixa de potencial de trabalho do cátodo ($3\text{-}4,7 \text{ V vs. Li/Li}^+$) (MYUNG; HITOSHI; SUN, 2011).

Por outro lado, o coletor de corrente de alumínio é estável na faixa de potencial de trabalho do cátodo devido a formação de uma camada passivante que, segundo Kanamura *et al.* (1995), é composta de Al_2O_3 e AlF_3 , considerando-se a utilização de LiPF_6 .

Em contrapartida, o alumínio pode formar uma liga com o lítio na faixa de potencial de trabalho do ânodo, o que inviabiliza sua utilização como coletor de corrente anódico (MYUNG; HITOSHI; SUN, 2011).

Todos os componentes da bateria são imersos no eletrólito (carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetileno (DMC) contendo 1 mol L^{-1} de LiPF_6 ou LiBF_4) e cobertos por um invólucro de aço.

Entre os eletrodos é utilizado um separador que consiste em uma membrana porosa de polietileno/polipropileno com 8 a 25 μm de espessura, 50% de porosidade e tamanho de poro menor que 1 μm (KURZWEIL; BRANDT, 2019).

A finalidade do separador é evitar o contato direto entre os eletrodos e um possível curto-circuito, além de permitir a difusão de íons lítio durante os processos de carga e descarga. Embora os materiais dos componentes possam ser diferentes dependendo do fabricante, a estrutura básica de montagem da bateria é praticamente a mesma (ZHU; WIERZBICHI; LI, 2018).

1.3 MATERIAIS DE ELETRODO

Embora seja uma tecnologia bem sedimentada e amplamente utilizada desde seu surgimento, as baterias de íons lítio ainda são objeto de extensas pesquisas, especialmente no que tange aos materiais de eletrodo. Busca-se, em linhas gerais, uma melhoria de seu desempenho em relação a capacidade específica, energia específica, segurança e custo (UDDIN; ALABOINA; CHO, 2017).

Como o material anódico apresenta uma capacidade de armazenamento de íons de lítio mais alta que o material catódico, o material catódico é o fator limitante no desempenho das baterias de íons de lítio. (ULLAH; MAJID; RANI, 2018; XU *et al.*, 2012).

Desta forma, o desenvolvimento de baterias de íons lítio com elevada energia específica e longo ciclo de vida depende do aprimoramento das metodologias de síntese de materiais catódicos bem como da estabilidade eletroquímica do eletrólito, considerando-se os potenciais de operação do ânodo e do cátodo.

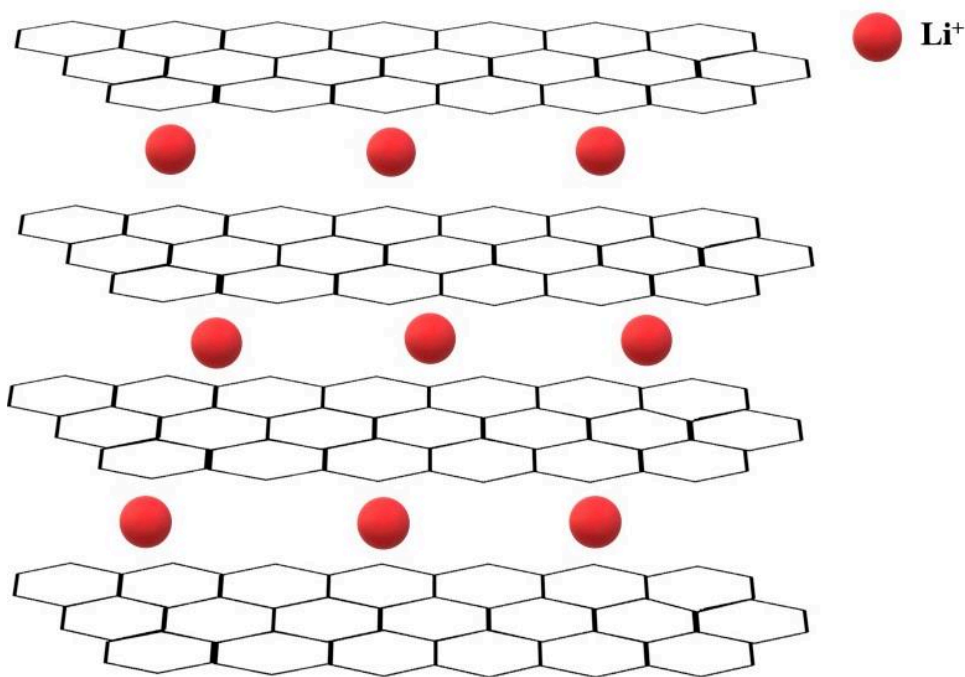
1.3.1 Materiais anódicos

Nas baterias de íons lítio comerciais, o grafite é o material anódico utilizado devido a suas excelentes propriedades que incluem: baixo potencial de trabalho (0,05-0,2 V vs. Li/Li⁺), baixo custo, e longo ciclo de vida, alta capacidade específica teórica (372 mA h g⁻¹), alta área superficial e baixa variação volumétrica durante os processos de inserção de íons lítio (~10%) (GORIPARTI *et al.*, 2014; MARON *et al.*, 2011; KURZWEIL; BRANDT, 2019).

No processo de intercalação na estrutura do grafite, os íons lítio ocupam sítios intersticiais entre duas camadas de grafite. Uma vez inserido, um íon lítio impede que outros íons de lítio se liguem diretamente aos sítios intersticiais adjacentes, ou seja, os demais íons lítio só podem se ligar em um segundo hexágono de carbonos não adjacente, o que resulta em 1 íon lítio a cada 6 átomos de carbono (LiC₆) (DE LAS CASAS; LI, 2012).

A representação esquemática da intercalação de íons lítio na estrutura do grafite está ilustrada na Figura 3.

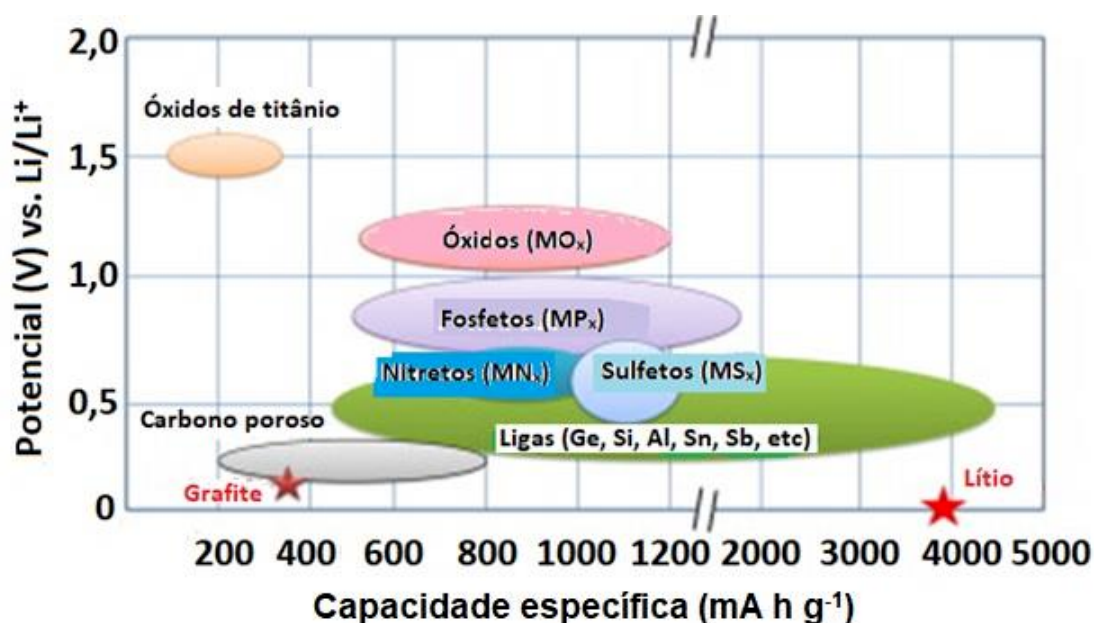
Figura 3 – Representação esquemática da intercalação de íons lítio na estrutura do grafite



Fonte: Do Autor, 2020

Embora o grafite seja o material anódico mais utilizado em baterias de íons lítio, diversas pesquisas visam sua substituição por materiais anódicos com maior capacidade específica, tais como: nanotubos de carbono (460 mA h g^{-1} após 20 ciclos a uma densidade de corrente de 25 mA g^{-1}) (OKTAVIANO; YAMADA; WAKI, 2012); silício (1430 mA h g^{-1} após 400 ciclos a uma taxa de descarga de 1C) (LEE *et al.*, 2019); germânio (649 mA h g^{-1} após 1800 ciclos a uma densidade de corrente de 8 A g^{-1}) (MISHRA *et al.*, 2019), entre outros. Alguns materiais anódicos e seus respectivos valores de potenciais e capacidade específica são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Ilustração esquemática de alguns materiais anódicos e suas respectivas faixas valores de potenciais e capacidade específica



Fonte: Goriparti *et al.* (2014) (Figura adaptada)

Os fosfetos, nitretos e sulfetos metálicos apresentam altos valores de capacidade específica e baixo potencial de operação, mas, em contrapartida, possuem curto ciclo de vida e baixa capacidade de retenção (GORIPARTI *et al.*, 2014).

Os materiais como as ligas de germânio, alumínio e estanho, por exemplo, apresentam elevados valores de capacidade e energia específica ($800\text{-}1200 \text{ mA h g}^{-1}$) em comparação ao grafite, pois, ao formar ligas, estes metais são capazes de armazenar maior quantidade de lítio do que o grafite. Um átomo de alumínio ou estanho, por exemplo, pode se ligar com dois a quatro

átomos de lítio, enquanto são necessários 6 carbonos para inserção de um íon lítio na estrutura do grafite (WINTER *et al.*, 1998).

Por outro lado, isso resulta em uma grande expansão volumétrica do ânodo, o que submete o eletrodo a uma tensão mecânica que pode causar seu rompimento e abreviar seu ciclo de vida (SCROSATI; GARCHE, 2010).

Dentro deste contexto, a obtenção de materiais nanoestruturados é essencial para aplicação prática destes materiais em substituição ao grafite, uma vez que a diminuição dos tamanhos de partícula minimiza os efeitos da alta expansão volumétrica destes materiais (LIM *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2018).

1.3.2 Materiais catódicos

Os materiais de intercalação, especialmente os óxidos de metais de transição, são os principais materiais catódicos utilizados em baterias de íons lítio comerciais. Tais materiais permitem a intercalação reversível de íons lítio em sua estrutura durante os processos redox da bateria e a ampla utilização desta classe de materiais decorre principalmente do fato de possuir boa capacidade de armazenamento de carga, alta energia específica e longo ciclo de vida (AZIZ; ABDULLAH; MOHAMAD, 2016).

A escolha do material catódico leva em consideração aspectos relacionados ao desempenho, custo e segurança. Os principais critérios estabelecidos para escolha de um material catódico incluem densidade de energia, capacidade específica, potencial de operação e ciclo de vida (TARASCON; ARMAND, 2001).

A capacidade específica refere-se à quantidade de carga que o material é capaz de armazenar por unidade de massa. A densidade de energia é determinada pelo potencial de operação e pela capacidade específica reversível do material.

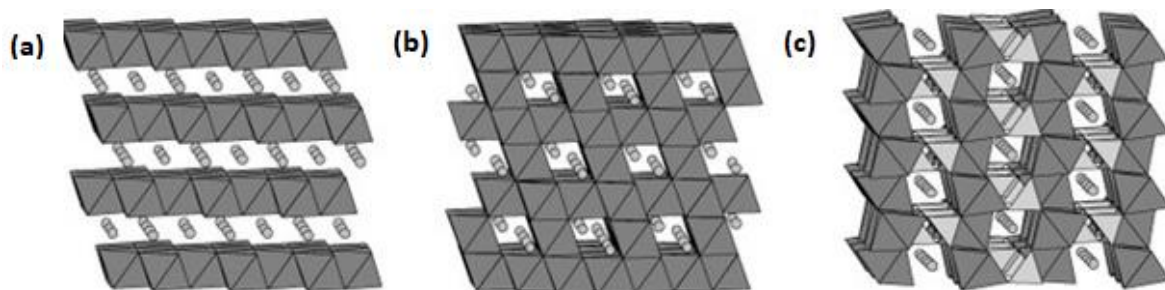
Por sua vez, a potencial de operação e a capacidade específica, são determinadas principalmente pela química intrínseca dos materiais, tal como o par redox bem como pela concentração máxima de íons lítio nos materiais ativos.

Os principais materiais catódicos são os compostos lamelares LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ etc.), onde o principal representante desta classe de compostos é o LiCoO_2 , sendo utilizado como

material catódico em dispositivos comerciais desde 1990 (AZIZ; ABDULLAH; MOHAMAD, 2016). Adicionalmente, os compostos do tipo espinélio LiM_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) e do tipo LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) estão entre os materiais catódicos mais estudados atualmente.

As estruturas cristalinas do LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e LiFePO_4 estão representadas na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura cristalina do (a) LiCoO_2 (estrutura lamelar), (b) LiMn_2O_4 (estrutura espinélio) e (c) LiFePO_4 (estrutura olivina)



Fonte: Ohzuku; Brodd (2007)

O LiCoO_2 é composto por blocos alternados de CoO_2 e lamelas de íons lítio empilhadas. Nesta estrutura, o oxigênio forma uma rede compacta com os cátions localizados em sítios octaédricos (XU *et al.*, 2012).

Tal estrutura apresenta uma excelente estabilidade durante as ciclagens que, em conjunto com alta capacidade de retenção (92%) e uma capacidade específica (145 mA h g^{-1} após 100 ciclos a uma densidade de corrente de 100 mA g^{-1}), justifica o uso majoritário do LiCoO_2 como cátodo em baterias de íons lítio (WU *et al.*, 2016).

O LiMn_2O_4 é um óxido de metal de transição litiado da classe dos materiais espinélios. Na estrutura do espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, os íons O^{2-} ocupam os sítios 32e do empacotamento cúbico compacto e os íons de manganês (Mn^{3+} e Mn^{4+}) estão localizados nos sítios octaédricos 16d (AMARAL, 2005).

O LiMn_2O_4 , em comparação ao LiCoO_2 , produz maior tensão de operação de célula (3-4 V vs. Li/Li^+), além de possuir menor custo e baixa toxicidade. Entretanto, apresenta uma perda gradual de capacidade durante a ciclagem que é atribuída principalmente ao efeito Jahn - Teller, que é caracterizado pela deformação espontânea da geometria quando estados orbitais degenerados assimetricamente preenchidos de moléculas não lineares se subdividem de forma a reduzir a

energia do sistema (AURBACH *et al.*, 1999; SHIN; MANTHIRAM, 2004). O efeito Jahn - Teller ocorre devido à configuração eletrônica ($t_{2g}^3 - e_g$) do Mn^{3+} e ao preenchimento e desocupação do orbital antiligante e_g dos íons Mn^{3+} durante os processos de descarga e carga do cátodo de $LiMn_2O_4$, respectivamente. No caso do $LiMn_2O_4$, ocorre uma distorção da simetria cúbica do material para uma simetria tetragonal, resultando na perda de capacidade específica ao longo dos ciclos de carga e descarga (SUN *et al.*, 2000; SUN *et al.*, 2002).

O $LiFePO_4$, principal representante da classe dos compostos do tipo olivina, apresenta uma estabilidade térmica melhorada em comparação com o $LiCoO_2$ (KURZWEIL; BRANDT, 2019).

Além disso, o $LiFePO_4$ apresenta menor custo em comparação aos demais materiais catódicos e é ambientalmente benévolo, o que o torna um material promissor para tal aplicação (EFTEKHARI, 2017). A Tabela 1 apresenta valores de capacidade específica teóricos e experimentais de alguns materiais catódicos. O cálculo da capacidade específica teórica leva em consideração a intercalação/desintercalação de 1 mol de Li^+ na estrutura dos materiais. Para o cálculo da capacidade específica, leva-se em consideração o número de elétrons transferidos “n” e a massa molar do material “M”. A capacidade específica teórica pode ser calculada a partir da Equação 2:

$$C_{teórica} = (nF) / (3,6xM) \quad (2)$$

onde: “n” é o número de elétrons, “F” é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e “M” é a massa molar do material (g mol^{-1}). O valor de 3,6 é utilizado para a conversão direta de unidade de capacidade específica de A s g^{-1} para mA h g^{-1} , uma vez que $1 \text{ mA h g}^{-1} = 3,6 \text{ A s g}^{-1}$.

Tabela 1 – Valores de capacidade específica teórica e experimental de alguns materiais catódicos

| Material | $C_{teórica}/C_{exp.} (\text{mA h g}^{-1})$ | Nº de ciclos | Taxa de descarga | Referência |
|--------------|---|--------------|------------------|----------------------------|
| $LiCoO_2$ | 274/120 | 68 | 1C | BEZZA <i>et al.</i> (2019) |
| $LiCoO_2$ | 274/145 | 100 | 0,7C | WU <i>et al.</i> (2016) |
| $LiMn_2O_4$ | 148/52 | 1000 | 1C | TIAN <i>et al.</i> (2019) |
| $LiFePO_4$ | 170/51 | 50 | 0,1C | XIA <i>et al.</i> (2017) |
| $LiFePO_4/C$ | 170/136 | 50 | 0,1C | XIA <i>et al.</i> (2017) |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

A partir dos dados da Tabela 1 pode-se observar que dentre os materiais catódicos listados, o LiCoO_2 apresenta maior valor de capacidade específica quando comparado ao valor de capacidade teórica específica, mesmo submetido a mesma taxa de descarga do LiMn_2O_4 . Os valores de capacidade específica experimental do LiCoO_2 , relatados por Wu *et al.* (2016) e Bezza *et al.* (2019), correspondem a cerca de 44 e 53 % do valor teórico, respectivamente. Esses maiores valores de capacidade específica experimental obtidos para o LiCoO_2 podem ser atribuídos ao seu maior valor de condutividade eletrônica do LiCoO_2 ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) em relação aos demais materiais: LiMn_2O_4 ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) e LiFePO_4 ($10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) (PARK *et al.*, 2010).

Já o LiMn_2O_4 apresentou, segundo Tian *et al.* (2019), uma significativa perda de capacidade específica de 55% ao longo da ciclagem devido ao efeito Jahn – Teller, o que provoca a distorção da simetria cúbica do LiMn_2O_4 para uma simetria tetragonal, resultando em uma perda significativa de capacidade específica ao longo dos ciclos de carga e descarga.

Xia *et al.*, 2017 relataram que o LiFePO_4 apresentou um valor de capacidade específica significativamente menor ($50,9 \text{ mA h g}^{-1}$) quando comparado ao seu valor teórico (170 mA h g^{-1}) devido principalmente à baixa condutividade eletrônica e ao baixo coeficiente de difusão iônica do material, embora tenha sido submetido a um menor número de ciclos e com uma taxa de descarga menor em comparação aos demais materiais. Entretanto, observa-se um incremento nos valores de capacidade específica do compósito de fosfato de ferro e lítio e carbono (LiFePO_4/C) ($136,4 \text{ mA h g}^{-1}$) em relação ao valor de capacidade específica do LiFePO_4 ($50,9 \text{ mA h g}^{-1}$). O carbono atua como um agente condutor entre as partículas de LiFePO_4 , favorecendo a taxa de transferência eletrônica do material, o que justifica o incremento nos valores de capacidade específica do compósito.

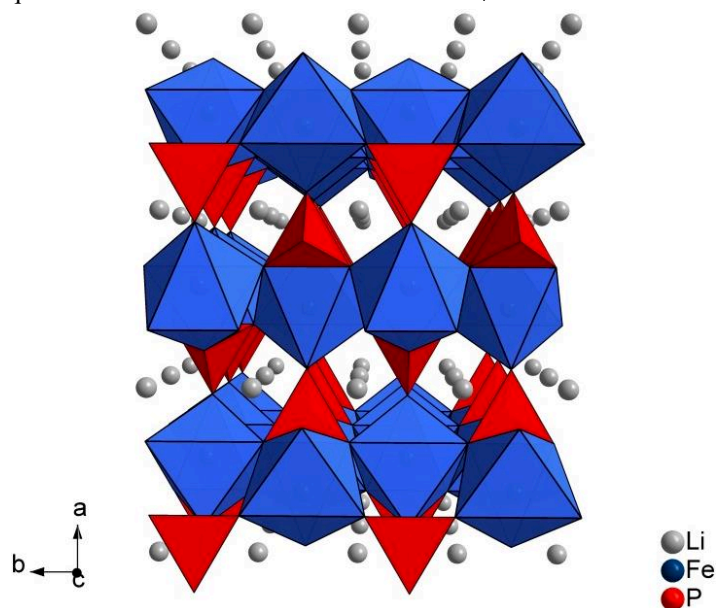
O número de ciclos é especialmente importante para se avaliar a estabilidade eletroquímica dos materiais, uma vez que, durante a ciclagem, acompanha-se a variação dos tempos de carga e descarga em relação aos ciclos iniciais e, por conseguinte, os valores de capacidade específica em função do número de ciclos aplicados. Desta forma, pode-se calcular a retenção de capacidade específica do material ($C_{\text{final}}/C_{\text{inicial}} \times 100\%$) denominada eficiência coulômbica ao final dos testes de carga e descarga, sendo este um parâmetro de avaliação do desempenho eletroquímico do material.

A taxa de descarga, por sua vez, refere-se ao tempo o qual o eletrodo é submetido a um ciclo de carga e descarga, sendo que maiores taxas de descarga implicam em uma descarga mais rápida. Por outro lado, com o aumento da taxa de descarga, observa-se uma diminuição dos valores de capacidade específica, o que está associado à limitação do processo difusional de íons lítio sob altas densidades de corrente. Considerando o número de ciclos e a taxa de descarga, pode-se afirmar que o LiMn_2O_4 é muito mais promissor como cátodo de baterias de íons de lítio do que o LiFePO_4 . Apesar de ambos os materiais terem apresentado uma capacidade específica de descarga final em torno de 50 mA h g^{-1} , o LiMn_2O_4 foi submetido a uma taxa de descarga 10 vezes maior do que o LiFePO_4 , e a um número de ciclagens de carga e descarga 20 vezes maior o que realmente é bastante significativo para a avaliação da eficiência coulômbica do material investigado como cátodo.

1.4 LiFePO_4

O LiFePO_4 é uma trifulita pertencente à família olivina de ortofosfatos de lítio que tem sido objeto de pesquisa como material catódico em baterias de íons lítio (GONG *et al.*, 2016). O LiFePO_4 apresenta uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática da estrutura cristalina do LiFePO_4



Fonte: Molenda; Molenda (2011)

A estrutura do tipo olivina possui dois sítios de coordenação octaédrica. Os íons lítio ocupam sítios octaédricos adjacentes ao longo do eixo c e a aresta compartilhada do octaedro LiO_6 se alinha ao longo do eixo b , formando um canal de difusão contínuo ao longo desta direção.

O ferro, por sua vez, está localizado em sítios octaédricos separados por meio de pontes de PO_4 através de ligações covalentes. A extremidade dos octaedros FeO_6 é levemente distorcida devido ao compartilhamento da extremidade com os tetraedros PO_4 . O tetraedro PO_4 provoca distorção do octaedro FeO_6 e, além disso, aumenta o comprimento médio da ligação de Fe-O, devido ao forte efeito indutivo do P^{5+} (ROUSSE *et al.*, 2003). Na estrutura cristalina do LiFePO_4 os octaedros FeO_6 estão ligados pelas extremidades, com uma distância Fe-Fe maior que 4 Å, o que torna o LiFePO_4 praticamente um isolante elétrico. Comparativamente, os óxidos condutores apresentam distâncias M-M inferiores a 3 Å (MOLENDAS; MOLENDAS, 2011).

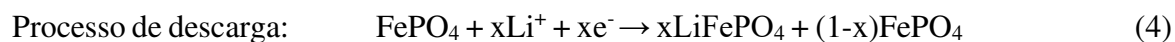
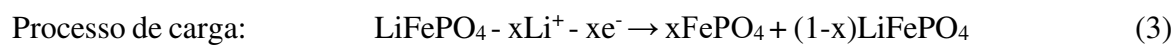
A extração química de lítio resulta em uma fase distinta, FePO_4 , com o mesmo grupo espacial ($Pnma$) da fase litiada, LiFePO_4 (PROSINI, 2011). Os parâmetros cristalográficos das fases LiFePO_4 e FePO_4 são apresentados na Tabela 2 (ZHANG, 2011). A extração de lítio resulta em uma contração dos parâmetros a e b e um pequeno aumento do parâmetro c , enquanto o volume da célula diminui em cerca de 6,8% e a densidade aumenta em cerca de 2,6%.

Tabela 2 – Parâmetros de célula unitária do LiFePO_4 e do FePO_4

| Material | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | d (g cm ⁻³) |
|-------------------|---------|---------|---------|-----------------------|---------------------------|
| LiFePO_4 | 10,33 | 6,01 | 4,69 | 291,2 | 3,60 |
| FePO_4 | 9,81 | 5,79 | 4,78 | 271,5 | 3,69 |

Fonte: Zhang (2011)

Padhi, Nanjundaswamy e Goodenough (1997) mostraram, em um estudo pioneiro, que o lítio pode ser extraído eletroquimicamente a partir de LiFePO_4 e inserido no FePO_4 em um potencial de 3,5 V versus Li/Li^+ . A extração de lítio da estrutura do LiFePO_4 durante o processo de carga consiste na decomposição do material em duas fases distintas, uma fase litiada e outra deslitiada. As Equações 3 e 4 ilustram a extração (processo de carga) e inserção de íons lítio (processo de descarga), respectivamente.



O LiFePO_4 possui uma capacidade específica teórica de 170 mA h g^{-1} e uma energia específica teórica de 578 Wh kg^{-1} . O valor de energia específica do LiFePO_4 (578 Wh kg^{-1}) é bem próximo do valor de energia específica do LiNiO_2 (640 Wh kg^{-1}) e maior do que o valor dos demais materiais. No entanto, em função de sua baixa densidade, $3,6 \text{ g cm}^{-3}$, o material apresenta um moderado valor de densidade de energia (2000 Wh L^{-1}) quando comparado aos valores de densidade do LiCoO_2 e LiNiO_2 , 2600 e 3000 Wh L^{-1} , respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3 – Valores de energia específica, densidade de energia e capacidade específica teórica de alguns materiais catódicos, considerando-se a intercalação de 1 mol de Li^+ nestes materiais

| Material catódico | Energia específica (Wh kg⁻¹) | Densidade de energia (Wh L⁻¹) | Capacidade específica teórica (mA h g⁻¹) |
|---------------------------|--|---|--|
| LiFePO_4 | 578 | 2000 | 170 |
| LiCoO_2 | 510 | 2600 | 274 |
| LiNiO_2 | 640 | 3000 | 274 |
| LiMn_2O_4 | 420 | 1700 | 148 |

Fonte: Prosini (2011)

Embora possua vantagens notáveis como baixo custo e boa segurança operacional, o LiFePO_4 possui baixa condutividade eletrônica (10^{-7} a $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$), e baixo coeficiente de difusão de íons lítio (10^{-11} a $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), o que limita sua aplicação em dispositivos comerciais (PADHI; NANJUNDASWAMY; GOODENOUGH, 1997).

Nos últimos anos, diversas estratégias têm sido utilizadas para atenuar as limitações intrínsecas do LiFePO_4 . Dentre as mais relevantes pode-se citar: (i) técnicas de síntese: método solvotermal (GAO *et al.*, 2017; NAN *et al.*, 2011; PENG *et al.*, 2018); método hidrotermal

(DU *et al.*, 2019; MARTINS *et al.*, 2017); síntese assistida por micro-ondas (SMECELLATO *et al.*, 2017), (ii) revestimento das partículas de LiFePO₄ por materiais condutores (HONGTONG *et al.*, 2019; MO *et al.*, 2019), (iii) dopagem com íons metálicos (GAO *et al.*, 2017; JIANG; WANG, 2019).

1.4.1 Métodos de síntese do LiFePO₄

O método mais utilizado para preparar LiFePO₄ é a síntese por reação em estado sólido. Tal método consiste na mistura dos sais precursores seguida de moagem e subsequente tratamento térmico, geralmente a 500-800 °C sob atmosfera redutora de Ar / H₂ para a formação do LiFePO₄ cristalino. Embora a síntese por reação em estado sólido alie simplicidade e facilidade de síntese em massa, a utilização de altas temperaturas, por si só, representa um elevado consumo energético, o que reflete diretamente no custo do material. Adicionalmente, por conta das altas temperaturas, ocorre a formação de partículas de LiFePO₄ com baixa área superficial, o que compromete o desempenho eletroquímico do material (TOPRAKCI *et al.*, 2010).

Além da reação em estado sólido convencional, o LiFePO₄ pode ser obtido por reação em estado sólido assistida por micro-ondas (SMECELLATO *et al.*, 2017), que permite uma redução significativa do tempo de síntese em relação ao método tradicional e, invariavelmente, diminui o gasto energético.

Na reação assistida por micro-ondas, a energia eletromagnética é absorvida de maneira uniforme por todas as partes do precursor, permitindo que um aquecimento rápido e uniforme possa ser alcançado em um curto intervalo de tempo (YAN; HUANG; CHEN, 1999). Por apresentar esta característica, a reação assistida por micro-ondas pode ser associada a outros métodos, permitindo a redução do tempo de síntese e do tamanho de partículas e um aumento da área superficial do material.

O método hidrotermal é outro método utilizado para a obtenção do LiFePO₄ cristalino, entretanto utiliza temperaturas de síntese menores (< 180 °C) em relação a síntese por reação em estado sólido (GAO *et al.*, 2017). No entanto, devido à baixa viscosidade da água, o controle da taxa de difusão dos reagentes é relativamente difícil, o que pode resultar na obtenção de partículas com tamanhos maiores. Desta forma, diversos solventes orgânicos viscosos, como o etilenoglicol,

foram introduzidos como solventes para superar as dificuldades inerentes ao método hidrotermal (WANG *et al.*, 2013). Neste método, os polióis são comumente utilizados como solventes, pois atuam no controle da taxa de difusão iônica, prevenindo a aglomeração de partículas (PENG *et al.*, 2018).

1.4.2 Revestimento do LiFePO_4 com materiais condutores

O revestimento do LiFePO_4 utilizando materiais condutores tem sido amplamente utilizado para minimizar a baixa condutividade eletrônica do LiFePO_4 , formando assim materiais compósitos (LI *et al.*, 2019; MO *et al.*, 2019). Embora exista uma gama de materiais condutores tais como nanopartículas de metais e óxidos condutores, diversos trabalhos recentes (CECH *et al.*, 2019; DHAYBI; MARSAN; HAMMAMI, 2018; HU *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2018) concentram-se no revestimento com materiais a base de carbono devido, especialmente, à facilidade de processamento e custo.

Para a obtenção dos materiais compósitos, diversas fontes de carbono, como acetileno *black*, sacarose e outras, são adicionadas ao LiFePO_4 e calcinadas a altas temperaturas para a obtenção de LiFePO_4/C . Segundo Aricó *et al.* (2005), o revestimento do LiFePO_4 com carbono confere alta estabilidade eletroquímica ao eletrodo durante a ciclagem pois, além de aumentar a condutividade elétrica entre as partículas do LiFePO_4 , aumenta a permeação do eletrólito no eletrodo.

Adicionalmente o revestimento de carbono sobre o LiFePO_4 fornece proteção mecânica às partículas do material e evita a aglomeração das mesmas durante os sucessivos ciclos de carga e descarga da bateria (XIONG *et al.*, 2016).

Em trabalho recente, Wang *et al.* (2018) estudaram o efeito do revestimento de carbono sobre as propriedades estruturais e morfológicas do LiFePO_4 . Segundo os autores um aumento no conteúdo de carbono de 1,65% para 6% induz uma modificação na orientação preferencial do cristal, passando do plano 010 para o plano 100. Como consequência, de acordo com o estudo, ocorre uma diminuição do desempenho eletroquímico do compósito LiFePO_4/C com o aumento do conteúdo de carbono. Em contrapartida, o eletrodo de LiFePO_4 contendo 1,65% (m/m) de carbono

exibiu valores de capacidade específica de aproximadamente 108 mA h g⁻¹ após 50 ciclos a uma taxa de descarga de 5C.

Guan *et al.* (2019) reportaram a obtenção de um compósito ternário constituído de LiFePO₄, carbono ativado e grafeno. O sistema, de acordo com autores, apresenta um perfil de um supercapacitor híbrido devido à área superficial, 367 m² g⁻¹, e uma capacidade específica de 66 mA h g⁻¹ após 3000 ciclos a uma taxa de descarga de 100C.

1.4.3 Dopagem do LiFePO₄

Outra abordagem utilizada para se contornar a baixa condutividade eletrônica do LiFePO₄ e seu baixo coeficiente de difusão de íons lítio consiste na dopagem iônica tanto dos sítios catiônicos do Li⁺ e Fe²⁺ quanto do sítio aniônico do O²⁻ (GAO *et al.*, 2017).

Os principais cátions dopantes utilizados incluem: Mg²⁺, Co²⁺, V⁵⁺, Nb⁵⁺, Mn²⁺, Zr⁴⁺ entre outros (GUPTA *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2019). Por sua vez, os principais ânions utilizados para dopar o LiFePO₄ são o F⁻, o S²⁻ e o Cl⁻ (MENG *et al.*, 2019; MILOVIĆ *et al.*, 2013).

Yaroslavtsev *et al.* (2018) relataram a obtenção de um compósito de LiFePO₄/C dopado com Mg usando um método sol-gel. Segundo os autores, o eletrodo LiFe_{0,8}Mg_{0,2}PO₄@C apresentou uma alta capacidade de descarga de 127 mA h g⁻¹ a uma densidade de corrente de 20 mA g⁻¹. Cabe ressaltar que o símbolo “@” é utilizado para representar o revestimento homogêneo de um material pelo outro, ou seja, no referido compósito o LiFe_{0,8}Mg_{0,2}PO₄ é revestido pelo carbono.

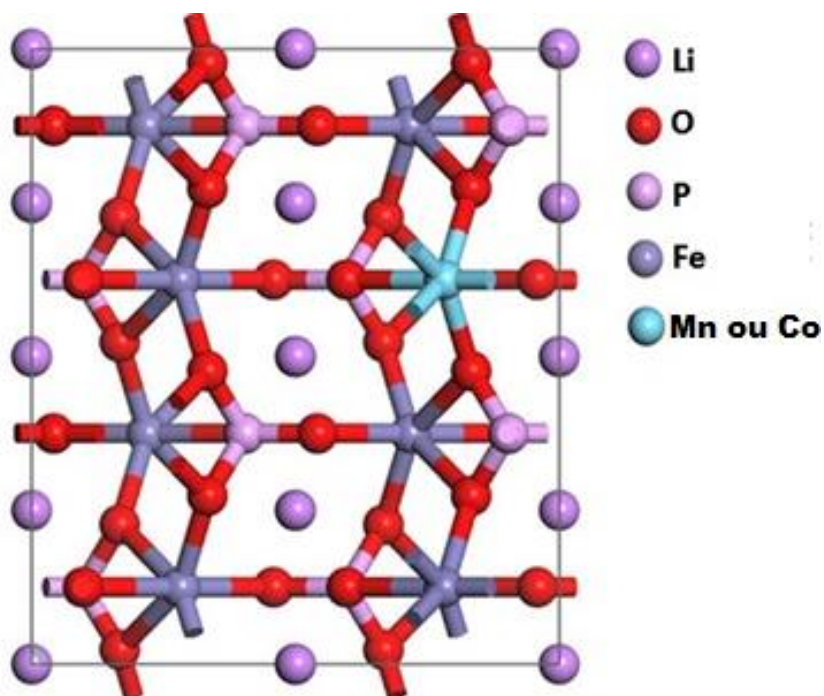
Em trabalho recente, Jiang; Wang (2019) obtiveram um eletrodo de LiFe_{0,97}V_{0,03}PO₄@C via método sol-gel, o qual apresentou uma capacidade de 112,7 mA h g⁻¹ a uma taxa de descarga de 10C após 200 ciclos.

Gao *et al.* (2019) reportaram a obtenção de amostras de LiFePO₄ multidopadas com cobre e zinco. De acordo com os autores o eletrodo de Li_{0,98}Zn_{0,005}Fe_{0,99}Cu_{0,01}PO₄ apresentou uma capacidade específica inicial de 130 mA h g⁻¹ a 0,1C e retenção de capacidade específica de 90% após 30 ciclos.

A dopagem iônica na estrutura cristalina do LiFePO₄ é, portanto, uma excelente estratégia para melhorar a condutividade iônica do LiFePO₄.

A Figura 7 ilustra um processo de dopagem obtido pela substituição de um átomo de ferro na estrutura do LiFePO_4 .

Figura 7 – Representação de um processo de dopagem substitucional na estrutura do LiFePO_4



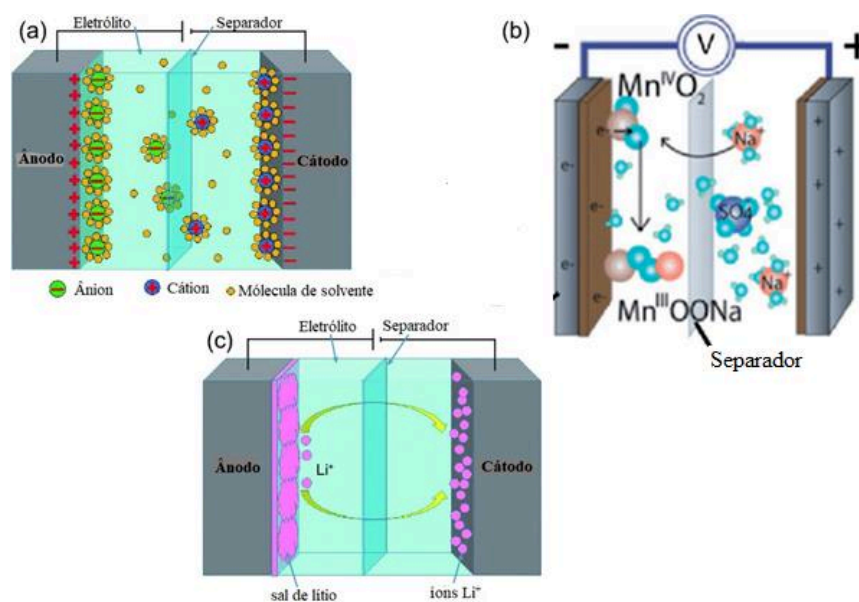
Fonte: Zhang *et al.* (2018)

1.5 SUPERCAPACITORES

Atualmente, os supercapacitores ganharam muita atenção devido às suas características únicas, com destaque para alta potência e capacitância específicas e ciclo de vida longo. Em termos de desempenho, conforme ilustrado anteriormente no gráfico de Ragone (Figura 1), eles atuam em uma faixa intermediária entre um capacitor tradicional (alta potência específica) e células de combustível / baterias (alta energia específica).

Os capacitores eletroquímicos podem ser classificados como: capacitores de dupla camada elétrica (CDCEs), pseudocapacitores (PCts) e capacitores híbridos (CHs) (Figura 8).

Figura 8 – Representação esquemática de um (a) capacitor de dupla camada elétrica (CDCE), (b) pseudocapacitor (PCt) e (c) capacitor híbrido de armazenamento de íons lítio (CH)



Fonte: Chen; Paul e Dai (2017); Gulzar et al. (2016) (Figura adaptada)

Nos capacitores de dupla camada elétrica, o armazenamento de carga ocorre eletrostaticamente, que é caracterizado pelo acúmulo de cargas positivas e negativas na superfície dos eletrodos (processo capacitivo) Figura 8 (a). Por apresentarem tal característica, os CDCEs podem suportar milhares de ciclos, pois o armazenamento eletrostático não induz mudanças estruturais nos eletrodos, sendo, portanto, um processo altamente reversível.

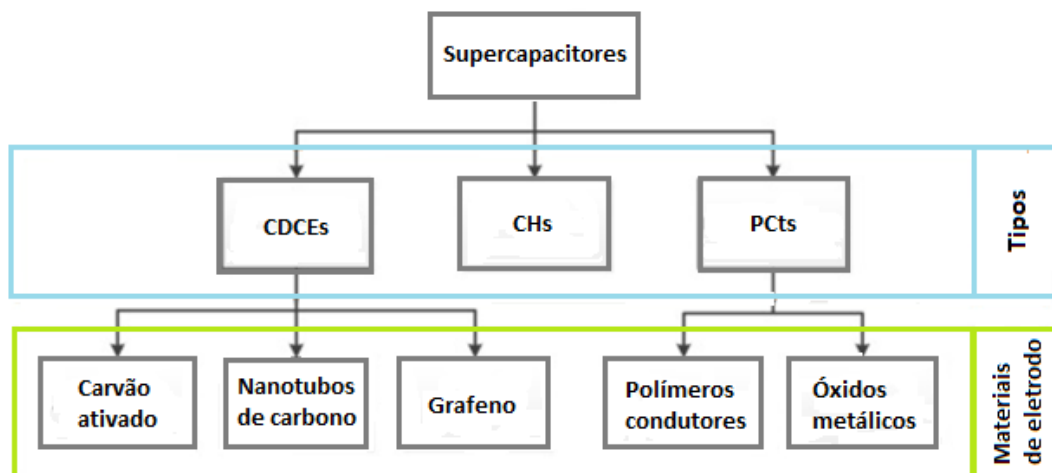
Em termos de materiais de eletrodo, os CDCEs utilizam materiais de carbono como grafeno, nanotubos de carbono, carvão ativado, entre outros. Tais materiais possuem elevada área superficial específica, grande estabilidade química e mecânica e boa condutividade eletrônica (GONZALEZ *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2016).

Os pseudocapacitores armazenam carga por ambos os processos capacitivo e processos faradaicos altamente reversíveis. A Figura 8 (b) ilustra a reação de redução do $Mn^{IV}O_2$ a $Mn^{III}O_2$ na superfície do cátodo, ocorrendo a intercalação de íons sódio para manter a eletroneutralidade da estrutura do óxido, o que caracteriza a pseudocapacitância deste tipo de material. O processo faradaico permite que os pseudocapacitores atinjam valores de densidade de energia mais altos em comparação com os CDCEs (POONAM *et al.*, 2019).

Os principais materiais utilizados como eletrodos em pseudocapacitores incluem óxidos de metais de transição (OMTs), por exemplo, MnO_2 , Co_3O_4 , $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ e polímeros condutores, por exemplo, polianilina (PAni) e polipirrol (Ppi) (XAVIER, 2018; YANG *et al.*, 2016).

Os supercapacitores armazenam energia tanto por reações de oxirredução (processo faradaico) quanto por acúmulo de carga na superfície do eletrodo (processo capacitivo). (MUZAFFAR *et al.*, 2019). A Figura 8 (c) ilustra o funcionamento de um supercapacitor de íons lítio, onde ocorre o acúmulo de cargas na superfície do ânodo e a intercalação de íons lítio no cátodo. Desta forma, o ânodo contribui com um processo de armazenamento de carga puramente eletrostático, atuando como um capacitor de dupla camada elétrica (CDCE), enquanto o cátodo por apresentar reações faradaicas rápidas favorece o armazenamento de carga, caracterizando um pseudocapacitor (PCt). A Figura 9 mostra um diagrama que ilustra os diferentes tipos de supercapacitores bem como os principais materiais de eletrodo utilizados.

Figura 9 – Classificação dos supercapacitores e seus principais materiais de eletrodo



Fonte: Gonzalez (2016) (Figura adaptada)

Intuitivamente, os capacitores híbridos associam materiais de eletrodo dos CDCEs e dos PCts, combinando as propriedades de ambos os sistemas (GONZALEZ *et al.*, 2016).

Em trabalho recente, Xavier *et al.* (2019) relataram a obtenção de um eletrodo composto de grafite, óxido de bismuto e polipirrol ($\text{GE}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Ppi}$) que apresentou altos valores de capacitância, 634 e 301 F g^{-1} após 50 ciclos de carga e descarga, quando submetidos a densidades de corrente de 3 e 10 A g^{-1} , respectivamente.

A Tabela 4 sumariza alguns materiais estudados em trabalhos recentes na área de capacitores híbridos e seus valores de capacitância específica.

Tabela 4 – Valores de capacitância específica iniciais e finais de alguns materiais utilizados em capacitores híbridos

| Eletrodo | C_{esp.(inicial)} / C_{esp.(final)} (F g⁻¹) | Densidade de corrente | Nº de ciclos | Referência |
|--|---|--------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Grafeno/Bi ₂ O ₃ | *143,95/136,76 | 0,5 A g ⁻¹ | 1000 | (DEEPI; SRIKESHS; NESARAJ, 2018) |
| rGO/V ₂ O ₅ / PANi | *447/273 | 1,0 A g ⁻¹ | 13000 | (VISWANATHAN <i>et al.</i> , 2019) |
| LiMn ₂ O ₄ /Carbon black | *360/306 | 1,0 A g ⁻¹ | 4500 | (CHEN <i>et al.</i> , 2018) |

*Valores de capacitância específica iniciais e finais após a ciclagem

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Como observado na Tabela 4, diversos tipos de materiais como polímeros condutores, grafeno e óxidos de intercalação são utilizados como eletrodos em supercapacitores híbridos. O eletrodo de LiMn₂O₄/Carbon black apresentou o maior valor de capacitância específica (306 F g⁻¹) dentre os eletrodos comparados, sendo submetido a 4500 ciclos a uma densidade de corrente de 1 A g⁻¹. Cabe ressaltar, entretanto, que o eletrodo de rGO/V₂O₅/ PANi apresentou um valor menor de capacitância (273 F g⁻¹) em comparação ao LiMn₂O₄/Carbon black, mas foi submetido a uma ciclagem maior (13000 ciclos) sob a mesma densidade de corrente. A retenção de capacitância do eletrodo de rGO/V₂O₅/ PANi quando submetido a uma longa ciclagem é um indicativo de uma maior estabilidade eletroquímica deste eletrodo, corroborando sua aplicação como eletrodo em supercapacitores.

1.6 MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

1.6.1 PDMcT

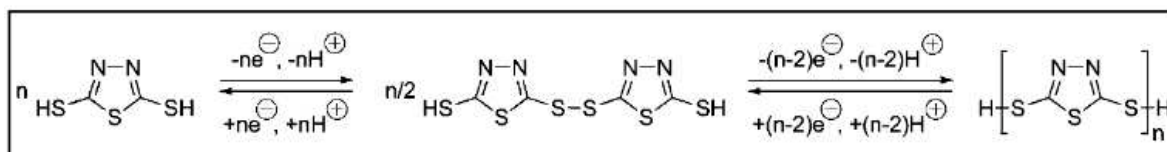
O 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) tem atraído atenção considerável como material catódico para baterias de íons de lítio devido à sua alta capacidade específica teórica (362 mAh g⁻¹), proveniente das ligações (-S-S-), além de ser ambientalmente benévolo (CHI *et al.*,

2013; HENDERSON *et al.*, 2008; RODRIGUEZ-CALERO *et al.*, 2015). O DMcT, entretanto, apresenta baixa condutividade elétrica e cinética redox lenta, o que, invariavelmente, restringe sua aplicação como material de eletrodo.

Neste sentido, algumas estratégias têm sido utilizadas para torná-lo aplicável em dispositivos de armazenamento de energia. Dentre elas pode-se citar a associação do DMcT com polímeros condutores tais como polianilina (PAni) (CANOBRE *et al.*, 2006; CANOBRE *et al.*, 2009; CHI *et al.*, 2013) e PEDOT (KIYA *et al.*, 2007), polipirrol (DAVOGLIO *et al.*, 2013), além da adição de nanopartículas de paládio (PARK *et al.*, 2004).

A partir da oxidação química ou eletroquímica do DMcT, obtém-se o PDMcT. As reações de polimerização e despolimerização do PDMcT a dímeros estão mostradas na Figura 10.

Figura 10 – Reação de polimerização e despolimerização a dímeros do PDMcT



Fonte: Kiya *et al.* (2007)

Considerando as estratégias citadas anteriormente, o PDMcT tem sido objeto de estudos para aplicação como material de eletrodo para armazenamento de energia tanto em baterias de íons lítio como supercapacitores.

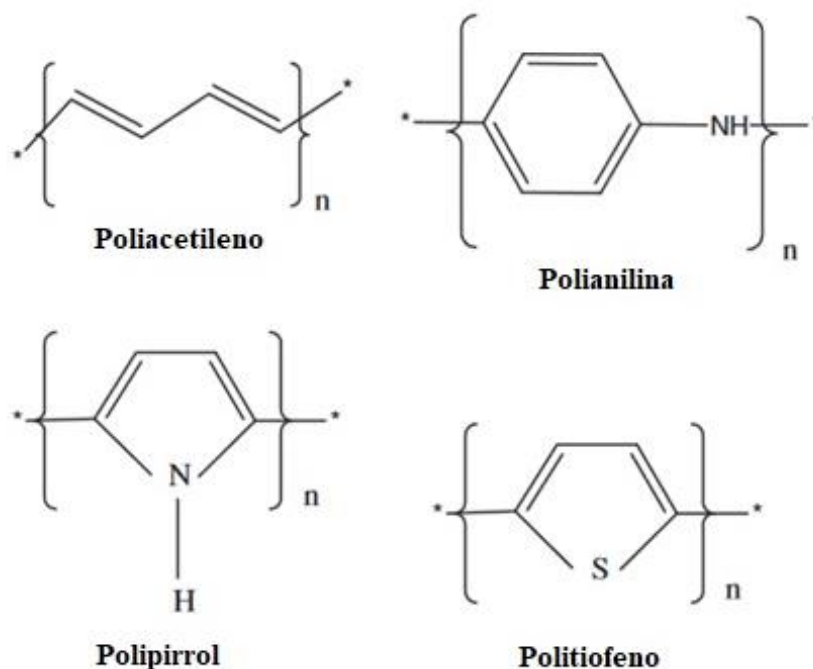
Canobre *et al.* (2009) relataram a obtenção do compósito de polianilina, poli(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol) e nanotubos de carbono (PAni/PDMcT/NTC) a partir da polimerização da anilina em meio aquoso contendo PDMcT/NTC. O eletrodo de PAni/PDMcT/NTC apresentou um valor de capacitância específica inicial de 289,4 F g⁻¹ a uma densidade de corrente de 50 μA cm⁻² com uma redução de 22% do valor inicial de capacitância específica após 100 ciclos. Em contraste, o eletrodo de PDMcT/NTC apresentou, sob as mesmas condições, valores de capacitâncias inferiores a 1 F g⁻¹ após 100 ciclos, o que indicou a provável dissolução dos produtos de redução do PDMcT em EC/DMC contendo LiClO₄ 1 mol L⁻¹. Segundo os autores, o incremento nos valores de capacitância está associado a interação entre a polianilina e o PDMcT.

Davoglio *et al.* (2013) obtiveram filmes finos do compósito de PDMcT/Ppi depositados em fibra de carbono. O eletrodo de fibra de carbono/PDMcT/Ppi apresentou elevado valor de capacitância específica de 1130 F g^{-1} enquanto o eletrodo de fibra de carbono/Ppi apresentou valor de capacitância específica de 460 F g^{-1} . Além disso, o autor relata que o filme de polipirrol sobreposto ao de PDMcT evita a dissolução dos dímeros do PDMcT no eletrólito, atuando como barreira física devido à morfologia compacta e homogênea do filme de polipirrol.

1.6.2 Polímeros condutores

Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros sintéticos e apresentam propriedades semicondutoras, que advém do longo sistema π conjugado presente em sua estrutura molecular (KANATZIDIS, 1990). Os polímeros condutores começaram a ser estudados na década de 70 quando, em 1971, foram produzidos filmes finos do polímero poliacetileno $-(\text{CH})-$, com aparência metálica (SHIRAKAWA *et al.*, 1977). A Figura 11 ilustra os principais polímeros condutores.

Figura 11 – Polímeros condutores e suas respectivas estruturas

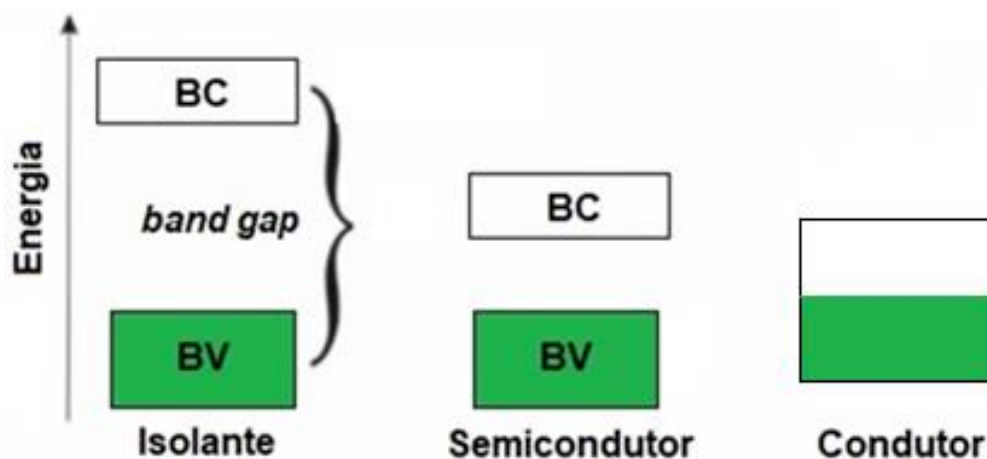


Fonte: Maity; Chatterjee (2018)

A condução eletrônica dos polímeros pode ser explicada pela teoria das bandas (HEEGER, 2001): a banda de valência (BV) corresponde ao grupo de n estados energéticos ocupados de maior energia, enquanto a banda de condução (BC) corresponde ao grupo de n estados energéticos desocupados de menor energia, sendo a diferença entre essas bandas a zona proibida (*band gap*) (HEEGER, 2001).

A Figura 12 ilustra as estruturas eletrônicas dos materiais isolantes e condutores segundo a teoria das bandas. A zona proibida (*band gap*) é larga em materiais isolantes, estando a BV e a BC bastante separadas. Nos materiais semicondutores a *band gap* é mais reduzida (em torno de 2,5 eV), o que permite a condução elétrica pela excitação térmica (HEEGER, 2001).

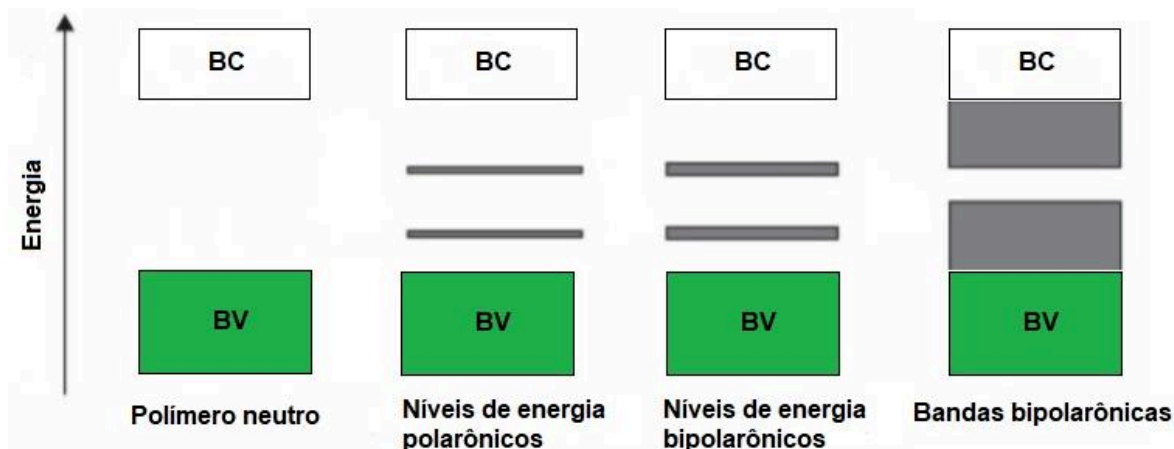
Figura 12 – Representação esquemática da estrutura eletrônica de materiais isolantes, semicondutores e condutores metálicos



Fonte: Adaptado de Bredas; Street (1985)

Nos polímeros condutores, os polarons e bipolarons estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, o que, por consequência, resulta na condutividade eletrônica. Com a retirada de um elétron do topo da banda de valência, forma-se um polaron, que é definido como um íon radical que carrega um elétron desemparelhado de spin $\frac{1}{2}$ e uma carga positiva sem spin. Após remoção de um segundo elétron, ocorre a formação de um bipolaron. Por definição, bipolaron é um par de cargas iguais, dicátion com spin igual a zero. Com o avanço do processo de dopagem, mais estados bipolarônicos são formados, o que resulta na formação de bandas de bipolarons no *band gap* (Figura 13) (HEEGER, 2001).

Figura 13 – Representação esquemática da estrutura eletrônica de polímeros condutores



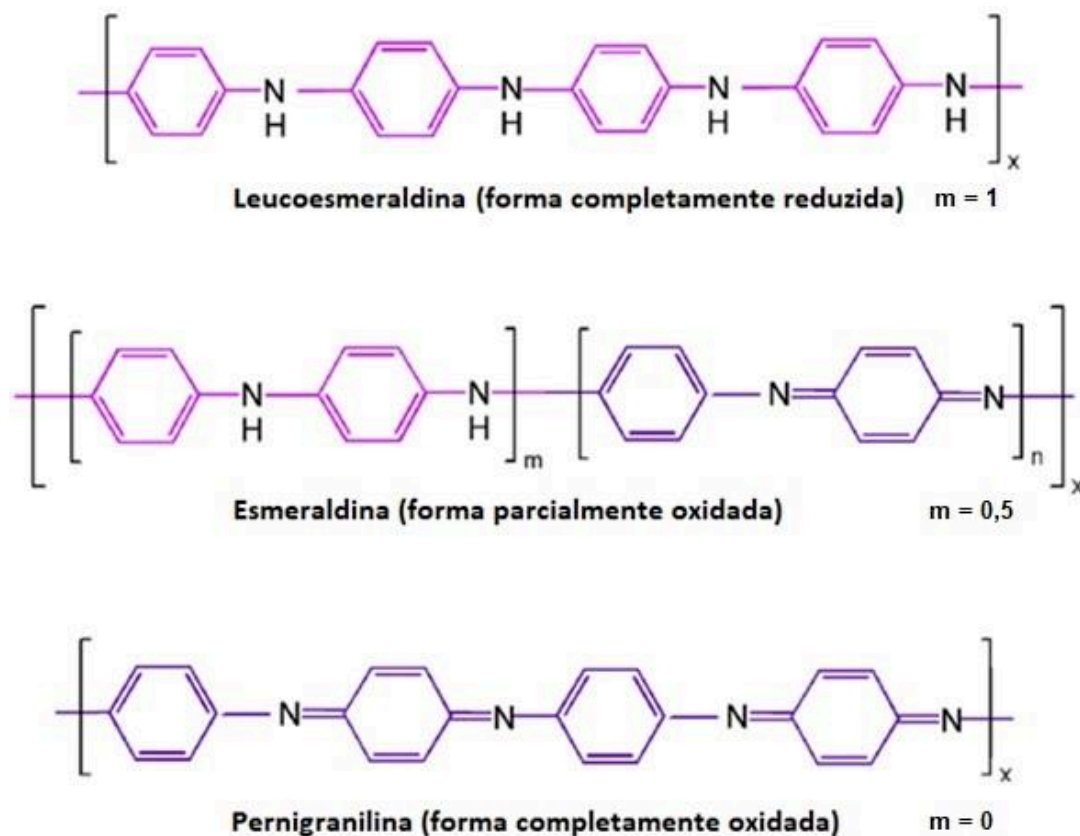
Fonte: Bredas e Street (1985) (Figura adaptada)

1.6.3 Polianilina

A polianilina (PAni) é um dos polímeros condutores mais estudados para aplicação em baterias e supercapacitores, seja como agente condutor ou como material eletroativo (EFTEKHARI; LI; YANG, 2017; WANG; LIN; SHEN, 2016). A polianilina possui elevada capacitância específica de 400-500 F g⁻¹ em meio ácido que está associada ao processo pseudocapacitivo onde os ânions solvatados neutralizam os nitrogênios imina protonados que possuem uma densidade de carga positiva e alta condutividade eletrônica (considerando-se um polímero) de 10-10³ S cm⁻¹ (SNOOK; CAO; BEST, 2011). Ademais, possui boa estabilidade térmica (sofre degradação em temperaturas superiores a 250 °C) (KUMAR *et al.*, 2015) e pode ser obtida facilmente por métodos químicos ou eletroquímicos (BHADRA *et al.*, 2009).

A estrutura da polianilina consiste em unidades repetidas alternadas pelas formas reduzida (m) e oxidada (n), conforme ilustra a Figura 14. Nessa fórmula, m pode variar de 0 a 1. Quando o m = 1, as estruturas benzenoides predominam no polímero e a PAni se encontra totalmente reduzida (leucoesmeraldina), contendo apenas nitrogênios amina. Quando m = 0,5, o polímero encontra-se em sua forma parcialmente reduzida (esmeraldina). Por fim, quando m = 0, há um predomínio das estruturas quinoides e a PAni está totalmente oxidada (pernigranilina), contendo apenas nitrogênios imina (BOEVA; SERGEYEV, 2014; MACDIARMID *et al.*, 1987).

Figura 14 – Estrutura química da polianilina em diferentes estados de oxidação



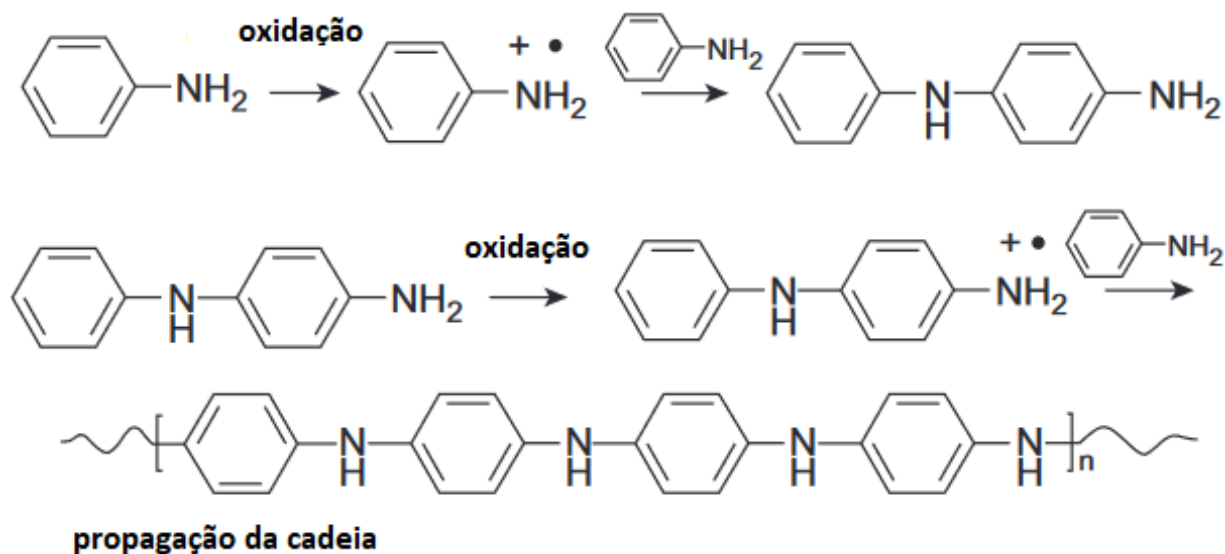
Fonte: Pouget *et al.* (1992)

A forma totalmente reduzida da PANi (leucoesmeraldina) bem como a forma totalmente oxidada (pernigranilina) são isolantes, enquanto a forma parcialmente oxidada, a partir de um processo de dopagem aniônica (sal esmeraldina), adquire valores de condutividade eletrônica da ordem de 10 a 10^3 S cm^{-1} . Os dopantes comumente utilizados incluem HCl, H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 e ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) (YANO *et al.*, 2004).

Além do efeito dopante, sínteses em pH mais baixo e temperatura mais baixos minimizam o surgimento de ramificações nas cadeias da polianilina, que podem diminuir drasticamente a condutividade elétrica do polímero (DONG *et al.*, 2007).

A síntese da polianilina é feita a partir da oxidação do monômero (anilina). Na síntese química, iniciadores de radicais livres, como o persulfato de amônio, cloreto férrico, dicromato de potássio, iodato de potássio, sulfato cérico, vanadato de sódio e ferricianeto de potássio são utilizados como agentes oxidantes. A Figura 15 ilustra o mecanismo de síntese da polianilina.

Figura 15 – Mecanismo de polimerização da anilina



Fonte: Bhandari (2018) (Adaptado)

A síntese química é o método mais empregado para a obtenção da polianilina e consiste basicamente na adição do agente oxidante a uma solução ácida contendo anilina. Ao final da síntese, obtém-se um pó verde, que é a cor característica da polianilina na forma sal esmeraldina. A síntese química tem como vantagem permitir a obtenção de um polímero com alta massa molar e elevada pureza (MATTOSO, 1996; TANG *et al.*, 2013). O persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PANi, pois além de apresentar boa solubilidade em meio aquoso, leva a bons rendimentos de polimerização da anilina (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). Adicionalmente, segundo Yang e Chen (1995), a melhor razão molar do persulfato de amônio/anilina para o rendimento da reação de polimerização é 1,25 e a temperatura do meio reacional deve ser mantida entre -5 e 0 °C para minimizar o surgimento de ramificações nas cadeias poliméricas da PANi.

A síntese eletroquímica, por sua vez, dispensa a utilização de agentes oxidantes e ocorre via oxidação anódica da anilina em eletrodo de metal inerte como platina e ouro (GAIKWAD *et al.*, 2006; SILVA; TORRESI; TEMPERINI, 2000) ou em eletrodo de grafite (ZHOU *et al.*, 2011). Em comparação com a síntese química, a síntese eletroquímica dispensa a utilização de agentes oxidantes e permite a obtenção de filmes com espessura controlada pelo valor

da carga anódica associada ao crescimento da polianilina por voltametria cíclica (MASSOUMI; AALI; JAYMAND, 2015).

1.6.4 Materiais compósitos

Materiais compósitos são definidos como materiais obtidos a partir da associação de dois ou mais materiais individuais - geralmente aqueles que possuem propriedades distintas. Os dois materiais trabalham juntos para fornecer uma intensificação de propriedades físicas e químicas de interesse (condutividade elétrica, resistência mecânica, resistência térmica, entre outras) quando comparadas às propriedades individuais de cada material.

Diversas pesquisas apontam um incremento nas propriedades eletroquímicas de materiais de eletrodo por meio da formação de materiais compósitos (LAI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019). Nesses sistemas os materiais constituintes são associados de maneira a contornar limitações inerentes ao demais e promover uma intensificação seja de capacidade específica, capacitância específica, ciclo de vida, densidade de energia ou mesmo estabilidade eletroquímica.

Fagundes *et al.* (2018) reportaram a obtenção do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ via química, por meio da polimerização da anilina em meio aquoso contendo LiFePO_4 previamente disperso. Segundo os autores, o compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ apresentou uma redução significativa do valor de ΔE_p ($\Delta E_p = 0,20$ V) quando comparado ao LiFePO_4 ($\Delta E_p = 0,41$ V), com valores mais baixos de resistência à transferência de carga, o que indica que no compósito houve um favorecimento da taxa de transferência eletrônica pela associação do LiFePO_4 à polianilina.

No trabalho de Jiang *et al.* (2018) foi obtido um compósito de fosfato de ferro e lítio revestido com carbono ($\text{LiFePO}_4@\text{C}$) e óxido de grafeno reduzido (rGO) que apresentou uma capacidade específica de descarga de 108 mA h g^{-1} a uma taxa de descarga de 1C após 500 ciclos ante 90 mA h g^{-1} para o $\text{LiFePO}_4@\text{C}$ nas mesmas condições.

Conforme citado anteriormente, o LiFePO_4 apresenta boa estabilidade térmica e custo menor, comparado ao LiCoO_2 , entretanto apresenta baixa condutividade eletrônica e baixo coeficiente de difusão de lítio. Neste sentido, a dopagem iônica foi utilizada com objetivo de melhorar a condutividade eletrônica do LiFePO_4 , otimizando assim seu desempenho eletroquímico enquanto material de eletrodo. Posteriormente, obteve-se um compósito binário de LiFePO_4 com

PDMcT buscando-se um incremento nos valores de capacidade específica do eletrodo e, por fim, a polianilina foi associada ao LiFePO₄/PDMcT com o intuito de eletrocatalisar as reações redox do PDMcT, bem como minimizar a dissolução dos produtos da redução do PDMcT no eletrólito.

1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

1.7.1 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas empregadas para caracterização microestrutural de materiais cristalinos. É uma técnica especialmente vantajosa para caracterização de fases, pois alia simplicidade, rapidez, além de confiabilidade dos resultados obtidos, uma vez que os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares são características únicas de cada material cristalino. Além disso, permite a análise de materiais com misturas de fases bem como quantificação delas.

A difração de raios X é baseada na interferência construtiva de raios X monocromáticos em uma amostra cristalina, e a condição para que ocorra a difração de raios X depende da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Tal condição é expressa pela lei de Bragg (Equação 5):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

onde: “ λ ” corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a ordem de difração, “ d ” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X, que é medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

Os detectores mais utilizados são baseados em ionização de sólidos e gases, e se baseiam no fato de que materiais irradiados com raios X emitem fótons, os quais 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).

A intensidade da difração, dentre outros fatores, depende da densidade de elétrons em um determinado plano cristalino. Deste modo, como vários planos de uma estrutura cristalina possuem densidades de átomos ou elétrons distintas, os diversos planos cristalinos apresentam intensidades difratadas diferentes (KLUG; ALEXANDER, 1974).

1.7.2 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização morfológica com ampla aplicação em diversas áreas do conhecimento, tais como engenharia e ciências dos materiais, geociências, química, entre outras.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é baseada na interação entre um fino feixe de elétrons focalizado sob uma determinada área a ser analisada, gerando sinais que são utilizados para caracterizar a morfologia de uma amostra.

O microscópio eletrônico de varredura, em termos de funcionamento, 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.

A fonte mais usual de elétrons corresponde a emissão termiônica gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido a 2700 K. Alternativamente, uma opção direcionada a microscopia de alta resolução é a utilização de emissão de campo (do inglês “*field emission electron gun*” – *FEG*), alternativa esta que permite obtenção de imagens de materiais nanoestruturados com alta resolução, mas demanda, em contrapartida, ultra vácuo ($< 10^{-9}$ Torr) e baixa aceleração de voltagem (200 V a 5 kV) (GOLDSTEIN, 1992).

O feixe de elétrons é direcionado a uma coluna óptica eletrônica mantida sob vácuo inferior a 10^{-4} Torr, onde contém em sua porção superior o canhão de elétrons e, abaixo deste, lentes magnéticas para a focalização do fino feixe de elétrons sobre a amostra. Adicionalmente, dois pares de placas de deflexão colocados antes das lentes finais fazem com que o feixe de elétrons colimados rastreie toda superfície da amostra (KANE; LARRABEE, 1974).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (ES) e os retroespalhados (ERE).

Os elétrons secundários são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da amostra. Os elétrons retroespalhados, por sua vez, são os elétrons que sofreram espalhamento elástico com energia próxima a dos elétrons primários e constituem a maior parte do sinal de ERE (GOLDSTEIN, 1992).

Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

Além disso, há também a emissão de raios X característico que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície (acessório EDX), o que possibilita identificação de praticamente qualquer elemento presente com resolução espacial (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001; KANE; LARRABEE, 1974).

1.7.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica potenciodinâmica baseada em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente (BARD; FAULKNER, 2000). A voltametria cíclica, dentre as várias técnicas voltamétricas, é a técnica comumente empregada no estudo dos processos redox e a reversibilidade de diferentes materiais depositados no eletrodo de trabalho ou em solução (ORTEGA, 2017).

Na medida voltamétrica, o potencial é aplicado de maneira controlada e contínua entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A magnitude da corrente, por sua vez, é medida entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo e conseqüentemente são obtidas informações sobre os processos da interface, originando o voltamograma cíclico, onde o potencial em função do tempo corresponde ao sinal de excitação, enquanto o sinal de resposta é corrente (densidade de corrente, j , em miliampere por centímetro quadrado (mA cm^{-2}) em função do potencial, E em volts (V).

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, de acordo com a equação de Randles-Sevcik (Equação 7):



$$i_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o \quad (7)$$

em que: n é o número de elétrons envolvidos no processo; A é a área do eletrodo (cm^2); D_o é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); C_o é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3}); e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

A reação eletródica é composta de uma série de etapas. A descrição dos processos eletródicos leva em consideração, primeiramente, o transporte de espécies do seio da solução para a interface eletrodo/solução e, posteriormente, a reação de transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Desta forma, a velocidade da reação eletródica é governada pelos seguintes processos: (I) transferência de massa, que pode ocorrer por meio de difusão, migração ou convecção (transferência da espécie do seio da solução para a interface eletrodo-superfície); (II) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (III) reações químicas que precedem ou sucedem a etapa de transferência de elétrons, sendo que estas podem ser homogêneas (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneas (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização) (BARD; FAULKNER, 2000; PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

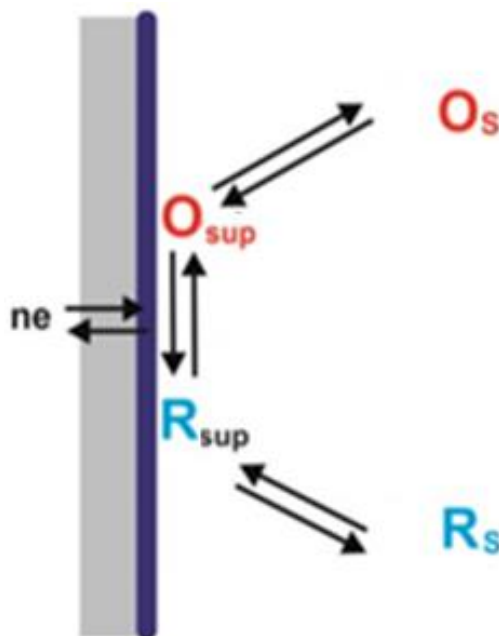
As condições experimentais nas medidas voltamétricas são controladas para minimizar os transportes de massa por migração e por convecção. O transporte de massa por migração é minimizado pelo uso de um eletrólito suporte em concentrações de 50 a 100 vezes maiores que a da espécie eletroativa de interesse, impedindo a formação de um campo elétrico pelo gradiente de cargas. Por sua vez, o transporte de massa por convecção é minimizado cessando-se agitação mecânica da solução antes da medida voltamétrica. Desta forma, em medidas voltamétricas considera-se que o transporte de massa ocorre majoritariamente por difusão, a partir da movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração da espécie de interesse (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

Tomando como exemplo a reação redox (Equação 6) no sentido direto, à medida que a espécie oxidada “O” começa a sofrer redução, ocorre um decréscimo da concentração de “O” na superfície do eletrodo (O_{sup}), e devido à criação do gradiente de concentração, surgirá o fluxo de “O” do seio da solução (O_s) em direção à interface eletrodo/solução. Por sua vez, à medida que a

concentração da espécie reduzida aumenta na superfície do eletrodo (R_{sup}), surgirá o fluxo de “R” em direção ao seio da solução (R_s), devido ao gradiente de concentração (Figura 16). Considerando-se a reação redox no sentido inverso, à medida que a espécie reduzida “R” começa a sofrer oxidação, há um decréscimo da concentração de “R” na superfície do eletrodo (R_{sup}) e devido à criação do gradiente de concentração, surgirá o fluxo de “R” do seio da solução (R_s) em direção à interface eletrodo/solução. Por fim, à medida que a concentração da espécie oxidada aumenta na superfície do eletrodo (O_{sup}), surgirá o fluxo de “O” da superfície do eletrodo em direção ao seio da solução (O_s), devido à difusão promovida pelo gradiente de concentração.

A transferência de carga e conseqüentemente as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo/solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é composta pelas componentes faradáica e capacitiva. A corrente faradáica é oriunda de reações de oxirredução da espécie em estudo no eletrodo, e a corrente capacitiva é a corrente associada ao carregamento da dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

Figura 16 – Representação esquemática dos processos de transporte de massa e de carga.



Fonte: Pacheco, Semaan e Almeida (2013) (Figura Adaptada)

1.7.4 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de corrente externa constante (I) a uma célula eletroquímica, registrando-se a variação de potencial do eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência (MARTINS; SEQUEIRA, 1988). A cronopotenciometria é comumente utilizada em estudos de eletrodos para baterias ou supercapacitores, os quais são carregados e descarregados à corrente constante.

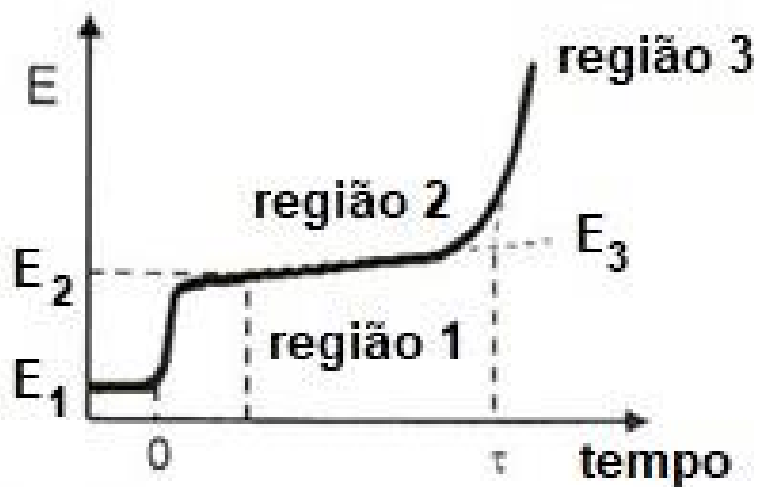
A Figura 17 ilustra a curva potencial-tempo que se obtém pela técnica de cronopotenciometria. A curva potencial-tempo apresenta três regiões principais, onde a região I corresponde ao estado do eletrodo nos momentos iniciais da sua polarização, antes de atingir o potencial de equilíbrio

A região 1, compreendida entre E_1 e E_2 , corresponde ao início da polarização do eletrodo, porém o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) ainda não foi atingido, ocorrendo então apenas o carregamento da dupla camada elétrica.

Na região 2, durante a variação do potencial de E_2 para E_3 , o potencial de meia onda é atingido, dando início ao processo redox da espécie eletroativa presente em solução. Ademais, o patamar observado nesta região 2 corresponde ao tempo de transição (τ), que é o tempo necessário para que a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo tenda praticamente a zero.

Na região 3, o acréscimo do potencial a partir do E_3 é proveniente do processo redox de outra espécie eletroativa (impureza) presente no eletrólito suporte ou da decomposição eletrolítica do próprio solvente utilizado.

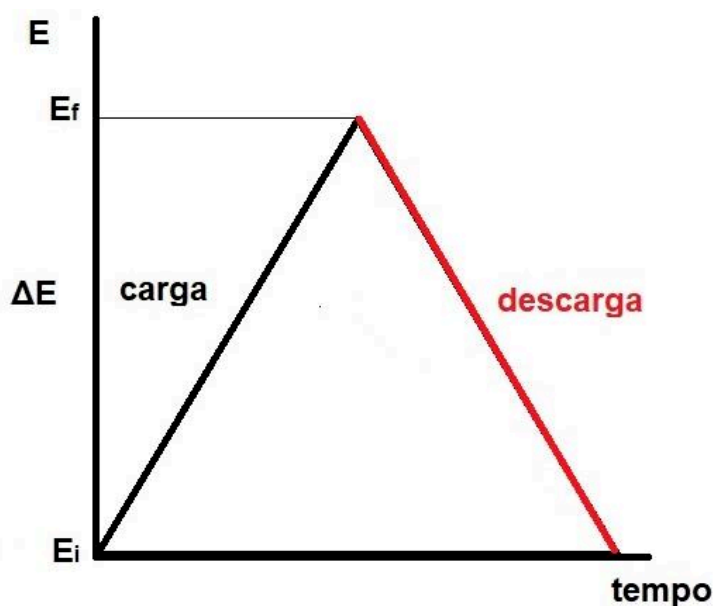
Figura 17 – Perfil de uma curva cronopotenciométrica



Fonte: Adaptado de Martins; Sequeira (1988)

Em sistemas nos quais os processos de armazenamento de carga são puramente capacitivos e os valores de capacitância dos eletrodos são constantes, a variação de potencial em função do tempo é linear (ORTEGA, 2017). Desta forma, o perfil de carga nesta condição tem uma inclinação de 45° , e o perfil de descarga tem inclinação de -45° (ou 315°) (Figura 18).

Figura 18 – Ilustração de uma curva de carga e descarga para um sistema puramente capacitivo



Fonte: Do Autor, 2020

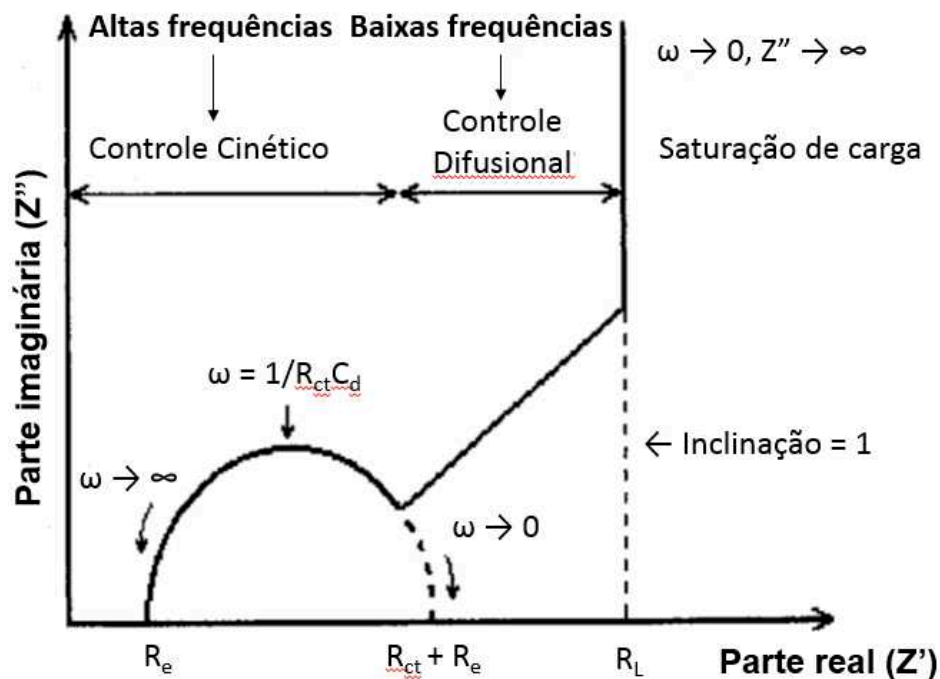
1.7.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. A técnica consiste em colocar o material a ser investigado entre dois eletrodos, aplicar uma tensão senoidal e medir a resposta da corrente elétrica resultante a uma determinada frequência (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem como principal vantagem a utilização de sinais de baixa amplitude comparados com a técnica de corrente contínua, sendo considerada uma técnica não destrutiva devido à aplicação de uma pequena amplitude de perturbação (10 mV), a qual mantém as reações redox do eletrodo em estado estacionário. Outrossim, em uma mesma medida, pode-se obter os valores de resistência de polarização (R_p), resistência de transferência de carga (R_{ct}) bem como capacitância da dupla camada (C_{dl}).

Modelos de circuitos elétricos 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 faradaica (Z_f) ou a constante de Warburg referentes à impedância de Warburg (Z_w) a qual está relacionada aos processos difusionais, conforme mostrado na Figura 19. Obtém-se os valores de R_e (resistência do eletrólito) a altas frequências, e a partir da extrapolação em direção ao eixo real de impedância obtém-se os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) que correspondem à resistência do filme/eletrodo. Na região de frequências intermediárias a baixas, uma relação linear com inclinação de aproximadamente 45° corresponde à difusão das espécies iônicas do eletrólito em direção ao filme polimérico e é relacionada à impedância de Warburg (Z_w). Por fim, na região de baixas frequências observa-se uma reta perpendicular em relação ao eixo de impedância real que está associada à saturação de carga (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Figura 19 – Diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo



Fonte: Barsoukov; Macdonald (2005)

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

$$E = RI \quad (8)$$

onde: “E” é a diferença de potencial elétrico, “R” é a resistência elétrica e “I” é a corrente elétrica. 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*, onde a frequência não é zero, há uma equação análoga (Equação 9):

$$E = ZI \quad (9)$$

Z é definido como impedância, correspondente à resistência à passagem de corrente em um sistema de corrente alternada *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 (o 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 a passagem 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 estes 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 (E) que existe entre as placas. A tensão senoidal é aplicada ao sistema eletroquímico e segue a Equação 10:

$$E = E_M \text{sen}\omega t \quad (10)$$

onde: “E” é a tensão senoidal, “E_M” é a tensão máxima, “ω” é a frequência angular em radianos por segundo $2\pi f$, onde f é a frequência normal, e t é o tempo. Sendo que:

$$\omega = 2\pi f \quad (11)$$

O sinal de onda da corrente pode ser descrito pela Equação 12:

$$i = A \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (12)$$

onde i = corrente, A = amplitude máxima, ω = frequência em radianos por segundo, t = tempo e θ = ângulo de fase em radianos.

A aplicação da técnica consiste em impor ao potencial de circuito aberto de um determinado eletrodo uma perturbação de amplitude de 5 a 10 mV, onde é utilizado um analisador de resposta de frequência, acoplado a uma interface eletroquímica que mede a resposta em termos da corrente resultante do sistema (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principais objetivos a síntese e a dopagem do LiFePO_4 , bem como a síntese e a caracterização eletroquímica do compósito de $\text{LiFePO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ para aplicação como eletrodos em baterias de íons lítio ou em supercapacitores. Detalhadamente, os objetivos do trabalho foram:

- Sintetizar o LiFePO_4 pelo método solvotermal e, posteriormente, realizar a sua dopagem com cobalto ou manganês, a 5; 7,5 e 10%;
- Caracterizar estruturalmente as amostras de LiFePO_4 por difratometria de raios X;
- Verificar a influência dos íons dopantes (manganês ou cobalto) nas propriedades estruturais e eletroquímicas do LiFePO_4 ;
- Avaliar a influência da PAni eletrodepositada sobre o eletrodo LiFePO_4 dopado com Co ou Mn /PDMcT nas propriedades eletroquímicas do compósito ternário resultante;
- Caracterizar morfológicamente o eletrodo do compósito LiFePO_4 dopado com Co ou Mn /PDMcT/PAni por microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterizar eletroquimicamente o compósito de LiFePO_4 dopado com Co ou Mn /PDMcT/PAni e seus materiais constituintes (LiFePO_4 , PDMcT e PAni) por voltametria cíclica e por espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Realizar testes de carga e descarga dos compósitos visando a aplicação como eletrodos em supercapacitores;
- Selecionar o material que apresentar a melhor resposta eletroquímica nos testes de carga e descarga preliminares e montar um protótipo de supercapacitor híbrido utilizando materiais desenvolvidos pelo grupo de pesquisa.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes utilizados em sínteses e medidas, e suas respectivas fórmulas moleculares e marcas estão listados na Tabela 5. Com exceção da anilina, que foi destilada antes de sua utilização nas reações de polimerização, os demais reagentes foram utilizados como recebidos.

Tabela 5 – Reagentes utilizados nas sínteses e medidas experimentais

| Reagente | Fórmula molecular | Marca | Grau de pureza |
|------------------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------------|
| Ácido fosfórico | H_3PO_4 | Vetec | P.A. |
| Anilina | C_6H_7N | Sigma-Aldrich | P.A. |
| Carbonato de dimetileno | $(CH_3O)_2CO$ | Sigma-Aldrich | 99% |
| Carbonato de etileno | $C_3H_4O_3$ | Sigma-Aldrich | 98% |
| Cicloexanona | $C_6H_{10}O$ | Vetec | P.A. |
| Cloreto de sódio | $NaCl$ | Vetec | P.A. |
| Cloreto férrico | $FeCl_3$ | Sigma – Aldrich | P.A. |
| DMcT | $C_2H_2N_2S_3$ | Sigma – Aldrich | 98% |
| Etanol | C_2H_6O | Hexis | P.A. |
| Etilenoglicol | $C_2H_4(OH)_2$ | Vetec/Acros | P.A. |
| Hidróxido de lítio hidratado | $LiOH \cdot H_2O$ | Acros | P.A. |
| Sulfato de cobalto heptahidratado | $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ | Vetec | P.A. |
| Sulfato de ferro heptahidratado | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | Sigma – Aldrich | P.A. |
| Sulfato de manganês heptahidratado | $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ | Vetec | P.A. |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

3.2 SÍNTESE DO LiFePO_4 PELO MÉTODO SOLVOTERMAL

Na síntese do LiFePO_4 utilizou-se um reator acoplado a um controlador de temperatura (Incon CNT120), conforme ilustrado na Figura 20. O reator é composto pela tampa, onde fica situado o manômetro, a válvula de segurança e a entrada do termopar, e pelo corpo onde é inserido um recipiente de Teflon[®] com volume útil de 150 mL. Nesse sistema, os terminais do controlador são conectados a uma camisa de aço e o termopar fica em contato direto com a solução, permitindo mensurar a temperatura do meio reacional com grande precisão.

Figura 20 – Reator utilizado na síntese do LiFePO_4 pelo método solvotermal



Fonte: Do Autor, 2020

O LiFePO_4 foi obtido pelo método solvotermal, utilizando-se os seguintes precursores: hidróxido de lítio hidratado, sulfato de ferro heptahidratado, ácido fosfórico e etilenoglicol (LI *et al.*, 2011). A proporção molar entre os precursores foi de 3:1:1 para Li, Fe e PO_4 .

Inicialmente, 12 mmol de H_3PO_4 e 12 mmol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 40 mL de etilenoglicol. Para aumentar a solubilidade dos precursores em etilenoglicol, a solução foi aquecida a 50°C . Concomitantemente, 36 mmol de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 30 mL de etilenoglicol.

A solução de LiOH foi lentamente adicionada à solução de $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob agitação constante por 10 minutos. Ao final, a mistura foi colocada no reator e aquecida a 200°C por 10 horas. Os precipitados obtidos foram lavados diversas vezes com uma solução alcoólica 50% (V/V) e posteriormente submetidos a secagem em estufa a 70°C por 8 horas.

Para as amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto e manganês, parte do conteúdo de sulfato ferroso heptahidratado foi substituído por sulfato de cobalto heptahidratado e sulfato de manganês heptahidratado, respectivamente. As amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês e cobalto e suas respectivas proporções molares nominais entre Li, Fe e PO_4 estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês e cobalto e suas proporções molares entre Li, Fe e PO_4 .

| Amostra | Temperatura / $^\circ\text{C}$ | Tempo / h | Li:Fe:PO₄* | M (Mn ou Co)* |
|---|--|------------------|------------------------------|----------------------|
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ | 200 | 10 | 1:0,9:1 | 0,1 |
| $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$ | 200 | 10 | 1:0,95:1 | 0,05 |
| $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ | 200 | 10 | 1:0,925:1 | 0,075 |
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ | 200 | 10 | 1:0,9:1 | 0,1 |
| $\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$ | 200 | 10 | 1:0,95:1 | 0,05 |
| $\text{LiFe}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{PO}_4$ | 200 | 10 | 1:0,925:1 | 0,075 |
| LiFePO_4 | 200 | 10 | 1:1:1 | 0 |

*Valores nominais

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

3.3 SÍNTESE QUÍMICA DO PDMcT

Em um béquer, dispersou-se 0,9315 g de DMcT (6,19 mmol) em 50 mL de acetonitrila contendo 0,144 g de dodecil sulfato de sódio (0,5 mmol) (agente dispersante). A solução oxidante foi preparada com 12,0 mL de solução de acetonitrila contendo 0,8379 g de FeCl_3 (3,095 mmol). Após o gotejamento lento, a solução final foi deixada em repouso e, então, filtrada a vácuo e o pó resultante, de coloração amarela, foi seco em estufa a 50°C por 6 horas.

3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE LiFePO₄/PDMcT

De maneira análoga a síntese do PDMcT, dispersou-se 0,9315 g de DMcT (6,19 mmol) em 50 mL de acetonitrila contendo LiFePO₄ e 0,144 g de dodecil sulfato de sódio (0,5 mmol) (agente dispersante). A solução oxidante foi preparada com 12,0 mL de solução de acetonitrila contendo 0,8379 g de FeCl₃ (3,095 mmol). A solução oxidante foi gotejada lentamente na solução contendo o DMcT. Ao final, a solução foi deixada em repouso e, então, filtrada a vácuo e o pó foi seco em estufa a 50 °C por 6 horas.

3.5 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DA PANi

A polimerização da anilina foi conduzida em uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: uma placa de platina com área jateada de ~ 1,0 cm² como eletrodo de trabalho, uma placa de grafite de área geométrica de 5,0 cm² como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(etanol). O eletrólito utilizado em todas as reações de polimerização foi 35 mL de uma solução de H₃PO₄ 1 mol L⁻¹, na qual adicionou-se 0,67 mL de anilina (7,35 mmol).

A eletropolimerização da anilina foi feita pela técnica de voltametria cíclica, utilizando-se um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT30

O primeiro ciclo voltamétrico foi aplicado entre -0,2 e 1,2 V vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(etanol) a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Para os demais ciclos utilizou-se um intervalo de potencial entre -0,2 e 0,8 V vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(etanol) a 50 mV s⁻¹. A baixa velocidade de varredura durante o primeiro ciclo, permite a formação de uma grande quantidade de cátions radicalares, que são os precursores da eletropolimerização.

Para efeito comparativo, em todas as sínteses envolvendo a eletropolimerização da anilina, variou-se o número de ciclos voltamétricos até a obtenção de carga anódica no valor de 150 mC.

3.6 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS

De maneira análoga à síntese eletroquímica da PANi, os compósitos de LiFePO₄/PANi, PDMcT/PANi e LiFePO₄/PDMcT/PANi foram sintetizados a partir da eletropolimerização da anilina no eletrodo de platina contendo LiFePO₄, PDMcT e LiFePO₄/PDMcT previamente pintados.

Os eletrodos foram confeccionados utilizando-se o material ativo, carbono *black*, fluoreto de polivinilideno (PVDF) e ciclohexanona. A proporção em massa entre os materiais foi de 85% (m/m) de material ativo, 10% (m/m) de carbono *black*, 5% (m/m) de PVDF (agente aglutinante) e 2 mL de ciclohexanona (solvente).

A mistura, sob agitação, foi aquecida a 120 °C para que o PVDF se fundisse e a mistura adquirisse consistência gelatinosa. Uma placa de platina com área jateada de ~ 1,0 cm² foi pintada com o gel obtido e, posteriormente, colocada em estufa a 40 °C por 1 hora para evaporação do solvente.

A partir dos eletrodos pintados contendo LiFePO₄, PDMcT e LiFePO₄/PDMcT, a síntese dos respectivos compósitos (LiFePO₄/PANi, PDMcT/PANi e LiFePO₄/PDMcT/PANi) foi análoga àquela da PANi descrita na seção 3.5.

3.7 SÍNTESE QUÍMICA DO Bi₂O₃

A síntese do Bi₂O₃ consistiu na dissolução em etilenoglicol do sal de Bi³⁺ (nitrato de bismuto (III) penta-hidratado, Bi(NO₃)₃•5H₂O) e mantido sob agitação magnética constante por 5 min. Após, a solução final foi transferida para um autoclave com capacidade de 200 mL, aquecida por 2 h a 140 °C (LUAN *et al.*, 2015).

A mistura líquido/sólido foi separada por centrifugação e lavada com água por cinco vezes, seco a 80 °C por 3 h, até obtenção de um pó de coloração branca, que foi calcinado por 2 h a 600 °C até alteração para coloração amarela (XAVIER, 2018; XAVIER *et al.*, 2019).

3.8 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE Bi₂O₃@Ppi

Os eletrodos de Bi₂O₃@Ppi foram preparados a partir da eletrossíntese do Ppi sobre o Bi₂O₃ previamente aderido à platina por voltametria cíclica (VC) no intervalo de -0,30 a 0,90 V (vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(etanol)) em 25 mL de solução de KCl_(aq) 1,0 mol L⁻¹ contendo 0,01 mol L⁻¹ de pirrol destilado e submetido a diversos ciclos voltamétricos até a obtenção da carga total (soma dos módulos de carga anódica e carga catódica) no valor de 150 mC, a qual foi estabelecida para efeito comparativo e para obtenção de um filme fino de Ppi. O eletrodo de Bi₂O₃@Ppi foi escolhido para a montagem do protótipo por ter sido desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa (XAVIER, 2018; XAVIER *et al.*, 2019).

3.9 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO SÓLIDO POLIMÉRICO

O eletrólito sólido polimérico (ESP) foi obtido utilizando-se o copolímero de poliácridonitrila e poliacetato de vinila (PAN/PVA), os plastificantes etilcarbonato e dimetilcarbomato (EC/DMC) e o perclorato de lítio (LiClO₄). A preparação do eletrólito polimérico foi feita em duas etapas: a preparação do gel polimérico e o processo de inversão de fases.

O eletrólito gelificado foi preparado a partir da diluição do sal de lítio e da matriz polimérica, composta por PAN/PVA, em uma solução de EC/DMC 1:1 (V/V), o plastificante. Manteve-se a mistura sob vigorosa agitação e sob aquecimento de 95 °C até a obtenção de um gel incolor. A proporção de sal de lítio utilizada foi de 6% (m/m).

Posteriormente, o eletrólito gelificado foi espalhado sobre uma placa de vidro pré-aquecida a 80-90 °C. Por fim, mergulhou-se as placas de vidro contendo os géis, ainda quentes, em um não-solvente apropriado, o metanol, sendo mantidas imersas por 30 segundos, dando origem ao referido filme, um polímero transparente, fino e resistente (Figura 21). A espessura média do filme de ESP foi de 22 μm e a condutividade iônica foi da ordem de 10⁻⁷ S cm⁻¹. O eletrólito sólido polimérico foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa (AMARAL *et al.*, 2015; SOUSA, 2013).

Figura 21 – Eletrólito sólido polimérico sobre a placa de vidro



Fonte: Do Autor, 2020

3.10 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS E DE SEUS MATERIAIS CONSTITUINTES

Os compósitos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$, PDMcT/PAni e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ e seus materiais constituintes foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas: difratometria de raios X, voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.10.1 Caracterização estrutural das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M= Mn ou Co) por difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, radiação $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ com as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na faixa de valores 2θ de 20 a 60° . As amostras foram preparadas prensando-se o pó sobre o porta amostra de alumínio. O programa *Unit Cell*® (HOLLAND; REDFERN, 1997) foi utilizado para estimar os parâmetros de célula unitária das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$.

3.10.2 Caracterização morfológica dos compósitos binários e ternários e seus materiais constituintes por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo 3000, com tensão de operação de 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 Sputter Coater, SCD modelo 50, pois as amostras não apresentavam condutividade suficiente para gerar imagens com boa resolução. As imagens foram ampliadas 5, 10, 30 e 40 mil vezes.

3.10.3 Caracterização eletroquímica dos compósitos binários e ternários e seus materiais constituintes

Para todas as caracterizações eletroquímicas do compósito condutor e seus materiais constituintes foi utilizada uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$. O eletrodo de referência com cloreto de lítio (LiCl) em etanol foi utilizado em substituição ao eletrodo de referência contendo KCl com o objetivo de evitar a precipitação do sal (o que ocasiona erro na medida de potencial) e a contaminação do eletrólito orgânico (carbonato de etileno (EC) / dimetilcarbonato (DMC) 1:1 (V/V) contendo LiClO_4 1 mol L^{-1}).

Nas caracterizações eletroquímicas por voltametria cíclica, o contra eletrodo utilizado foi uma placa de grafite previamente polida com alumina. Por outro lado, nas caracterizações eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica, uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT30.

Realizou-se a caracterização eletroquímica dos compósitos condutores e seus materiais constituintes por voltametria cíclica, aplicando-se 5 ciclos voltamétricos a 1 mV s^{-1} , em um intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V vs. $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$, em carbonato de etileno (EC) / dimetilcarbonato (DMC) 1:1 (V/V) contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} .

Os espectros de impedância eletroquímica do compósito e de seus materiais constituintes foram obtidos no intervalo de frequência de 100 Hz a 0,01 Hz, superpondo-se uma perturbação *ac* de 10 mV a um potencial *dc* igual ao potencial de circuito aberto da célula. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.11 AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS PARA A APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Os testes de carga e descarga dos materiais obtidos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{etanol})}$. O contra eletrodo utilizado foi uma placa de grafite previamente polida com alumina.

Nos testes de carga e descarga preliminares, os eletrodos foram submetidos a 50 ciclos sob diferentes densidades de corrente a citar: 1, 2, 4 e 6 mA cm^{-2} .

Os valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulômbica dos eletrodos foram calculados utilizando-se as Equações 13, 14, 15 e 16, respectivamente:

$$C = (i \Delta t) / (\Delta E m) \quad (13)$$

$$U = CV^2 / 2 \quad (14)$$

$$P = U / t \quad (15)$$

$$E_f C = (C_d/C_c) \times 100 \% \quad (16)$$

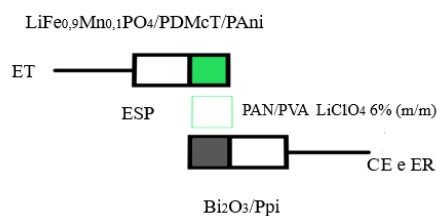
onde: C é a capacitância específica (F g^{-1}); i é a corrente aplicada (A); Δt é o intervalo de tempo decorrido para descarregar os eletrodos (s) e m é a massa de material eletroativo (g), ΔE é a diferença de potencial (V), U é a energia específica (Wh kg^{-1}), P é a potência específica (W kg^{-1}),

E_fC é a eficiência coulômbica (%), C_d e C_c são capacitância específica de descarga e carga, respectivamente.

3.12 MONTAGEM DO PROTÓTIPO DO SUPERCAPACITOR HÍBRIDO

Para a montagem do protótipo de supercapacitor híbrido foi utilizado um arranjo de dois eletrodos: o eletrodo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ foi utilizado como eletrodo positivo (eletrodo de trabalho) e o $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ppi}$ como eletrodo negativo (contra-eletrodo/eletrodo de referência). Como eletrólito, utilizou-se um filme polimérico à base de PAN/PVA, em uma solução de EC/DMC 1:1 (V/V), contendo 6% de LiClO_4 (m/m). O dispositivo foi montado no formato de “sanduíche” colocando-se o eletrólito polimérico entre os eletrodos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ (eletrodo positivo) e $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ppi}$ (eletrodo negativo) (Figura 22).

Figura 22 – (a) Ilustração da montagem do protótipo de supercapacitor híbrido utilizando como eletrodos: $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ (eletrodo positivo) (ET) e $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ppi}$ (eletrodo negativo) (CE e ER) em eletrólito polimérico de PAN/PVA contendo LiClO_4 6% (m/m) e (b) foto do protótipo montado



(a)



(b)

Fonte: Do Autor, 2020

O protótipo de supercapacitor híbrido é um sistema de dois eletrodos e, desta forma, o cálculo da capacitância específica difere daquele para um sistema de três eletrodos (com eletrodo de referência) (Equação 12). Desta forma, determinou-se a capacitância específica do eletrodo compósito de acordo com a equação C_{esp} , de acordo com a Equação 17 (FRACKOWIAK *et al.*, 2006; KHOMENKO; FRACKOWIAK; BEGUIN, 2005; KHOMENKO; RAYMUNDO-PIÑERO; BÉGUIN, 2010), considerando-se que o sistema de dois eletrodos equivale a um circuito de dois capacitores em série, $C_{esp} = 1/C_a + 1/C_c$, e a capacitância do cátodo e do ânodo, C_c e C_a , são iguais.

$$C_{\text{esp.}} = 2 \frac{C}{m} \quad (17)$$

onde C é a capacitância calculada pela Equação 12 e m é a massa do eletrodo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

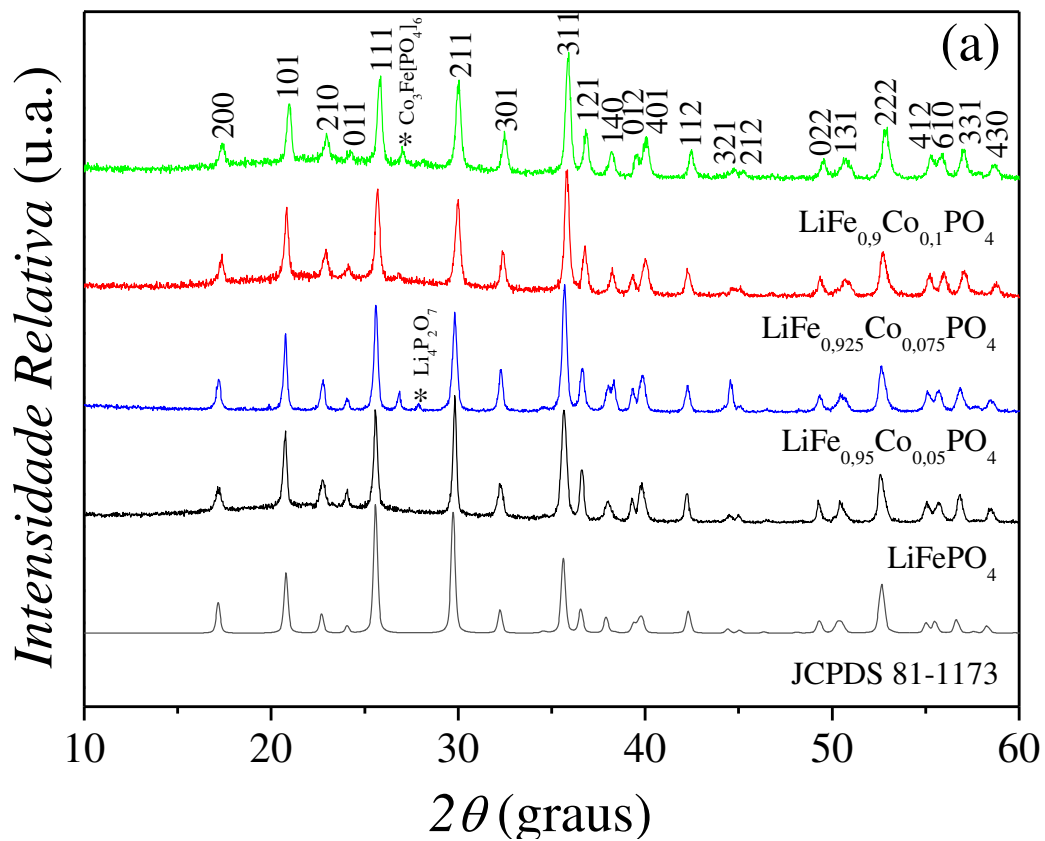
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DE $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M= Mn OU Co) POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

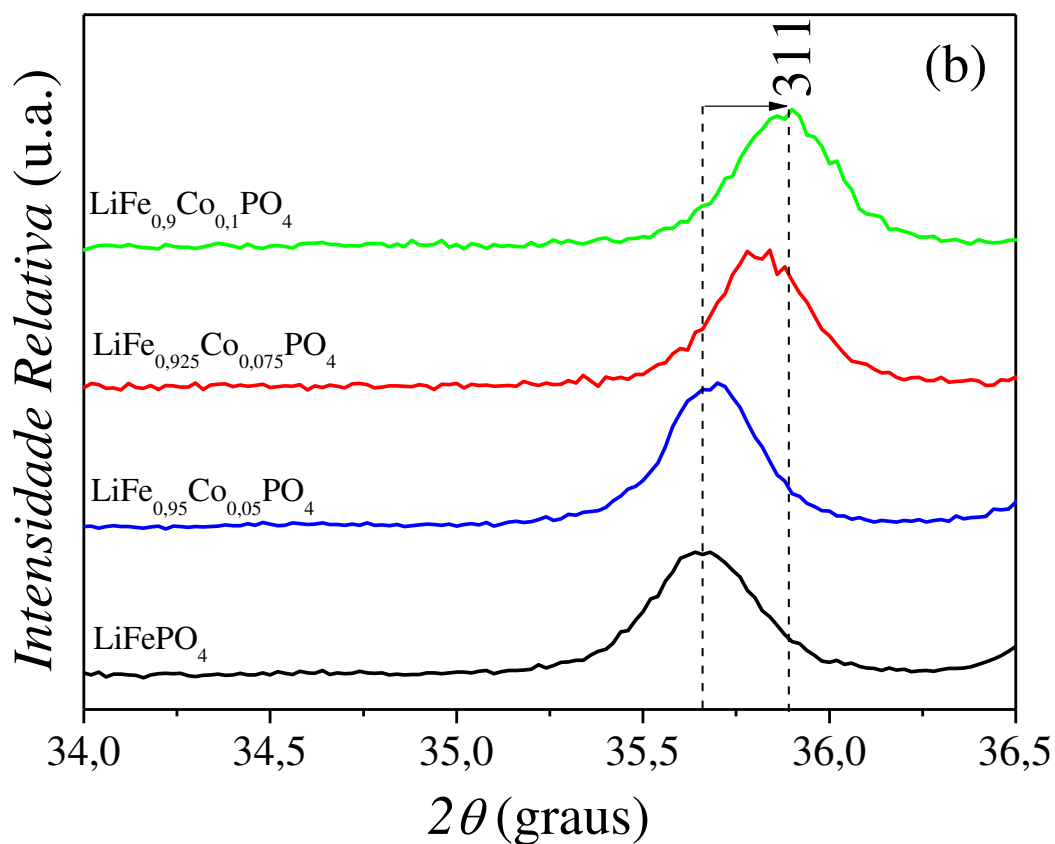
As amostras de LiFePO_4 , dopadas e não dopadas, foram caracterizadas por difratometria de raios X com o objetivo de analisar a influência da inserção de íons manganês e cobalto na estrutura cristalina do LiFePO_4 , bem como a possível existência de fases secundárias nos materiais obtidos.

O *software* Crystallographica Search-Match[®] foi utilizado para determinar qualitativamente as fases presentes nas amostras. Os difratogramas de raios X das amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto apresentaram picos de difração bem definidos, os quais foram indexados à estrutura do tipo olivina, que é a estrutura característica do LiFePO_4 (JCPDS 81-1173). Entretanto, observou-se alguns outros picos de difração, que foram indicados por asteriscos. Estes picos de difração adicionais foram atribuídos à presença de fases secundárias nas amostras dopadas com cobalto, como $\text{Co}_3\text{Fe}[\text{PO}_4]_6$ e $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Figura 23 (a)) (GAO; XU; ZHANG, 2018). A presença de fases secundárias nas amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto sugere que, nestas condições, a concentração de íon dopante está além do limite de solubilidade na fase olivina.

Ademais, o principal (mais intenso) pico de difração do LiFePO_4 , 311, apresentou um pequeno deslocamento em direção a maiores valores de 2θ com o aumento da proporção de cobalto nas amostras, sugerindo uma mudança nos parâmetros de rede do material, segundo Gao *et al.* (2017) (Figura 23 (b)).

Figura 23 – Difratoograma de raios X (a) das amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto a 5, 7,5 e 10% obtidas via método solvotermal a 200 °C por 10 horas e (b) *zoom* na região do difratograma entre 34,0 e 36,5° (2θ)





Fonte: Do Autor, 2020

Utilizou-se o *software UnitCell*[®] para estimar os parâmetros de célula unitária do LiFePO₄ dopado com cobalto. A partir dos valores de parâmetro de célula unitária calculados para as amostras de LiFe_{1-x}Co_xPO₄ ($x = 0,01, 0,025, 0,05, 0,1$) observou-se um decréscimo dos valores dos parâmetros a e b e um acréscimo do parâmetro c com o aumento do conteúdo nominal de cobalto, resultando em uma diminuição do volume de célula unitária em relação ao LiFePO₄ não dopado (Tabela 7). A diminuição do volume de célula unitária das amostras dopadas com cobalto está associada ao menor raio iônico dos íons cobalto (0,74 Å) em comparação aos íons ferro (0,78 Å) (GAO *et al.*, 2017).

Tabela 7 – Parâmetros de célula unitária calculados das amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto a 5, 7,5, e 10% obtidas via método solvotermal a 200 °C por 10 horas

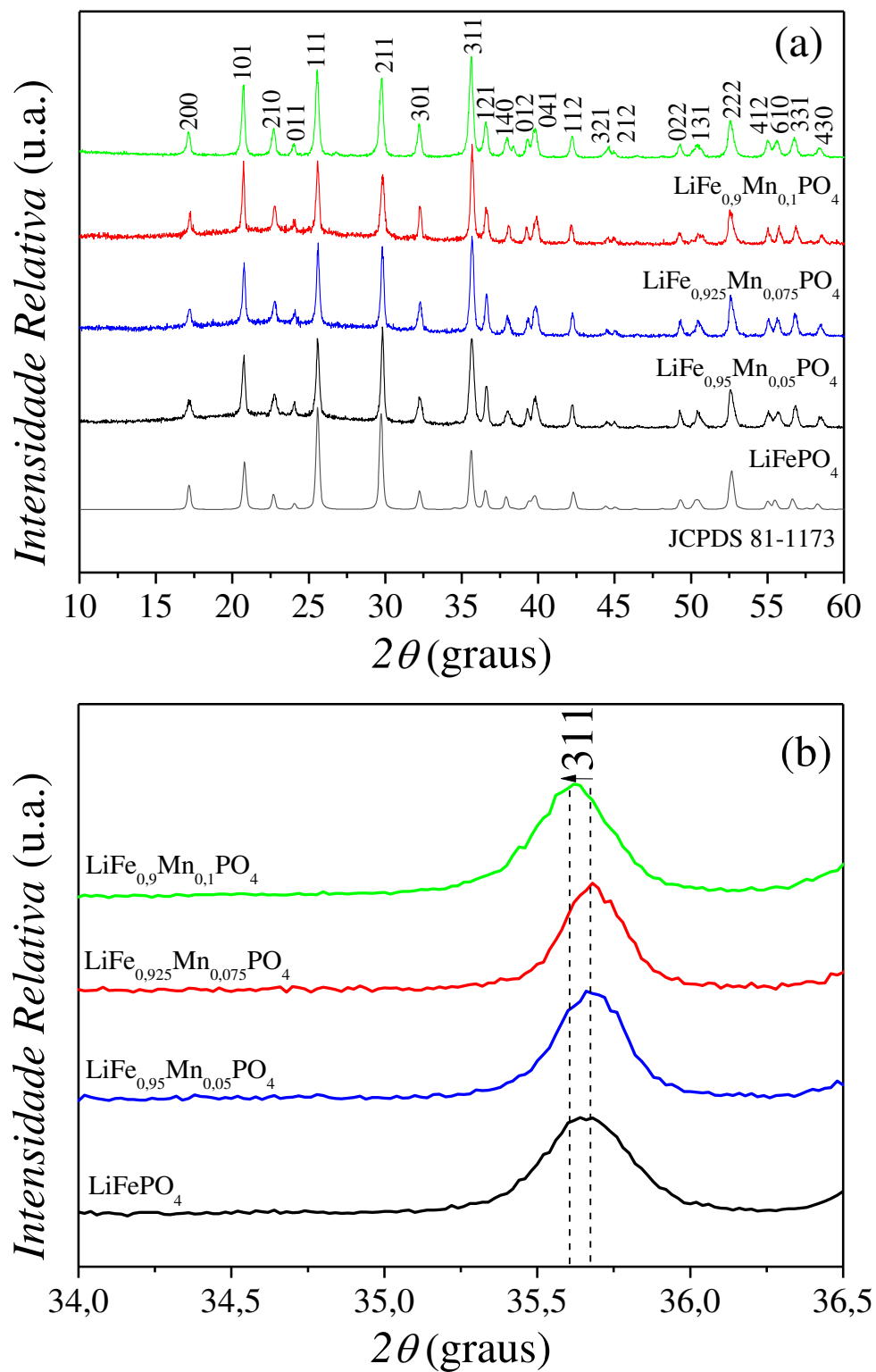
| Material | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>V</i> (Å³) | Referência |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------------|
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ | 10,2936 | 5,9415 | 4,7043 | 287,71 | Este trabalho |
| $\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$ | 10,2932 | 5,9252 | 4,7044 | 286,92 | Este trabalho |
| $\text{LiFe}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{PO}_4$ | 10,2841 | 5,9340 | 4,7197 | 288,02 | Este trabalho |
| $\text{LiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{PO}_4$ | 10,2935 | 5,9490 | 4,7130 | 288,60 | Este trabalho |
| LiFePO_4 | 10,2975 | 5,9741 | 4,7030 | 289,32 | Este trabalho |
| LiFePO_4 | 10,012 | 5,977 | 4,779 | 285,55 | SONG <i>et al.</i> , 2013 |
| $\text{LiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{PO}_4$ | 9,993 | 5,935 | 4,768 | 282,83 | SONG <i>et al.</i> , 2013 |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

As amostras dopadas com manganês, por sua vez, apresentaram picos de difração que foram indexados à estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pnma$), (Figura 6 da Introdução). Cabe ressaltar que, em comparação com as amostras dopadas com cobalto, os difratogramas das amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês não apresentaram picos de difração adicionais, o que sugere que fases secundárias não foram formadas a partir da adição de íons manganês ao LiFePO_4 (Figura 24 (a)).

Ademais, observou-se um pequeno deslocamento do pico de difração (311) em direção a menores valores de 2θ com o aumento da proporção de manganês nas amostras quando comparado aos da amostra não dopada, o que sugere um aumento da distância interplanar e, por consequência, alteração dos parâmetros de célula unitária (Figura 24 (b)), fato este que foi observado também por Gupta *et al.* (2016).

Figura 24 – Difratoograma de raios X (a) das amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês a 5, 7,5 e 10% obtidas via método solvotermal a 200 °C por 10 horas e (b) *zoom* na região do difratograma entre 34,0 e 36,5° (2θ)



Em contraste com os parâmetros de células calculados para amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto, as amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês apresentaram um aumento dos parâmetros a , b e c e, por conseguinte, aumento do volume de unitária em comparação ao LiFePO_4 não dopado (Tabela 8).

Segundo Bini *et al.* (2009), o aumento do volume de célula unitária é devido a substituição de Fe^{2+} por Mn^{2+} , uma vez que o raio iônico do Mn^{2+} (0,83 Å) é maior do que o raio iônico do Fe^{2+} (0,78 Å).

Tabela 8 – Parâmetros de célula unitária calculados das amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês a 5, 7,5, e 10% (obtidas via método solvotermal a 200 °C por 10 horas)

| Material | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Referência |
|--|---------|---------|---------|-----------------------|---------------------------|
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ | 10,3445 | 5,9760 | 4,7162 | 291,55 | Este trabalho |
| $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ | 10,3268 | 5,9743 | 4,7103 | 290,60 | Este trabalho |
| $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$ | 10,3141 | 5,9746 | 4,7059 | 289,99 | Este trabalho |
| LiFePO_4 | 10,2975 | 5,9741 | 4,7030 | 289,32 | Este trabalho |
| LiFePO_4/C | 10,3193 | 5,9856 | 4,6812 | 289,1446 | NAIK <i>et al.</i> , 2016 |
| $\text{LiFe}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{PO}_4/\text{C}$ | 10,3415 | 6,0037 | 4,7084 | 292,3316 | NAIK <i>et al.</i> , 2016 |

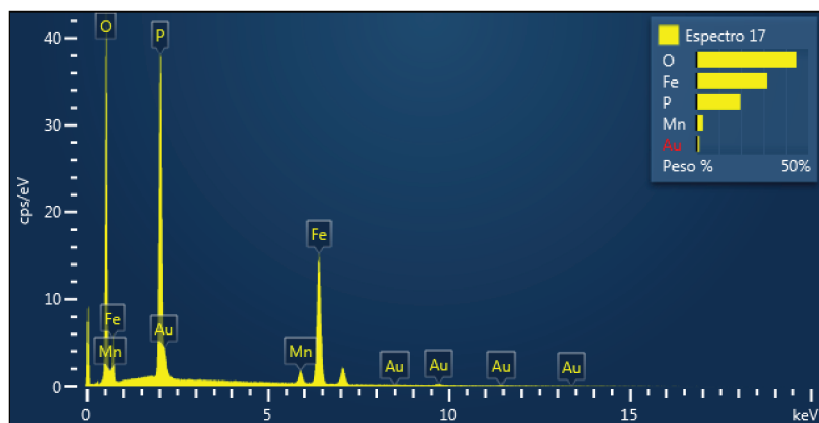
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

As medidas de EDX foram realizadas para verificar qualitativamente a composição das amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês a 5, 7,5 e 10%.

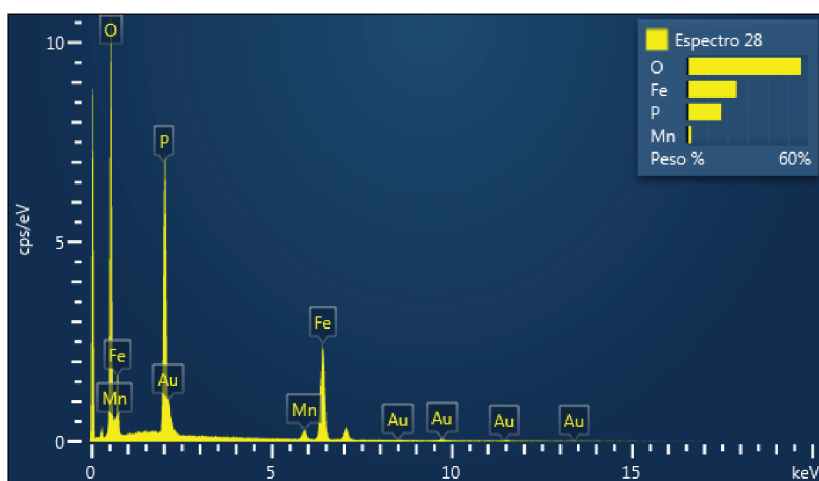
A presença de manganês nos espectros de EDX das amostras de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ e $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$, corrobora as análises de difratometria de raios X que mostraram a ausência de fases secundárias evidentes.

Nos espectros de EDX das amostras de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ e $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$, não foi observado a presença de lítio, pois tal elemento, por ser muito leve, possui uma energia de radiação característica muito baixa, o que dificulta sua detecção.

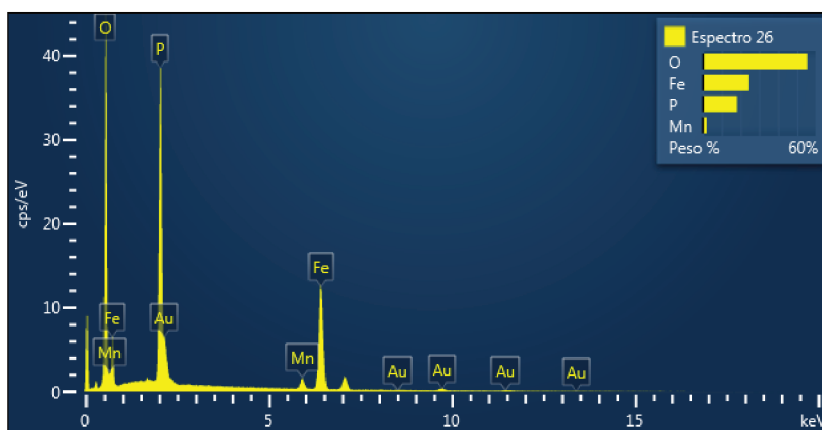
Figura 25 – Espectros de EDX das amostras: (a) $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ (b) $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ e (c) $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$



(a)



(b)



(c)

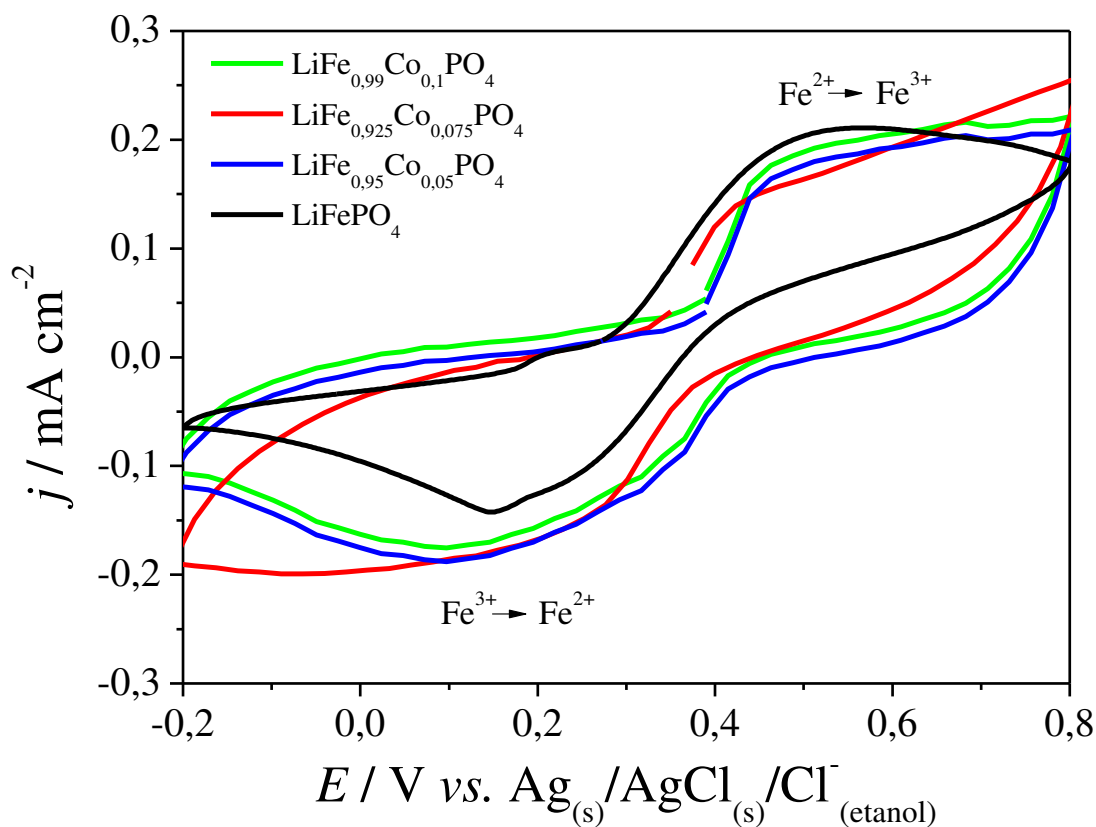
Fonte: Do Autor, 2020

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M= Mn OU Co) POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Realizou-se a caracterização eletroquímica das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M = Mn ou Co) por voltametria cíclica, visando selecionar a amostra que apresentasse as propriedades eletroquímicas intensificadas em relação ao LiFePO_4 não dopado.

No voltamograma cíclico das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ (Figura 26) observa-se, independentemente da porcentagem de dopante utilizada, um pico de oxidação correspondente ao processo de desintercalação de íons lítio, associado à oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , e um pico de redução, atribuído ao respectivo processo de intercalação de íons lítio associado à redução Fe^{3+} para Fe^{2+} .

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ sintetizadas a 200 °C, após 2 ciclos voltamétricos, a 1 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



Fonte: Do Autor, 2020

Conforme ilustrado na Tabela 9, os valores de ΔE_p das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ não foram significativamente diferentes do valor de ΔE_p da amostra não dopada, LiFePO_4 , o que sugere que a adição dos íons cobalto à estrutura do LiFePO_4 não resultou em um favorecimento da taxa de transferência eletrônica do material.

Observa-se que a amostra de LiFePO_4 dopada com 7,5% de cobalto apresentou uma redução dos valores de potenciais de pico anódico e catódico, em relação ao LiFePO_4 não dopado, o que pode estar associado ao fato do cobalto se ligar mais fortemente ao oxigênio e aumentar o comprimento da ligação Li-O, favorecendo o processo difusional dos íons lítio na estrutura do LiFePO_4 .

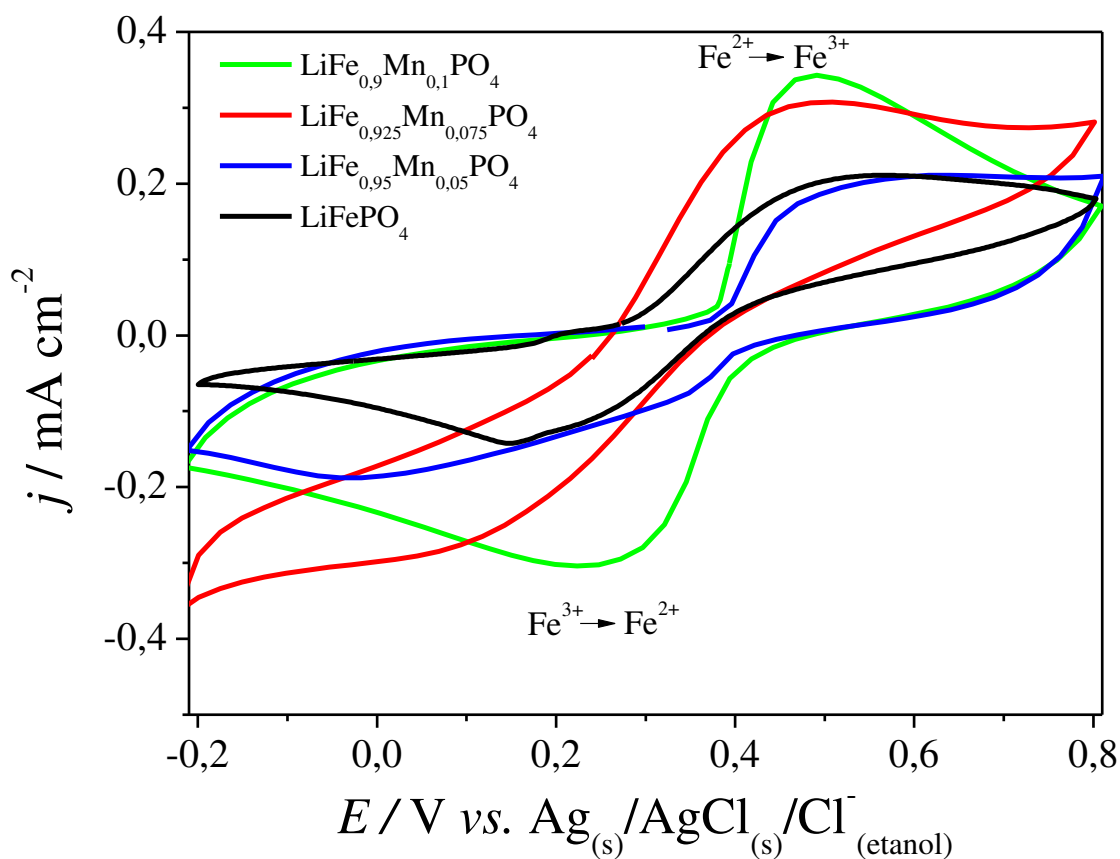
Tabela 9 – Valores de potenciais de oxidação e de redução vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$ das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,05, 0,075$ e $0,1$)

| Amostra | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | ΔE_p ($E_{pa}-E_{pc}$) (V) | I_{pa} (mA cm^{-2}) | I_{pc} (mA cm^{-2}) |
|---|--------------|--------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ | 0,51 | 0,15 | 0,36 | 0,18 | 0,17 |
| $\text{LiFe}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{PO}_4$ | 0,45 | 0,10 | 0,35 | 0,14 | 0,17 |
| $\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$ | 0,49 | 0,15 | 0,34 | 0,19 | 0,18 |
| LiFePO_4 | 0,52 | 0,16 | 0,36 | 0,20 | 0,12 |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Nos voltamogramas das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, considerando-se o intervalo de potencial investigado, não há a presença de picos associados ao par redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, o que indica que a resposta eletroquímica, segundo Xu *et al.* (2012), é proveniente apenas do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Figura 27).

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ sintetizadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$, após 2 ciclos voltamétricos, a 1 mV s^{-1} em solução de $\text{LiClO}_4\text{ } 1\text{ mol L}^{-1}$ em EC/DMC 1:1 (V/V)



Fonte: Do Autor, 2020

Cabe ressaltar que embora o $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ tenha apresentado maiores valores de densidade de corrente catódica em comparação ao LiFePO_4 (Tabela 10), o valor de ΔE_p para o $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ foi de 0,42 V, maior do que 0,36 V obtido para o LiFePO_4 .

A amostra dopada com manganês a 10%, $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, apresentou picos redox mais definidos, menor valor de ΔE_p , 0,23 V, bem como um aumento de 70% no valor de densidade de corrente anódica ($0,34\text{ mA cm}^{-2}$) em comparação com a amostra não dopada (LiFePO_4) ($0,20\text{ mA cm}^{-2}$). Isto indica que nesta condição a dopagem com Mn^{2+} promoveu efetivamente um favorecimento do transporte de íons lítio na estrutura do material.

A presença do Mn^{2+} na estrutura olivina do LiFePO_4 amplia os canais de difusão dos íons lítio devido o raio iônico do manganês ser maior do que o do ferro (MI *et al.*, 2015) (Tabela 10).

Tabela 10 – Valores de potenciais de oxidação e de redução vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$ das amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,05, 0,075$ e $0,1$)

| Amostra | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | ΔE_{p} ($E_{\text{pa}}-E_{\text{pc}}$) (V) | I_{pa} (mA cm^{-2}) | I_{pc} (mA cm^{-2}) |
|---|---------------------|---------------------|---|---|---|
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ | 0,48 | 0,25 | 0,23 | 0,34 | 0,30 |
| $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ | 0,45 | 0,11 | 0,34 | 0,30 | 0,28 |
| $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$ | 0,52 | 0,10 | 0,42 | 0,19 | 0,16 |
| LiFePO_4 | 0,52 | 0,16 | 0,36 | 0,20 | 0,12 |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS AMOSTRAS DE $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Pelo fato da amostra de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ ter apresentado menor valor de ΔE_{p} (0,23 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$) em comparação ao LiFePO_4 (0,36 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$), utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para investigar de maneira mais profunda os processos eletroquímicos que ocorrem na interface dos eletrodos de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ / eletrólito.

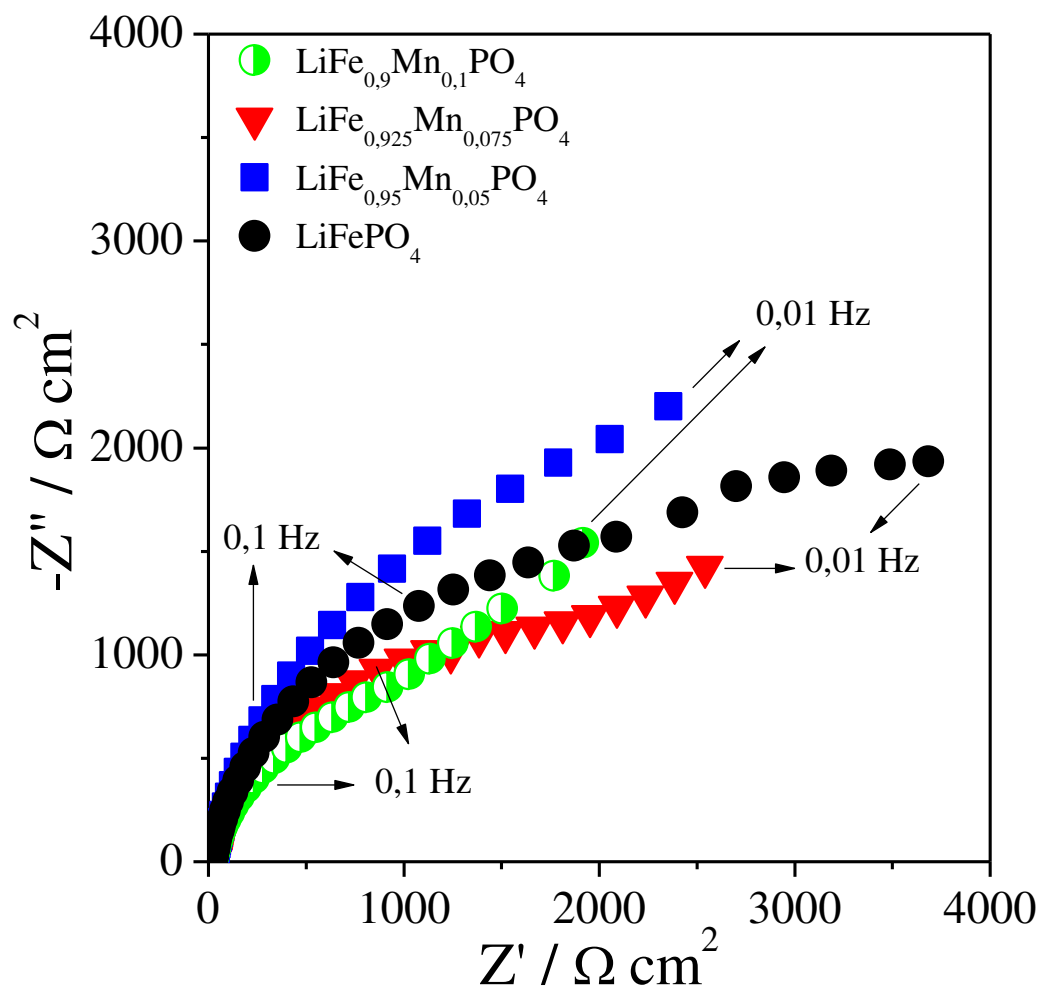
Nos gráficos de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') do LiFePO_4 e do $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$ (Figura 28) observa-se um segmento de semicírculo, o qual não se definiu no intervalo de frequência estudado, o que indica uma maior resistência à transferência de carga destes materiais, corroborando os dados de voltametria cíclica anteriormente apresentados.

Por outro lado, nos gráficos de Nyquist do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ e $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ (Figura 28), observa-se semicírculos na região de altas frequências, e, a partir da extrapolação destes semicírculos em direção ao eixo real de impedância obtém-se os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) que correspondem à resistência da interface eletrodo/eletrólito. Na região de frequências intermediárias a baixas observa-se uma relação linear com inclinação de aproximadamente 45° que corresponde à difusão de íons lítio no eletrodo (GUAN *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019).

Analisando os gráficos de Nyquist observa-se que o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ apresenta valores de impedância inferiores quando comparados às demais amostras de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, considerando-

se uma mesma frequência. Isto corrobora os dados de voltametria cíclica, uma vez que o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ apresentou o menor valor de ΔE_p , dentre as amostras estudadas.

Figura 28 – Diagramas de Nyquist do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$ e LiFePO_4 , no intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz, em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



Fonte: Do Autor, 2020

Observa-se que os diâmetros dos semi-círculos presentes nos diagramas de Nyquist da Figura 28 e, conseqüentemente, os valores de R_{ct} diminuíram com o aumento da dopagem do LiFePO_4 de 5 a 10 % de Mn, indicando uma diminuição significativa da resistência da interface eletrodo/eletrólito e um aumento da condutividade elétrica do LiFePO_4 dopado com manganês. O valor de R_{ct} obtido para o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ ($1139 \Omega \text{ cm}^2$) foi significativamente inferior em relação

ao valor de R_{ct} do LiFePO_4 ($2280 \Omega \text{ cm}^2$), o que indica o favorecimento da taxa de transferência eletrônica neste material após a dopagem com 10% de Mn (Tabela 11).

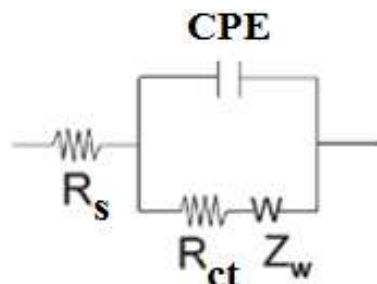
Tabela 11 – Parâmetros eletroquímicos dos compósitos condutores e seus materiais constituintes

| Material | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) |
|---|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ | 1139 | 24,13 | 13,38 |
| $\text{LiFe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{PO}_4$ | 1550 | 24,80 | 14,59 |
| $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$ | 2253 | 24,56 | 15,94 |
| LiFePO_4 | 2280 | 25,02 | 16,25 |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

O $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ foi selecionado para ser usado na preparação do compósito ternário por ter apresentado, dentre as amostras estudadas, o menor valor de R_{ct} e o menor valor de ΔE_p . Além disso, no diagrama de Nyquist este fosfato dopado foi o que apresentou o processo de difusão mais evidente, com a presença de uma relação linear com inclinação de aproximadamente 45° na região de frequências intermediárias, a qual corresponde à difusão de íons lítio no eletrodo. Então um circuito equivalente de Randles foi usado para ajustar o espectro de impedância do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, conforme mostrado na Figura 29. Este circuito está de acordo com aquele usado por Zhao *et al.* (2012), que ajustaram os dados dos compostos de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ obtidos pelo método hidrotermal.

Figura 29 – Circuito equivalente de Randles usado para ajustar os dados do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$



Fonte: Do Autor, 2020

Os parâmetros de impedância ajustados são apresentados na Tabela 12. O R_s e R_{ct} representam, respectivamente, a resistência da solução e a resistência à transferência de carga, e o W representa a impedância de Warburg, que está relacionada ao transporte de massa (difusão de íons lítio). O CPE, representado por Q , é o elemento de fase constante e é utilizado ao invés de capacitância pura, especialmente em materiais porosos e rugosos. A representação da impedância de um elemento de fase constante (CPE) é dada por: $Z_{CPE(\omega)} = K^{-1} (j.\omega)^{-n}$, onde ω é a frequência angular, j é a unidade imaginária e n varia de 0 a 1. Se $n = 0$, CPE se torna uma resistência ($R = K^{-1}$) e se $n = 1$, CPE se torna uma capacitância $C = K$ e, para $n = 0,5$, a impedância corresponde à impedância de Warburg, que caracteriza os processos difusionais.

Tabela 12 – Parâmetros elétricos para o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$. Ajuste para $R_1(Q(R_2W))$

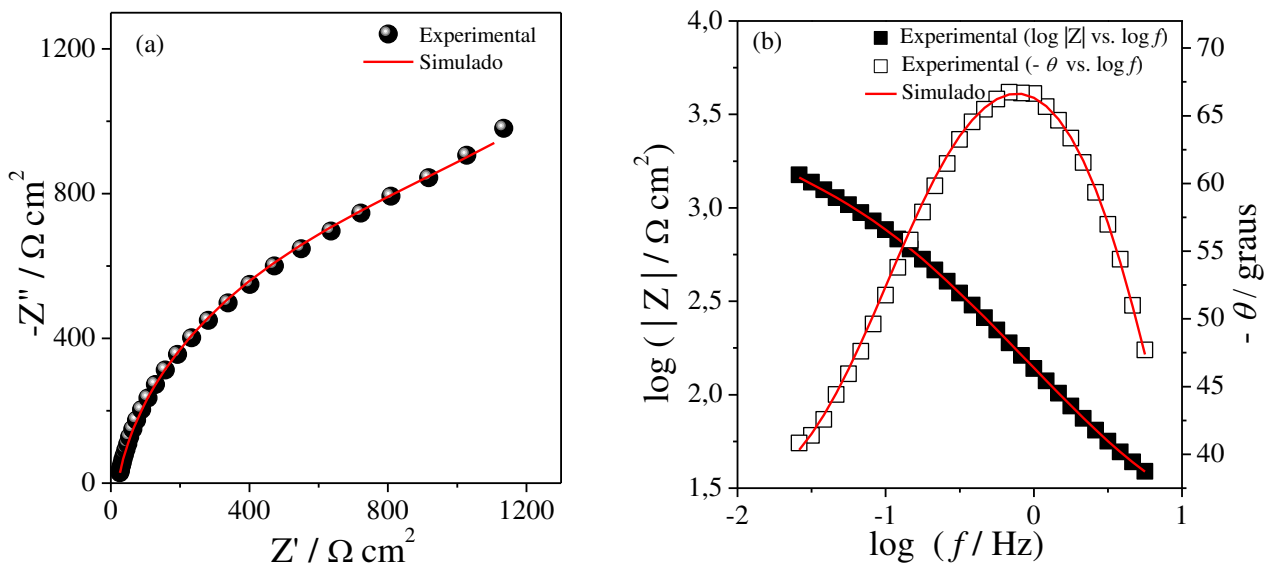
| Elemento | Parâmetro | Valor | Erro estimado (%) |
|----------|---------------------------------------|-----------|-------------------|
| R_s | $R (\Omega)$ | 20,706 | 1,764 |
| R_{ct} | $R (\Omega)$ | 1161,2 | 3,164 |
| CPE | $Y_0 (S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$ | 0,001421 | 0,879 |
| | n | 0,89259 | 0,449 |
| W | $Y_0 (S \text{ s}^{1/2})$ | 0,0025784 | 3,094 |
| | χ^2 | 0,0031203 | |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Como mostrado na Tabela 12, o valor de χ^2 obtido foi de 0,0031203. Cabe ressaltar que embora o valor de χ^2 seja maior do que 10^{-4} , o valor apresentado foi menor que o valor de χ^2 obtido em ajuste anterior, que foi de 0,0085. A Figura 30 (a) e (b) mostra os diagramas de Nyquist e de Bode do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, experimentais e os simulados.

No gráfico de Bode (Figura 30 (b)) do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, observa-se um ângulo de fase de aproximadamente $67,5^\circ$, indicando que o sistema não está limitado somente ao processo difusional de íons lítio na interface eletrodo/eletrólito.

Figura 30 – Diagramas experimentais e simulados de Nyquist (a) e de Bode (b) do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$



Fonte: Do Autor, 2020

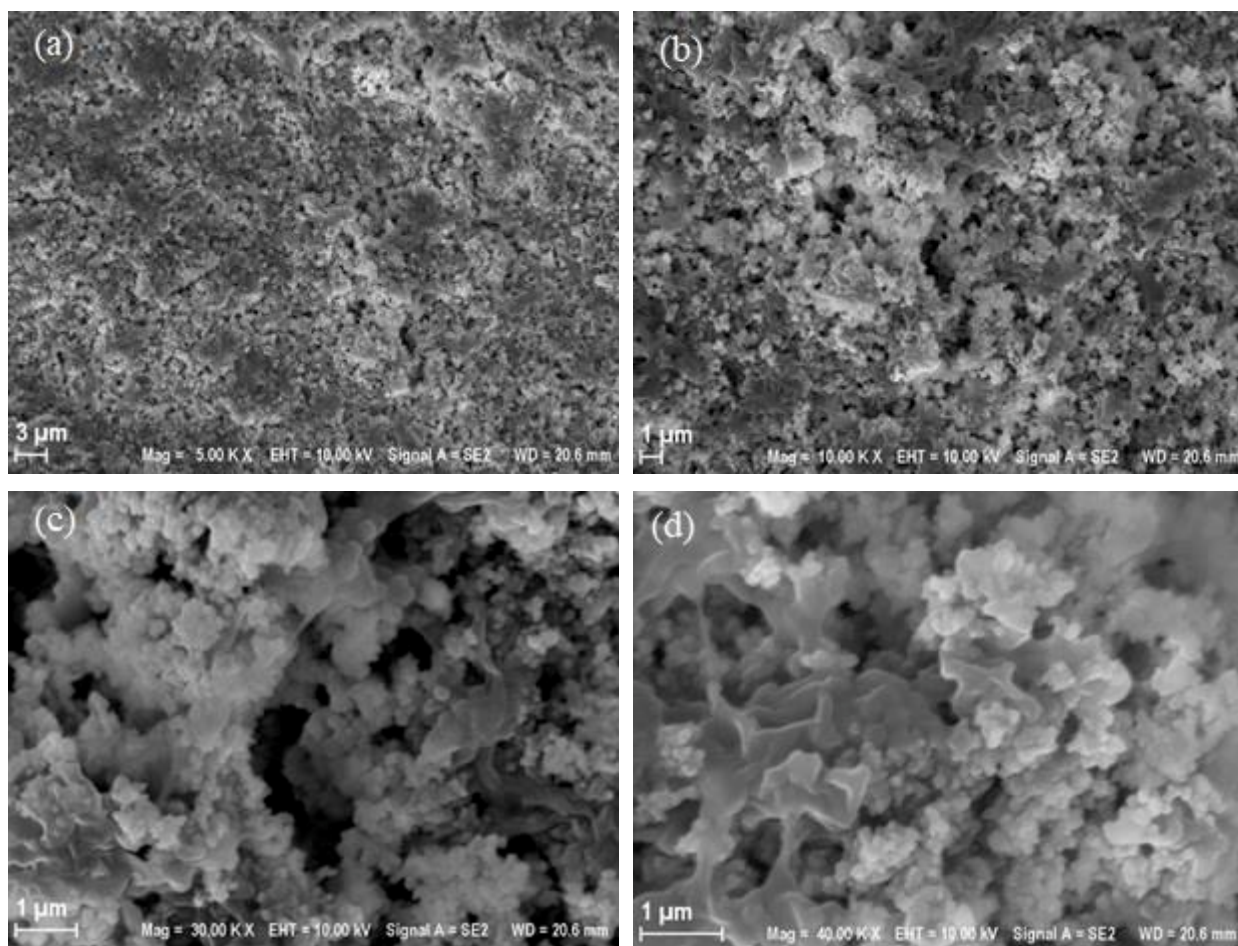
Considerando os resultados supracitados, o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ foi selecionado para as posteriores sínteses dos compósitos binários ($\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$ e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$) e ternário ($\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$).

4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS POR MEV

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o objetivo principal de verificar a morfologia dos compósitos sintetizados.

Na Figura 31 (a) observa-se a imagem do eletrodo do compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$, na qual observa-se que a superfície do eletrodo apresenta-se relativamente homogênea, considerando-se o fato do filme ser pintado manualmente conforme descrito na seção 3.6. Na Figura 31 (b) observa-se uma membrana porosa, que pode ser atribuída à presença do PVDF, que é o agente aglutinante utilizado na confecção dos filmes. Ademais, é observada a presença de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$ altamente aglomerado (Figura 31 (c) e (d)).

Figura 31 – Imagem de MEV-FEG do filme de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$: (a) ampliação de 5000 vezes, (b) ampliação de 10000 vezes, (c) ampliação de 30000 vezes e (d) ampliação de 40000 vezes.



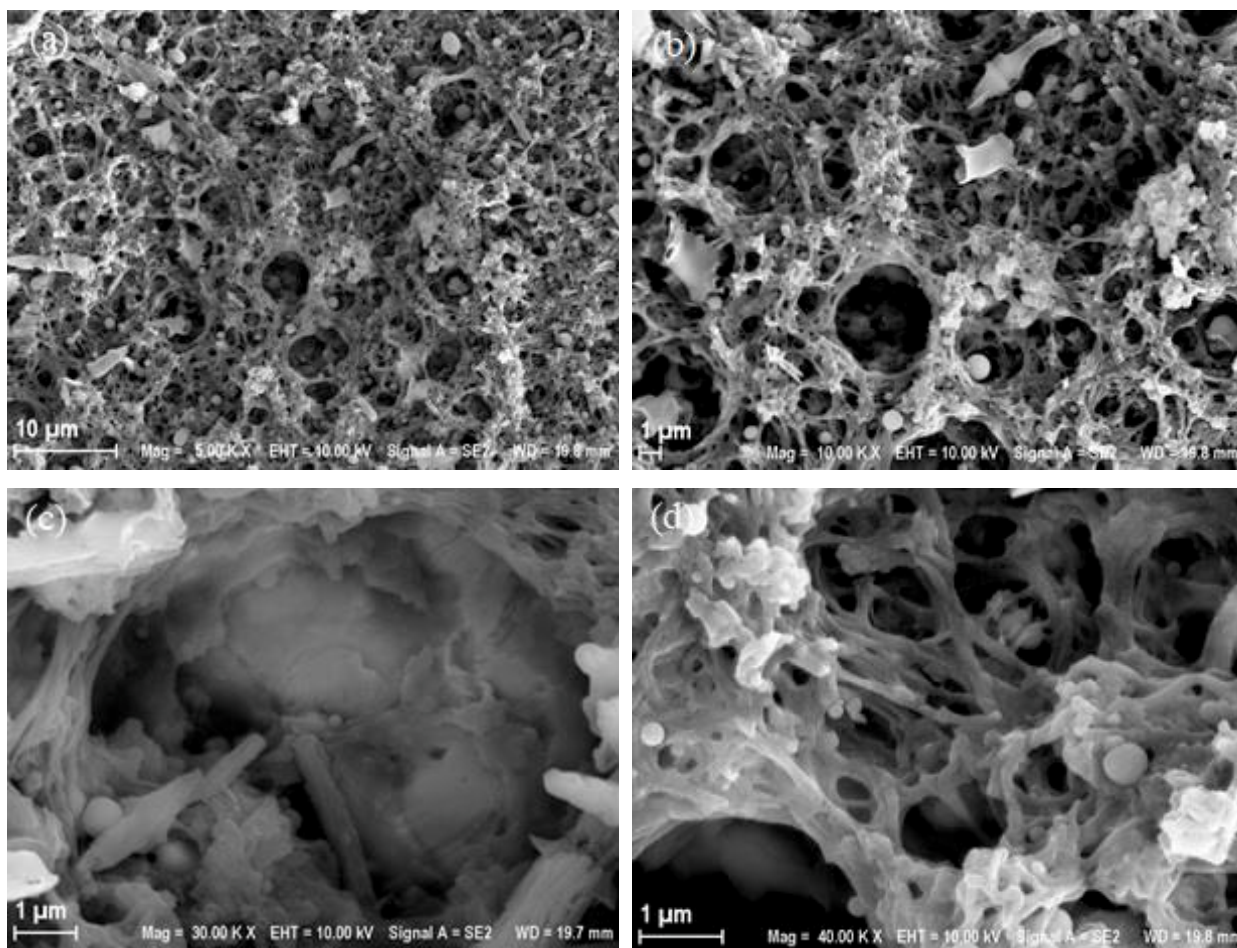
Fonte: Do Autor, 2020

As imagens do eletrodo do composto de PDMcT/PAni (Figura 32 (a), (b) e (d)), mostram um predomínio da morfologia da PAni, que é porosa e fibrilar (SHENDKAR *et al.*, 2019). Ademais, observa-se uma rede formada pelas nanofibras de PAni que recobre as partículas de PDMcT, indicando um crescimento homogêneo do polímero condutor em torno dos cristais de PDMcT. Estes cristais de PDMcT podem ser observados na Figura 32 (c), por baixo das redes de nanofibras de PAni.

Cabe ressaltar a presença de uma morfologia na forma de esferas, que provavelmente está associada ao encapsulamento da polianilina dentro dos poros do PVDF, o qual restringiu o crescimento das cadeias poliméricas (este processo é denominado de síntese *template*). Desta

forma, o PVDF, além de ser o agente aglutinante, atuou como matriz hospedeira para a PANi, determinando o seu tamanho, formato e orientação espacial (BENEDETTI *et al.*, 2007).

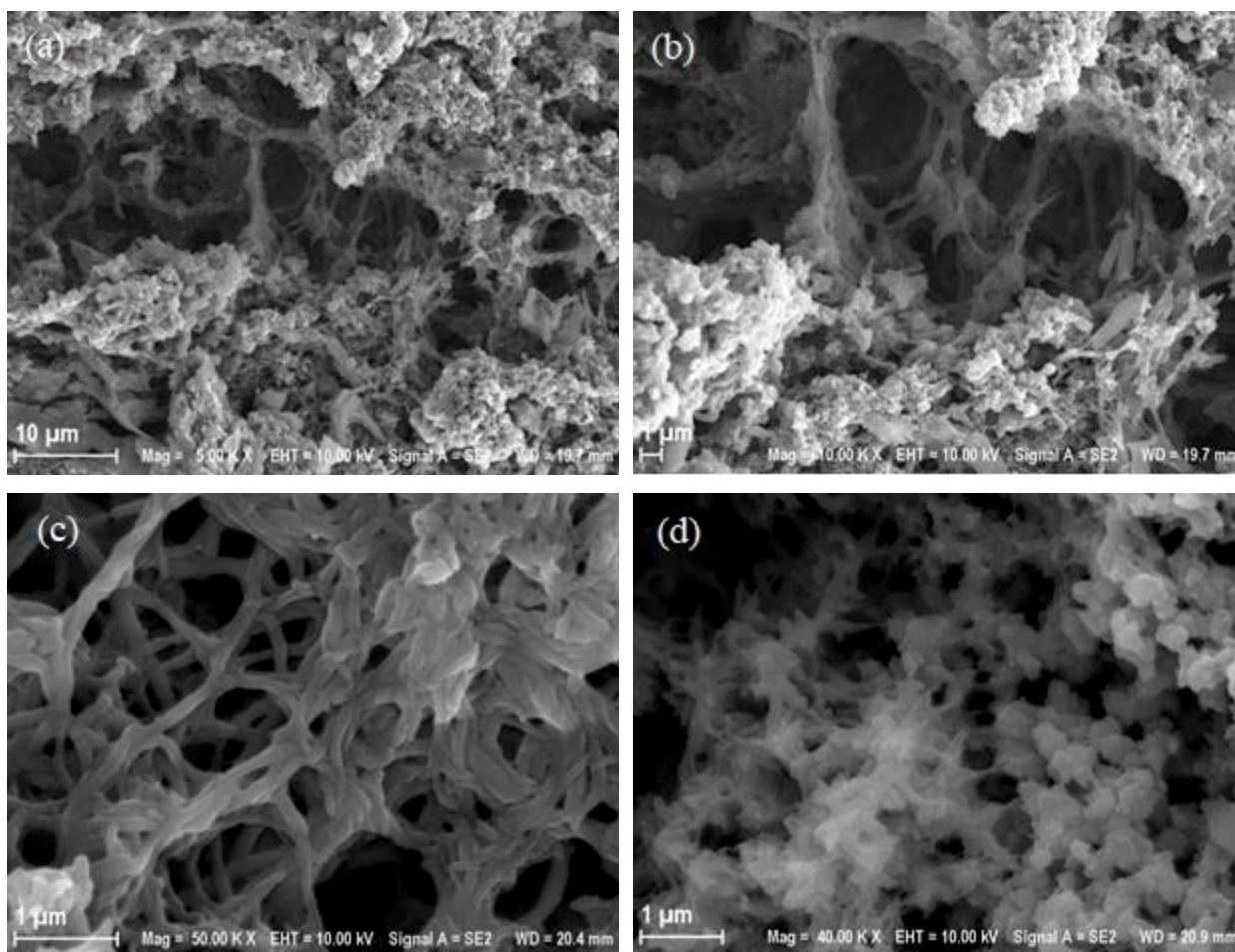
Figura 32 – Imagem de MEV-FEG do filme de PDMcT/PAni: (a) ampliação de 5000 vezes, (b) ampliação de 10000 vezes, (c) ampliação de 30000 vezes e (d) ampliação de 40000 vezes.



Fonte: Do Autor, 2020

Nas Figuras 33 (a), (b) e (d) observa-se as imagens do eletrodo do composto de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ onde observa-se a presença de uma membrana de PVDF, bem como placas aglomeradas de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$. Na Figura 33 (c), por sua vez, é possível observar uma região onde há a presença de apenas nanofibras de PANi.

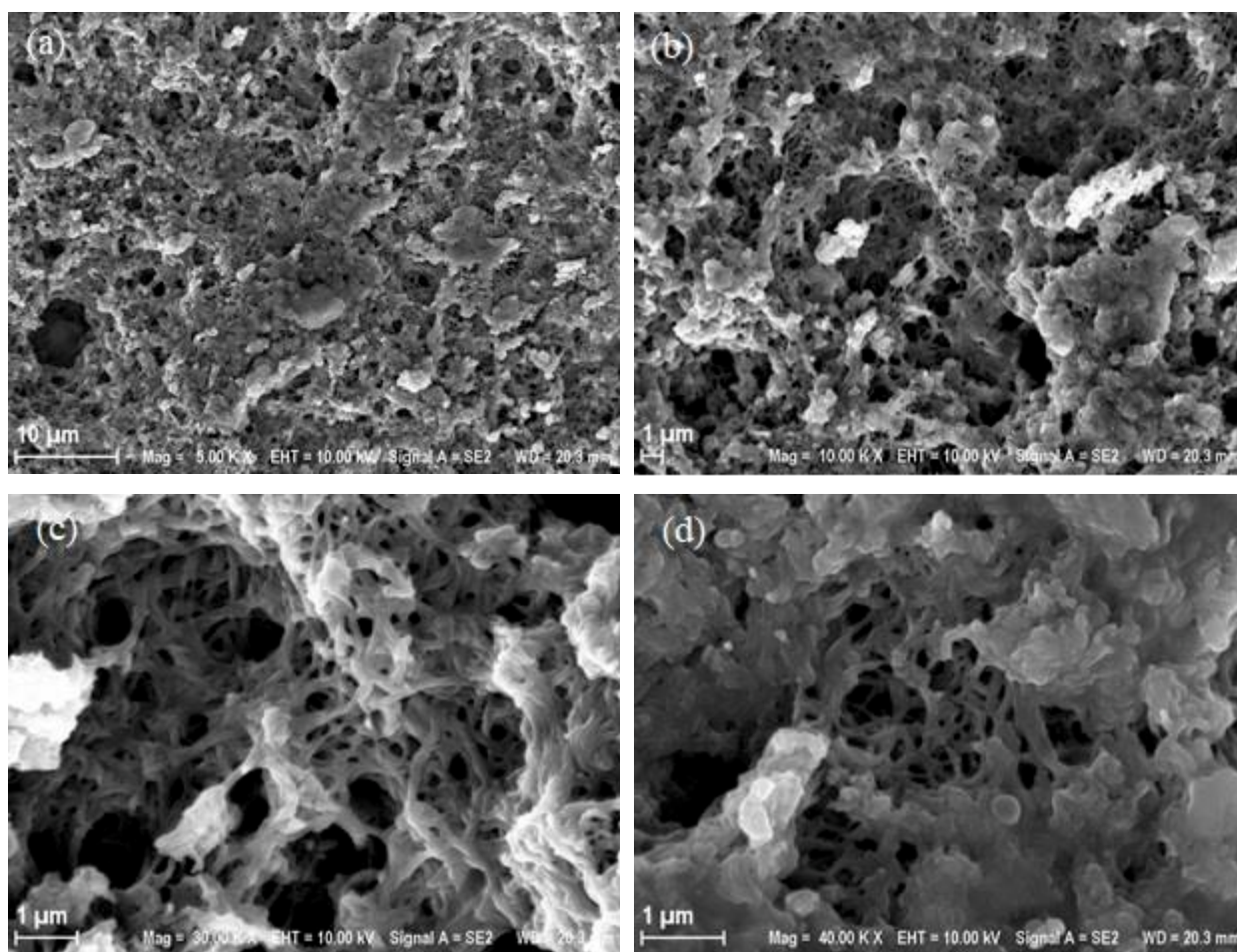
Figura 33 – Imagem de MEV-FEG do filme de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$: (a) ampliação de 5000 vezes, (b) ampliação de 10000 vezes, (c) ampliação de 30000 vezes e (d) ampliação de 40000 vezes



Fonte: Do Autor, 2020

Na Figura 34 observa-se a imagem do eletrodo do compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, na qual observa-se, analogamente ao compósito de PDMcT/PAni , um predomínio da morfologia porosa e fibrilar, característica da polianilina, indicando um revestimento homogêneo da PAni eletrodepositada sobre o filme de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$ (Figuras 34 (a), (b) e (c)). Ademais, observa-se também a presença de pequenas esferas que, como citado anteriormente, podem estar associadas a um encapsulamento da anilina nos poros do PVDF (Figura 34 (d)).

Figura 34 – Imagem de MEV-FEG do filme de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$: (a) ampliação de 5000 vezes, (b) ampliação de 10000 vezes, (c) ampliação de 30000 vezes e (d) ampliação de 40000 vezes



Fonte: Do Autor, 2020

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS E SEUS MATERIAIS CONSTITUINTES POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

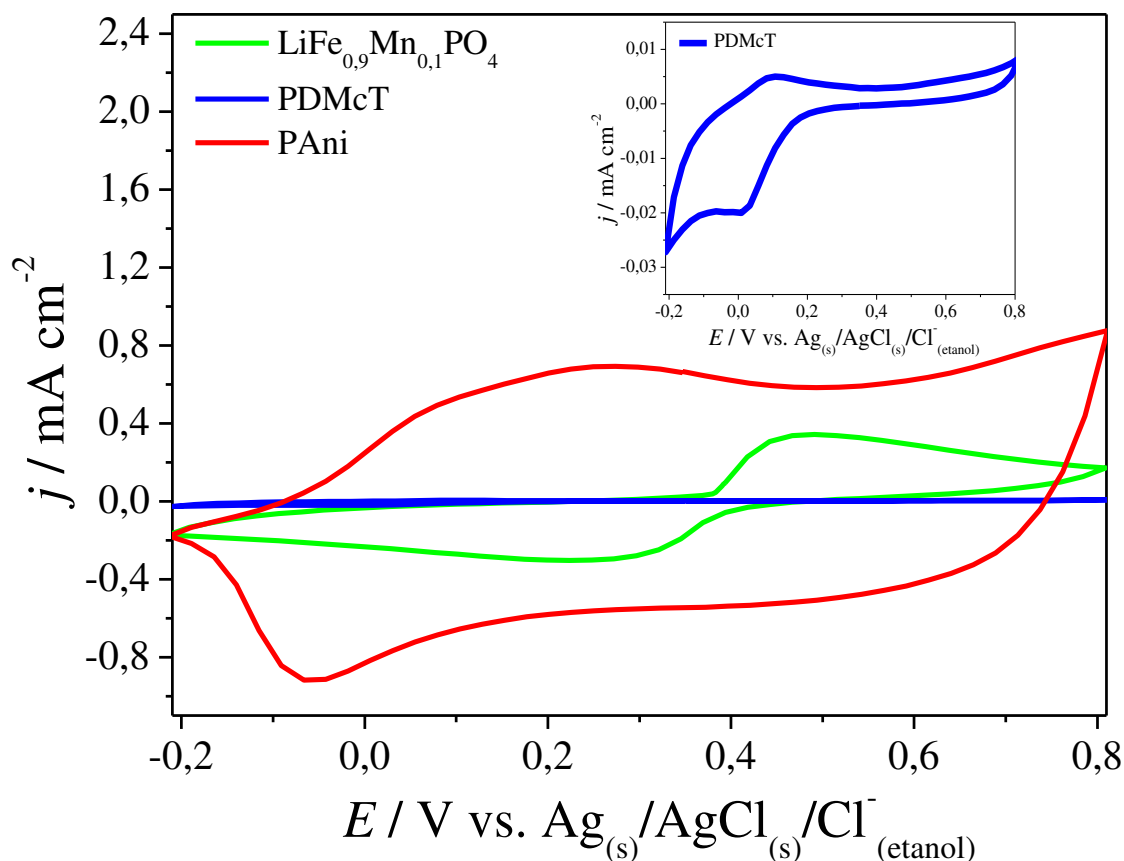
O composto ternário de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, os compostos binários de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$, PDMcT/PAni e seus respectivos materiais constituintes foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. No voltamograma do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ (Figura 35) observa-se o processo de desintercalação de íons lítio associado à oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} (0,48 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$) e o processo de intercalação de íons lítio associado à redução Fe^{3+} para Fe^{2+} (0,25 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$) (GUPTA *et al.*, 2016).

O voltamograma da PANi apresentou picos redox atribuídos a oxidação da leucoesmeraldina a sal esmeraldina em 0,23 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{etanol})}$ e o respectivo pico de redução da forma sal esmeraldina a leucoesmeraldina em -0,05 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{etanol})}$ (LUO *et al.*, 2013).

O voltamograma do PDMcT (*inset* da Figura 35), por sua vez, apresenta picos redox que podem ser atribuídos a oxidação de DMcT^{2-} a dímeros e a despolimerização de PDMcT em 0,1 e -0,02 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{etanol})}$, respectivamente (CANOBRE *et al.*, 2009).

Adicionalmente, o voltamograma do PDMcT apresentou menores valores de carga anódica ($Q_{+} = 8,2 \times 10^{-8}$ C) em comparação ao demais materiais, o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ ($Q_{+} = 2,8 \times 10^{-4}$ C) e a polianilina (PANi) ($Q_{+} = 1,6 \times 10^{-3}$ C), uma vez que possui baixa condutividade elétrica (CHI *et al.*, 2013).

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, PDMcT (*inset*) e PANi após 2 ciclos voltamétricos, a 1 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



Os eletrodos dos compósitos binários e ternários apresentaram, em comparação aos respectivos materiais constituintes, perfis voltamétricos predominantemente capacitivos, com valores de densidades de correntes e, conseqüentemente, cargas totais maiores em comparação aos seus materiais constituintes (Figura 36).

O eletrodo do compósito binário de $\text{LiFePO}_4/\text{PDMcT}$ apresentou, dentre todos os compósitos, menor valor de densidade de corrente, pelo fato de ambos os materiais apresentarem baixa condutividade eletrônica.

Pelo fato da interface do eletrodo ser constituída majoritariamente de cristais de PDMcT e este, juntamente com o PVDF, possuírem baixa condutividade eletrônica, o eletrodo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$ apresentou perfil voltamétrico com baixo valor de densidade de corrente em comparação aos demais compósitos estudados, conforme apresentado na Figura 36.

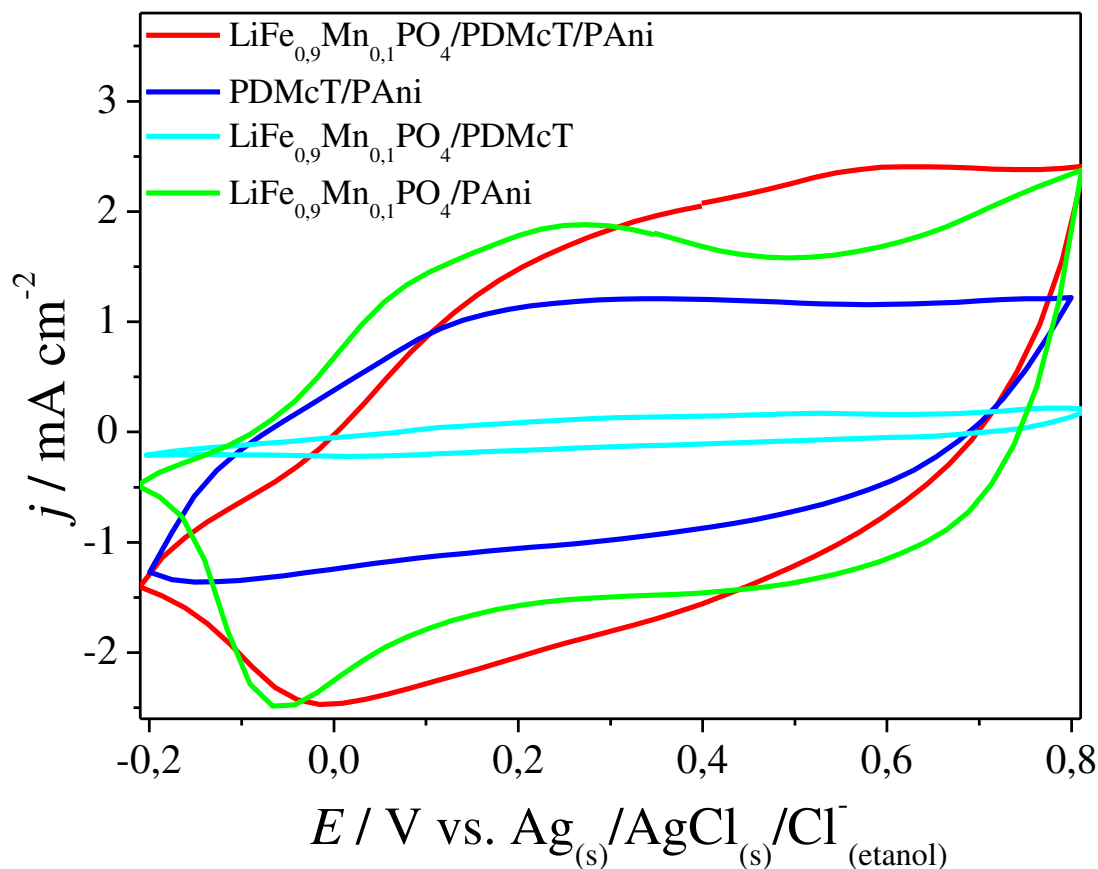
Os compósitos binários de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e PDMcT/PAni , entretanto, apresentaram, em comparação com os materiais individuais, LiFePO_4 e PDMcT, um aumento significativo dos valores de densidade de corrente, o que sugere que a polianilina contribuiu com o aumento de condutividade eletrônica dos materiais compósitos.

No caso do compósito de PDMcT/PAni , conforme relatado por Oyama *et al.* (1995), a polianilina atua como catalisadora das reações redox do PDMcT, o que justifica o incremento nos valores de densidade de corrente no voltamograma do PDMcT/PAni em comparação ao PDMcT.

A interação entre a PAni e o PDMcT, segundo Chi *et al.* (2013), resulta na formação de um aduto, que é o produto da adição direta de duas ou mais moléculas diferentes, resultando em um único produto de reação contendo todos os átomos dos componentes iniciais. Adicionalmente, a associação entre a PAni e o PDMcT minimiza a dissolução dos produtos de redução do PDMcT no eletrólito, devido a possível interação entre os nitrogênios imina da PAni e o enxofre do grupo tiol do DMcT o que, por conseqüência, melhora o desempenho eletroquímico do eletrodo de PDMcT/PAni durante a ciclagem.

Dentre os compósitos avaliados, o compósito ternário de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ apresentou os maiores valores de carga anódica, $Q_+ = 8,1 \times 10^{-3} \text{ C}$, quando comparado aos compósitos binários de $\text{LiFePO}_4/\text{PDMcT}$ ($Q_+ = 7,5 \times 10^{-6} \text{ C}$), $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ ($Q_+ = 7,2 \times 10^{-3} \text{ C}$) e PDMcT/PAni ($Q_+ = 5,7 \times 10^{-3} \text{ C}$).

Figura 36 – Voltamogramas cíclicos dos compósitos binários e ternário após 2 ciclos voltamétricos, a 1 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



Fonte: Do Autor, 2020

4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS DOS COMPÓSITOS (BINÁRIOS E TERNÁRIO) E SEUS MATERIAIS CONSTITUINTES POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

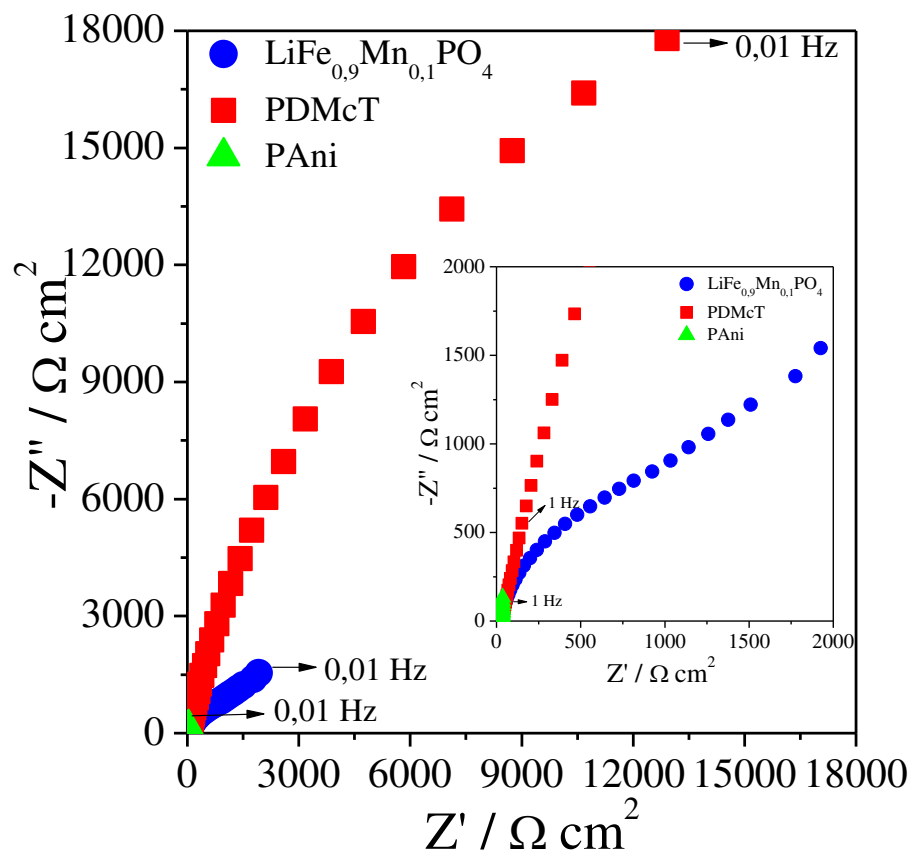
A técnica de espectroscopia eletroquímica foi utilizada para avaliar a resistência a transferência de carga dos compósitos e seus materiais constituintes, bem como investigar a influência da PANi sobre a condutividade eletrônica dos compósitos binários e ternário.

No gráfico de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') do PDMcT (Figura 37) observa-se um segmento de semicírculo, o qual não se definiu no intervalo de frequência estudado, o que indica, considerando-se a baixa condutividade eletrônica do PDMcT (CANOBRE *et al.*, 2009; CHI *et al.*,

2013), um comportamento resistivo com altos valores de impedância, o qual corrobora os dados de voltametria cíclica do PDMcT anteriormente apresentados.

Por sua vez, no gráfico de Nyquist do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ (Figura 37) observa-se um semi-círculo na região de altas frequências, e, a partir da extrapolação em direção ao eixo real de impedância obtém-se os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) que correspondem à resistência da interface eletrodo/eletrólito, e na região de frequências intermediárias a baixas observa-se uma relação linear com inclinação de aproximadamente 45° que corresponde à difusão de íons lítio do eletrólito no eletrodo (GUAN *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019).

Figura 37 – Diagrama de Nyquist do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, PDMcT e da PANi, intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz, em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



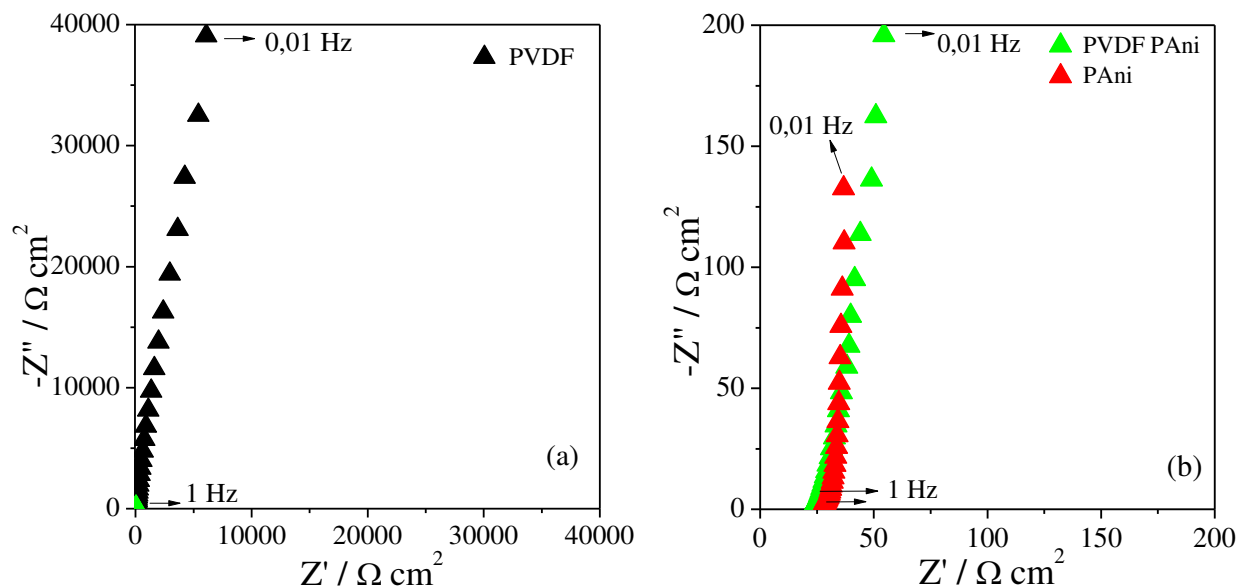
Fonte: Do Autor, 2020

No gráfico de Nyquist da PANi eletrosintetizada sobre a platina (Figura 38 (b)), observa-se a presença de uma reta praticamente perpendicular ao eixo real de impedância com baixos valores

de impedância, que é um perfil característico de materiais puramente capacitivos. Comparativamente, no gráfico de Nyquist da PANi eletrosintetizada (Figura 38 (b)) sobre a membrana de PVDF, observa-se um pequeno aumento nos valores de impedância, pelo fato do PVDF ser um material isolante (Figura 38 (a)).

Cabe ressaltar que a PANi eletrosintetizada sobre o filme de PVDF apresentou um desvio mínimo em relação ao perfil capacitivo da PANi pura (Figura 38 (b)). Além disso, apesar do PVDF ser isolante, isso não resultou em um aumento significativo da resistência ôhmica do sistema, o que permite sua utilização para a confecção dos eletrodos de compósitos binários e ternários.

Figura 38 – Diagrama de Nyquist da PANi, PVDF PANi e PVDF, intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



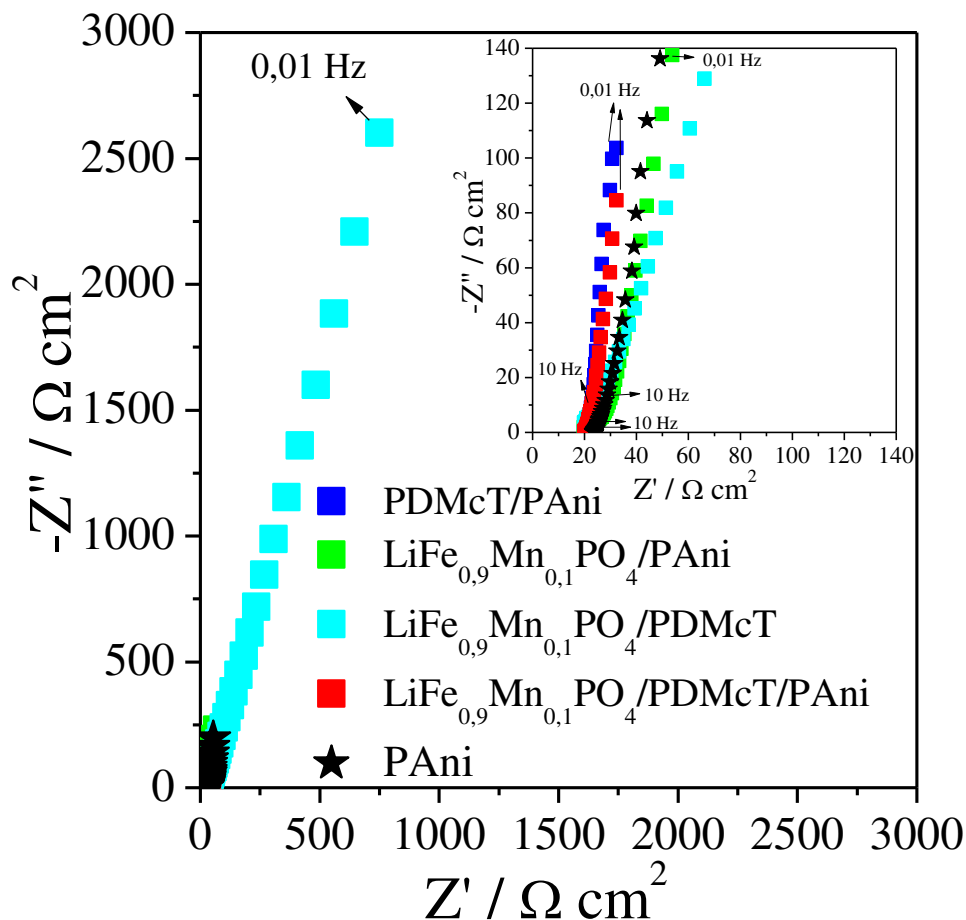
Fonte: Do Autor, 2020

Os gráficos de Nyquist dos compósitos binários de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$, PDMcT/PANi e o compósito ternário de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ estão mostrados na Figura 39. Observa-se que a presença de PANi nos compósitos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$ e PDMcT/PANi diminui significativamente os valores de impedância real e imaginária, quando comparados como os diagramas de Nyquist dos materiais constituintes $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ e PDMcT . Além disso, o comportamento predominantemente resistivo do PDMcT quando este está associado à PANi torna-se predominantemente capacitivo, contendo baixos

valores de impedância (*inset* da Figura 39). Portanto, a PANi atua favorecendo a taxa de transferência eletrônica pela interconexão das partículas do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ e do PDMcT nas redes formadas pelas nanofibras de PANi (CANOBRE *et al.*, 2009; FAGUNDES *et al.*, 2018), justificando assim o aumento da condutividade eletrônica dos materiais compósitos binários ($\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$ e PDMcT/PANi) e ternário ($\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$).

Cabe ressaltar ainda que a morfologia porosa e fibrilar da PANi, favorece a penetração do eletrólito, facilitando o transporte de massa e carga nestes materiais (GUAN *et al.*, 2019; PENG *et al.*, 2017). Adicionalmente, as nanofibras de polianilina resultam em um aumento de área superficial dos compósitos, o que justifica o aumento da área eletroativa dos voltamogramas cíclicos dos compósitos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$ e PDMcT/PANi .

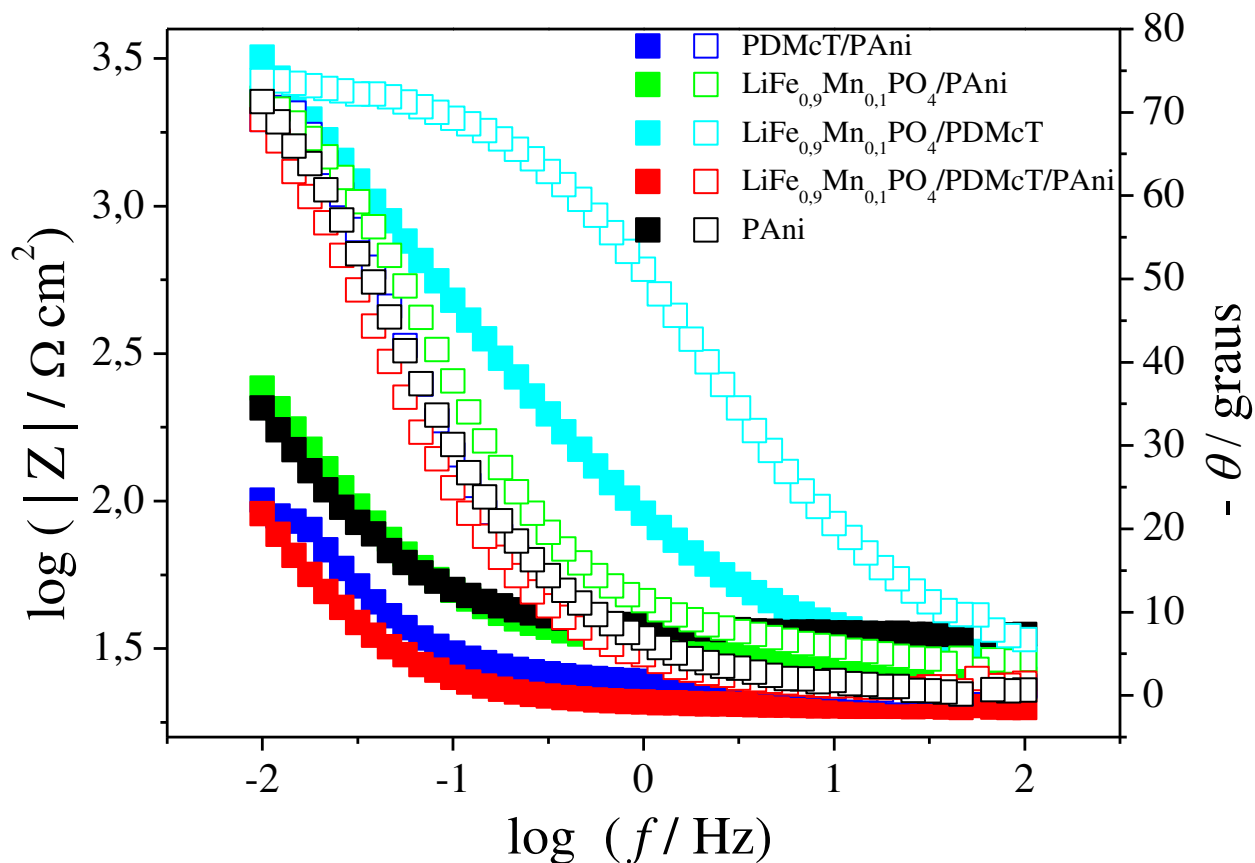
Figura 39 – Diagrama de Nyquist da PANi e dos compósitos binários e ternário (*inset*), intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz, em potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



Fonte: Do Autor, 2020

Nos gráficos de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) e ($-\theta$ vs. $\log f$) observa-se que os compósitos de PANi/PDMcT, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$ e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ apresentaram comportamento capacitivo semelhante ao da PANi, o que é evidenciado pelo ângulo de fase próximo a 90° (Figura 40). Além disso, a partir destes diagramas de Bode foi possível verificar que o armazenamento de carga ocorre em baixas frequências, relacionadas ao acúmulo de carga na maior parte do eletrodo (capacitância limite) (CANOBRE *et al.*, 2009; FONSECA *et al.*, 2015). Portanto, os resultados indicaram que os compósitos de PANi/PDMcT, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$ e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ são materiais promissores como eletrodos em supercapacitores. Isso será verificado posteriormente, a partir dos testes de carga e descarga, usando a cronopotenciometria e variando-se o valor de densidade de corrente aplicada.

Figura 40 – Diagramas de Bode módulo e fase dos compósitos binários e ternário, intervalo de frequência investigado, 10^2 a 10^{-2} Hz, potencial de circuito aberto, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



Fonte: Do Autor, 2020

Para os eletrodos que apresentaram perfil predominantemente capacitivo, os valores de capacitância limite foram obtidos na região de baixas frequências, usando a equação $C = 1 / (2\pi fZ'')$. Para os cálculos de capacitância limite dos compostos binários e ternário, considerou-se a frequência de 0,1 Hz e os respectivos valores de $-Z''$ (Tabela 13). A capacitância limite está associada a saturação de carga na superfície do eletrodo devido ao processo pseudocapacitivo da PANi, no qual ocorre a entrada e saída de contra íons da matriz polimérica (FONSECA, *et al.*, 2015).

Tabela 13 – Valores de capacitância limite para os eletrodos de PANi, PDMcT/PAni, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$, e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$

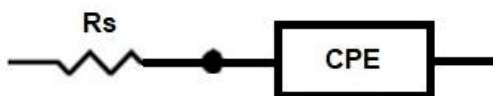
| Material | $-Z''$ ($\Omega \text{ cm}^2$) | C_L (F cm^{-2}) |
|--|----------------------------------|------------------------------|
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ | 10,62 | 0,149 |
| PDMcT/PAni | 14,73 | 0,110 |
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$ | 25,13 | 0,063 |
| PAni | 30,48 | 0,052 |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Como mostrado na Tabela 13, os compostos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ e PDMcT/PAni apresentaram os maiores valores de capacitância, corroborando os perfis voltamétricos destes materiais.

De maneira análoga ao $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$, foi proposto um circuito elétrico com base nos dados de EIE do composto de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$. Neste sistema, pelo fato da resistência a transferência de carga tender a zero, o circuito elétrico proposto é uma combinação em série R_1Q_1 , onde R_1 representa a resistência da solução (R_s) e Q_1 representa um elemento de fase constante (CPE) (Figura 41).

Figura 41 – Circuito equivalente usado para ajustar os dados do composto de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$

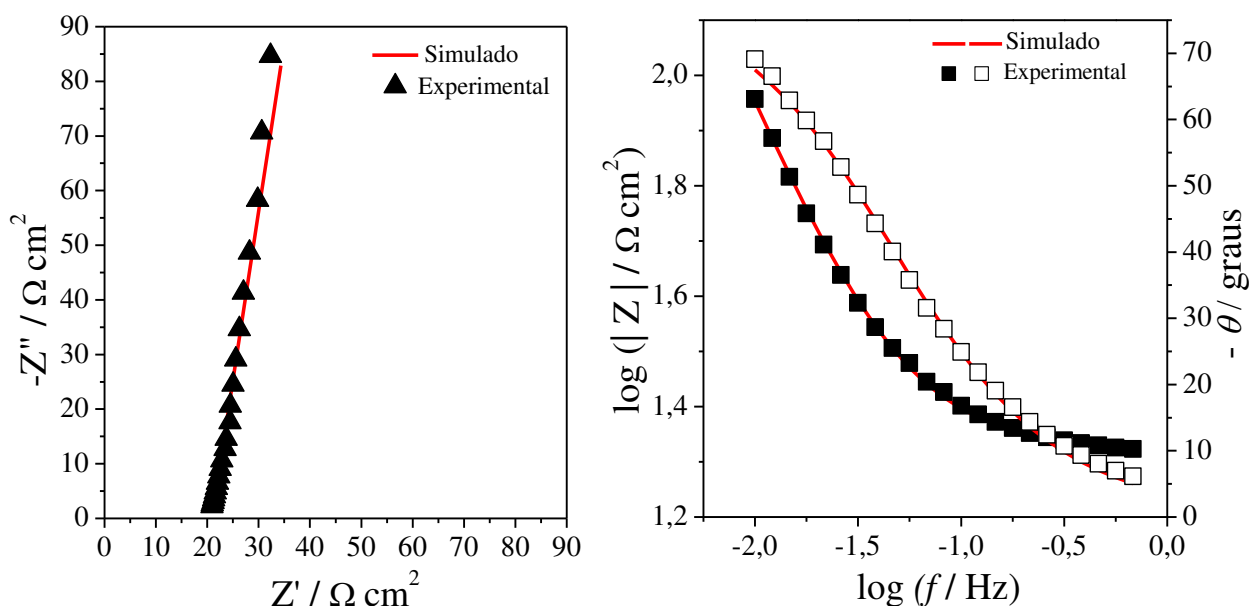


Fonte: Do Autor, 2020

Como citado anteriormente, o CPE é o elemento de fase constante e é utilizado ao invés de capacitância pura, especialmente em materiais porosos e rugosos, como é o caso dos compósitos poliméricos. A representação da impedância de um elemento de fase constante (CPE) é dada por: $Z_{CPE(\omega)} = K^{-1} (j.\omega)^{-n}$, onde ω é a frequência angular, j é a unidade imaginária e n varia de 0 a 1. Se $n = 0$, CPE se torna uma resistência ($R = K^{-1}$) e se $n = 1$, CPE se torna uma capacitância $C = K$ e, por fim, caso $n = 0,5$, a impedância corresponde à impedância de Warburg.

Os espectros de impedância simulados a partir deste circuito elétrico se ajustaram aos dados experimentais, conforme observado nos diagramas de Nyquist e Bode (Figura 42). A Tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste para o circuito elétrico proposto.

Figura 42 – Diagramas experimentais e simulados de Nyquist (a) e de Bode (b) do compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$.



Fonte: Do Autor, 2020

Tabela 14 – Parâmetros elétricos para o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$. Ajuste para R_1Q_1

| Elemento | Parâmetro | Valor | Erro estimado (%) |
|----------|-------------------------------------|---------|-------------------|
| R_s | $R (\Omega)$ | 20,913 | 0,664 |
| CPE | $Y_0 (\text{S cm}^{-2} \text{s}^n)$ | 0,14283 | 1,140 |
| | n | 0,89771 | 0,540 |
| | χ^2 | 0,0067 | |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

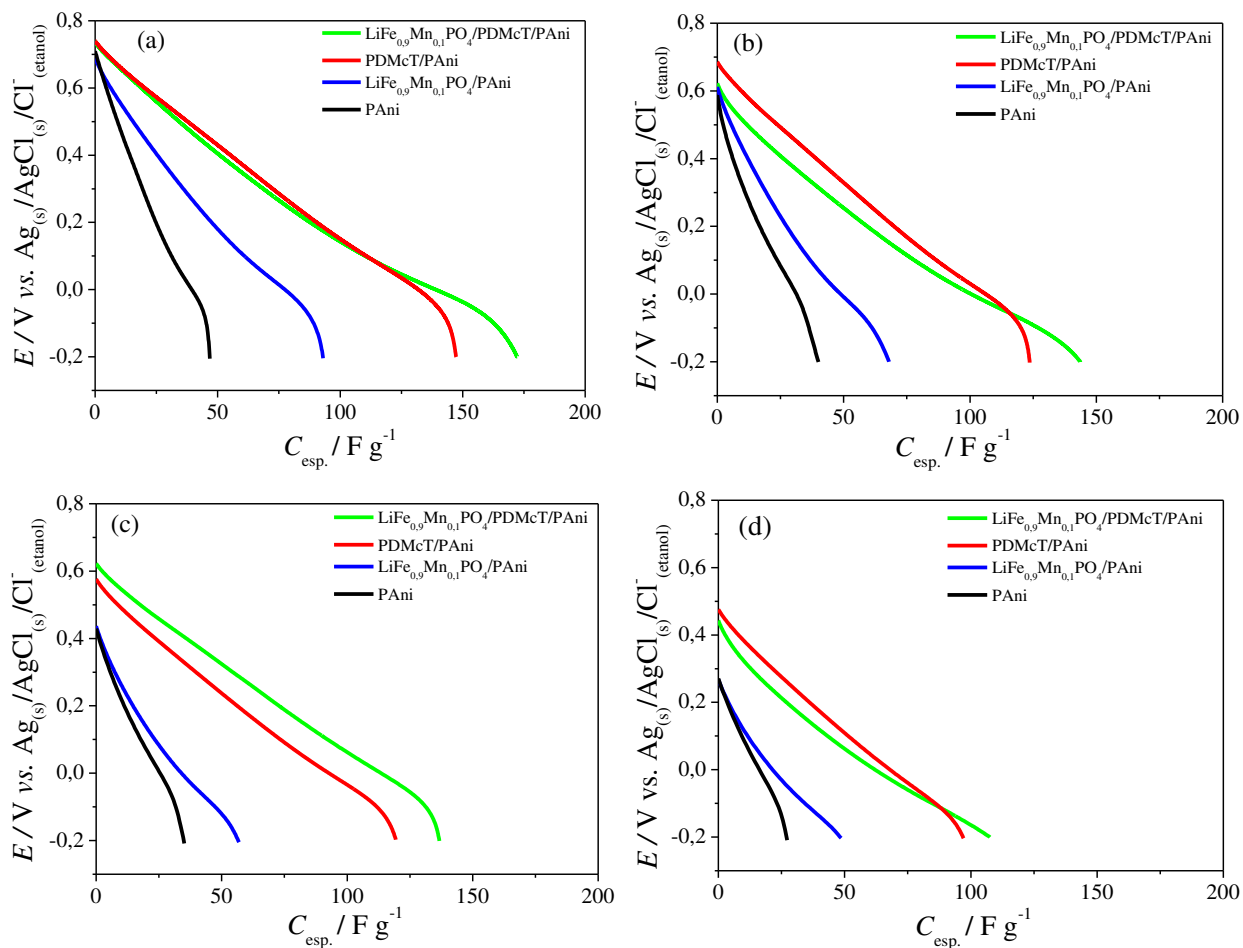
4.7 AVALIAÇÃO DOS ELETRODOS PARA A APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

Os testes de carga e descarga foram realizados em intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$, aplicando-se densidades de corrente de 1, 2, 4 e 6 mA cm^{-2} .

As curvas de potencial vs. capacitância específica dos eletrodos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$, PDMcT/PAni e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ são apresentadas na Figura 43.

Na Figura 43 observa-se que, independentemente do eletrodo estudado, há um aumento da resistência ôhmica (queda ôhmica) em função do aumento da densidade de corrente aplicada. Além disso, nota-se que os valores de capacitância específica também diminuiram com aumento da densidade de corrente aplicada, pois em maiores densidades de corrente, o sistema eletroquímico fica limitado pelo transporte de massa dos contra-íons, responsáveis por manter a eletroneutralidade de cargas dos polímeros condutores, comprometendo assim a reversibilidade redox e conseqüentemente diminuindo os valores de capacitância específica dos eletrodos investigados.

Figura 43 – Valores de capacitância específica da PANi e dos compósitos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, PDMcT/PAni e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ a densidades de corrente de (a) 1, (b) 2, (c) 4 e (d) 6 mA cm^{-2}



Fonte: Do Autor, 2020

Cabe ressaltar que em comparação aos demais materiais, o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ apresentou os maiores valores de capacitância específica (Tabela 15) e eficiência coulômbica (Tabela 16), bem como menor queda ôhmica, independente da densidade de corrente aplicada, o que indica um maior sinergismo entre os três materiais, quando comparado aos seus respectivos compósitos binários.

Este incremento nos valores de capacitância do compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ é devido a polianilina atuar como um eletrocatalisador das reações redox do PDMcT (OYAMA *et al.*, 1995) e este último, por sua vez, manter a PANi eletroativa em meio orgânico. O PDMcT durante a reação de polimerização do DMcT a PDMcT libera prótons, os quais mantêm os nitrogênios iminas da polianilina protonados durante a ciclagem do eletrodo.

Ademais, o $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ pode contribuir como uma barreira física minimizando a dissolução dos produtos gerados no processo de redução do PDMcT.

Observa-se nas Tabelas 15 e 16 que os valores de capacitância específica e eficiência coulômbica variam com o aumento da densidade de corrente, o que está associado à limitação do processo de difusão dos íon lítio (Li^+) e perclorato (ClO_4^-) quando os compósitos binários e ternário são submetidos a maiores densidades de corrente.

Tabela 15 – Valores de capacitância específica dos eletrodos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, PDMcT/PAni , $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ e PAni a diferentes densidades de corrente, 1, 2, 4 e 6 mA cm^{-2} , após 50 ciclos de carga e descarga.

| Material | $C_{\text{esp.}} / \text{F g}^{-1}$ | $C_{\text{esp.}} / \text{F g}^{-1}$ | $C_{\text{esp.}} / \text{F g}^{-1}$ | $C_{\text{esp.}} / \text{F g}^{-1}$ |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | (1 mA cm^{-2}) | (2 mA cm^{-2}) | (4 mA cm^{-2}) | (6 mA cm^{-2}) |
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ | 172,21 | 143,70 | 136,76 | 107,57 |
| PDMcT/PAni | 147,31 | 123,65 | 119,38 | 98,12 |
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ | 93,00 | 67,95 | 56,89 | 45,60 |
| PAni | 46,81 | 40,03 | 35,13 | 27,27 |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Tabela 16 – Valores de eficiência coulômbica dos eletrodos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, PDMcT/PAni , $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ e PAni a diferentes densidades de corrente, 1, 2, 4 e 6 mA cm^{-2} , após 50 ciclos de carga e descarga.

| Material | $E_{\text{fC}} / \%$ | $E_{\text{fC}} / \%$ | $E_{\text{fC}} / \%$ | $E_{\text{fC}} / \%$ |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | (1 mA cm^{-2}) | (2 mA cm^{-2}) | (4 mA cm^{-2}) | (6 mA cm^{-2}) |
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ | 98 | 95 | 92 | 88 |
| PDMcT/PAni | 97 | 96 | 94 | 91 |
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ | 94 | 91 | 89 | 85 |
| PAni | 95 | 92 | 87 | 83 |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

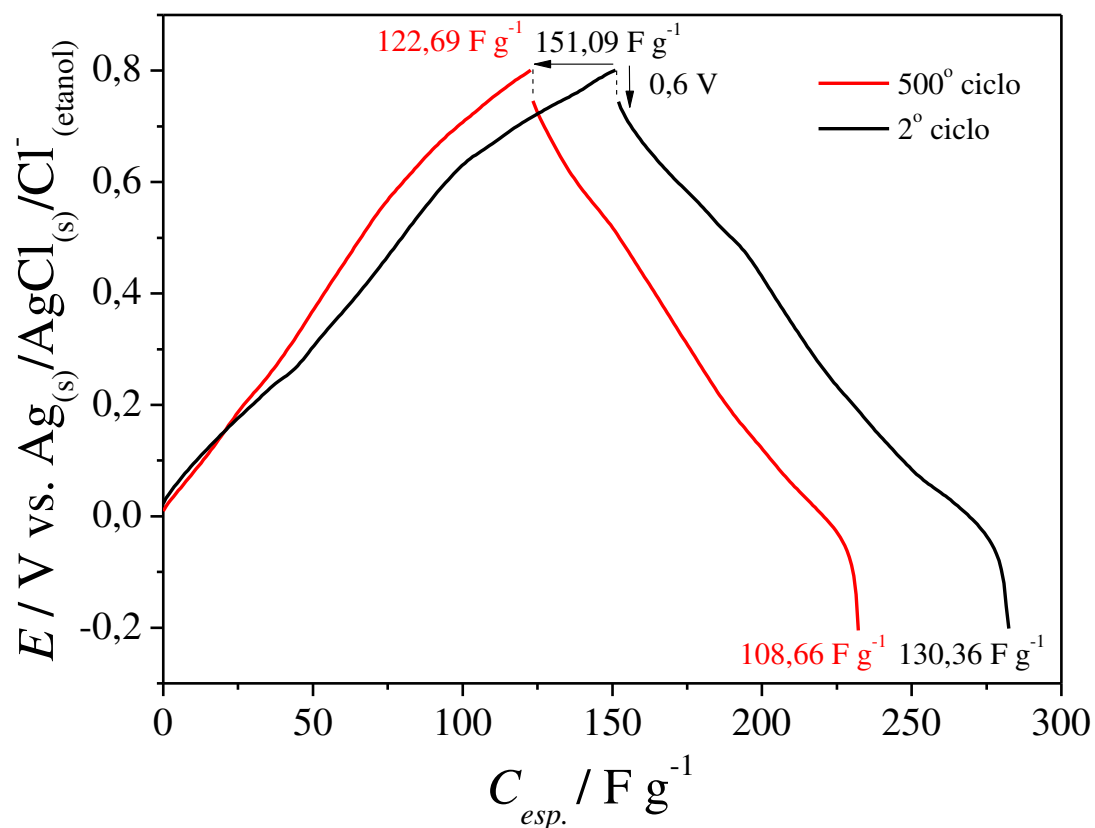
Como o compósito ternário apresentou os maiores valores de capacitância específica nos testes de carga e descarga preliminares, foi selecionado para a montagem de um protótipo de supercapacitor híbrido. A escolha de um sistema de supercapacitor híbrido baseou-se no fato dos compósitos condutores sintetizados apresentarem tanto processos faradaicos quanto processos capacitivos e, desta forma, apresentarem maiores valores de energia específica que um capacitor de dupla camada elétrica.

Após os testes de carga e descarga preliminares, o eletrodo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ foi submetido a 500 ciclos de carga e descarga em intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{etanol})}$ a 1 mA cm^{-2} , usando o eletrodo de $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{Ppi}$ como contra eletrodo em uma célula eletroquímica convencional contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 em EC/DMC 1:1 (V/V).

A Figura 44 mostra as curvas de carga e descarga vs. capacitância específica após 500 ciclos de carga e descarga. As curvas de carga e descarga para os eletrodos apresentaram perfis semelhantes, característicos de ambos processos faradaicos e capacitivos, o que reforça a premissa de aplicação como eletrodos em capacitores híbridos.

Cabe ressaltar que, mesmo após 500 ciclos de carga e descarga, o compósito ternário $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ apresentou uma retenção de capacitância de cerca de 83% quando comparado ao segundo ciclo.

Figura 44 – Curvas de carga e descarga vs. capacitância específica do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ após 500 ciclos de carga e descarga a 1 mA cm^{-2} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V).

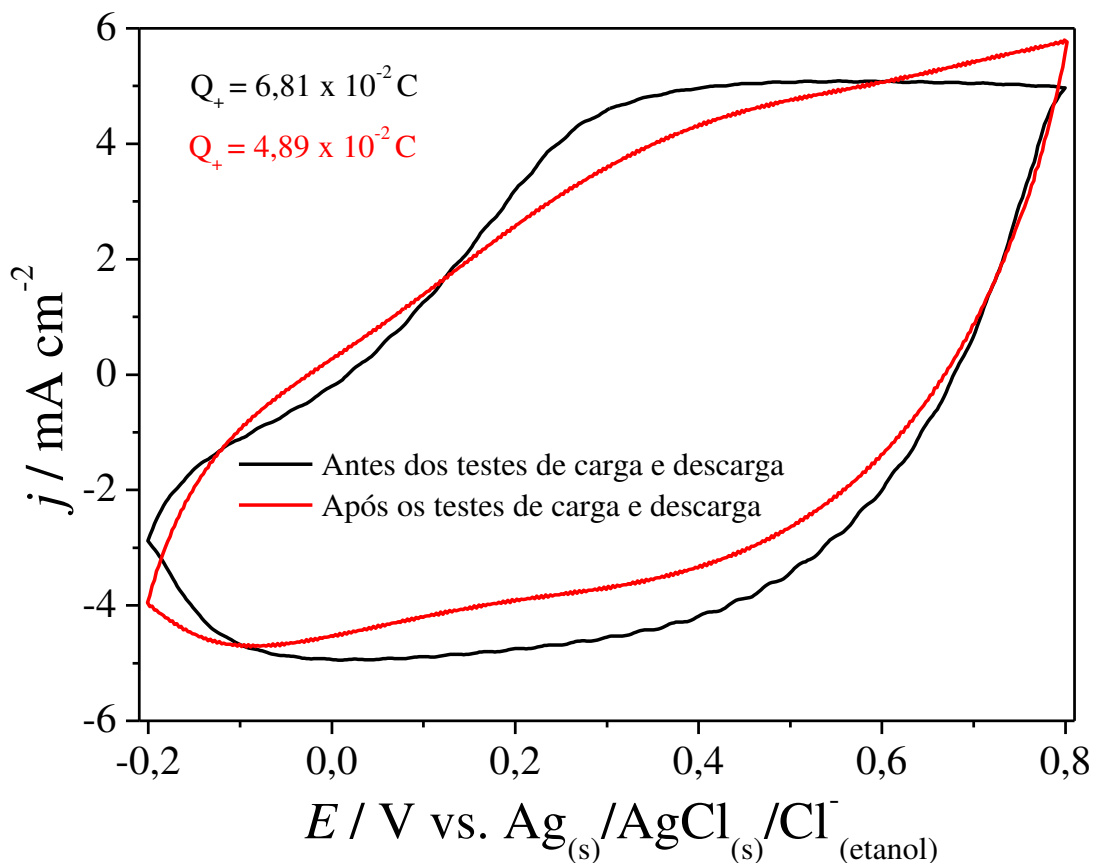


Fonte: Do Autor, 2020

Para avaliar a estabilidade eletroquímica do eletrodo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ após ser submetido a 500 ciclos de carga e descarga, realizou-se uma caracterização por voltametria cíclica antes e após os testes de carga e descarga (Figura 45).

Observa-se que mesmo após ter sido submetido a 500 ciclos de carga e descarga, o eletrodo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ apresentou uma retenção de carga anódica de aproximadamente 72 %, o que sugere que o material apresenta uma estabilidade eletroquímica considerável.

Figura 45 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ antes e após 500 ciclos de carga e descarga a 50 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



Fonte: Do Autor, 2020

A partir das Equações 12, 13, 14 e 15, calculou-se os valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulômbica.

Os valores de capacitância específica, potência específica e eficiência coulômbica do eletrodo confeccionado neste trabalho estão semelhantes aos relatados na literatura (Tabela 17). No entanto, o valor de energia específica foi inferior ao eletrodo de PGE/PTTMO sintetizado por Hür, Arslan e Hür (2016) devido provavelmente ao maior intervalo de potencial empregado e maior capacitância específica calculada a partir dos testes de carga e descarga. Além dos fatores citados, um outro fator relevante é a influência dos valores dos coeficientes de difusão dos íons do eletrólito suporte utilizado.

Tabela 17 – Valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulômbica do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ e de alguns materiais relatados na literatura

| Material | Densidade de corrente ou corrente específica | Ciclos | $C_{\text{esp.}} / \text{F g}^{-1}$ | $U_{\text{esp.}} / \text{Wh kg}^{-1}$ | $P_{\text{esp.}} / \text{W kg}^{-1}$ | $\eta / \%$ | Referência |
|--|--|--------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------|------------------------------|
| $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ | 1 mA cm ⁻² | 500 | 108,7 | 13,3 | 335,8 | 88,5 | Este trabalho |
| PGE/PTTMO* ¹ | 1 A g ⁻¹ | 1000 | 145,3 | 144,2 | 780 | 69,4 | HÜR; ARSLAN; HÜR, 2016 |
| Ppi/PSS* ² (1.0×10 ⁶ g mol ⁻¹) | 1 A g ⁻¹ | 5000 | 93,5 | - | - | 86,3 | HAN; LEE; CHO, 2019 |

*¹ poliofenol modificado *² poliestireno sulfonato

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Ademais, o valor de capacitância específica do eletrodo confeccionado neste trabalho foi próximo ao valor do eletrodo de polipirrol dopado com poliestireno sulfonato (Ppi/PSS), sintetizado por Han, Lee e Cho (2019). No entanto, foi aplicado um menor número de ciclos de carga e descarga (500 ciclos), havendo a necessidade deste eletrodo ser ciclado em pelo menos 1000 ciclos de carga e descarga para ser comparável com a maioria dos trabalhos da literatura relacionados aos supercapacitores.

4.8 MONTAGEM DO PROTÓTIPO DE SUPERCAPACITOR HÍBRIDO

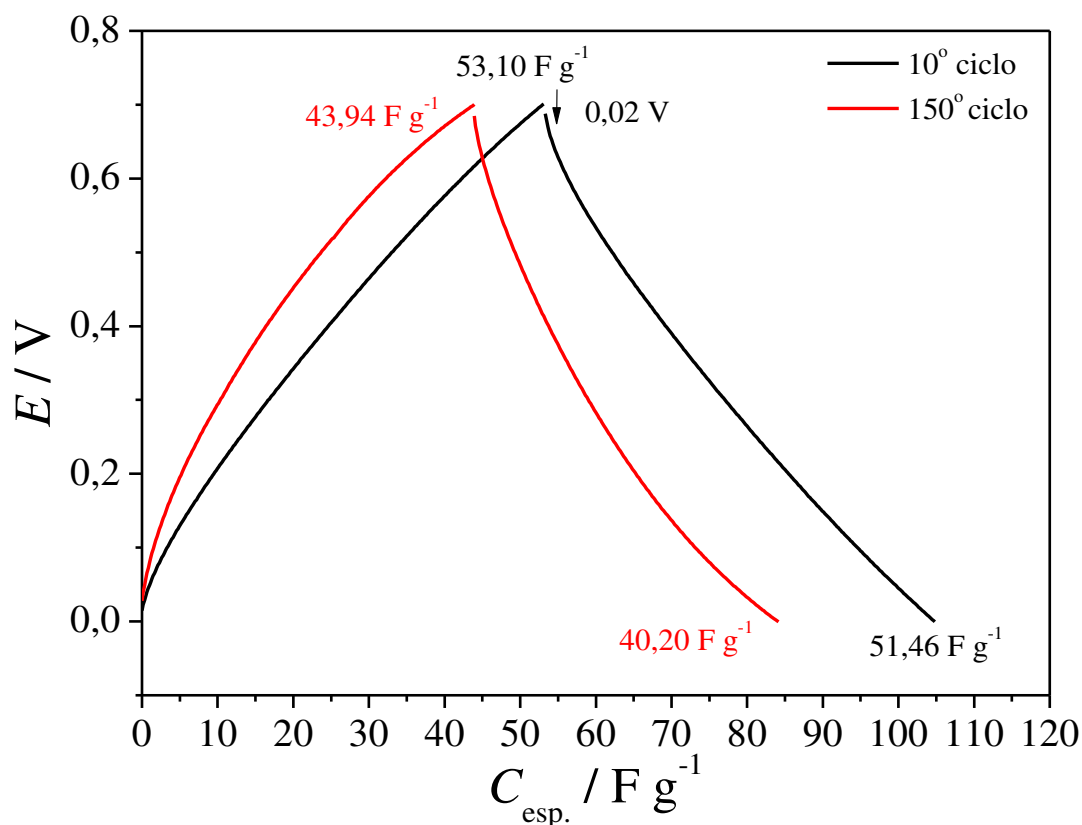
O protótipo de supercapacitor híbrido foi montado utilizando-se $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ (eletrodo de trabalho), $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ppi}$ (contra eletrodo e eletrodo de referência), conforme descrito na seção 3.12.

O protótipo de supercapacitor híbrido foi submetido a 150 ciclos de carga e descarga em um intervalo de potencial de 0 a 0,7 V, aplicando-se uma densidade de corrente de 0,05 mA cm⁻².

As curvas de carga e descarga para o protótipo de supercapacitor híbrido obtidas no 10º e 149º ciclos apresentaram perfis semelhantes e característicos de ambos processos faradaicos e capacitivos (Figura 46).

O valor de capacitância específica obtido após 150 ciclos foi de $40,2 \text{ F g}^{-1}$. Além disso, o protótipo apresentou eficiências coulômbicas de 96,7 e 91,5% para o 10º e 150º ciclos, respectivamente, indicando uma boa reversibilidade redox durante os testes de carga e descarga.

Figura 46 – Curvas de carga e descarga vs. capacitância específica do protótipo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ após 500 ciclos de carga e descarga a $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



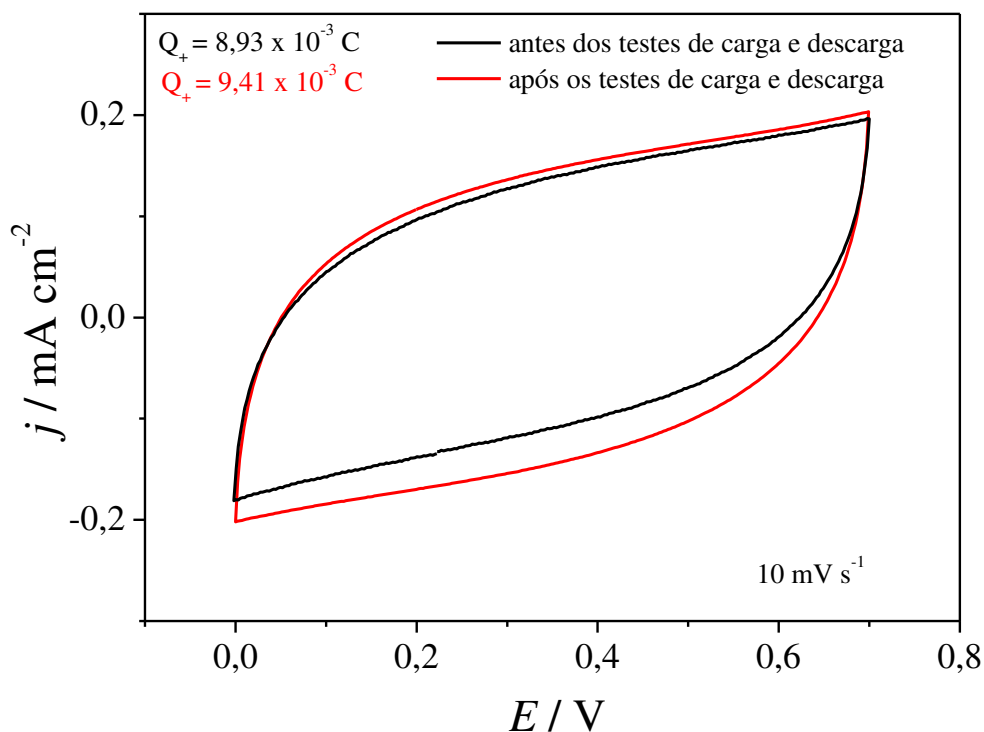
Fonte: Do Autor, 2020

No entanto, os valores de capacitância específica do protótipo foram menores do que os valores de capacitância específica do eletrodo de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ em uma célula eletroquímica convencional contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 em EC/DMC 1:1 (V/V). Isto pode ser atribuído à menor condutividade iônica do eletrólito sólido polimérico (da ordem de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) (AMARAL *et al.*, 2015; SOUSA, 2013) em comparação ao eletrólito líquido (da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) (MAROM *et al.*, 2010), e também ao acúmulo de cargas estar limitado apenas à interface entre a superfície dos filmes condutores e o eletrólito sólido polimérico, o que resulta em

uma resposta predominantemente capacitiva. O eletrólito líquido favorece o intumescimento dos filmes poliméricos condutores, resultando em uma capacitância proveniente de ambos os processos capacitivo e faradaico, justificando assim os maiores valores de capacitância específicos obtidos.

Cabe ressaltar, entretanto, que os valores de carga anódica dos voltamogramas, antes e depois dos testes de carga e descarga, se mantiveram praticamente constantes, indicando uma boa estabilidade eletroquímica dos eletrodos e do eletrólito polimérico utilizados na confecção do protótipo (Figura 47).

Figura 47 – Voltamogramas cíclicos do protótipo de supercapacitor híbrido antes (10º ciclo) e após 150 ciclos de carga e descarga, a 10 mV s^{-1} em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC/DMC 1:1 (V/V)



Fonte: Do Autor, 2020

5 CONCLUSÕES

A partir do método solvotermal foi possível sintetizar as amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto ou manganês a 5, 7,5 e 10%. Os difratogramas de raios X das amostras de LiFePO_4 dopadas com cobalto apresentaram picos de difração adicionais, os quais foram atribuídos à presença de fases secundárias de $\text{Co}_3\text{Fe}[\text{PO}_4]_6$ e LiP_2O_7 nestas amostras. Por sua vez, as amostras dopadas com manganês apresentaram picos de difração que foram indexados à estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pnma$). Em comparação com as amostras dopadas com cobalto, os difratogramas de raios X das amostras de LiFePO_4 dopadas com manganês não apresentaram fases secundárias. O voltamograma cíclico da amostra de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ apresentou um perfil predominantemente faradaico e um menor valor de ΔE_p , 0,23 V, em comparação ao LiFePO_4 (0,36 V). Além disso, o valor de R_{ct} de $1139 \Omega \text{ cm}^2$ do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ foi cerca de 50% menor em comparação ao valor encontrado para o LiFePO_4 ($2280 \Omega \text{ cm}^2$).

Os eletrodos dos compósitos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ e PDMcT/PAni apresentaram morfologia porosa e fibrilar, característica da polianilina, indicando um revestimento homogêneo da PAni eletrodepositada sobre o filme de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$. Os voltamogramas cíclicos do $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ e PDMcT/PAni apresentaram perfis predominantemente capacitivos, enquanto o compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}$ apresentou baixos valores de densidade de corrente devido à baixa condutividade eletrônica de ambos os materiais associados.

Os compósitos binários de $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ e PDMcT/PAni apresentaram, em comparação com os materiais individuais, LiFePO_4 e PDMcT , um aumento significativo dos valores de densidade de corrente, o que sugere que a polianilina contribuiu tanto com o aumento de condutividade eletrônica dos materiais compósitos, quanto com o aumento de área superficial destes eletrodos.

O compósito ternário de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$ apresentou os maiores de carga anódica, $Q_+ = 8,1 \times 10^{-3} \text{ C}$, quando comparado aos compósitos binários de $\text{LiFePO}_4/\text{PDMcT}$ ($Q_+ = 7,5 \times 10^{-6} \text{ C}$), $\text{LiFePO}_4/\text{PAni}$ ($Q_+ = 7,2 \times 10^{-3} \text{ C}$) e PDMcT/PAni ($Q_+ = 5,7 \times 10^{-3} \text{ C}$).

A presença de PAni nos compósitos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PAni}$, $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PAni}$ e PDMcT/PAni diminuiu significativamente os valores de impedância,

quando comparados com os diagramas de Nyquist dos materiais constituintes $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ e PDMcT. Os compósitos sintetizados apresentaram um comportamento predominantemente capacitivo semelhante ao da PANi, o que sugere uma possível aplicação desses materiais compósitos como eletrodos em supercapacitores híbridos.

Os compósitos de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$, PDMcT/PANi e $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PANi}$ quando submetidos a 50 ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} , apresentaram valores de capacitância de 172,21, 147,31 e 93 F g^{-1} , respectivamente.

O compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ apresentou os maiores valores de capacitância específica, independente da densidade de corrente aplicada, sendo selecionado como eletrodo positivo para a montagem do protótipo de supercapacitor híbrido.

O compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ apresentou uma capacitância específica de $108,7 \text{ F g}^{-1}$ após 500 ciclos de carga e descarga, com retenção de capacitância de 80% em EC/DMC contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 . Os valores de energia específica, potência específica e eficiência coulômbica foram de $15,3 \text{ W h kg}^{-1}$, 412 W kg^{-1} e 88,5%, respectivamente.

O protótipo de supercapacitor híbrido ($\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}|\text{ESP}|\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ppi}$) apresentou um valor de capacitância específica de $40,2 \text{ F g}^{-1}$ após 150 ciclos de carga e descarga. Além disso, os valores de carga anódica obtidos dos eletrodos do protótipo, antes e após os 150 ciclos de carga e descarga, se mantiveram praticamente constantes, indicando uma estabilidade eletroquímica considerável. No entanto, há necessidade de realizar um estudo mais minucioso da composição do ESP, a fim de aumentar a sua condutividade iônica e sua interface com os materiais de eletrodo.

Portanto, a partir dos dados obtidos dos testes de carga e descarga, pôde-se concluir que o compósito de $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4/\text{PDMcT}/\text{PANi}$ é um material promissor como eletrodo em supercapacitores.

REFERÊNCIAS

- AFIF, A.; RAHMAN, S.; AZAD, A. T.; ZAINI, J.; ISLAN, M. A.; AZAD, A. K. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. **J. Energy Storage**, v. 25, out. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>
- AMARAL, F. A. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélio de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio**. 2005. Tese (Doutorado em Química) --Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2005.
- AMARAL, F. A.; SOUSA, R. M.; MORAIS, L. C. T.; ROCHA, R. G.; CAMPOS, I. O.; FAGUNDES, W. S. *et al.* Preparation and characterization of the porous solid polymer electrolyte of PAN/PVA by phase inversion. **J. Appl. Electrochem.**, v. 45, p. 809-820, ago. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0816-1>
- ARICÒ, A. S.; BRUCE, P.; SCROSATI, B.; TARASCON, J. M.; SCHALKWIJK, W. V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. **Nat. Mater.**, v. 4, n. 5, p. 366-377, maio 2005. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1368>
- AZIZ, N. A. A.; ABDULLAH, T. K.; MOHAMAD, A. A. Synthesis of LiCoO₂ prepared by sol-gel method. **Procedia Chem.**, v. 19, p. 861-864, mar. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.114>
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2nd ed. New York: Wiley, 2000.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471716243>
- BENEDETTI, J. E.; CANOBRE, S. C.; FONSECA, C. P.; NEVES, S. Morphological and electrochemical characterization of a poly(3-methylthiophene)/PVDF composite. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 4734–4741, abr. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.009>
- BEZZA, I.; LUIS, E.; GHAMOISS, F.; ZAGHRIQUI, M.; TRAN-VAN, F.; SAKAI, J. LiCoO₂ with double porous structure obtained by electrospray deposition and its evaluation as an electrode for lithium-ion batteries. **J. Alloys Compd.**, v. 805, p. 19-25, out. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.062>
- BHADRA, S.; KHASTGIR D.; SINGHA N. K.; LEE J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Prog. Polym. Sci.**, v. 34, p. 783-810, ago. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>

- BINI, M.; MOZZATI, M. C.; GALINETTO, P.; CAPSONI, D.; FERRARI, S.; GRANDI, M. S. *et al.* Structural, spectroscopic and magnetic investigation of the $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0-0.18$) solid solution. **J. Solid State Chem.**, v. 182, n. 7, 1972–1981, jul. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.016>
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Acc. Chem. Res.**, v. 18, n. 10, p. 309-315, out. 1985. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00118a005>
- CANOBRE, S. C.; DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. Performance of a polyaniline (DMcT)/carbon fiber composite as cathode for rechargeable lithium batteries. **J. Power Sources**, v. 154, p. 281-286, mar. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.017>
- CANOBRE, S. C.; ALMEIDA, D. A. L.; FONSECA, C. P.; NEVES, S. Synthesis and characterization of hybrid composites based on carbon nanotubes. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 6383-6388, nov. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.002>
- CECH, O.; KLVAC, O.; BENESOVA, P.; MACA, J.; CUDEK, P.; VANÝSEK, P. Synthesizing a LiFePO_4 /graphene composite with electrochemically prepared few-layer graphene. **J. Energy Storage**, v. 22, p. 373-377, abr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.02.020>
- CHEN, L.; ZHAI, W.; CHEN, L.; LI, D.; MA, X.; AI, Q. *et al.* Nanostructured LiMn_2O_4 composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors. **J. Power Sources**, v. 392, p. 116-122, jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.103>
- CHEN, X.; PAUL, R.; DAI, L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. **Natl. Sci. Rev.**, v. 4, p. 453-489, mar. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009>
- CHI, T-Y.; LI, H.; LI, X-W.; BAO, H.; WANG, G. C. Synthesis and electrochemical performance of hierarchically porous carbon-supported PDMcT–PANI composite for lithium-ion batteries. **Electrochim. Acta**, v. 96, p. 206-213, abr. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.100>
- CHRISTEN, T.; CARLEN, M. W. Theory of Ragone plots. **J. Power Sources**, v. 91, p. 210-216, mar. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00474-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00474-2)
- CHU, S.; CUI, Y.; LIU, N. The path towards sustainable energy. **Nat. Mater.**, v. 16, p. 16-22, jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/NMAT4834>
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3rd ed. New York: Pearson, 2001.

DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Flexible and high surface area composites of carbon fiber, polypyrrole, and poly(DMcT) for supercapacitor electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 93, p. 93-100, mar. 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.062>

DE LAS CASAS, C.; LI, W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. **J. Power Sources**, v. 208, p. 74-85, jun. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>

DEEPI, A.; SRIKESH, G.; NESARAJ, A. S. Electrochemical performance of Bi₂O₃ decorated graphene nano composites for supercapacitor applications. **Nano-Struct. Nano-Objects**, v. 15, p. 10-16, jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.003>

DHAYBI, S.; MARSAN, B.; HAMMAMI, A. A novel low-cost and simple colloidal route for preparing high-performance carbon-coated LiFePO₄ for lithium batteries. **J. Energy Storage**, v. 18, p. 259-265, ago. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.05.009>

DONG, B.; HE, B. L.; XU, C. L.; LI, H. L. Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 143, n. 1-3, p. 7-13, out. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.06.017>

DU, G.; XI, Y.; TIAN, X.; ZHU, Y.; ZHOU, Y.; DENG, C.; ZHU, H. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of 3D porous microspherical LiFePO₄/graphene aerogel composite for lithium-ion batteries. **Ceram. Int.**, v. 45, n. 15, p. 18247-18254, out. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.035>

EFTEKHARI, A. LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 343, p. 395-411, mar. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.080>

EFTEKHARI, A.; LI, L.; YANG, Y. Polyaniline supercapacitors. **J. Power Sources**, v. 347, p. 86-107, abr. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.054>

FAGUNDES, W. S.; XAVIER, F. F. S.; SANTANA, L. K.; AZEVEDO, M. E., CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. PANi-coated LiFePO₄ Synthesized by a Low Temperature Solvothermal Method. **Mater. Res.**, v. 22, n. 1, e20180566, dez. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0566>.

FONSECA, C. P.; ALMEIDA, D. A. L.; OLIVEIRA, M. C. D.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Influence of the polymeric coating thickness on the electrochemical performance of Carbon Fiber/PAni composites. **Polímeros**, v. 25, p. 425-432, out. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1804>

FONSECA, C. P.; BENEDETTI, J. E.; NEVES, S. Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitors. **J. Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 789-794, jul. 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.08.050>

FRACKOWIAK, E.; KHOMENKO, V.; JUREWICZ, K.; LOTA, K.; BEGUIN, F. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. **J. Power Sources**, v. 153, n. 2, p. 413-418, fev. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.030>

GAIKWAD, P. D.; SHIRALE, D. J.; GADE, V. K.; SAVALE, P. A.; KHARAT, H. J.; KAKDE, K. P. *et al.* Synthesis of H₂SO₄ doped polyaniline film by potentiometric method. **Bull. Mater. Sci.**, v. 29, n. 2, p. 169-172, abr. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02704611>

GAO, L.; XU, Z.; ZHANG, S.; XU, J.; TANG K. Enhanced electrochemical properties of LiFePO₄ cathode materials by Co and Zr multi-doping. **Solid State Ion.**, v. 305, p. 52-56, jul. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.021>

GAO, L.; XU, Z.; ZHANG, S. The co-doping effects of Zr and Co on structure and electrochemical properties of LiFePO₄ cathode materials. **J. Alloys Compd.**, v. 739, p. 529-535, mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.313>

GAO, Y.; CHEN, K.; CHEN, H.; HU, X.; DENG, Z.; WEI, Z. Surfactant assisted solvothermal synthesis of LiFePO₄ nanorods for lithium-ion batteries. **J. Energy Chem.**, v. 26, n. 3, p. 564-568, maio 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.10.016>

GARCHE, J. BRANDT, K. Overview of Rechargeable Lithium Battery Systems. *In*: KURZWEIL, P.; BRANDT, K. **Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications**. New York: Elsevier, 2019. ch. 3, p. 47-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63777-2.00003-7>

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR., A. D.; LYMAN, C. E. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis - A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists**. 2nd ed. Boston: Springer, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0491-3>

GONG, C.; XUE, Z.; WEN, S.; YE, Y.; XIE, X. Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries. **J. Power Sources**, v. 318, p. 93-112, jun. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.008>

GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 58, p. 1189-1206, maio 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>

GOODENOUGH, J. B. How we made the Li-ion rechargeable battery. **Nat. Electron.**, v. 1, 204 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0048-6>

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron microscopy and analysis**. 3rd ed. New York: CRC Press, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781482289343>

GORIPARTI, S.; MIELE, E.; DE ANGELIS, F.; DI FABRIZIO, E.; ZACCARIA, R. P.; CAPIGLIA, C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 257, p. 421-443, jul. 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>

GUAN, Y.; SHEN, J.; WEI, X.; ZHU, Q.; ZHENG, X.; ZHOU, S. *et al.* LiFePO₄/activated carbon/graphene composite with capacitive-battery characteristics for superior high-rate lithium-ion storage. **Electrochim. Acta**, v. 294, p. 148-155, jan. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.101>

GUPTA, R.; SAHA, S.; TOMAR, M.; SACHDEV, V. K.; GUPTA, V. Effect of manganese doping on conduction in olivine LiFePO₄. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 28, p. 5192-5199, jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6175-9>

HAN, H.; LEE, J. S.; CHO, S. Comparative studies on two-electrode symmetric supercapacitors based on polypyrrole: poly(4-styrenesulfonate) with different molecular weights of Poly(4-styrenesulfonate). **Polymers**, v. 11, p. 1-13, fev. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11020232>

HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, n. 36, p. 8475-8491, set. 2001.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp011611w>

HENDERSON, J. C.; KIYA, Y.; HUTCHISON, G. R.; ABRUÑA, H. D. 5, 5'-Bis (methylthio)-2,2'-bithiophene: a potential cathode electroactive material for energy storage devices. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 3989-3997, fev. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp076774k>

HOLLAND, T. J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. **Mineral. Mag.**, v. 61, p. 65-77, fev. 1997.
DOI: <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>

HOLMBERG, S.; PEREBIKOVSKY, A.; KULINSKY, L.; MADOU, M. 3-D Micro and Nano Technologies for Improvements in Electrochemical Power Devices. **Micromachines**, v. 5, p. 171-203, abr. 2014. DOI: <https://doi.org/10.3390/mi5020171>

HONGTONG, R.; THANWISAI, P.; YENSANO, R.; NASH, J.; SRILOMSAK, S.; MEETHONG, N. Core-shell electrospun and doped LiFePO₄/FeS/C composite fibers for Li-ion batteries. **J. Alloys Compd.**, v. 804, p. 339-347, out. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.008>

HU, G.; XIE, X.; CAO, Y.; XU, L.; DU, K.; WANG, W.; PENG, Z. Ultrasonic-assisted synthesis of LiFePO₄/C composite for lithium-ion batteries using iron powder as the reactant. **J. Alloys Compd.**, v. 773, p. 1165-1171, jan. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.270>

- HUANG, B.; LI, X.; PEI, Y.; LI, S.; CAO, X. MASSÉ, R. C.; CAO, G. Novel carbon encapsulated porous SnO₂ anode for lithium-ion batteries with much improved cyclic stability. **Small**, v. 12, n.14, p. 1945-1955, fev. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201503419>
- HUANG, B.; PAN, Z.; SU, X.; NA, L. Tin-based materials as versatile anodes for alkali (earth)-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 395, p. 41-59, ago. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.063>
- HÜR, E.; ARSLAN, A.; HÜR, D. Synthesis and electrochemical polymerization of a novel 2-(thiophen-2-yl)-4-(thiophen-2-ylmethylene)oxazol-5(4H)-one monomer for supercapacitor applications. **React. Funct. Polym.**, v. 99, p. 35-41, fev. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.12.001>
- JIANG, S.; WANG, Y. Synthesis and characterization of vanadium-doped LiFePO₄@C electrode with excellent rate capability for lithium-ion batteries. **Solid State Ion.**, v. 335, p. 97-102, jul. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.002>
- KANAMURA, K.; OKAGAWA, T.; TAKEHARA, Z. Electrochemical oxidation of propylene carbonate (containing various salts) on aluminium electrodes. **J. Power Sources**, v. 57, p. 119-123, set. 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02265-1](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02265-1)
- KANATZIDIS, M. G. Polymeric electrical conductors. **Chem. Eng. News**, v. 68, p. 36-50, dez. 1990. DOI: <https://doi.org/10.1021/cen-v068n049.p036>
- KANE, P. F., LARRABEE, G. B. **Characterization of solid surfaces**. New York: Springer US, 1974. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4490-2>
- KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. **Electrochim. Acta**, v. 50, n. 12, p. 2499-2506, abr. 2005.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.078>
- KHOMENKO, V.; RAYMUNDO-PIÑERO, E.; BÉGUIN, F. A new type of high energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte. **J. Power Sources**, v. 195, n. 13, p. 4234-4241, jul. 2010.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.006>
- 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. **J. Power Sources**, v. 173, p. 522-530, nov. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.086>
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1974.

KUMAR, A.; MISHRA, A.; AWASTHI, K.; KUMAR, V. Thermal stability and electrical properties of polyaniline synthesized by oxidative polymerization method. **Macromol. Symp.**, v. 357, n. 1, p. 168-172, nov. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/masy.201400218>

LAI, X.; HU, G.; PENG, Z.; TONG, H.; LU, Y.; WANG, Y.; QI, X.; XUE, Z.; HUANG, Y.; DU, K.; CAO, Y. Surface structure decoration of high capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode by mixed conductive coating of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ and polyaniline for lithium-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 431, p. 144-152, ago. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.044>

LEE, S-Y.; CHOI, Y.; KWON, S-H.; BAE, J-S.; JEONG, E. D. Cracking resistance and electrochemical performance of silicon anode on binders with different mechanical characteristics. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 74, p. 216-222, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.009>

LI, Y.; WANG, J.; YAO, J.; HUANG, H.; DU, Z.; GU, H.; WANG, Z. Enhanced cathode performance of LiFePO_4/C composite by novel reaction of ethylene glycol with different carboxylic acids. **Mater. Chem. Phys.**, v. 224, p. 293-300, fev. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.042>

LIM, S-Y.; JANG, W.; YUN, S.; YOON, W-S.; CHOI, J-Y.; WHANG, D. Amorphous germanium oxide nanobubbles for lithium-ion battery anode. **Mater. Res. Bull.**, v. 110, p. 24-31, fev. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.007>

LINARD, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**, São Paulo: Artliber Editora, 2010.

LINDEN D. AND REDDY, T. B., **Handbook of batteries**, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

LIU, L.; HU, X.; ZENG, H. Y.; YI, M. Y.; SHEN, S. G.; XU, S. *et al.* Preparation of NiCoFe-hydroxide/polyaniline composite for enhanced-performance supercapacitors. **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 35, n. 8, p. 1691-1699, ago. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.003>

LIU, X.; LIU, Y-S.; HARRIS, M. M.; LI, J.; WANG, K-X.; CHEN, J-S. Germanium nanoparticles supported by 3D ordered macroporous nickel frameworks as high-performance free-standing anodes for Li-ion batteries. **Chem. Eng. J.**, v. 354, p. 616-622, dez. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.056>

LUAN, X.; JIANG, J.; YANG, Q.; CHEN, M.; ZHANG, M.; LI, L. Facile synthesis of bismuth oxide nanoparticles by a hydrolysis solvothermal route and their visible light photocatalytic activity. **Environ. Eng. Manag. J.**, v. 14, n. 3, p. 703, mar. 2015. DOI: <https://doi.org/10.30638/eemj.2015.078>

- LUO, Z.; ZHU, L.; ZHANG, H.; TANG, H. Polyaniline uniformly coated on graphene oxide sheets as supercapacitor material with improved capacitive properties. **Mater. Chem. Phys.**, v. 139, n. 2-3, p. 572-579, maio 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.059>
- MAITY, S.; CHATTERJEE, A. Conductive polymer-based electro-conductive textile composites for electromagnetic interference shielding: A review. **J. Ind. Text.**, v. 47, n. 8, p. 228–2252, maio 2018. DOI: <https://doi.org/10.1177/1528083716670310>
- MAROM, R.; HALK, O.; AURBACH, D.; HALALAY, I. C. Revisiting LiClO₄ as an electrolyte for rechargeable lithium ion batteries. **J. Electrochem. Soc.**, v. 157, p. A972-A983, jun. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3447750>
- MAROM, R.; FRANCIS AMALRAJ, S. F.; LEIFER, N.; JACOB, D.; AURBACH, D. A review of advanced and practical lithium battery materials. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 9938-9954, fev. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM04225K>
- MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C. A. C. Aspectos relevantes de cronopotenciometria. **Quím. Nova**, v. 11, n. 4, p. 464-478, maio 1988.
- MARTINS, R.; GONÇALVES, R.; COSTA, C. M.; FERDOV, S.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Mild hydrothermal synthesis and crystal morphology control of LiFePO₄ by lithium nitrate. **Nano-Struct. Nano-Objects**, v. 11, p. 82-87, jul. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.07.001>
- MASSOUMI, B.; AALI, N.; JAYMAND, M. Novel nanostructured star-shaped polyaniline derivatives and their electrospun nanofibers with gelatin. **RSC Adv.**, v. 5, p. 107680-107693, dez. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA23100K>
- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Quím. Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, jan. 1996.
- MENG, Y.; LI, Y.; XIA, J.; HU, Q.; KE, X.; REN, G. *et al.* F-doped LiFePO₄@N/B/F-doped carbon as high performance cathode materials for Li-ion batteries. **Appl. Surf. Sci.**, v. 476, p. 761-768, maio 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.139>
- MI, Y.; YANG, C.; ZUO, Z.; QI, L.; TANG, C.; ZHANG, W.; ZHOU, H. Positive effect of minor manganese doping on the electrochemical performance of LiFePO₄/C under extreme conditions. **Electrochim. Acta**, v. 176, p. 642-648, set. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.060>
- MILOVIĆ, M.; JUGOVIĆ, D.; CVJETIĆANIN, N.; USKOKOVIĆ, D.; MILOŠEVIĆ, A. S.; POPOVIĆ, Z. S. *et al.* Crystal structure analysis and first principle investigation of F doping in LiFePO₄. **J. Power Sources**, v. 241, p. 70-79, nov. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.109>

MISHRA, K.; LIU, X.-C.; KE, F.-S.; ZHOU, X.-D. Porous germanium enabled high areal capacity anode for lithium-ion batteries. **Compos. B. Eng.**, v. 163, p. 158-164, abr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.076>

MO, Y.; LIU, J.; MENG, C.; XIAO, M.; REN, S.; SUN, L. *et al.* Stable and ultrafast lithium storage for LiFePO₄/C nanocomposites enabled by instantaneously carbonized acetylenic carbon-rich polymer. **Carbon**, v. 147, p. 19-26, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.049>

MOLENDÁ, J.; MOLENDÁ, M. **Composite cathode material for Li-ion batteries based on LiFePO₄ system: Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses.** jul. 2011. DOI: <https://doi.org/10.5772/21635>

MUZAFFAR, A.; AHAMED, M. B.; DESHMUKH, K.; THIRUMALAI, J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v.101, p. 123-145, mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>

MYUNG, S-T.; HITOSHI, Y.; SUN, Y-K. Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 9891-9911, mar. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0jm04353b>

NAIK, A.; ZHOU, J.; GAO, C.; LUI, G.; WANG, L. Rapid and facile synthesis of Mn doped porous LiFePO₄/C from iron carbonyl complex. **J. Energy Inst.**, v. 89, p. 21-29, fev. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2015.01.013>

NAN, C.; LU, J.; CHEN, C.; PENG, Q.; LI, Y. Solvothermal Synthesis of lithium iron phosphate nanoplates. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 9994-9996, jan. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM04126B>

OHZUKU, T.; BRODD, R. J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 174, n. 2, p. 449-456, dez. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.154>

OKTAVIANO, H. S.; YAMADA, K.; WAKI, K. Nano-drilled multiwalled carbon nanotubes: characterizations and application for LIB anode materials. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 25167-25173, out. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2jm34684b>

ORTEGA, P. F. R. Desenvolvimento e estudo fundamental de novos supercapacitores e dispositivos híbridos para armazenamento de energia empregando líquidos iônicos como eletrólitos. 2017. Tese (Doutorado em Química) -- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2017.

OYAMA, N.; TATSUMA, T.; SATO, T.; SOTOMURA T. Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density. **Nature**, v. 373, p. 598-600, mar. 1995. DOI: <https://doi.org/10.1038/373598a0>

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Rev. Virtual Quim.**, v. 5, n. 4, p. 516-537, ago. 2013. DOI: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>

PADHI, A. K.; NANJUNDASWAMY, K. S.; GOODENOUGH J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, p. 1188-1194, abr. 1997. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1837571>

PARK, J. E.; PARK, S. G.; KOUKITU, A.; HATOZAKI, O.; OYAMA, M. Effect of adding Pd nanoparticles to dimercaptan-polyaniline cathodes for lithium polymer battery. **Synth. Met.**, v. 140, p. 121-126, fev. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.04.001>

PENG, C.; ATSUMI, K.; KURODA, K.; OKIDO, M.; CHAI, L. Ultrathin LiFePO₄/C cathode for high performance lithium-ion batteries: Synthesis via solvothermal transformation of iron hydroxyl phosphate Fe₃(PO₄)₂(OH)₂ nanosheet. **Electrochim. Acta**, v. 289, p. 324-332, nov. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.065>

PENG, H.; SUN, X.; WENG, W.; FANG, X. Energy Storage Devices Based on Polymers. *In*: PENG, H.; SUN, X.; WENG, W.; FANG, X. **Polymer Materials for Energy and Electronic Applications**. New York: Academic Press, 2017. ch. 6, p. 197–242. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811091-1.00006-9>

POONAM; SHARMA, K.; ARORA, A.; TRIPATHI, S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices. **J. Energy Storage**, v. 21, p. 801-825, fev. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>

POUGET, J. P.; LARIDJANI, M.; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN A. J.; SCHERR E. M.; MACDIARMID, A. G. Structural aspects of the polyaniline family of electronic polymers. **Synth. Met.**, v. 51, p. 95-101, set. 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(92\)90258-K](https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90258-K)

PROSINI, P. P. **Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries: The Use of Environmentally Friendly Iron in Lithium Batteries**. London: Springer-Verlag, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-85729-745-7>

RAGONE, D. V. Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles. *In*: Mid-Year Meeting of the Society of Automotive Engineers. Detroit, MI, 1968. DOI: <https://doi.org/10.4271/680453>

REDDY, J.; NATARAJAN, S. Energy sources and multi-input DC-DC converters used in hybrid electric vehicle applications – A review. **Int. J. Hydrog. Energy**, v. 43, n. 36, p. 17387-17408, set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.076>

RODRIGUEZ-CALERO, G.G.; CONTE, S.; LOWE, M. A.; GAO, J.; KIYA, Y.; HENDERSON, J. C.; ABRUNA, H. D. Synthesis and Characterization of Poly-3,4-ethylenedioxythiophene/2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole (PEDOT-DMcT) Hybrids. **Electrochim. Acta**, v. 167, p. 55-60, jun. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.159>

ROUSSE, G., RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; PATOUX, S.; MASQUELIER, C. Magnetic structures of the triphylite LiFePO_4 and of its delithiated form FePO_4 . **Chem. Mater.**, v. 15, p. 4082-4090, set. 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0300462>

SARANGAPANI, S.; LESSNER, P.; FORCHIONE J.; GRIFFITH, A.; A. B. LACONTI, A. B. Advanced double layer capacitors. **J. Power Sources**, v. 29, p. 355-364, fev. 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)85010-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85010-A)

SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: status, prospects and future. **J. Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2419-2430, maio 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>

SHENDKAR, J. H.; JADHAV, V. V.; SHINDE, P. V.; RAJARAM S. MANE, R. S. Synthesis and electrochemical properties of polyaniline/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanocomposite electrode materials. **Results Phys.**, v. 14, p. 102380, set. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102380>

SHIN, Y.; MANTHIRAM, A. Factors influencing the capacity fade of spinel lithium manganese oxides. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 2, p. A204-A208, jan. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1634274>

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 16, p. 578-580, 1977. DOI: <https://doi.org/10.1039/C39770000578>

SHOBANA, M. K. Metal oxide coated cathode materials for Li ion batteries - A review. **J. Alloys Compd.**, v. 802, p. 477-487, set. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.194>

SILVA, J. E. P.; DE TORRESI, S. I. C.; DE TEMPERINI, M. L. A. Redox behavior of crosslinked polyaniline films. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 11, n. 1, p. 91-94, jan. 2000. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000100016>

SMECELLATO, P. C.; DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Alternative route for LiFePO_4 synthesis: Carbothermal reduction combined with microwave-assisted solid-state reaction. **Mater. Res. Bull.**, v. 86, p. 209-214, fev. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.11.003>

SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **J. Power Sources**, v. 196, p. 1-12, jan. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>

SONG, H.; CAI, K.; WANG, J.; SHEN, S. Influence of polymerization method on the thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotubes/polypyrrole composites. **Synth. Met.**, v. 211, p. 58-65, jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.11.013>

SONG, J.; SHAO, G.; SHI, M.; MA, Z.; SONG, W.; WANG, C. *et al.* The effect of doping Co on the electrochemical properties of LiFePO₄/C nanoplates synthesized by solvothermal route. **Solid State Ion.**, v. 253, p. 39-46, dez. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.019>

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. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 938-942, abr. 2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600027>

SOUSA, R. M. Preparação e caracterização de filmes de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de PAN/PVA pela técnica de inversão de fases. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2013.

SUN, X.; YANG, X. Q.; BALASUBRAMANIAN, M.; MCBREEN, J.; XIA, Y.; SAKAI, T. In situ investigation of phase transitions of Li_{1+y}Mn₂O₄ spinel during Li-ion extraction and insertion. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, p. A842-A848, jul. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1481523>

SUN, Y-K.; OH, B.; LEE, H. J. Synthesis and electrochemical characterization of oxysulfide spinel LiAl_{0.15}Mn_{1.85}O_{3.97}S_{0.03} cathode materials for rechargeable batteries. **Electrochim. Acta**, v. 46, p. 541-546, dez. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00629-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00629-0)

TANG, S. J.; LIN, K. Y.; ZHU, Y. R.; HUANG, H. Y.; JI, W. F.; YANG, C. C. *et al.* Structural and electrical characterization of polyanilines synthesized from chemical oxidative polymerization via doping/de-doping/re-doping processes. **J. Phys. D Appl. Phys.**, v. 46, p. 505301-505308, nov. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/50/505301>

TARASCON, J. M., ARMAND, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, v. 414, p. 359-367, nov. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1038/35104644>

TIAN, L.; SU, C.; WANG, Y.; WEN, B.; BAI, W.; GUO, J. Electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ cathode material prepared by a microwave-induced solution flameless combustion method. **Vacuum**, v. 164, p. 153-157, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.03.011>

TOPRAKCI, O.; TOPRAKCI, H. A. K.; JI, L.; ZHANG, X. Fabrication and electrochemical characteristics of LiFePO₄ powders for lithium-ion batteries. **KONA Powder Part. J.**, v. 28, p. 50-73, jul. 2010. DOI: <https://doi.org/10.14356/kona.2010008>

UDDIN, M-J.; ALABOINA, P. K.; CHO, S-J. Nanostructured cathode materials synthesis for lithium-ion batteries. **Mater. Today Energy**, v. 5, p. 138-157, set. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.06.008>

ULLAH, A.; MAJID, A.; RANI, N. A review on first principles based studies for improvement of cathode material of lithium ion batteries. **J. Energy Chem.**, v. 27, n. 1, p. 219-237, jan. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.007>

VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. **Quim. Nova**, v. 25, n. 2, p. 287-299, maio 2002. DOI: <http://doi.org/10.1590/S0100-40422002000200017>

VISWANATHAN, A.; PRAKASHAIAH, B.G.; SUBBURAJ, V.; SHETTY, A. N. High energy reduced graphene oxide/vanadium pentoxide/polyaniline hybrid supercapacitor for power backup and switched capacitor converters. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 545, p. 82-93, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.013>

WANG, D.; LI, H.; SHI, S.; HUANG, X.; CHEN, L. Improving the rate performance of LiFePO₄ by Fe-site doping. **Electrochim. Acta**, v. 50, n. 14, p. 2955-2958, maio 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.11.045>

WANG, H.; LIN, J.; SHEN, Z. X. Polyaniline (PAni) based electrode materials for energy storage and conversion. **J. Sci.: Adv. Mater. Devices**, v. 1, p. 225-255, set. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.08.001>

WANG, J.; GU, Y-J.; KONG, W-L.; LIU, H-Q.; CHEN, Y-B.; LIU, W. Effect of carbon coating on the crystal orientation and electrochemical performance of nanocrystalline LiFePO₄. **Solid State Ion.**, v. 327, p. 11-17, dez. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.015>

WANG, L.; SUN, W.; TANG, X.; HUANG, X.; HE, X.; LI, J. *et al.* Nano particle LiFePO₄ prepared by solvothermal process. **J. Power Sources**, v. 244, p. 94-100, dez. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.101>

WANG, Q.; PENG, D.; CHEN, Y.; XIA, X.; LIU, H.; HE, Y. *et al.* A facile surfactant-assisted self-assembly of LiFePO₄/graphene composites with improved rate performance for lithium ion batteries. **J. Electroanal. Chem.**, v. 818, p. 68-75, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.030>

WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells and supercapacitors. **Chem. Rev.**, v. 104, n. 10, p. 4245-4269, set. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020730k>

WINTER, M.; BESENHARD, J. O.; SPAHR, M. E.; NOVÁK, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. **Adv. Mater.**, v. 10, n. 10, p. 725-763, jul. 1998. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)

WU, B.; WANG, J.; LI, J.; LIN, W.; HU, H.; WANG, F.; ZHAO, S.; GAN, C.; ZHAO, J. Morphology controllable synthesis and electrochemical performance of LiCoO₂ for lithium-ion batteries. **Electrochim. Acta**, v. 209, p. 315–322, ago. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.085>

XAVIER, F. F. Desempenho eletroquímico e caracterização de compósitos condutores MnCo₂O_{4,5}@PPi, Bi₂O₃@PPi e NTC@Ppi como eletrodos em supercapacitores. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2018.

XAVIER, F. F. S.; BRUZIQUESI, C. G. O.; FAGUNDES, W. S.; MATSUBARA, E. Y.; ROSOLEN, J. M.; SILVA, A. C. *et al.* New Synthesis Method for a Core-Shell Composite Based on α -Bi₂O₃@PPy and its Electrochemical Behavior as Supercapacitor Electrode. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 30, n. 4, p. 727-735, abr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180192>

XIA, J.; ZHU, F.; WANG, G.; WANG, L.; MENG, Y.; ZHANG, Y. Synthesis of LiFePO₄/C using ionic liquid as carbon source for lithium ion batteries. **Solid State Ion.**, v. 308, p. 133-138, out. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.06.007>

XIONG, Q.; ZHENG, C.; CHI, H.; ZHANG, J.; JI, Z. Reconstruction of TiO₂/MnO₂-C nanotube/nanoflake core/shell arrays as high-performance supercapacitor electrodes. **Nanotechnology**, v. 28, p. 1-9, dez. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/5/055405>

XU, B.; DONG, P.; DUAN, J.; WANG, D.; HUANG, X.; ZHANG, Y. Regenerating the used LiFePO₄ to high performance cathode via mechanochemical activation assisted V⁵⁺ doping. **Ceram. Int.**, v. 45, n. 9, p. 11792-11801, jun. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.057>

XU, B.; QIAN, D.; WANG, Z.; MENG, Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium batteries. **Mater. Sci. Eng. R Rep.**, v. 73, n. 5-6, p. 51-65, jun. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>

XU, Y.; YU, J.; PENG, S.; LIU, S.; WEI, Z.; LI, X. *et al.* Preparation and electrochemical properties of homogeneous carbon-coated LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ as cathode material for lithium-ion batteries. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 7, p. 1298-1304, jul. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000700014>

YAN, H.; HUANG, X.; CHEN, L. Microwave synthesis of LiMn₂O₄ cathode material. **J. Power Sources**, v. 81-82, p. 647-650, set. 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00112-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00112-3)

YANG, C.; ZHANG, L.; HU, N.; YANG, Z.; WEI, H. WANG, Y. *et al.* High performance flexible all-solid-state supercapacitors based on densely-packed graphene/polypyrrole nanoparticle papers. **Appl. Surf. Sci.**, v. 387, p. 666-673, nov. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.149>

YANG, S. M.; CHEN, J. T. The effect of synthesis conditions on the properties of polyaniline film. **Synth. Met.**, v. 69, n. 1-3 p. 153-154, mar. 1995.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02399-J](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02399-J)

YANO, J.; OTA, Y.; KITANI, A. Electrochemical preparation of conductive poly(N-alkylaniline)s with long N-alkyl chains using appropriate dopant anions and organic solvents. **Mater. Lett.**, v. 58, n. 12-13, p. 1934-1937, maio 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.11.033>

YAROSLAVTSEV, S.; NOVIKOVA, S.; RUSAKOV, V.; VOSTROV, N.; KULOVA, T.; SKUNDIN, A. *et al.* $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ as cathode materials for lithium-ion batteries. **Solid State Ion.**, v. 317, p. 149-155, abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.011>

ZHANG, D.; WANG, J.; DONG, K.; HAO, A. First principles investigation on the elastic and electronic properties of Mn, Co, Nb, Mo doped LiFePO_4 . **Comput. Mater. Sci.**, v. 155, p. 410-415, dez. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.09.010>

ZHANG, W-J. Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review. **J. Power Sources**, v. 196, n. 6, p. 2962-2970, mar. 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.113>

ZHAO, R.; HUNG, I-M.; LI, Y.T.; CHEN, H.; LIN, C-P. Synthesis and properties of Co-doped LiFePO_4 as cathode material via a hydrothermal route for lithium-ion batteries. **J. Alloys Compd.**, v. 513, p. 282-288, fev. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.037>

ZHOU, Q.; SU, X. M.; ZHANG, H.; WENG, Y. J. Characterization of electrochemically synthesized Pani on graphite electrode use EIS. **Adv. Mater. Res.**, v. 295-297, p. 1124-1128, jul. 2011. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.295-297.1124>

ZHU, J.; WIERZBICKI, T.; LI, W. A review of safety-focused mechanical modeling of commercial lithium-ion batteries. **J. Power Sources**, v. 378, p. 153-168, fev. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.034>