

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico

Curso de Engenharia de Materiais



Trabalho de Conclusão de Curso

**Síntese e Caracterização de Finas Películas de Óxido de Vanádio (V_2O_5)
Dopado com ZnO para Aplicação como Eletrodo Positivo em Baterias de Íons
Lítio (Li^+)**

Mariane Weirich Bosenbecker

Pelotas, 2015

Mariane Weirich Bosenbecker

**Síntese e Caracterização de Finas Películas de Óxido de Vanádio (V_2O_5)
Dopado com ZnO para Aplicação como Eletrodo Positivo em Baterias de Íons
Lítio (Li^+)**

Trabalho Acadêmico apresentado ao
Curso de Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Pelotas, como
requisito parcial à obtenção do título de
Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Langie da Silva

Pelotas, 2015

Universidade Federal de Pelotas

Curso de Engenharia de Materiais

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a monografia

**Síntese e Caracterização de Finas Películas de Óxido de Vanádio (V_2O_5)
Dopado com ZnO para Aplicação como Eletrodo Positivo em Baterias de Íons
Lítio (Li^+)**

Elaborado por

Mariane Weirich Bosenbecker

Como requisito parcial para a obtenção do título de

Engenheiro de Materiais

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Douglas Langie da Silva (Presidente/Orientador)

Prof. Dr. César O. Avellaneda (1° Examinador)

Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias (2° Examinador)

As doutrinas desse trabalho são
exclusivamente de responsabilidade
do autor e do orientador.

Dedico

Aos meus pais,

que sempre me incentivaram a lutar

pelos meus objetivos.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Pelotas, pela oportunidade de realização do curso de Engenharia de Materiais.

Ao Profº.Dr. Douglas Langie da Silva, pela orientação, incentivo, discussões e principalmente por todo conhecimento transmitido.

Aos meus pais, por me darem a vida, pela educação e dignidade, por sempre estarem ao meu lado me apoiando em todos os momentos.

Aos meus colegas de laboratório, Edjan e Jardel por toda ajuda e paciência.

À todos amigos e colegas que contribuíram com a minha formação acadêmica.

Enfim, agradeço à todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho teve como objetivos a síntese e caracterização de géis de óxido de vanádio (V_2O_5) dopados com óxido de zinco (ZnO) para aplicação como eletrodo positivo em baterias de íons lítio.

Os géis de óxido de vanádio (V_2O_5) foram sintetizados pela técnica de sol gel a partir de soluções aquosas contendo V_2O_5 e H_2O_2 a temperatura de 63 °C. A dopagem do material ocorreu através da adição direta de ZnO. Os géis sintetizados foram depositados sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) via método de impregnação e recozidos a 120 °C e 450 °C durante uma hora. Os depósitos foram caracterizados por difração de raios X (XRD) voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria cíclica.

Os dados experimentais mostram que os depósitos possuem a estrutura atômica do V_2O_5 . Para as amostras recozidas a 120 °C o efeito da dopagem com ZnO leva a um aumento da eficiência eletroquímica dos depósitos. O mesmo é observado para as amostras recozidas a 450 °C, porém a melhora da performance eletroquímica dos depósitos neste caso esta também associada a temperatura de recozimento.

Abstract

This study aimed to the synthesis and characterization of vanadium oxide gels (V_2O_5) doped zinc oxide (ZnO) for application as positive electrode in lithium batteries.

The vanadium oxide gels (V_2O_5) were synthesized by the sol-gel technique from aqueous solutions containing V_2O_5 and H_2O_2 at 63 °C. The doping of gels occurred through the direct addition of ZnO to the initial solution. The synthesized gels were deposited onto tin oxide doped with fluorine (FTO) via impregnation method, and annealed at 120 to 450 °C for one hour.

The deposits were characterized by X-ray diffraction (XRD) cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry. Experimental data shows that the deposits have the atomic structure of crystalline V_2O_5 . For samples annealed at 120 °C the effect of doping with ZnO leads to an increase in electrochemical efficiency of deposit. The same is observed for the samples annealed at 450 °C but the improvement in electrochemical performance of deposits in this case is also associated with annealing temperature.

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Gel de V_2O_5 depositado sobre substrato de FTO	22
Figura 3.2 - Diagrama esquemático de uma curva de voltametria cíclica [19]	24
Figura 3.3 – Curva típica de cronoamperometria [20]	25
Figura 3.4 - Curva típica de uma cronopotenciometria cíclica [21]	26
Figura 3.5 - Diagrama esquemático da difração de raios-X em um cristal	27
Figura 3.6 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X	28
Figura 3.7 – Padrão de difração de raios-X típico de uma amostra de NaCl [22]	29
Figura 4.1 - Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 recozida a 120 °C	30
Figura 4.2 - Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO e recozida a 120 °C	31
Figura 4.3 - Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 recozida a 450 °C	32
Figura 4.4 - Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO e recozida a 450 °C	33
Figura 4.5 - Eficiência eletroquímica em função do número de ciclos para uma amostra de V_2O_5 não dopada (a), e uma dopada com 5 mol% de ZnO (b) (amostras recozidas a 120 °C por uma hora)	34

- Figura 4.6 – Eficiência eletroquímica em função do número de ciclos para uma amostra de V_2O_5 não dopada (a), e uma dopada com 5 mol% de ZnO (b), recozidas a 450 °C por uma hora.....35
- Figura 4.7 – Difrações de raios X de V_2O_5 não dopada e uma dopada com 5 mol% de ZnO (ambas recozidas a 450 °C por uma hora) (a). Padrões de difração de raios X para o V_2O_5 cristalino e o SnO_2 (FTO) (b)36
- Figura 4.8 – Cronoamperograma de uma amostra de V_2O_5 recozida a 450 °C37
- Figura 4.9 – Cronoamperograma de uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO e recozida a 450 °C38
- Figura 4.10 – Carga intercalada/deintercalada versus número de ciclos para uma amostra de V_2O_5 (a), e uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO (b) (amostras recozidas a 450 °C por uma hora)39
- Figura 4.11 – Cronopotenciometria cíclica uma amostra de V_2O_5 (a), e uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO (b), ambas recozidas a 450 °C por uma hora39
- Figura 4.12 – Curva de potencial versus capacidade específica (C) para uma amostra de V_2O_5 recozida a 450 °C por uma hora41
- Figura 4.13 – Curva de potencial versus capacidade específica (C) para uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO e recozida a 450 °C por uma hora...41
- Figura 4.14 – Capacidade específica versus número de ciclos para uma amostra de V_2O_5 (a), e uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO (b), ambas recozidas a 450 °C por uma hora42

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	13
Capítulo 2 – Baterias de Íons Lítio e V ₂ O ₅	15
2.1 – Baterias de Íons Lítio	15
2.2 – Eletrodos Positivos (cátodos) para Baterias de Íons Lítio	17
2.3 – Mecanismo de Intercalação de Íons Lítio	18
2.4 – Pentóxido de Vanádio	19
2.4.1 – V ₂ O ₅ Cristalino	19
2.4.2 - V ₂ O ₅ Gel	20
Capítulo 3 – Metodologia Experimental	22
3.1 – Síntese do Óxido de Vanádio (V ₂ O ₅)	22
3.2 – Técnicas de Caracterização Eletroquímica	23
3.2.1 – Voltametria Cíclica (CV)	24
3.2.2 – Cronoamperometria (CA)	24
3.2.3 – Cronopotenciometria – Carga e Descarga Galvanostática (CP).....	25
3.3 – Técnica de Caracterização Estrutural	26
3.3.1 – Difração de Raios – X (XRD)	26
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	30

4.1 – Voltametria Cíclica	30
4.2 – Caracterização Estrutural – Difração de Raios – X	35
4.3 – Caracterização Eletroquímica por Cronoamperometria	36
4.4 – Caracterização Eletroquímica por Cronopotenciometria	39
Capítulo 5 – Conclusões	44
Referências Bibliográficas.....	45

Capítulo 1 – Introdução

Óxido de vanádio, onde os átomos de vanádio assumem a valência + 5, são conhecidos como pentóxido de vanádio (V_2O_5). Em estado puro, o V_2O_5 é estável apresentando estrutura cristalina ortorrômbica. A alta anisotropia da estrutura, bem como as interessantes propriedades físicas e químicas advindas desta, levam a aplicação deste material em diferentes áreas do conhecimento como: catálise [1]; engenharia de dispositivos nanoeletrônicos [2]; eletrocromicos [3]; desenvolvimento de sensores de gás [4] ou como eletrodo para baterias de alta taxa de carga e descarga (baterias de íons lítio) [5].

Especificamente para aplicações na engenharia de baterias, o V_2O_5 é um dos compostos mais estudados. Foi demonstrado que este óxido quando usado como cátodo em baterias de lítio apresenta altas taxas de carga e descarga e excelente ciclabilidade. Os bons resultados apresentados por este material estão associados as suas características estruturais. Sua estrutura em camadas permite a intercalação de grandes quantidades de átomos de lítio, acumulando assim uma grande quantidade de energia. O processo de intercalação é caracterizado pela inserção reversível de espécies químicas em um composto de intercalação pensado como “hospedeiro”. Neste processo a estrutura do material deve se manter íntegra. Assim, o parâmetro ciclabilidade é diretamente relacionado ao tempo de vida útil de uma bateria, estando intimamente ligado à integridade da estrutura atômica do composto de intercalação, neste caso o V_2O_5 . Da mesma forma, a taxa de carga e descarga é dependente do comprimento de difusão dos íons de lítio no V_2O_5 .

Uma das alternativas para melhorar o desempenho do V_2O_5 como cátodo é a manipulação, em escala atômica, do espaçamento entre as camadas que constituem

o óxido. Esta abordagem tem o objetivo de aperfeiçoar as propriedades e a performance do material.

A presente monografia de conclusão de curso de graduação se encontra organizada da seguinte forma: o capítulo 2 traz uma revisão a respeito de baterias de íons de lítio e sobre o óxido de vanádio (V_2O_5) com ênfase nos diferentes aspectos de sua estrutura atômica, bem como sua síntese via rota sol gel. No capítulo 3, o método de síntese e as técnicas de caracterização utilizadas foram detalhados. No capítulo 4 os resultados experimentais são apresentados e discutidos em termos dos aspectos estruturais do material. Finalmente no capítulo 5 apresentamos as conclusões decorrentes deste trabalho.

Capítulo 2 – Baterias de Íons Lítio e V_2O_5

2.1 - Baterias de Íons Lítio

Atualmente existem dois tipos distintos de baterias: baterias primárias e secundárias. As baterias primárias operam por meio de reações químicas irreversíveis, enquanto que as secundárias operam por meio de reações químicas reversíveis permitindo assim sucessivas recargas. As baterias zinco-carbono, cloreto de zinco, óxido de prata, óxido de mercúrio e alcalinas são exemplos de sistemas primários. Os sistemas secundários têm como seu maior representante as baterias de íons lítio, as quais podem ser recarregadas aplicando-se uma diferença de potencial maior que a fornecida pela célula na descarga.

As primeiras baterias de íons lítio foram desenvolvidas no Japão, sendo que a primeira bateria comercial foi lançada pela Corporação Sony em 1991. As baterias de íons lítio foram ligeiramente aceitas no mercado, pois podem fornecer altas densidades de energia volumétrica e gravimétrica, substituindo as baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd) e níquel-hidreto-metálico (Ni-MH). Estas baterias de íons lítio são aplicadas em dispositivos eletrônicos, como por exemplo, em câmaras digitais, telefones celulares e computadores. Recentemente, a aplicação destas baterias em veículos híbridos e elétricos tem despertado um grande interesse por ser uma das alternativas ao uso de combustíveis fósseis.

O grande interesse no desenvolvimento de baterias de íons lítio se deve ao fato de o lítio ser o metal mais eletropositivo da tabela periódica com potenciais de redução de -3.04 V, ampliando a diferença de potencial entre os eletrodos envolvidos. Além disso, o lítio é o metal com a menor massa molar e raio atômico não solvatado, quando comparado ao Na^+ , K^+ e Mg^+ . Também apresenta uma baixa

densidade ($0,53 \text{ g.cm}^{-1}$), o que facilita a entrada e saída de matrizes de intercalação sem provocar grandes mudanças estruturais e volumétricas na matriz.

As baterias de íons lítio convertem a energia química armazenada em seus componentes em energia elétrica. O dispositivo é formado por um eletrodo negativo (ânodo) e um eletrodo positivo (cátodo), os quais são matrizes hospedeiras para intercalação de íons lítio e são conectados eletroliticamente por uma solução líquida ou sólida. Quando o circuito é fechado, o lítio é oxidado no ânodo e os íons lítio da solução eletrolítica migram e difundem para o cátodo, mantendo a eletroneutralidade do sistema. Os elétrons provenientes do ânodo circulam no circuito elétrico para realizar trabalho e são ejetados na banda de condução dos óxidos de metais de transição.

O ânodo formado de lítio metálico possui uma alta capacidade de armazenamento de energia (aproximadamente 3860 mA.g^{-1}). Porém, devido à sua alta reatividade e instabilidade (formação de dendritos na interface eletrodo/eletrólito) este têm sido substituído pelo LiC_6 , com uma capacidade de armazenamento de energia reversível de 370 mA.g^{-1} . Com relação ao eletrólito, grandes são os desafios para desenvolver eletrólitos sólidos ou poliméricos que possuem condutividades iônicas comparáveis com os eletrólitos líquidos e resolver o problema de potencial nas interfaces eletrodo/eletrólito. Os eletrólitos líquidos mais utilizados são os sais de lítio, LiClO_4 ou LiPF_6 dissolvidos em líquidos orgânicos não aquosos e polares, como carbonato de propileno (PC) e a mistura de carbonato de etileno (EC) e dimetil carbonato (DMC).

O desenvolvimento dessa tecnologia (íon-lítio) envolve a utilização de materiais que proporcionam melhores desempenhos a esses dispositivos

secundários. Esse aspecto estimulou os estudos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais para aplicações como eletrólitos, ânodos e cátodos.

2.2 - Eletrodos Positivos (cátodos) para Baterias de Íons-Lítio

Uma grande variedade de compostos têm sido intensamente investigados para aplicações como cátodos de baterias de íons lítio, incluindo LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 e LiV_2O_5 . Este último têm sido muito estudado como material catódico por apresentar uma alta densidade de energia e baixo custo. Os principais requerimentos para que um material possa ser utilizado como cátodo em baterias secundárias de íons lítio é:

- o material deve apresentar potenciais de redução e oxidação definidos;
- deve possuir alta condutividade iônica e eletrônica;
- o material deve reagir rapidamente com os íons lítio para que ocorram as reações de intercalação e deintercalação;
- e por fim, o material preferencialmente deve ser de baixo custo e ambientalmente correto.

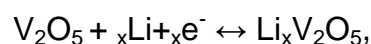
O pentóxido de vanádio é um dos candidatos mais atraentes para utilização como cátodo em baterias de íons lítio. As reações eletroquímicas de intercalação e deintercalação de íons lítio em V_2O_5 ocorrem em uma janela de potencial entre 1.5 e 4.0 V vs. Li/Li^+ . A quantidade máxima de íons lítio intercalados é de 3 para uma unidade de V_2O_5 , levando a altas capacidades específicas de descarga em torno de 400 mAh g^{-1} (teórico). Portanto, com isso espera-se que o V_2O_5 utilizado como material catódico possa atender à crescente demanda de grandes capacidades de carga e altas densidades de energia para a próxima geração de baterias secundárias de íons lítio.

Os processos eletroquímicos de intercalação reversível de íons lítio em matrizes de V_2O_5 foram relatados pela primeira vez por Whitinghan em 1975 [6], no qual foram realizados grandes esforços para estudar as suas propriedades eletroquímicas. No entanto, a capacidade de intercalação de íons de Li em V_2O_5 é restringida em aplicações práticas pela sua baixa condutividade iônica e eletrônica e coeficientes de difusão de íons de Li da ordem de $10^{-12} \text{ cm s}^{-1}$.

2.3 - Mecanismos de Intercalação de Íons Lítio

Por volta de 1970, dois grandes grupos de pesquisadores estudaram a proposta de colocar espécies eletroquimicamente ativas no interior de um hospedeiro eletricamente condutor. No laboratório de Bell, Broadhead et al. [7,8] Investigou a intercalação de iodo ou enxofre entre camadas de um material hospedeiro dicalcogênio, como o disseleneto de nióbio. Eles acreditavam que o material hospedeiro era eletroquimicamente inerte. Esses materiais apresentaram boa ciclabilidade e baixas taxas de descarga. Em Stanford, Armand et al. [9] começaram a incorporar óxidos como CrO_3 e halogênios entre camadas de grafite. No entanto, um trabalho subsequente demonstrou que em ambos os casos não havia ocorrido intercalação e que os eletrodos no final eram formados de compósitos [10].

Atualmente, o funcionamento das baterias de íons de Li ocorre por meio do processo de intercalação iônica no qual os íons Li difundem na rede cristalina dos eletrodos, sendo intercalados e deintercalados. No caso específico do V_2O_5 a reação de intercalação é dada por:



sendo que durante o processo de carga, os íons de Li são intercalados no ânodo, e na descarga estes mesmos íons de Li intercalam no V_2O_5 .

O comportamento estrutural do V_2O_5 durante a intercalação de íons Li é extremamente complexo. Pequenas quantidades de Li intercalado levam a formação da fase α - $Li_{x<0.01}V_2O_5$. Concentrações em torno de $x=1$ levam a formação da fase δ - $Li_{x=1}V_2O_5$. No entanto, concentrações de Li maiores que um levam a formação a significativas alterações estruturais resultando na fase γ - $Li_xV_2O_5$.

2.4 - Pentóxido de Vanádio

O vanádio apresenta estados de oxidação que vão de + 2 a + 5. Os principais óxidos formados são o VO, V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 . Os óxidos de vanádio podem apresentar valências mistas, e uma série de óxidos que são formados através da introdução de defeitos de vacâncias do oxigênio [11,12]. O pentóxido de vanádio é um semiconductor tipo-n com baixa mobilidade de cargas [13,14]. O mesmo pode ser encontrado em fase cristalina ou na fase gel. A seguir discutiremos os aspectos básicos de cada fase.

2.4.1 - V_2O_5 Cristalino

O pentóxido de vanádio cristalino se enquadra na classe dos semicondutores inorgânicos e possui uma estrutura composta por camadas bidimensionais com grande potencial para a inserção de espécies eletroativas [15]. O mesmo é formado por uma estrutura ortorrômbica em camadas com parâmetros de rede $a = 11.519 \text{ \AA}$, $b = 3.564 \text{ \AA}$, $c = 4.373 \text{ \AA}$ [11] e ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Os átomos de vanádio são conectados a seis átomos de oxigênio criando pirâmides de base quadrada (VO_5), as quais compartilham vértices e arestas formando uma estrutura em camadas conectadas ao longo do plano ab , e empilhadas ao longo da direção cristalográfica c .

2.4.2 - V₂O₅ Gel

O V₂O₅ gel é formado via método sol gel. Este método é um processo de obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos orgânicos-inorgânicos na qual ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol), e na sequência, da rede tridimensional (gel) [16]. É um método que têm atraído cada vez mais interesse na preparação de novos materiais. A maioria dos estudos envolvendo a fase de gel do pentóxido de vanádio se deve ao seu uso como fonte de energia química. Após a transição, a estrutura sólida permanece porosa e permeada pela fase líquida. De forma geral, a hidrólise do precursor leva a formação de ligações M-OH, onde M é o cátion metálico. A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa. A etapa posterior para a formação do gel envolve reações específicas, conhecidas como reações de condensação (olação e oxolação).

A condensação por olação leva a formação de grupos oxidrilas e aquo-íons M-OH-M. Por outro lado, a oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvido, levando a formação da ponte M-O-M entre dois cátions metálicos. Em alguns casos, ambas as reações podem estar envolvidas na condensação do gel. O produto resultante da síntese por sol gel pode ou não ser submetido a processos específicos de secagem dando origem a materiais com morfologias e estruturas atômicas específicas. Como exemplos podemos citar os criogéis, que resultam de processos de secagem a baixas temperaturas e os aerogéis os quais são obtidos via secagem supercrítica. A exceção destes processos específicos de secagem, os demais levam a materiais conhecidos como xerogéis. O material resultante apresenta uma estrutura monoclinica com parâmetros de rede $a = 11.498 \text{ \AA}$, $b = 3.545 \text{ \AA}$, $c = 11.520 \text{ \AA}$ e $\beta =$

88.65° e são formados por bicamadas de unidades de VO_5 que compartilham vértices e arestas ao longo do plano ab , empilhadas ao longo da direção cristalográfica c . Moléculas de H_2O são intercaladas entre as camadas do gel levando a um material com fórmula estequiométrica $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde n é o número de moléculas de H_2O intercaladas [17].

Capítulo 3 – Metodologia Experimental

Neste capítulo é apresentado o procedimento adotado para a síntese do óxido de vanádio. Assim como também é descrito como foram realizadas as medidas de caracterização das amostras.

3.1 - Síntese do Óxido de Vanádio (V_2O_5)

O V_2O_5 foi preparado a partir da rota de síntese de decomposição de peroxovanadatos [18]. Para isso, 0.62 g de V_2O_5 foram adicionadas a uma solução aquosa contendo 30% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A dopagem com V_2O_5 foi feita pela adição direta de 13,9 mg de ZnO a solução original, sendo a concentração final de 5 mol% de ZnO. A solução contendo V_2O_5 + ZnO foi agitada por 2 horas a uma temperatura de 63° C para a formação do gel. Após a síntese, os géis de V_2O_5 foram depositados sobre substratos de óxido de estanho dopados com flúor (FTO) e foram recozidos a 120 e 450 °C por uma hora. A figura 3.1 traz uma foto de uma amostra de V_2O_5 sobre FTO.



Figura 3.1 - Gel de V_2O_5 depositado sobre substrato de FTO.

3.2 - Técnicas de Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica das amostras de V_2O_5 foi feita com o auxílio de uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato VERSASTAT 3. Uma lâmina de platina e um fio de prata foram empregados como contra eletrodo e eletrodo de referência. Uma solução de 1 M de perclorato de lítio ($LiClO_4$) em carbonato de propileno foi usado como eletrólito.

3.2.1 - Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica (CV) é uma das técnicas eletroanalíticas mais utilizadas, devido ao seu bom desempenho em sistemas eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade em fornecer informações sobre a cinética das reações eletroquímicas de redução e oxidação. A técnica de voltametria cíclica consiste em aplicar um potencial variável sobre o eletrodo de trabalho (por meio de um potenciostato) e medir a corrente de resposta advinda das reações eletroquímicas presentes no eletrodo em ciclos consecutivos de varredura. Na figura 3.2 apresentamos um gráfico típico de uma análise de CV. Os picos presentes no gráfico representam reações de redução e oxidação das espécies ativas no eletrólito na região do eletrodo. Para o caso específico deste trabalho, a voltametria cíclica foi usada para determinar os potenciais de intercalação dos íons de Li no V_2O_5 . O pico catódico (corrente negativa) representa a intercalação dos íons de Li na estrutura atômica do V_2O_5 . Por outro lado, o pico anódico representa a deintercalação destes mesmo íons do óxido de vanádio segundo a reação $V_2O_5 + xLi + xe^- \leftrightarrow Li_xV_2O_5$. Além disto, a partir da área sobre a curva tanto do pico catódico como anódico podemos obter uma medida da eficiência eletroquímica do processo bem como de sua reversibilidade.

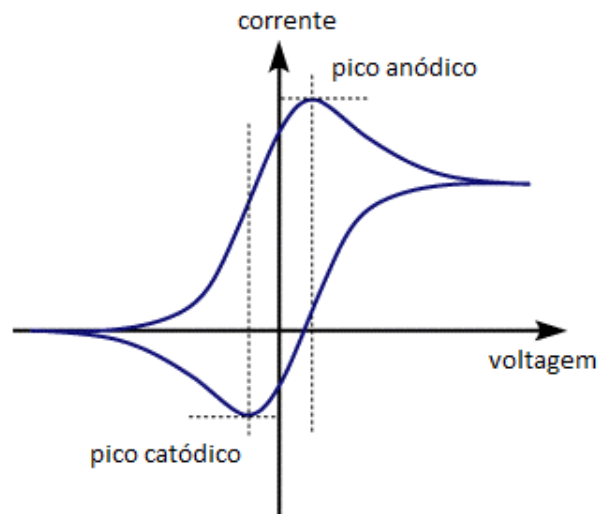


Figura 3.2 - Diagrama esquemático de uma curva de voltametria cíclica[19]

3.2.2 - Cronoamperometria (CA)

A cronoamperometria (CA) é uma técnica eletroanalítica em que se aplica um potencial constante ao eletrodo de trabalho, medindo-se a intensidade de corrente que flui através do mesmo em função do tempo. Com respeito à caracterização de eletrodos para baterias, esta técnica é usada para a determinação da quantidade de carga intercalada/deintercalada durante um ciclo de carga e descarga de uma bateria. Assim a medida da área sob a curva de um gráfico de cronoamperometria leva a determinação da quantidade de carga envolvida em um processo eletroquímico. Esta técnica também pode ser usada de forma cíclica, sendo um gráfico típico de cronoamperometria apresentado na figura 3.3.

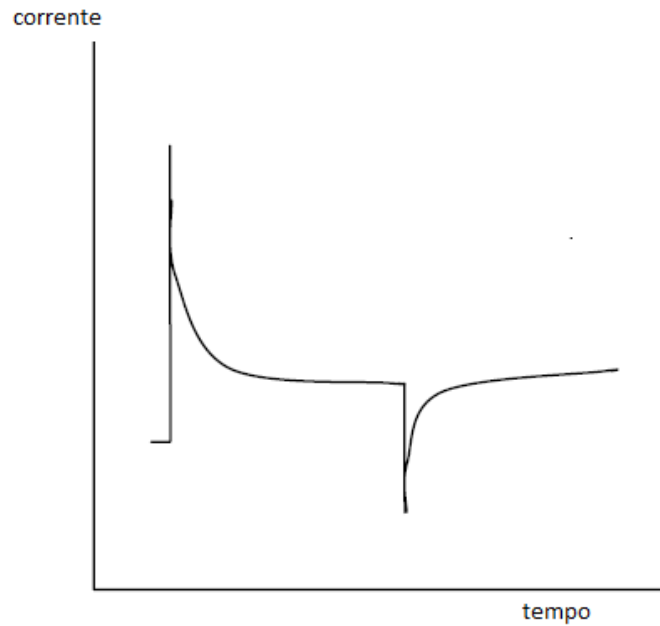


Figura 3.3 – Curva típica de cronoamperometria [20].

3.2.3 - Cronopotenciometria – Carga e Descarga Galvanostática (CP)

A cronopotenciometria é um dos métodos eletroquímicos que permite avaliar a capacidade específica e as transições de fase cristalográficas induzidas pela intercalação/deintercalação de íons lítio no material.

Consiste na aplicação de um pulso de corrente no eletrodo de trabalho e a medida do potencial resultante contra o eletrodo de referência. A medida é também conhecida como carga e descarga galvanostática e pode ser feita em ciclos consecutivos, permitindo estimar a capacidade específica dos eletrodos por meio da equação (3.1): Tempo(s)

$$C(\text{mAhg}^{-1}) = \frac{I(\text{mA}) \times t(\text{s})}{m(\text{g}) \times 3600}, \quad (3.1)$$

onde C é a capacidade específica, I a corrente de pulso, t o tempo de pulso e m a massa de material ativo. Durante uma medida de cronopotenciometria, observamos a oxidação e/ou redução das espécies eletroativas a uma taxa constante. O potencial do eletrodo varia de acordo com o tempo, assim como a

proporção da concentração de reagente para produto. A forma da curva de cronopotenciometria é governada pelas reações presentes no sistema. Em particular, correntes reversíveis e ciclos cronopotenciométricos são frequentemente utilizados para estimar a capacidade específica e para avaliar a estabilidade dos ciclos de carga e descarga de baterias. O perfil de tensão, obtido por inversão de corrente, pode ser utilizado para caracterizar as reações durante o processo de intercalação e deintercalação. Um exemplo é dado na figura 3.4. No presente estudo, a técnica de cronopotenciometria foi usada para estimar a capacidade específica e a ciclabilidade dos eletrodos.

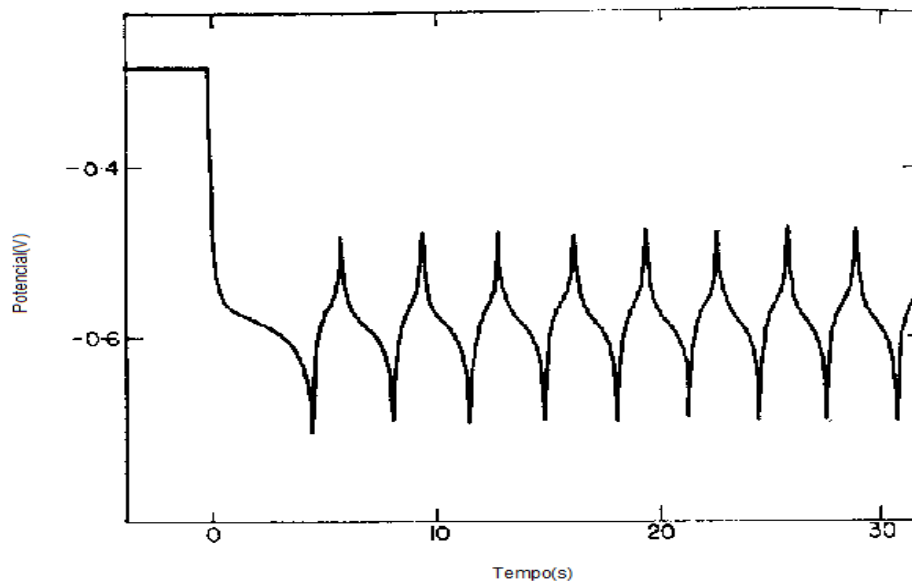


Figura 3.4 - Curva típica de uma cronopotenciometria cíclica [21].

3.3 - Técnica de Caracterização Estrutural

3.3.1- Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X (XRD) é um método de investigação indispensável para a caracterização e controle de qualidade dos materiais. O fenômeno da difração neste caso ocorre quando a radiação eletromagnética no comprimento de onda dos raios-X é espalhada pela matéria. O espalhamento dos raios-X a partir de átomos

faz produzir um padrão de difração que contém informações sobre o arranjo atômico dos materiais. Em materiais com estrutura periódica, o espalhamento dos raios-X é fortemente aumentado para aquelas condições que satisfazem a Lei de Bragg [22]. Nesta condição, ilustrada na figura 3.5, a diferença de caminho entre os raios-X espalhados deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou de outra forma pela equação (3.2):

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.2)$$

onde n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d a distância entre os centros espalhadores e θ o ângulo de incidência dos raios-X.

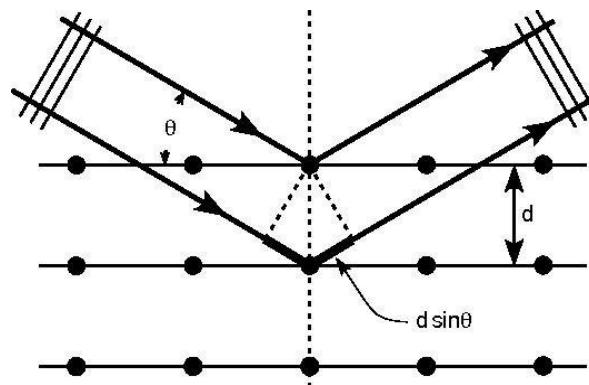


Figura 3.5 - Diagrama esquemático da difração de raios-X em um cristal.

Para um material orientado randomicamente, o espalhamento apresenta baixa intensidade e ocorre em todas as direções.

As medidas de difração de raios-X são realizadas em um difratômetro apresentado esquematicamente na figura 3.6. O feixe de raios-X é gerado na fonte de raios-X a partir da rápida desaceleração de qualquer partícula eletricamente carregada, geralmente elétrons, em um alvo metálico (ânodo). Quando esses

elétrons atingem o ânodo, provocam transições eletrônicas que dão origem a raios-X característicos com energias bem definidas. Na maioria dos difratômetros alvos de cobre são usados nos tubos de geração dos raios-X tendo um comprimento dos raios-X emitidos de 1.54 \AA ($\text{Cu}_{K\alpha}$).

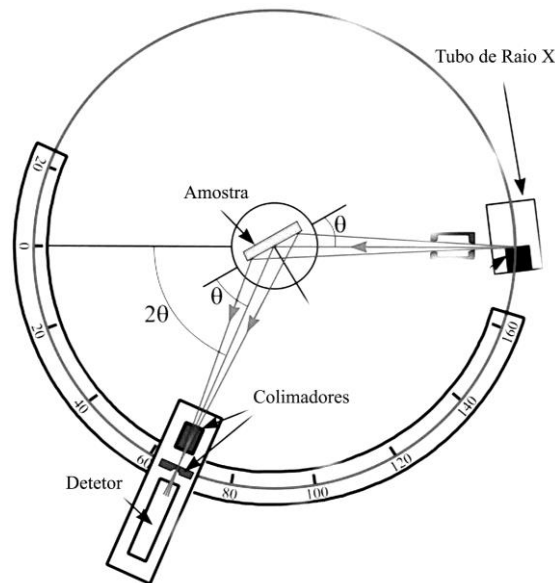


Figura 3.6 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X.

Os raios-X gerados são colimados por fendas e incidem sobre o material. Assim, durante uma medida de difração de raios-X, o material alvo se desloca de forma a variar a sua orientação com respeito ao feixe em iguais intervalos de ângulo. Por fim, os fótons espalhados são coletados em um detector e contados em número com respeito a uma determinada orientação definida pelo ângulo 2θ . Um espectro típico de difração de raios-X de um cristal de NaCl é apresentado na figura 3.7. A coordenada y do espectro representa o número de fótons detectados (intensidade da radiação), e a coordenada x representa o ângulo entre a amostra e o feixe incidente. Os picos observados no padrão de difração tem origem no espalhamento dos raios-X por planos cristalinos específicos da estrutura periódica do NaCl. A determinação do ângulo de espalhamento a partir do padrão de difração permite,

com o uso da equação de Bragg, identificar a *distância* (d) entre planos específicos da estrutura do material.

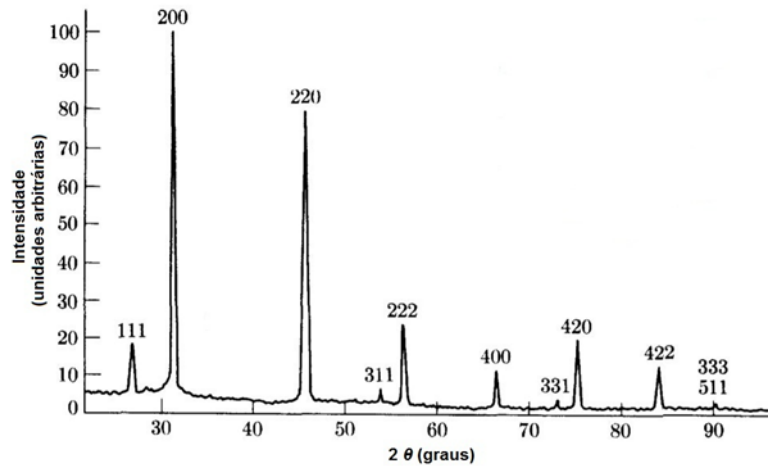


Figura 3.7 – Padrão de difração de raios-X típico de uma amostra de NaCl [22].

A coordenada y do espectro representa o número de fótons detectados (intensidade da radiação), e a coordenada x representa o ângulo entre a amostra e o feixe incidente. Os picos observados no padrão de difração tem origem no espalhamento dos raios-X por planos cristalinos específicos da estrutura periódica do NaCl. A determinação do ângulo de espalhamento a partir do padrão de difração permite, com o uso da equação de Bragg, identificar a *distância* (d) entre planos específicos da estrutura do material.

Neste trabalho, a difração de raios-X foi usada para monitorar alterações na estrutura atômica dos géis de V_2O_5 em função da concentração de dopantes nas amostras. As análises por difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro RIGAKU ULTIMA 4 em funcionamento no Laboratório de Difração de Raios-X da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA).

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.1 - Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica foi realizada com o auxílio de um potenciostato/galvanostato VERSASTAT 3 (PARTM). As análises por CV ocorreram em uma janela de potencial que foi de -1.0 a 1.0 V com taxa de varredura de 10 mV/s. Na figura 4.1 apresentamos as medidas de CV para um depósito de V_2O_5 tratado termicamente a 120 °C por 1h. Podemos observar a presença de três picos catódicos e três anódicos no voltamograma relativo ao primeiro ciclo de varredura.

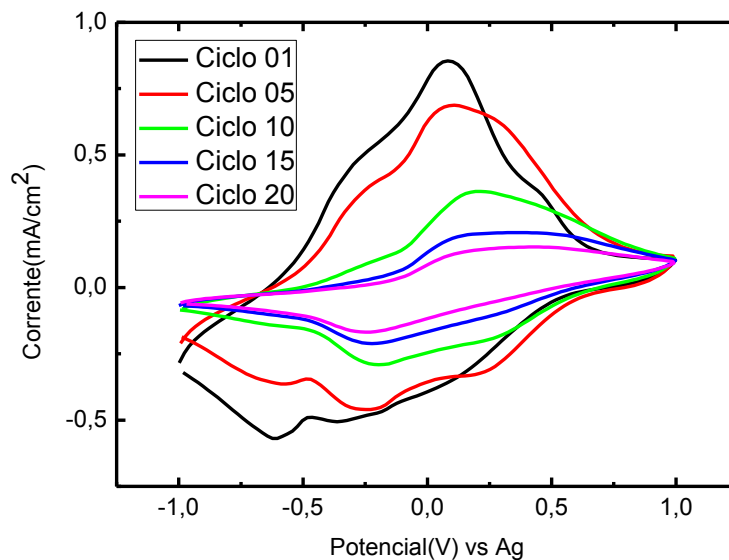


Figura 4.1 - Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 recozida a 120 °C.

Estes picos estão associados à intercalação e deintercalação dos íons de lítio em sítios da estrutura do V_2O_5 . Os picos catódicos, associados à intercalação de lítio ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$) foram estimados em 0.29 V – 0.34 V e - 0.60 V. Os picos anódicos foram estimados em - 0.21 V, 0.08 V e 0.32 V. A evolução dos voltamogramas para ciclos consecutivos de varredura é marcada por alterações nos potenciais de

intercalação e deintercalação dos íons de lítio. O vigésimo ciclo de varredura se caracteriza pela presença de apenas um pico catódico em - 0.25 V e um anódico em 0.25 V, indicando que mudanças estruturais irreversíveis nos depósitos ocorreram. A figura 4.2 traz um CV de uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO. Aqui também observamos uma estrutura com três picos catódicos em 0.43 V, - 0.40 V e - 0.84 V, e três anódicos nos potenciais de - 0.65 V, - 0.18 V e 0.22 V. A variação nos potenciais catódicos e anódicos se deve provavelmente a mudanças na estrutura do óxido devido à dopagem com ZnO.

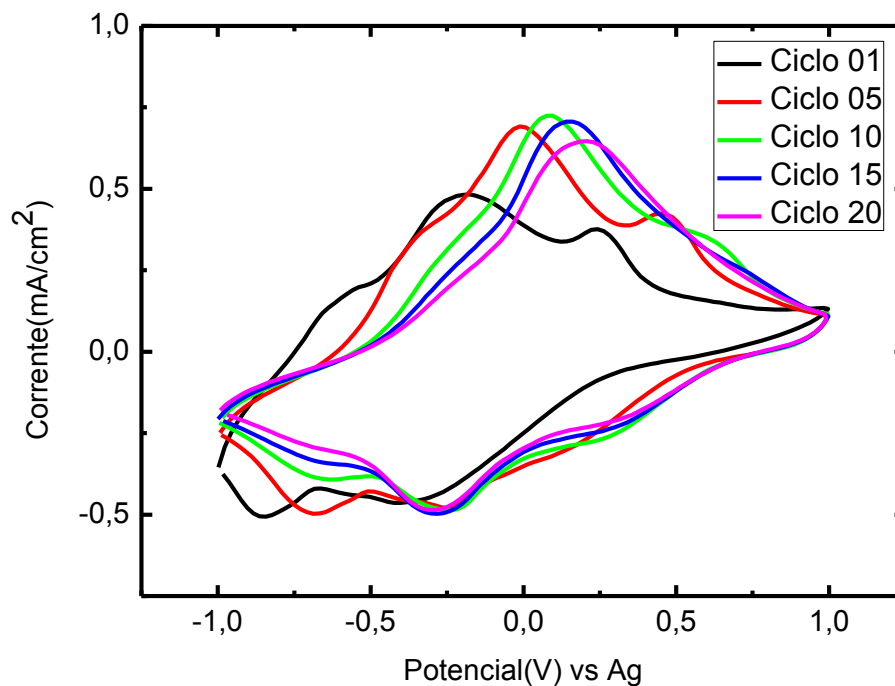


Figura 4.2 - Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO e recozida a 120 °C.

O efeito do tratamento térmico a 450 °C pode ser observado no voltamograma de uma amostra de V_2O_5 não dopada (Figura 4.3). Este apresenta uma estrutura com dois picos catódicos em 0.07 V e 0.25 V, e dois anódicos nos potenciais de

- 0.02 V e 0.25 V. Após ciclos consecutivos de varredura, podemos observar um aumento da área sob as curvas dos voltamogramas. Isso está relacionado com o aumento da carga elétrica intercalada/deintercalada dos depósitos, e vai de encontro com as voltametrias das amostras recozidas a 120 °C.

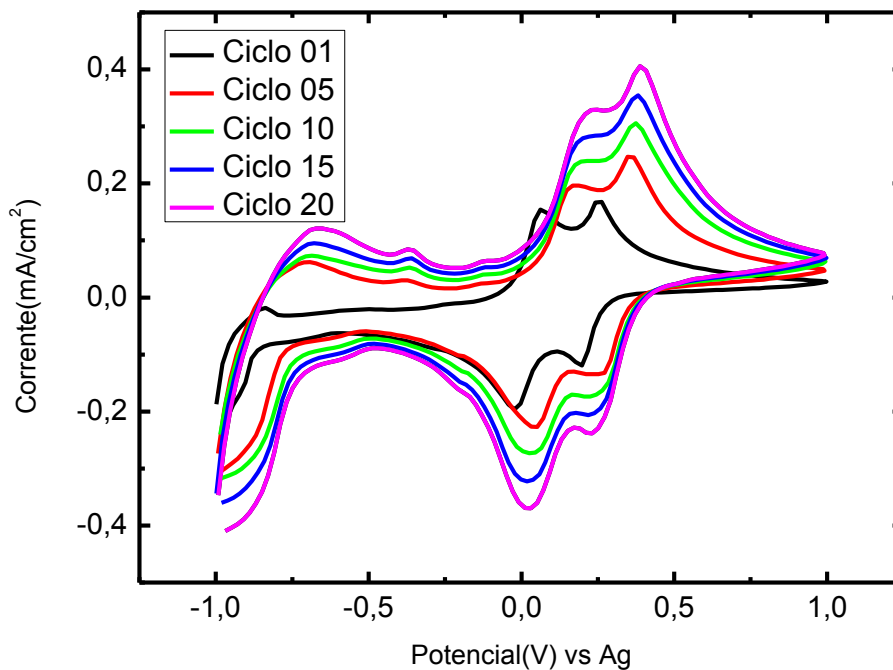


Figura 4.3 - Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 recozida a 450 °C.

O efeito do tratamento térmico para a amostra dopada com ZnO é apresentado na figura 4.4. Nesta, é possível verificar a presença de uma estrutura com dois picos catódicos em 0.05 V e - 0.16 V, e dois anódicos em - 0.09 V e 0.10 V referentes ao primeiro ciclo de varredura. Após o vigésimo ciclo observamos um deslocamento dos picos catódicos/anódicos para mais altos potenciais e o aparecimento de picos extras em regiões entre - 1.0 V e - 0.25 V. Novamente fica evidente o aumento da área dos voltamogramas com o número de ciclos.

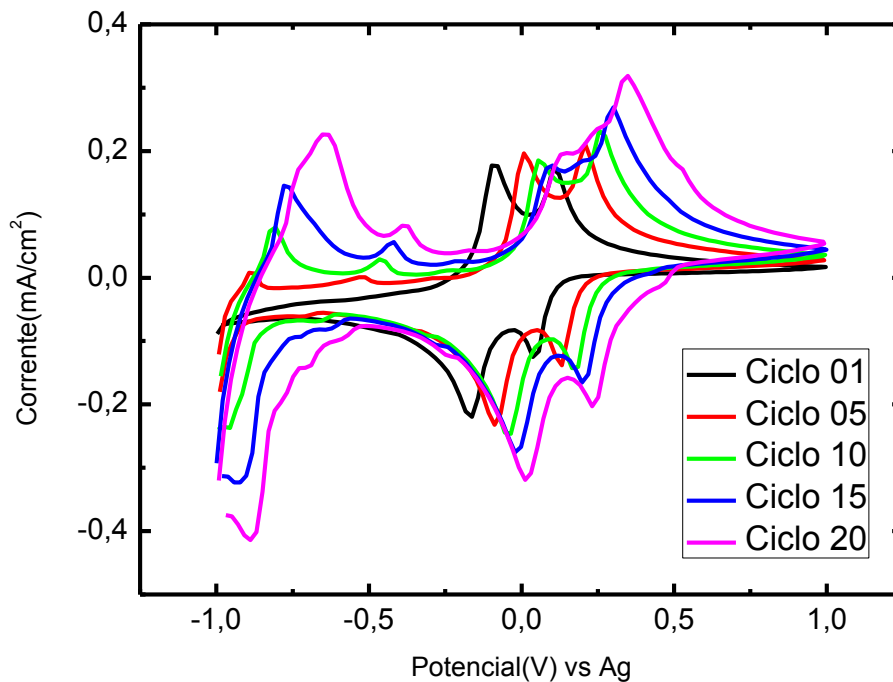


Figura 4.4 - Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO e recozida a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir das análises por voltametria cíclica foi possível estimar a eficiência eletroquímica por ciclo de varredura para cada uma das amostras usando a equação 4.1, abaixo:

$$\text{Eficiência Eletroquímica} = \frac{\text{Area do Voltamograma}^{\text{ciclo } n}}{\text{Area do Voltamograma}^{\text{ciclo } 1}} \times 100\% \quad (4.1)$$

Na figura 4.5(a) podemos observar que a eficiência dos processos de intercalação e de-intercalação não é constante em ciclos consecutivos. Como o processo é reversível, os dados são apenas relativos à reação de intercalação. Podemos observar que a eficiência no processo de intercalação cai 75 % no vigésimo ciclo com respeito ao primeiro ciclo. Isto se deve a mudanças estruturais irreversíveis na estrutura do óxido. A dopagem com ZnO leva a uma melhora

substantial na eficiência de intercalação dos íons de lítio como observado na figura 4.5(b).

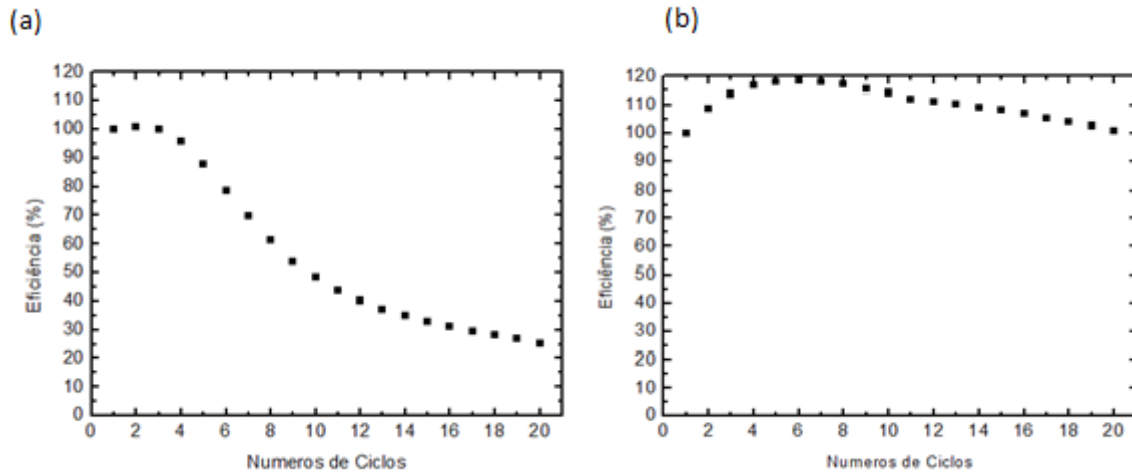


Figura 4.5 - Eficiência eletroquímica em função do número de ciclos para uma amostra de V_2O_5 não dopada (a) e uma dopada com 5 mol% de ZnO (b). (amostras recozidas a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora).

O efeito do tratamento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ leva a um aumento da eficiência eletroquímica dos depósitos, independentemente da dopagem com ZnO. No caso da amostra de V_2O_5 não dopada (figura 4.6(a)), o aumento da eficiência é maior que um fator dois. Da mesma forma, a amostra dopada com ZnO apresenta um aumento significativo da eficiência eletroquímica com o número de ciclos (figuras 4.6(b)).

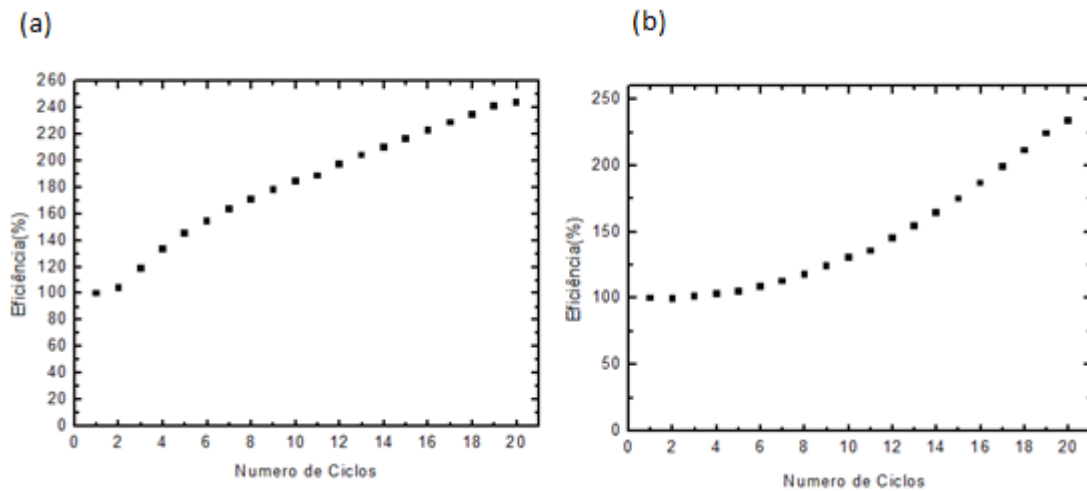


Figura 4.6 – Eficiência eletroquímica em função do número de ciclos para uma amostra de V_2O_5 não dopada (a) e uma dopada com 5 mol% de ZnO (b). (recozidas a 450 °C por uma hora).

Os resultados demonstram que o aumento da eficiência eletroquímica está fortemente associado a maior temperatura do tratamento térmico neste caso. Sendo assim, a partir deste ponto iremos apresentar os demais resultados com respeito à apenas as amostras recozidas a 450 °C.

4.2 - Caracterização Estrutural – Difração de Raios X

As análises por difração de raios X são apresentadas na figura 4.7. Na figura 4.7(a) apresentamos difratogramas de uma amostra de V_2O_5 não dopada e outra dopada com 5 mol% de ZnO. Na figura 4.7 (b) são apresentados o padrão de difração do V_2O_5 cristalino e do óxido de estanho (FTO) usado como substrato. Podemos observar que a dopagem com zinco não afeta a ordem de longo alcance dos depósitos. Estes foram indexados em termos da estrutura ortorrômbica do V_2O_5 cristalino [23].

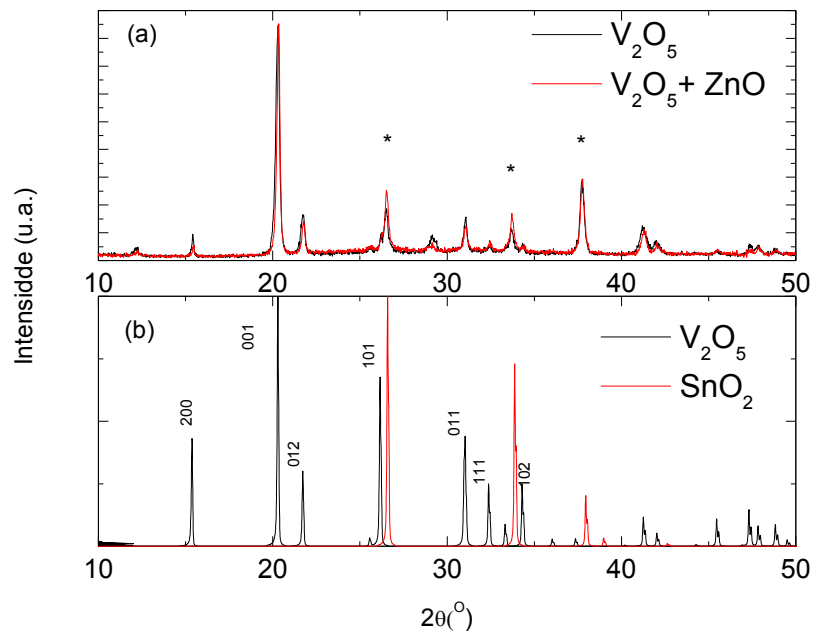


Figura 4.7 – Difração de raios X para uma amostra de V_2O_5 não dopada e uma dopada com 5 mol% de ZnO (ambas recozidas a 450 °C por uma hora) (a) e padrão de difração de raios X para o V_2O_5 cristalino e o SnO_2 (FTO) (b).

4.3 - Caracterização Eletroquímica por Cronoamperometria

As medidas de cronoamperometria foram realizadas aplicando-se pulsos de potencial de -1.0 a 1.0 V, com tempo de pulso de 60 s, em ciclos consecutivos. As figuras 4.8 e 4.9 apresentam curvas de cronoamperometria para uma amostra de V_2O_5 não dopada e uma dopada com ZnO, ambas recozidas a 450 °C por uma hora.

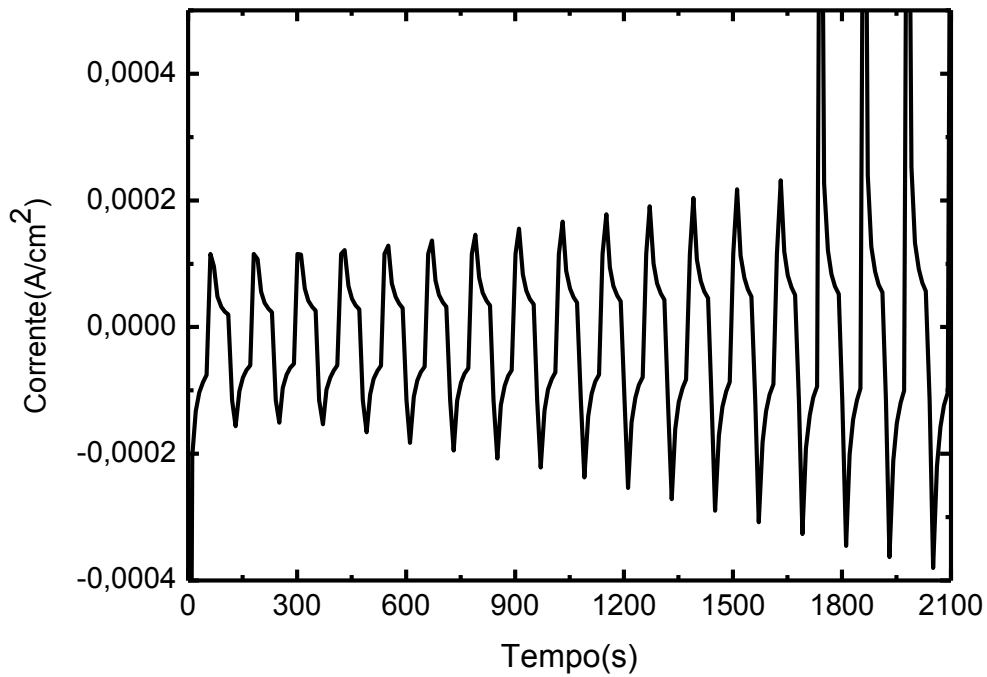


Figura 4.8 – Cronoamperograma de uma amostra de V₂O₅ recozida a 450 °C.

Percebe-se das figuras 4.8 e 4.9 o aumento da densidade de corrente para ciclos consecutivos de cronoamperometria. A partir destas curvas, foi possível estimar a quantidade de carga intercalada/deintercalada em ciclos consecutivos. Os resultados são apresentados na figura 4.10 (a) e (b).

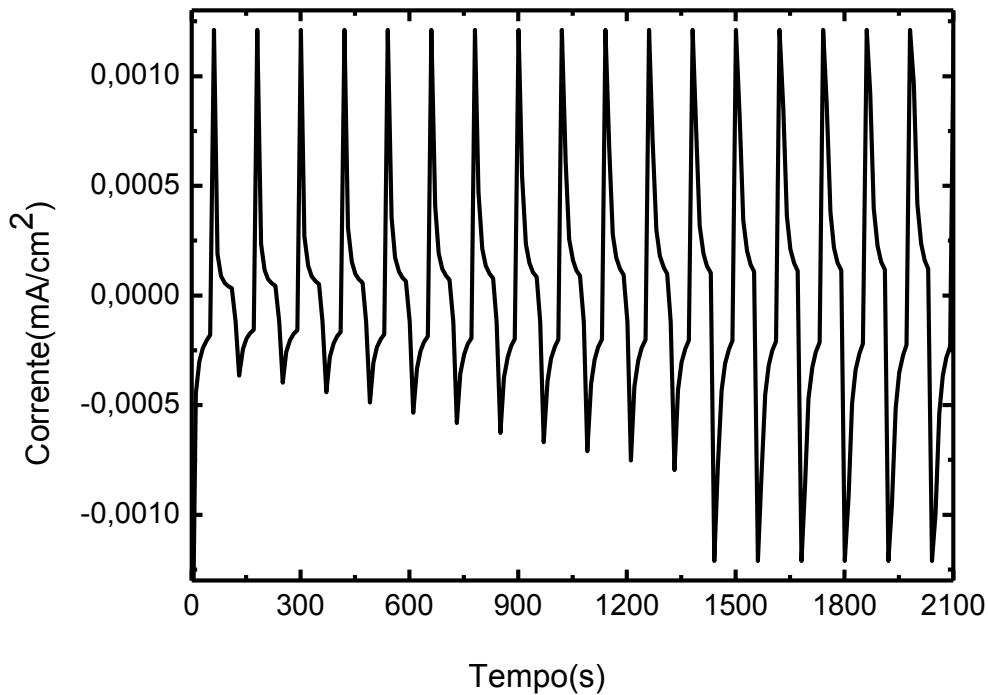


Figura 4.9 – Cronoamperograma de uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO e recozida a 450 °C.

Podemos observar que o comportamento eletroquímico das amostras evolui com o número de ciclos. Para a amostra de V_2O_5 não dopada (figura 4.10(a)), a quantidade de carga intercalada no primeiro ciclo fica em torno de 30 mC. Porém, após 100 ciclos de análise este valor sobe para 100 mC, decaindo para 70 mC após 180 ciclos consecutivos. Entretanto, a amostra dopada com ZnO apresenta uma carga no primeiro ciclo da ordem de 60 mC, sendo que após 180 ciclos de análise a carga intercalada/deintercalada fica em torno de 110 mC. Portanto, os resultados experimentais demonstraram claramente que a presença de ZnO contribuiu significativamente para um melhor desempenho cronoamperométrico dos depósitos.

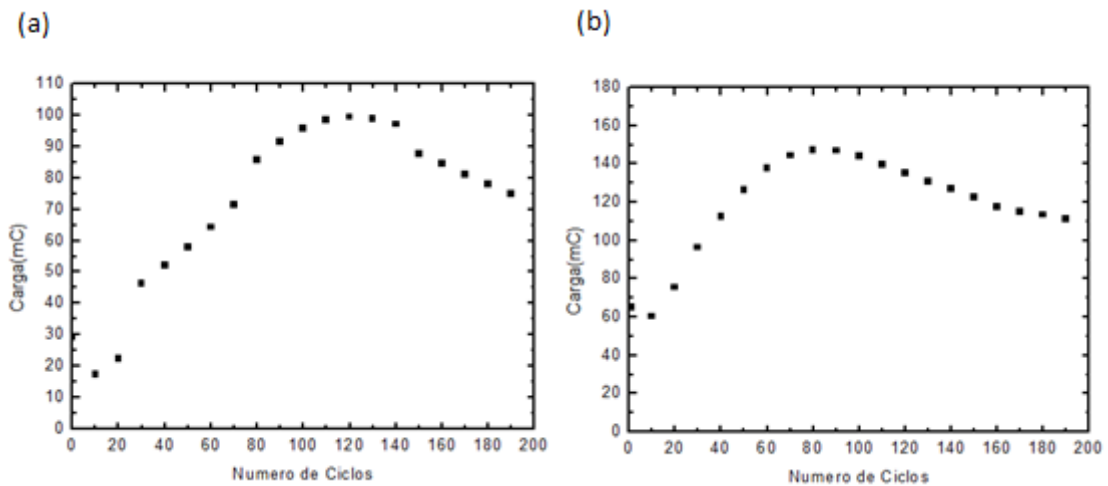


Figura 4.10 – Carga intercalada/deintercalada versus número de ciclos para uma amostra de V_2O_5 (a) e uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO (b) (ambas amostras recozidas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora).

4.4 - Caracterização Eletroquímica por Cronopotenciometria

As medidas de cronopotenciometria em ciclos consecutivos foram utilizadas para estimar a capacidade específica dos eletrodos durante os processos de intercalação/deintercalação dos íons de Li nos depósitos de V_2O_5 . As mesmas foram realizadas em uma janela de potencial de - 1.0 a 1.0 V, com uma taxa de 200 mA/g. A figura 4.11 (a) e (b) apresenta curvas de cronopotenciometria cíclica para amostras de V_2O_5 não dopada (a) e dopada com 5 mol% de ZnO (b).

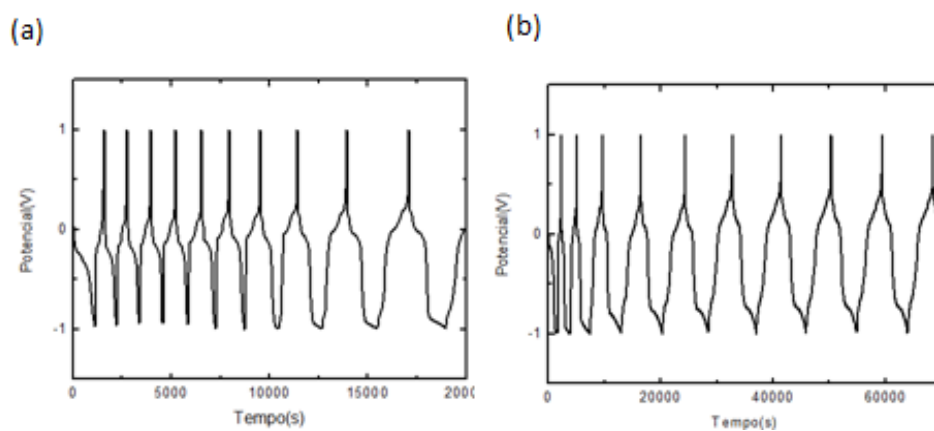


Figura 4.11 – Cronopotenciometria cíclica de uma amostra de V_2O_5 (a) e uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO (b), ambas recozidas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.

Em ambos os casos podemos notar uma melhora no desempenho dos eletrodos após 10 ciclos consecutivos de intercalação/deintercalação dos íons de Li. A área sobre a curva de potencial versus tempo nos gráficos é relacionada à capacidade específica dos eletrodos testados. Podemos então notar que a amostra dopada com ZnO apresenta uma capacidade específica maior que a amostra com apenas V_2O_5 . Esse comportamento foi observado para todos os ciclos estudados. A partir das medidas de cronopotenciometria a capacidade específica foi estimada usando-se a equação 3.1. Os resultados são apresentados na figura 4.12, para uma amostra de gel de V_2O_5 . Podemos observar os baixos valores de capacidade específicas dos primeiros três ciclos da amostra de V_2O_5 recozida a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, a reversibilidade no processo de intercalação/deintercalação dos íons de lítio só é observada a partir do terceiro ciclo de cronopotenciometria, com valores de capacidade específica em torno de 27 mAhg^{-1} , valor bem abaixo do valor de referência de 140 mAhg^{-1} . O efeito da adição de ZnO é apresentado na figura 4.13. Observa-se ainda uma irreversibilidade nos primeiros ciclos de intercalação e deintercalação dos íons de Li. Porém após o terceiro ciclo, os valores de capacidade são um fator três vezes maior do que o apresentado pela amostra de V_2O_5 não dopada. A evolução da capacidade após dez ciclos consecutivos de cronopotenciometria é apresentada na figura 4.14.

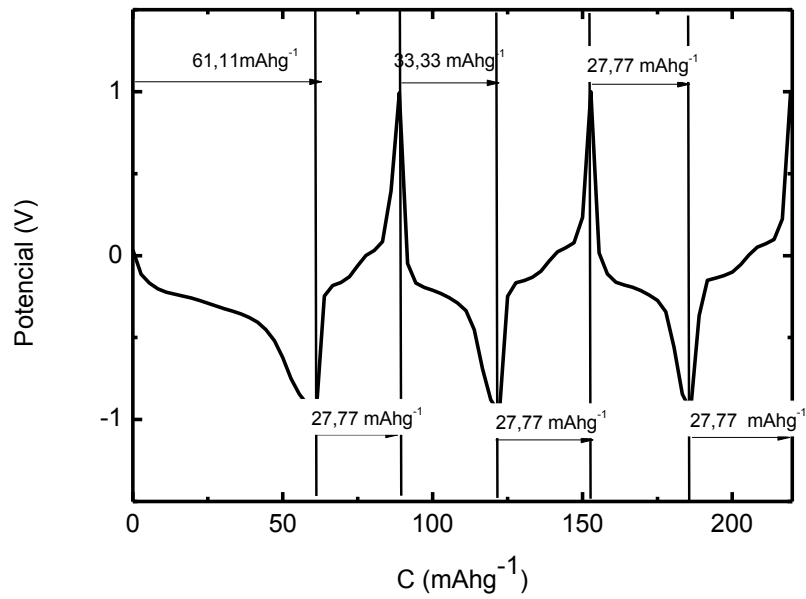


Figura 4.12 – Curva de potencial versus capacidade específica (C) para uma amostra de V_2O_5 recozida a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.

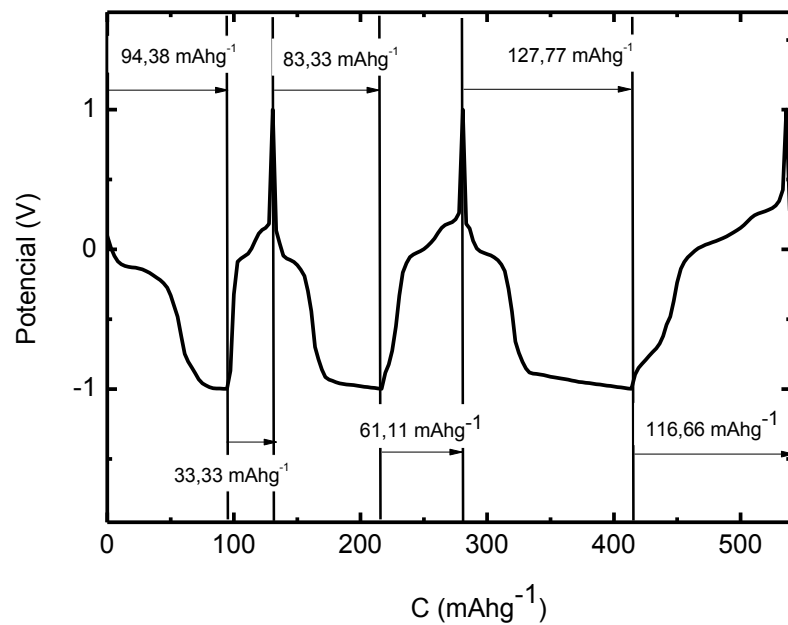


Figura 4.13 – Curva de potencial versus capacidade específica (C) para uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO e recozida a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.

Podemos observar que após dez ciclos consecutivos os valores de capacidade específica tanto durante a intercalação dos íons de Li bem com na deintercalação são superiores aos apresentados pela amostra de gel de V_2O_5 . Na amostra de V_2O_5 não dopada (figura 4.14(a)), os valores iniciais de capacidade ficam em torno de 30 mAhg^{-1} , chegando a 90 mAhg^{-1} após 10 ciclos consecutivos.

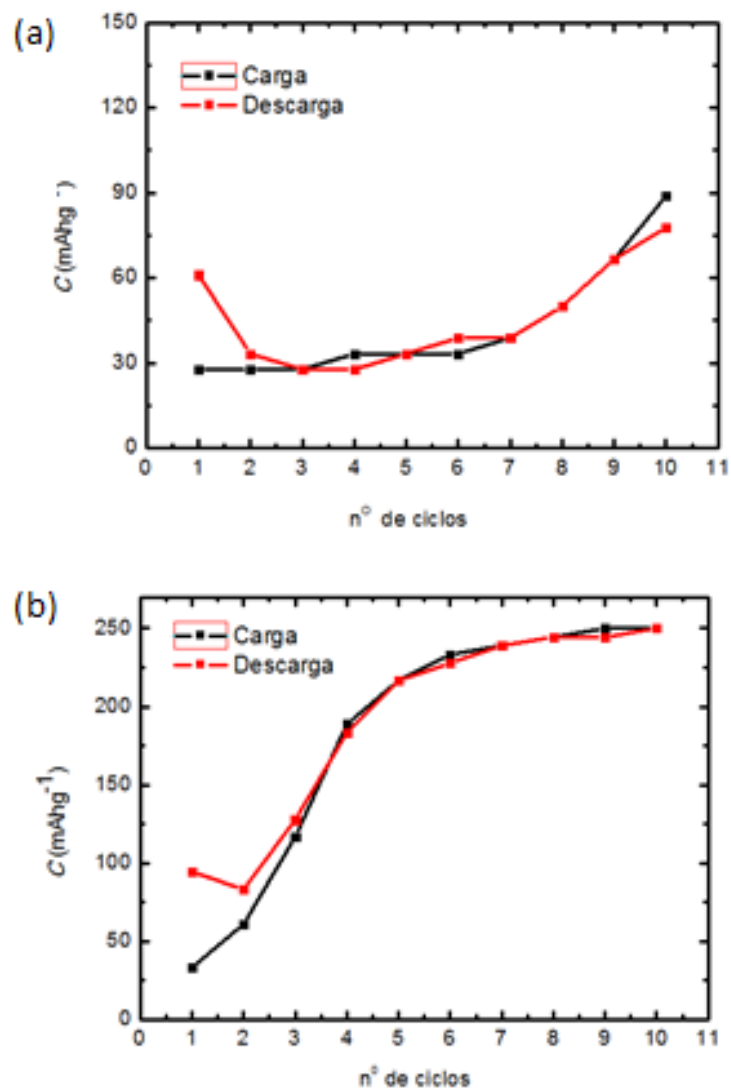


Figura 4.14 – Capacidade específica versus número de ciclos para uma amostra de V_2O_5 (a), e uma amostra de V_2O_5 dopada com 5 mol% de ZnO (b), ambas recozidas a 450°C por uma hora.

Por outro lado, o desempenho da amostra dopada com ZnO é superior. Nos ciclos iniciais para esta amostra a capacidade específica média tanto (intercalação/deintercalação) é da ordem de 75 mAhg^{-1} . Porém, após dez ciclos este valor sobe para 250 mAhg^{-1} , aproximadamente 150% maior do que a capacidade apresentada pela amostra contendo apenas V_2O_5 . Estes resultados deixam claro o efeito do óxido de zinco no desempenho eletroquímico dos depósitos.

Capítulo 5 – Conclusões

Como principais conclusões deste trabalho podemos citar:

- i) Foi possível sintetizar géis de V_2O_5 dopados com ZnO sem alterações drásticas da estrutura atômica dos óxidos de vanádio, conforme resultados de difração de raios X;

Para as amostras recozidas a 120 °C, foi observado que:

- ii) Os potenciais de intercalação e deintercalação são alterados em ciclos consecutivos de varredura, indicando modificações locais na estrutura dos depósitos;
- iii) As amostras dopadas com ZnO apresentam uma eficiência eletroquímica superior as amostras não dopadas;

Para as amostras recozidas a 450 °C, foi observado que:

- iv) A eficiência eletroquímica apresentada por estas amostras é superior aquela apresentada pelas amostras a 120 °C independente da dopagem com ZnO;
- v) Entretanto as capacidades específicas são afetadas pela dopagem com óxido de zinco. Neste caso a amostra dopada com ZnO é superior. Nos ciclos iniciais para esta amostra a capacidade especifica média tanto (intercalação/deintercalação) é da ordem de 75 mAhg^{-1} . Porém, após dez ciclos este valor sobe para 250 mAhg^{-1} , aproximadamente 150% maior do que a capacidade apresentada pela amostra contendo apenas V_2O_5 .

Por fim, os resultados experimentais apresentados neste trabalho demonstram que o óxido de vanádio dopado com ZnO possui um excelente potencial de aplicação para ser usado como eletrodo em baterias de íons de lítio.

Referências Bibliográficas

- [1] AL. M. Oxidation of propane to acrylic acid on $V_2O_5 - P_2O_5$ – Based Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 101, p. 389-395, 1986.
- [2] YU, H. Y.; KANG, B. H.; PI, U. H.; PARK, C. W.; CHOI, S. Y.; KIM, G. T. V_2O_5 nanowire based nanoelectronic devices for helium detection. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 25, 2005.
- [3] LIN, Y.-S.; TSAI, C.W. Reactive sputtering deposition of V_2O_5 -z on flexible PET/ITO substrates for electrochromic devices. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, n. 22-23, p. 5641-5645, 2008.
- [4] RAIBLE, I. et al. V_2O_5 nanofibres: Novel gas sensors with extremely high sensitivity and selectivity to amines. *Sensors And Actuators B-Chemical*. v. 106, p. 730-735, 2005.
- [5] COUSTIER, F.; PASSERINI, S.; SMYRL, W.H. A 400 mAh/g aerogel-like V_2O_5 cathode for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, p. L73-L74, 1998.
- [6] WHITTINGHAN, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical.Rev.* 104,4271- 4301, 2004.
- [7] TRUMBORE, F. A; BROADHEAD, J; PUTVINSKI, T. M. *Electrochem, Soc. Abstr*, 1973.
- [8] BROADHEAD, J; TRUMBORE, F.A. *Electrochem.Soc. Abstr.* 1973 – 1,178/179.1977.
- [9] ARMAND, M. B. In *fastion transport in solids*; van Gool, W; Ed; North - Holland: Amsterdam, 1973.
- [10] WHITTINGHAN, M. S. *Layered Compounds*; Asilomar: Monterey, CA, 1972.

- [11] MOSHFEGH, A.Z; IGNATIEV, A. Formation and characterization of thin film vanadium oxides: Auger electron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and optical reflectance studies. *Thin Solid Films*, v. 198,(1-2), pp. 251-268, 1991.
- [12] WALDIR J.A. Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.
- [13] C.B. ALEX. Crescimento de filmes finos de óxido de vanádio depositados eletroquimicamente. Tese apresentada em Ciências pelo Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da UFPR, Curitiba, 2010.
- [14] BEKE, S. A review growth of V_2O_5 films from 1885 to 2010. *Thin Solid Films* 519 1761-1771, 2011.
- [15] Z.S GUAN, I.N YAO, Y.A YANG, B.H. Loo, J. *Electroanal. Chem*; 443,175 (1999).
- [16] LIVAGE, J. *Solid state ioncs.* 50, (3-4), 307-313 (1992).
- [17] ALDEBERT, P; BAFFIER, N; GHARBI, N, LIVAGE, J. *Materials Research Bulletin*, 16, (6), 669-676, 1981.
- [18] ALONSO, B; LIVAGE, J. Synthesis of vanadium oxide gels from peroxovanadic acid solutions: A ^{51}V NMR study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 148, p. 16-19, 1999.
- [19] GOSSER, D. K., *Cyclic voltammetry : simulation and analysis of reaction mechanisms*, New York, N.Y.: VCH, 1993.
- [20] A.J. BARD. *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [21] H.B.HERMAN; A.J.BARD. Application of cyclic chronopotentiometry to the study of electrode reaction mechanisms. *Anal.Chem*, 35, 1121, 1963.

[22] CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.1978.

[23] WYCKOFF, R. W. G. Crystal Structures, New York: John Wiley and Sons,(Vol.2), 1964.