

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



Dissertação

**Síntese e caracterização de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) dopado com óxido de zinco (ZnO) para aplicação como cátodo em baterias de íons de lítio**

**Edjan Alves da Silva**

Pelotas, 2016

**Edjan Alves da Silva**

**Síntese e caracterização de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) dopado com óxido de zinco (ZnO) para aplicação como cátodo em baterias de íons de lítio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Langie da Silva  
Coorientador: Prof. Dr. César António Oropesa Avellaneda

Pelotas, 2016

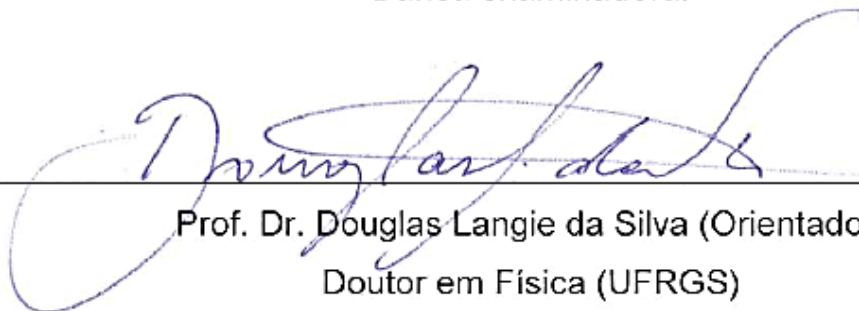
**Edjan Alves da Silva**

Título: Síntese e caracterização de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) dopado com óxido de zinco (ZnO) para aplicação como cátodo em baterias de íons de lítio

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção de grau de mestre em Física, Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

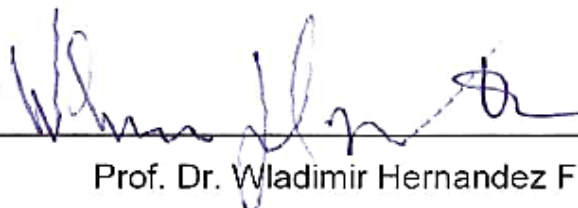
Data da Defesa: 26 de fevereiro de 2016

Banca examinadora:



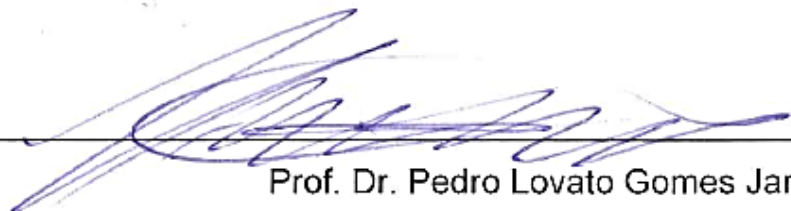
---

Prof. Dr. Douglas Langie da Silva (Orientador)  
Doutor em Física (UFRGS)



---

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores  
Doutor em Física (UFRGS)



---

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim  
Doutor em Física (UFRGS)

Dedico esta dissertação aos meus pais Edmilson e Rosália que sempre me incentivaram para que eu buscasse meus objetivos, e aos meus irmãos pelo companheirismo.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Deus pela a oportunidade de chegar à fase final deste trabalho.

Aos meus pais Edmilson e Rosália, e irmãos Rosenildes, Rosilde, Ednilson, Rosineide e Kássia.

Ao Prof. Dr. Douglas Langie pela orientação, amizade, imensa paciência e ensinamentos durante esses dois anos de extremo aprendizado.

Ao Prof. Dr. César Avellaneda por ter aceitado me coorientar neste trabalho, pela troca de ideias, paciência e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPel por ter permitido a execução deste trabalho.

Ao grande incentivo dos professores do curso de física da UEA-CEST (Gabriel, Samuel e Israel).

Ao grande professor e amigo Dr. Marcos Rigól pelos grandes ensinamentos durante a época da graduação.

Aos colegas dos cursos de licenciaturas em Física-UEA, turma 2011

Aos meus amigos Iberson, João Paulo, Raimundo, Euler, Vera, e outros que tanto me incentivaram à chegar nesta conquista.

Ao prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores da UNIPAMPA - Campus Bagé, pelas medidas de Difração de Raios X.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos.

*“Os caminhos que conduzem o homem ao saber,  
são tão maravilhosos quanto o próprio saber.”*

Johannes Kepler

## RESUMO

DA SILVA,., Edjan Alves, **Síntese e caracterização de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) dopado com óxido de zinco (ZnO) para aplicação como cátodo em baterias de íons de lítio** 2016, 74p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

Este trabalho teve como objetivos a síntese e caracterização de géis de óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) dopados com óxido de zinco (ZnO). Estes materiais compõem uma classe especial de óxidos de vanádio, e têm sido estudados com ênfase a sua aplicação como elemento ativo em baterias de íons de lítio. Os géis de óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) foram sintetizados pela técnica de sol-gel. Nesta rota, o sol (solução aquosa formada por precursores moleculares de interesse) evolui por meio de reações de hidrólise e condensação para um estado conhecido como gel. Os géis foram produzidos 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 de ZnO a solução. Os géis sintetizados foram depositados por impregnação sobre substratos de FTO de forma a obtermos os xerogéis de  $V_2O_5$ . Os xerogéis formados foram recozidos a 393 K e 723 K e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios x (DRX), voltametria cíclica e cronopotenciometria. A difração de raios x indicou que a dopagem com ZnO não afeta a ordem de longo alcance das amostras, mesmo após recozimentos a 393 K e 723 K. Isso implica que o ZnO se encontra disperso na estrutura do óxido. As análises por MEV demonstraram que a morfologia superficial dos xerogéis não é dependente da concentração de dopantes. Cadeias de óxido de vanádio interconectadas caracterizaram a superfície dos xerogéis independente da temperatura de recozimento. Entretanto, após a intercalação de íons de lítio, a superfície das amostras é formada por microporos, precipitados e bastões. A voltametria cíclica mostrou que íons de lítio são intercalados na estrutura dos xerogéis. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra dopada com 5 mol% de ZnO. Neste caso observamos a invariância da eficiência eletroquímica do óxido frente vinte ciclos consecutivos de varredura. Além disso, os resultados de voltametria cíclica correlacionam o bom desempenho eletroquímico a concentração de dopantes, bem como a temperatura de recozimento. Os resultados de cronopotenciometria corroboram a tendência observada nas análises de voltametria cíclica. A dopagem com ZnO afeta a capacidade específica das amostras. Comparada a amostra padrão não dopada, a amostra contendo a maior concentração de ZnO apresentou capacidades próximas de 480 mAh/g para primeiro o primeiro ciclo de carga/descarga. Entretanto em todos os casos estudados, a capacidade específica cai para ciclos consecutivos. Por fim, embora tenhamos observado melhora da eficiência eletroquímica com a temperatura de recozimento, o mesmo não foi verificado nas medidas de cronopotenciometria, as quais apontam para a queda da capacidade com o aumento da temperatura de recozimento.

Palavras-chave: Baterias, Lítio, Óxido de Vanádio, Sol-Gel.

## ABSTRACT

DA SILVA., Edjan Alves, **Synthesis and characterization of vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ) doped with zinc oxide ZnO for application as cathode for lithium batteries** 2016, 74p. Dissertation ( Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

This study aimed to synthesize and characterize vanadium oxide gels ( $V_2O_5$ ) doped with zinc oxide (ZnO). These materials are part of a special class of vanadium oxides, and have been studied with emphasis on their application as active material in lithium ion batteries. Vanadium oxide gels were synthesized by the sol-gel technique. In this route, the sol (aqueous solution formed by molecular precursors) evolves through hydrolysis and condensation reactions to a state known as gel. The gels were made from aqueous solutions of  $V_2O_5$  and  $H_2O_2$  at temperature of 63 ° C. The doping of the gels occurred through the addition of ZnO to the solution. After the synthesis the gels were impregnated onto FTO substrates in order to form the xerogels of  $V_2O_5$ . The xerogels were annealed at 393 K and 723 K and characterized by scanning electron microscopy (SEM), X ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The x ray diffraction indicated that the ZnO doping does not affect the long-range order of the samples even after annealing at 393 K and 723 K. This implies that the ZnO is dispersed in oxide structure. Analysis by SEM showed that the surface morphology of the xerogel is not dependent on dopant concentration. The surface is formed by interconnected vanadium oxide chains, independently of annealing temperature. However, after the intercalation of lithium ions, the surface of the samples presents micropores, precipitates and rods. Cyclic voltammetry showed that lithium ions are intercalated in the structure of xerogels. The best results were obtained for the sample doped with 5 mol% of ZnO. In this case we observe the invariance of the electrochemical efficiency of oxide even after twenty consecutive scan. Moreover, the cyclic voltammetry results correlate the enhanced electrochemical results to the presence of dopant and annealing temperature. The results of chronopotentiometry confirm the trend observed in the analysis of cyclic voltammetry. The doped ZnO affects the specific capacity of the samples. Compared to the standard undoped sample, the sample doped with the highest ZnO concentration of ZnO presented capacities around 480 mAh/g in the first cycle of charge/discharge. However, in all cases the specific capacity falls at consecutive cycles. Finally, although we have observed improved electrochemical efficiency with annealing temperature, this was not verified in chronopotentiometry measurements which indicate the decrease of capacity with increase of annealing temperature.

Keywords: Batteries, lithium, vanadium oxide, sol-gel.



## SUMÁRIO

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### LISTA DE SÍMBOLOS

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
2.1 Baterias de íons de lítio .....	19
2.2 Mecanismos de intercalação de lítio .....	22
2.3 Cátodos para baterias de íons de lítio .....	23
2.4 Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ ).....	24
2.5 Pentóxido de Vanádio Gel ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ).....	25
2.6 Performance do $V_2O_5$ como cátodo em baterias de íons de lítio .....	27
2.7 Óxido de Zinco.....	32
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	34
3.1 A técnica sol-gel.....	34
3.2 Síntese dos Xerogéis de $V_2O_5$ .....	35
<b>3.3 Técnicas de Caracterização</b> .....	36
3.3.1 Técnicas de Caracterização Eletroquímicas.....	36
3.3.1.1 Voltametria Cíclica (CV) .....	36
3.3.1.2 Cronopotenciometria (CP).....	38
<b>3.3.2 Técnicas de Caracterização Estrutural e Morfológica</b> .....	39
3.3.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	39
3.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	41
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	44
4.1 Difração de Raios X (DRX).....	44

<b>4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	47
4.2.1 Efeito da Dopagem com ZnO e da Temperatura de Recozimento ( $T_R$ ) Sobre as Amostras Sintetizadas.....	47
4.2.2 Efeito da Intercalação de lítio ( $Li^+$ ) .....	49
4.2.2.1 Amostras Recozidas a 393 K.....	49
4.2.2.2 Amostras Recozidas a 723 K.....	50
4.3 Caracterização Voltamétrica.....	51
<b>4.4 Caracterização Cronopotenciométrica (carga/descarga galvanostática).....</b>	<b>57</b>
4.4.1 Amostras Recozidas a 393 K .....	57
4.4.2 Amostras Recozidas a 723 K .....	59
<b>CAPÍTULO 5 - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES</b> .....	<b>61</b>
<b>A APÊNDICE A – NÚMEROS DE ÍONS DE LÍTIO INTERCALADOS NAS AMOSTRAS RECOZIDAS À 393 K E 723 K.</b> .....	<b>66</b>
Neste apêndice são apresentados gráficos decorrentes das medidas de cronopotenciometria para o número de íons de lítio em função do potencial. ....	66
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1-</b> Comparação da capacidade de armazenamento de várias baterias secundárias recarregáveis (adaptado da referência [6]).	20
<b>Figura 2.2-</b> Diagrama esquemático de uma bateria de íon de lítio (adaptado da referência [12]).	21
<b>Figura 2.3 -</b> Pirâmide de base quadrada VO <sub>5</sub> . [21].	24
<b>Figura 2.4 -</b> Estrutura cristalina que descreve a fase ortorrômbica de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [21].	25
<b>Figura 2.5-</b> Ilustração esquemática dos modelos estruturais do gel de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ao longo do plano ac propostos por (a) Livage <i>et al.</i> [21] e (b) Oka <i>et al.</i> [22]. (referência [28]).	26
<b>Figura 2.6 -</b> Estrutura do gel de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> n.H <sub>2</sub> O). As moléculas de água são apresentadas em verde [29].	26
<b>Figura 2.7-</b> Diagrama (T,x) com T= temperatura e x= número de lítio intercalado, representando as mudanças de fases.	28
<b>Figura 2.8 -</b> Comparação do arranjo dos poliedros de VO <sub>5</sub> na estrutura do a) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , b) α-Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , c) ε- Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e d) δ- Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [38].	28
<b>Figura 2.9 -</b> Curvas do primeiro ciclo de carga/descarga para o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> cristalino a 500°C ciclado numa janela de potencial de 0,4 a -1,1 V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> à uma corrente de 25 μA/cm <sup>2</sup> e na segunda janela de potencial de 0,4 a -1,6 V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> com correntes de 100 μA/cm <sup>2</sup> e 200 μA/cm <sup>2</sup> [41].	29
<b>Figura 2.10-</b> Intercalação eletroquímica do lítio para dentro do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mostrando a evolução das fases com o grau de intercalação de lítio e o ciclo da fase ω [11].	30
<b>Figura 2.11-</b> Curvas de descarga de ciclos iniciais para o V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a) cristalino e b) xerogel [42].	31
<b>Figura 2.12-</b> Capacidade de descarga em função da densidade de corrente com filmes de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> cristalinos em diferentes taxas de Vanádio (V) por Titânio (Ti) ciclado numa janela de potencial de 0 a -1,5 V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> [43].	31
<b>Figura 2.13-</b> Equivalentes de lítio intercalados, para filmes de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> n.H <sub>2</sub> O xerogel e filmes de Ag-Ag <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .n H <sub>2</sub> O em diferentes taxas molares de Ag/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O. Densidade de Corrente de 800 mA/g em potencial ( vs. Ag/Ag <sup>+</sup> ) vs. x. [44]	32
<b>Figura 2.14-</b> Estrutura cristalina do óxido de zinco com átomos de zinco (Zn <sup>2+</sup> ) em cor amarela e oxigênio (O <sup>2-</sup> ) na cor cinza [58].	33

<b>Figura 3.1-</b> Ilustração das etapas de síntese e preparação das amostras. ....	35
<b>Figura 3.2-</b> Célula eletroquímica de três eletrodos. ....	36
<b>Figura 3.3-</b> Voltamograma cíclico típico em processos reversíveis composto de regiões de potências e correntes anódicas $i_{pa}/E_{pa}$ e catódicas $i_{pc}/E_{pc}$ . ....	37
<b>Figura 3.4-</b> Cronopotenciograma típico exemplificando a variação do potencial em função do tempo para um valor fixo de corrente elétrica.....	38
<b>Figura 3.5-</b> Diagrama esquemático da difração de raios x em um cristal [71]. ....	40
<b>Figura 3.6-</b> Diagrama esquemático de um difratômetro de raios x(adaptado da referência [72]). ....	40
<b>Figura 3.7-</b> Padrão de difração de raios x típico do NaCl [73].....	41
<b>Figura 3.8-</b> Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura [74]. .....	42
<b>Figura 3.9-</b> Ilustração do esquema da produção de elétrons secundários e retroespalhados [74].....	43
<b>Figura 4.1-</b> Difrátogramas das amostras de A $V_2O_5$ -XRG (a), A $V_2O_5$ -1XRG (b), A $V_2O_5$ -3XRG (c) e A $V_2O_5$ -5XRG (d) recozidas a 393K.Adicionalmente são apresentados difratogramas do substrato de FTO e um difratograma padrão do gel de $V_2O_5$ . ....	45
<b>Figura 4.2-</b> Difrátogramas evidenciando os picos de Bragg relativos ao plano (001) da estrutura dos géis.....	46
<b>Figura 4.3-</b> Difrátogramas das amostras de R $V_2O_5$ -XRG (a) e R $V_2O_5$ -5XRG (b) recozidas à 723 K. Adicionalmente, um difratograma padrão do substrato de FTO e do $V_2O_5$ cristalino são apresentados para fins de comparação.....	47
<b>Figura 4.4-</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de $AV_2O_5$ -XRG (a), $AV_2O_5$ -1XRG (b), $AV_2O_5$ -3XRG (c) e $AV_2O_5$ -5XRG (d).....	48
<b>Figura 4.5-</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) R $V_2O_5$ -XRG e (b) R $V_2O_5$ -5XRG.....	49
<b>Figura 4.6-</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras intercaladas com lítio de A $V_2O_5$ -XRG (a) , A $V_2O_5$ -1XRG (b), A $V_2O_5$ -3XRG (c) e A $V_2O_5$ -5XRG (d), após dez ciclos consecutivos de intercalação e deintercalação. O "inset" da figura 4.6 a e b apresenta detalhes a respeito da morfologia dos xerogéis .....	50

<b>Figura 4.7-</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a) e $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (b), após dez ciclos consecutivos de intercalação e deintercalação de íons de lítio. O "inset" em cada uma das figuras traz uma ampliação de regiões específicas das amostras. ....	51
<b>Figura 4.8-</b> Voltamogramas das amostras de $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$ (b), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$ (c) e $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (d). Os voltamogramas foram obtidos em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs $\text{Ag}^+$ durante vinte ciclos consecutivos de varredura. ....	52
<b>Figura 4.9-</b> Voltamogramas de ciclos alternados das amostras de $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$ (b), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$ (c) e $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (d), obtidos em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs $\text{Ag}^+$ . ....	53
<b>Figura 4.10-</b> Voltamogramas das amostras de $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a) e $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (b), obtidos em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs $\text{Ag}^+$ durante vinte ciclos consecutivos de varredura. ....	54
<b>Figura 4.11-</b> Voltamogramas de ciclos alternados das amostras de $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a) e $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (b), obtidos em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs $\text{Ag}^+$ . ....	54
<b>Figura 4.12-</b> Curvas de carga e descarga para as amostras de $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$ (b), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$ (c) e $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (d), obtidas em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs $\text{Ag}^+$ . ....	57
<b>Figura 4.13-</b> Capacidade específica em função do número de ciclos para as amostras $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$ (b), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$ (c) e $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (d) .....	58
<b>Figura 4.14-</b> Curvas de carga e descarga para as amostras de $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a) e $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (b), obtidas em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs $\text{Ag}^+$ . ....	59
<b>Figura 4.15-</b> Capacidade específica em função do número de ciclos para as amostras de $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a) e $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (b). ....	60
<b>Figura 5.1-</b> Eficiência eletroquímica dos processos de intercalação e deintercalação dos íons de lítio em função do número de ciclos para as amostras $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$ (b), $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$ (c) e $\text{A V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (d) .....	61
<b>Figura 5.2-</b> Eficiência eletroquímica dos processos de intercalação e deintercalação dos íons de lítio em função do número de ciclos para as amostras $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ (a) e $\text{R V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ (b).....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1-</b> Principais vantagens e desvantagens das baterias de íons de lítio (adaptada da referência [11]).	21
<b>Tabela 2.2-</b> Números de íons de lítio intercalados com respeito a fase cristalográfica do óxido [35,36,37].	27
<b>Tabela 2.3-</b> Correlação entre número de átomos de lítio intercalados e fase cristalográfica do óxido [40].	29
<b>Tabela 4.1-</b> Parâmetros experimentais das amostras estudadas no presente trabalho. (C <sub>ZnO</sub> – Concentração de ZnO, T <sub>R</sub> – Temperatura de Recozimento, t <sub>R</sub> – tempo de recozimento).	44
<b>Tabela 4.2-</b> Parâmetros estruturas das medidas de DRX das amostras recozidas a 393 K.	46
<b>Tabela 4.3--</b> Valores dos potenciais de picos anódicos (intercalação) e catódicos (deintercalação) das amostras de AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - XRG, A V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -1XRG, A V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -3XRG e A V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5XRG.	55
<b>Tabela 4.4-</b> Valores dos potenciais de picos anódicos (intercalação) e catódicos (deintercalação) das amostras de R V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - XRG e R V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5XRG	56
<b>Tabela 5.1-</b> Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimo ciclo das amostras de AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -XRG, A V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -1XRG, A V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -3XRG e A V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5XRG.	62
<b>Tabela 5.2-</b> Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimo ciclo nas amostras de R V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - XRG e R V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5XRG.	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Pentóxido de Vanádio

ZnO- Óxido de Zinco

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- Peróxido de hidrogênio

LIBs- Bateria de íons de lítio

PC- Carbonato de Propileno

VC- Voltametria Cíclica

CP- Cronopotenciometria

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

XRD- Difração de Raios X

XRG- Xerogel

FTO- Óxido de estanho dopado com flúor

LiClO<sub>4</sub>-Perclorato de lítio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\theta$  - Ângulo de difração  
 $\lambda$  - Comprimento de onda dos raios X  
mA - mili-ampere.  
C – Capacidade específica  
Å – Angstrom  
A - Ampere  
x – íons de lítio  
d - Distância interplanar  
 $d_{001}$  - Distância interplanar Basal  
E – Potencial  
Li – Lítio  
L = Limite de coerência  
 $\beta$ =largura à meia altura  
°C - grau Celsius  
K- Kelvin  
s - Segundos  
 $E_{pa}$  – Potencial de pico anódico.  
 $E_{pc}$  – Potencial de pico catódico.  
I – Corrente  
 $I_{pa}$  – Corrente de pico anódica.  
 $I_{pc}$  – Corrente de Pico catódica.  
v- Velocidade de varredura  
Wh – Watts-hora.  
Ah – Ampere-hora  
mV- milivolt  
m – massa do depósito  
M – molaridade  
n – Número Inteiro  
K – Kelvin  
°C – Grau Celsius  
 $Q_i$  – Eficiência Eletroquímica  
 $A_1$  – Área sobre a primeira curva  
 $A_i$  – Área relativa ao enésimo ciclo



## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O estudo de novos materiais para uso como elementos ativos em baterias de íons de lítio (LIB) é hoje um dos temas de maior interesse na área de materiais avançados devido a grande demanda da sociedade moderna por dispositivos de armazenamento de energia com altas capacidades e ecologicamente amigáveis [1,2].

Baterias de íons de lítio são conhecidas como baterias secundárias. Estas podem ser recarregadas várias vezes, o que reduz os custos de produção e leva a um menor impacto ambiental. Apresentam uma arquitetura convencional formado por cátodo e ânodo interconectados por um eletrólito. Entretanto, no caso das baterias de íons de lítio, o mecanismo de carga e descarga é baseado na intercalação de íons de lítio. Assim, energia é retirada ou armazenada nestas baterias por meio de reações de intercalação e deintercalação tanto no ânodo, bem como no cátodo. Além disso, a menor toxicidade do lítio se comparada aos elementos químicos usuais impulsiona a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais nessa área.

Devido a seu mecanismo de funcionamento, tanto o ânodo e o cátodo são preferencialmente formados por materiais que apresentam estrutura atômica em camadas. O ânodo é geralmente formado por grafite, enquanto o cátodo é geralmente formado por um óxido de metal de transição ou pela mistura destes. Um dos compostos mais usados em baterias comerciais é o óxido de lítio-cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), o qual apresenta capacidade da ordem 140 mAh/g. Entretanto, a aplicação deste material tem sido discutida devido a sua baixa estabilidade térmica. Isso faz com que novos materiais sejam propostos como cátodos em baterias de íons de lítio.

O pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) se destaca como um dos óxidos promissores neste contexto. Sua estrutura cristalina ortorrômbica em camadas, empilhadas ao longo do eixo cristalográfico  $c$ , facilita a intercalação e deintercalação de íons de lítio [3]. Entretanto, a queda na capacidade específica apresentada por este óxido devido a alterações na sua estrutura atômica durante ciclos consecutivos de carga e descarga tem limitado sua aplicação.

Por outro lado, o  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) gel tem sido apontado como alternativa ao  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino. O maior espaçamento entre suas camadas atômicas e a maior

estabilidade de sua estrutura levam a mais altas capacidades e melhor ciclabilidade se comparado a sua forma cristalina. Estes óxidos têm sido produzidos via método sol-gel. Neste método, reações de hidrólise e condensação levam a formação de um gel de óxido de vanádio formado por bicamadas de  $V_2O_5$  intercaladas por moléculas de água ( $H_2O$ ). Análises por voltametria cíclica demonstram que a intercalação dos íons de lítio nestes óxidos é reversível, sem alterações drásticas de sua estrutura atômica. Adicionalmente, foi estimado que a capacidade máxima deste material fica em torno de 1,8 íons de lítio por unidade de  $V_2O_5$ , resultando em capacidades específicas próximas de 170 mAh/g. Entretanto, embora a forma gel do  $V_2O_5$  apresente vantagens com respeito a sua fase cristalina, problemas com a perda de capacidade e degradação de sua estrutura atômica ainda são relevantes para sua aplicação.

Uma das alternativas para a melhora do desempenho do  $V_2O_5$  gel é a dopagem do óxido com metais ou mesmo óxidos metálicos. De forma geral esta abordagem aumenta o volume livre na estrutura do óxido para a intercalação dos íons de lítio. Também se observa em alguns casos uma melhora na estabilidade estrutural do material resultando em uma melhor ciclabilidade. Entretanto, o melhor desempenho do  $V_2O_5$  gel frente dopagem depende de uma série de fatores, os quais muitas vezes estão correlacionados. O método de síntese, tipo de dopante e estrutura atômica são fundamentais para a performance final do óxido quando usado como cátodo em baterias de íons de lítio, e impulsionam a pesquisa científica na área. Os resultados experimentais apresentados neste trabalho mostram de forma geral que a síntese de  $V_2O_5$  gel e a dopagem com óxido de zinco (ZnO) melhoram a performance eletroquímica do material. Por outro lado, a estabilidade do material frente consecutivos ciclos de carga/descarga ainda é um fator limitador para sua aplicação.

Sendo assim, neste estudo apresentamos resultados experimentais sobre a síntese e caracterização estrutural e eletroquímica de óxido de vanádio dopado com óxido de zinco para ser aplicado como cátodo em baterias de íons de lítio. Esta dissertação apresenta a seguinte estrutura: no Capítulo 1, apresentamos uma breve introdução ao trabalho, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica a respeito dos principais tópicos relacionados com o estudo, no Capítulo 3 são descritos o método de síntese e as técnicas de caracterização experimental usadas neste

trabalho. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, e por fim no Capítulo 5 as conclusões são apresentadas.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

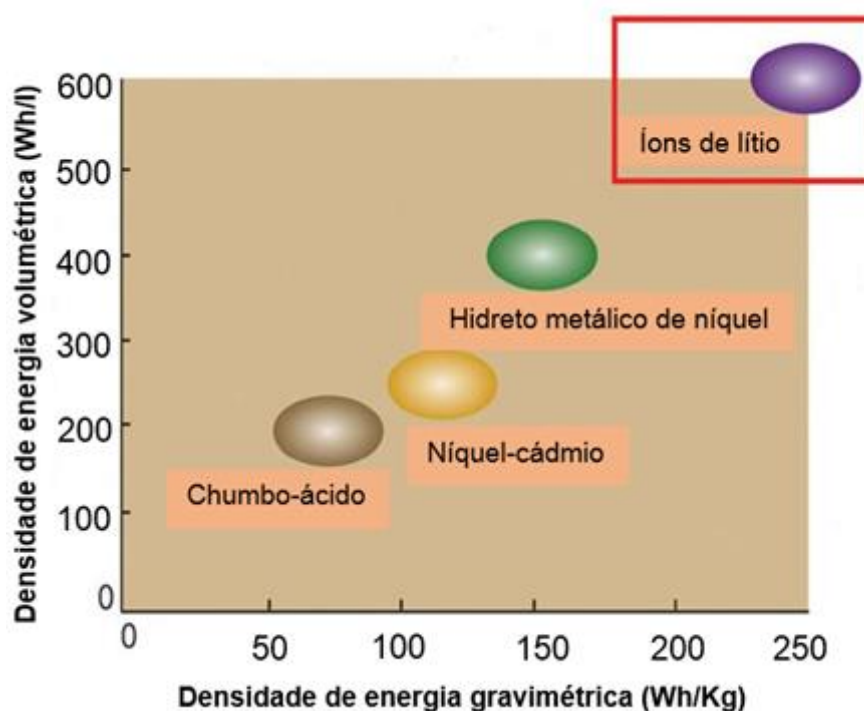
### 2.1 - Baterias de íons de lítio

Diante do grande crescimento populacional, a demanda por fontes portáteis de energia tem sido uma característica da sociedade moderna. Esta demanda está ligada aos grandes avanços tecnológicos de eletroeletrônicos portáteis como telefones celulares, câmeras digitais, laptops e etc.. Neste contexto, estudos relevantes com vistas à otimização das baterias em termos de capacidade e dimensões tem sido desenvolvidos [4,5].

Uma Bateria, em linhas gerais, se baseia num dispositivo que converte a energia química contida nos seus materiais ativos diretamente em energia elétrica por meio de reações de redução e oxidação [6,7]. Em uma bateria, as reações químicas possibilitam a transferência de elétrons de um material para outro através de um circuito elétrico. Três elementos básicos são característicos desse circuito: um ânodo (eletrodo onde ocorre a reação de oxidação), um cátodo (eletrodo onde ocorre a reação de redução) e um eletrólito (meio condutor de carga). As baterias são classificadas em primárias e secundárias. As primárias permitem uma única utilização (processo irreversível) e não podem ser recarregadas, no entanto, as secundárias podem ser recarregadas várias vezes (processo reversível). A comercialização das baterias primárias se destacou a partir da década de 1970 com as baterias de lítio (lítio metálico como ânodo) apresentando uma força eletromotriz de 3 V [8]. As baterias de NiCd (níquel-cádmio), secundárias, foram comercializadas a partir de 1984 impulsionando a substituição gradativa das baterias primárias em pequenos aparelhos elétricos por baterias secundárias. Por sua vez, em 1991, a “Sony Corporation” dava início à comercialização de baterias secundárias de íons de lítio levando a uma revolução no campo de acumuladores de energia.

O desempenho das baterias em geral depende das características dos materiais que envolvem a sua composição. Para tal desempenho, são consideradas as propriedades destes materiais em reações de redução-oxidação. Todavia, o rendimento nestas reações eletroquímicas envolve o controle e a otimização de parâmetros importantes relacionados ao funcionamento das baterias como a densidade energia (Wh/g), a sua capacidade específica (Ah/g) e ciclabilidade [9].

Os estudos sobre as baterias de íons de lítio (LIB) começaram no início de 1980 com a primeira comercialização feita em 1991. Passado esse período, as LIBs têm elevando o seu potencial tecnológico de uso e se tornando uma solução para dispositivos portáteis [9]. As baterias de íons de lítio alcançaram destaque entre os sistemas eletroquímicos de acumuladores de energia apresentando altas capacidades, além de serem menos tóxicas se comparadas as baterias usuais de chumbo-ácido e níquel-cádmio [10]. A figura 2.1 apresenta uma comparação em termos de densidade de energia acumulada, entre as baterias de íons de lítio e os acumuladores de energias mais usuais.



**Figura 2.1**-Comparação da capacidade de armazenamento de várias baterias secundárias recarregáveis (adaptado da referência [6]).

As LIBs comparadas aos outros tipos de baterias exibem vantagens e desvantagens, estando estas listadas na tabela 2.1 (adaptada da referência [11]). O mecanismo de funcionamento das baterias de íons de lítio envolve processos de intercalação/deintercalação eletroquímica através da inserção de íons lítio na estrutura atômica dos materiais ativos que formam o ânodo e o cátodo (materiais hospedeiros). Durante o processo de carga, os íons de lítio intercalam no ânodo onde elétrons estão sendo projetados, conforme representado na figura 2.2. Já na descarga, os íons  $\text{Li}^+$  intercalam no cátodo.

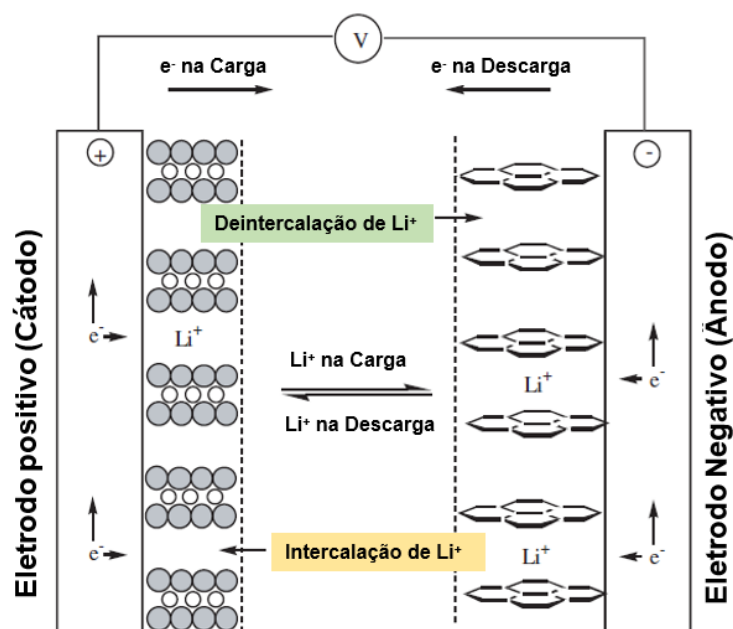
**Tabela 2.1**-Principais vantagens e desvantagens das baterias de íons de lítio (adaptada da referência [11]).

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta densidade de energia (Wh) ou unidade de massa (Wh/Kg)</li> <li>Alta ciclabilidade</li> <li>Alta eficiência energética</li> <li>Altas capacidades teóricas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elevado custo</li> <li>Requer circuito de proteção</li> <li>Capacidades Limitadas em determinadas Situações</li> </ul>

De modo geral, o processo é descrito pelas semi-reações apresentadas a seguir, definidas em ordem como reações anódicas e catódicas:



Nas equações anteriores, *A* é a espécie reduzida, *B* a espécie oxidada e *n* é o número de elétrons que participam da reação. Ambas as reações em sequência definem um ciclo de vida da bateria.



**Figura 2.2** - Diagrama esquemático de uma bateria de íon de lítio (adaptado da referência [12]).

Por fim, a utilização de óxidos de metais de transição como materiais catódicos tem sido intensamente investigada, uma vez que estes óxidos podem alterar seu estado de oxidação para valências de alto valor durante as semi-reações que dão origem

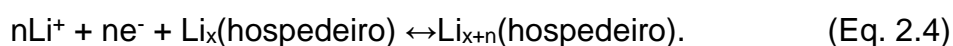
aos processos de intercalação/deintercalação dos íons de  $\text{Li}^+$  [13]. As altas capacidades específicas apresentadas por estes materiais têm impulsionado tanto estudos eletroquímicos como estruturais de forma a otimizar a performance do cátodo nestes sistemas.

## 2.2 Mecanismos de intercalação de lítio

A investigação sobre a intercalação/deintercalação de íons de  $\text{Li}^+$  em materiais eletroativos teve seu ponto de partida em 1970 [11]. A intercalação dos íons de  $\text{Li}^+$  parte da suposição inicial de que não há formação de novas fases frente o presente mecanismo [11], ou seja, o material hospedeiro mantém suas características estruturais iniciais. O processo de intercalação ocorre a partir de três etapas [14]:

- (i) Difusão ou migração dos íons de Li no meio condutor;
- (ii) Dessolvatação e injeção dos íons de Li em sítios vacantes da estrutura atômica do material hospedeiro;
- (iii) Difusão dos íons de Li através da estrutura do mesmo material.

Considerando as etapas anteriores, podemos escrever as reações gerais de intercalação/deintercalação dos íons em uma estrutura hospedeira como:



A equação geral pode ser escrita como:



Assim, um bom número de fatores deve ser considerado para a escolha do material ativo hospedeiro (ânodo ou cátodo). Entre estes, podemos citar a reversibilidade das reações eletroquímicas, a voltagem de operação, a variação da voltagem para certos estados de carga e, ainda, seu custo e toxicidade. A seguir

iremos discutir os aspectos básicos a respeito da escolha específica de materiais para serem usados como cátodos em baterias de íons de lítio.

### **2.3 Cátodos para baterias de íons de lítio**

O modo de operação das baterias de íons de lítio se deve, em grande parte, às características dos materiais usados como cátodo, uma vez que a seleção destes materiais pode interferir na voltagem das LIBs. Na sua grande maioria, os materiais usados como cátodo são óxidos metálicos. Estes óxidos possuem uma estrutura em camadas, permitindo a ocorrência de reações de oxidação (deintercalação) e redução (intercalação) entre os íons de lítio e os mesmos [11]. A estrutura destes materiais é um dos aspectos essenciais com respeito a sua aplicação tecnológica. Para se tornarem viáveis como cátodos, os materiais precisam satisfazer requerimentos essenciais como reagir de forma reversível com os íons de lítio, possuírem boa condutividade eletrônica e iônica, serem de baixo custo e ambientalmente amigáveis.

O primeiro cátodo comercial foi o  $\text{LiCoO}_2$  (óxido de lítio-cobalto). Este possui uma estrutura formada de octaedros de cobalto (Co) e oxigênio (O) alternadas por camadas de lítio [15]. A estrutura romboédrica leva a altas capacidades específicas (~140 mAh/g), porém, a operação em altas temperaturas leva a decomposição do  $\text{LiCoO}_2$  gerando oxigênio, o qual reage com eletrólitos orgânicos por meio de reações altamente exotérmicas. Adicionalmente existem restrições devido a toxicidade e o elevado custo do cobalto. Estruturalmente semelhante ao óxido de lítio e cobalto, o óxido de lítio e níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ) tem também sido usado como cátodo apresentando capacidades em torno de 200 mAh/g [16]. Possui vantagens relevantes se comparado ao  $\text{LiCoO}_2$ , como os valores de capacidade específica, baixo custo e toxicidade, porém, apresenta baixa ciclabilidade.

A segunda geração de materiais catódicos tem como seu principal representante o óxido de lítio manganês ( $\text{LiMn}_2\text{O}_2$ ). Participa do grupo de materiais conhecidos como espinélios, cristais octaédricos contendo defeitos tipo maclas. Apresentam altos potenciais de carga e descarga e baixo custo. Por outro lado, possui baixa ciclabilidade e baixa estabilidade térmica em temperaturas elevadas, levando a mudanças de fase em ciclos consecutivos de carga e descarga [17].

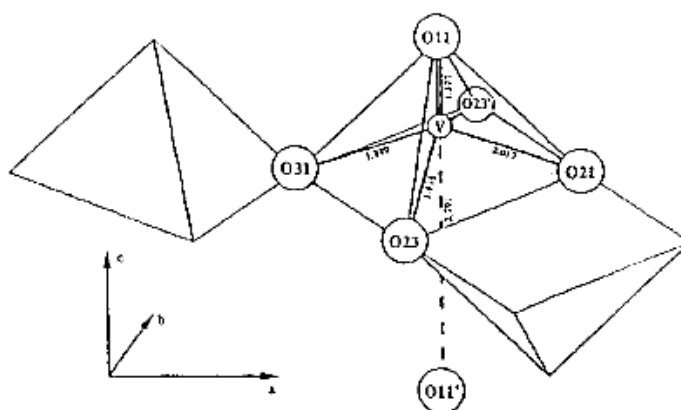


## 2.4 Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ )

O pentóxido de vanádio é um óxido onde os átomos de vanádio apresentam uma valência de +5. Possui uma estrutura cristalina com acentuado polimorfismo. Suas propriedades físicas e químicas levam a sua aplicação em catálise [18], dispositivos eletrocromáticos [19] e como cátodo em baterias de íons de lítio [20].

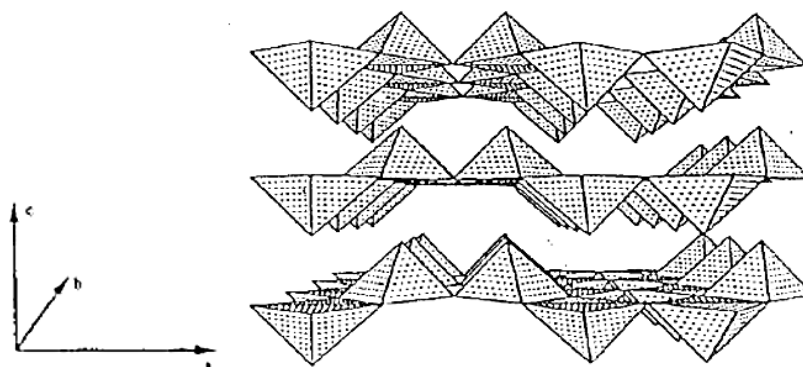
Trata-se de um óxido de coloração vermelho-alaranjado que apresenta um conjunto de características intrínsecas que o torna apropriado para utilização como rede hospedeira para inserção de espécies químicas (átomos, moléculas, ou íons).

A estrutura atômica do  $V_2O_5$  é formada por pirâmides de base quadrada ( $VO_5$ ) que compartilham vértices e arestas. A assimetria da estrutura é caracterizada por apresentar três átomos de oxigênio cristalograficamente inequivalentes dentro da célula unitária do  $V_2O_5$  conforme a (figura 2.3). O oxigênio ( $O_{11}$ ) está localizado em um dos vértices do octaedro a uma distância de 1,576 Å do átomo central de vanádio. Os demais átomos de oxigênio  $O_{23}$ ,  $O_{23'}$  e  $O_{31}$  formam ligações com o átomo de vanádio em distâncias de 1,878 Å, 2,017 Å e 1,778 Å respectivamente.



**Figura 2.3-**Pirâmide de base quadrada  $VO_5$ . [21].

O  $V_2O_5$  possui uma estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 11,510$  Å,  $b = 3,563$  Å e  $c = 4,369$  Å [21]. A distorção destes octaedros aponta para o aumento da probabilidade de que sítios vacantes aloquem íons de lítio [22]. As unidades básicas  $VO_5$  se estendem ao longo do plano  $ab$ , empilhadas ao longo do eixo  $c$  (figura 2.4).



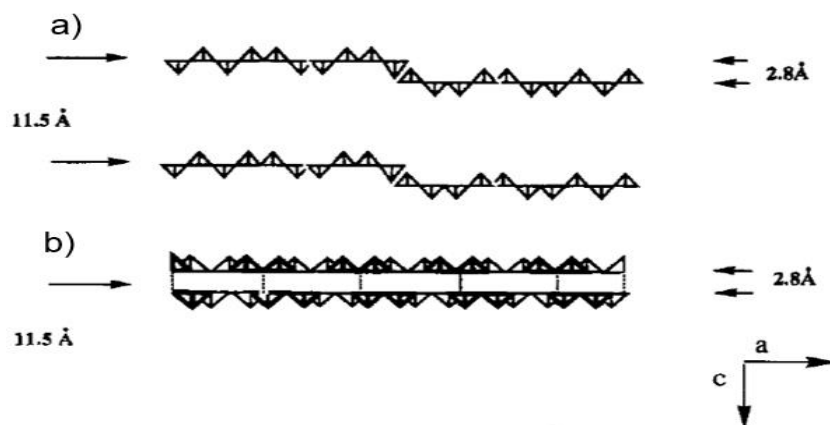
**Figura 2.4-** Estrutura cristalina que descreve a fase ortorrômbica de  $V_2O_5$  [21].

As camadas de  $V_2O_5$  são ligadas por meio de forças de Van der Waals, sendo que este arranjo estrutural em camadas possibilita a intercalação de até três íons de lítio por unidade de  $V_2O_5$  [23].

## 2.5 Pentóxido de Vanádio Gel ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ )

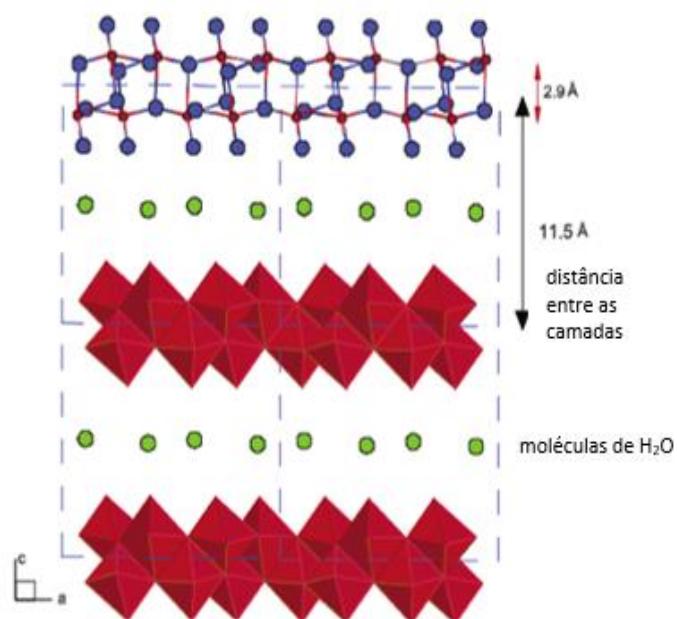
Uma forma alternativa do  $V_2O_5$  cristalino, sintetizado a partir da rota sol-gel [24], é o  $V_2O_5$  gel cuja fórmula estrutural pode ser escrita como  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , onde  $n$  é o número de moléculas intercaladas na estrutura do  $V_2O_5$ . Um dos modelos estruturais iniciais para explicar o gel de  $V_2O_5$  foi proposto por Livage *et al.* [25]. Seus estudos se deram por meio da técnica de difração de raios x e ressonância magnética nuclear. Segundo Livage e colaboradores, a estrutura do gel de  $V_2O_5$  é formada por camadas simples de  $V_2O_5$  empilhadas e unidas através dos vértices das pirâmides de  $VO_5$ . Na figura 2.5a, apresentamos o modelo esquemático proposto por Livage. Neste, o gel se apresenta como uma estrutura corrugada, com degrau de 2.8 Å e distância entre camadas de 11.5 Å.

Oka *et al.* [26], utilizando difração de raios x e o método “Rietveld” [27] propôs um segundo modelo onde a estrutura do  $V_2O_5 \cdot H_2O$  é formada por bicamadas de  $V_2O_5$  com ligações V-O ao longo do eixo  $c$ . A ilustração esquemática do modelo proposto por Oka e colaboradores é apresentada na figura 2.5 b.



**Figura 2.5-** Ilustração esquemática dos modelos estruturais do gel de  $V_2O_5$  ao longo do plano  $ac$  propostos por (a) Livage *et al.* [25] e (b) Oka *et al.* [26]. (referência [28]).

O trabalho de Petkov *et al.* [29] reforçou as pesquisas de Oka e colaboradores, como também elucidou questões importantes sobre a estrutura do  $V_2O_5$  gel. Usando difração de raios x com radiação obtida de fonte de luz síncrotron e a técnica “pair distribution function” [30], a qual descreve a distribuição de objetos no interior de um meio, Petkov e colaboradores confirmaram que o gel de  $V_2O_5$  é formado por bicamadas de  $V_2O_5$  empilhadas ao longo da direção cristalográfica  $c$ . Estas bicamadas são conectadas por unidades de  $VO_5$ . O modelo estrutural indica que o gel possui uma célula unitária monoclinica (figura 2.6) com parâmetros de rede  $a= 11,722 \text{ \AA}$ ,  $b= 3,570 \text{ \AA}$ ,  $c= 11,520 \text{ \AA}$  e ângulos  $\beta=88.65^\circ$  e  $\alpha=\gamma=90^\circ$ .



**Figura 2.6** - Estrutura do gel de  $V_2O_5$  ( $V_2O_5 \cdot n \cdot H_2O$ ). As moléculas de água são apresentadas em verde [29].

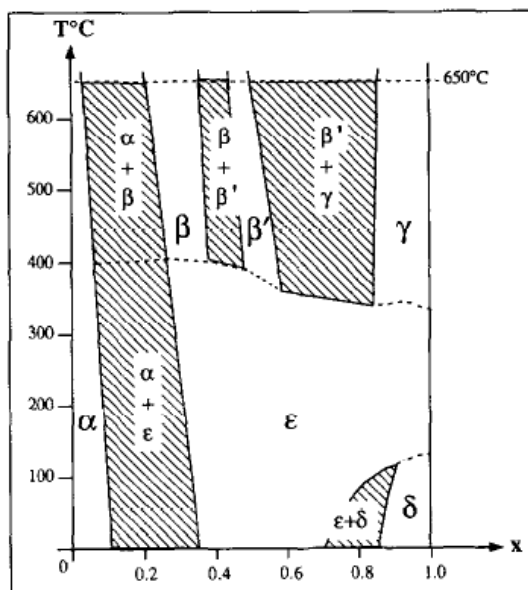
## 2.6 Performance do $V_2O_5$ como cátodo em baterias de íons de lítio

O estudo do pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) como cátodo para baterias de íons de lítio tornou-se bastante atrativo, principalmente por esse óxido apresentar reversibilidade estrutural, estabilidade térmica e alta capacidade específica na intercalação e deintercalação de íons lítio [31,32]. Otimizar o desempenho do  $V_2O_5$  é também um dos grandes desafios da área, uma vez que diversos métodos de preparação e deposição deste óxido levam a materiais com estruturas ligeiramente diferentes. O estudo da performance do  $V_2O_5$  como cátodo em baterias de íons de lítio mostra que este óxido apresenta altas taxas de carga e descarga e boa ciclabilidade [33]. O  $V_2O_5$  se apresenta na forma amorfa quando a temperatura de síntese fica em torno de até  $250^\circ\text{C}$ , e cristalino para temperaturas em torno de  $350^\circ\text{C}$  ou maiores [34]. Além disso, se observa alterações na fase do óxido com a intercalação e a temperatura de síntese. A tabela 2.2 apresenta as distintas fases do óxido de vanádio com respeito ao número de íons de lítio intercalados e a temperatura de síntese.

**Tabela 2.2**-Números de íons de lítio intercalados com respeito a fase cristalográfica do óxido [35,36,37].

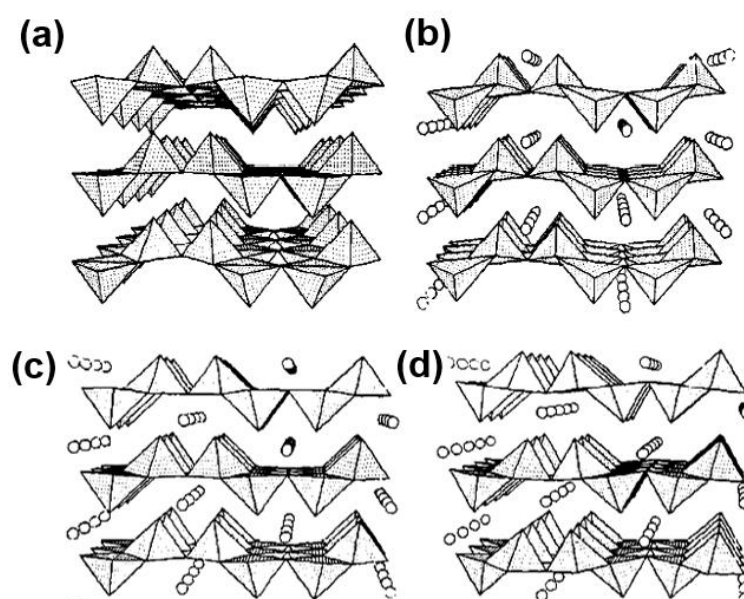
Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	fases	Número de lítio intercalado ( $x / \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ )
Ambiente	$\alpha$	$0 < x \leq 0,10$
	$\epsilon$	$0,35 \leq x \leq 0,70$
	$\delta$	$0,90 \leq x \leq 1$
$150^\circ\text{C}$	$\alpha$	$0 < x \leq 0,10$
	$\epsilon$	$0,35 \leq x \leq 1$
$650^\circ\text{C}$	$\alpha$	$0 < x \leq 0,04$
	$\beta$	$0,22 \leq x \leq 0,37$
	$\beta'$	$0,44 \leq x \leq 0,49$
	$\gamma$	$0,88 \leq x \leq 1$

O diagrama de fase do  $V_2O_5$  em função do número de íons de lítio intercalados e da temperatura é apresentado na figura 2.7 [37].



**Figura 2.7-**Diagrama (T,x) com T= temperatura e x= número de lítio intercalado, representando as mudanças de fases.

A Figura 2.8 apresenta as estruturas cristalinas para cada uma das fases do  $V_2O_5$  em função do número de íons intercalados. Pequenas mudanças são observadas na estrutura do óxido quando o número de íons de lítio intercalados fica em até um Li<sup>+</sup> por unidade de  $V_2O_5$ , a saber as fases  $\alpha$ - $Li_xV_2O_5$  ( $x < 0,01$ ),  $\epsilon$ -  $Li_xV_2O_5$  ( $0,35 < x < 0,70$ ),  $\delta$ -  $Li_xV_2O_5$  ( $x=1$ ). Nestes casos, nas figuras 2.8 a-c observa-se apenas uma leve distorção entre as camadas do  $V_2O_5$ , sem alteração significativa da célula unitária do óxido.



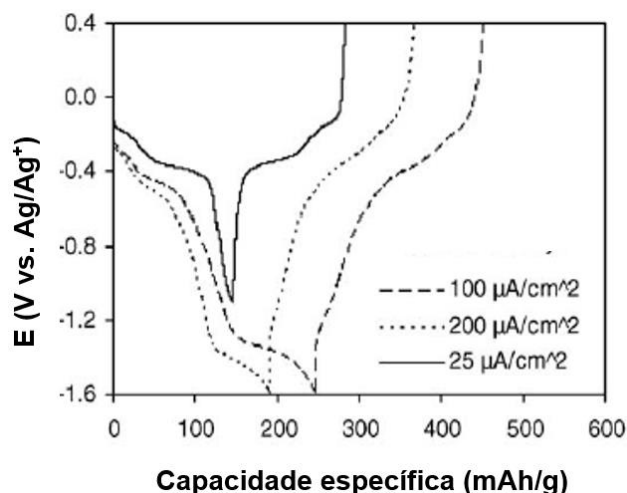
**Figura 2.8-** Comparação do arranjo dos poliedros de  $VO_5$  na estrutura do a)  $V_2O_5$ , b)  $\alpha$ - $Li_xV_2O_5$ , c)  $\epsilon$ -  $Li_xV_2O_5$  e d)  $\delta$ -  $Li_xV_2O_5$  [38].

Por outro lado, quando  $x > 1$  mudanças irreversíveis ocorrem na fase do óxido ( $\delta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ) conforme ilustrado na figura 2.8 d. Após esta reconstrução, a intercalação de lítio torna-se reversível quando  $1 < x \leq 2$ . Intercalação de mais de dois íons de lítio por unidade de  $\text{V}_2\text{O}_5$  leva a formação da fase  $\omega$  -  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [39]. A correlação entre a fase cristalográfica do óxido e o número de íons de lítio intercalados é apresentada na tabela 2.3.

**Tabela 2.3-**Correlação entre número de átomos de lítio intercalados e fase cristalográfica do óxido [40].

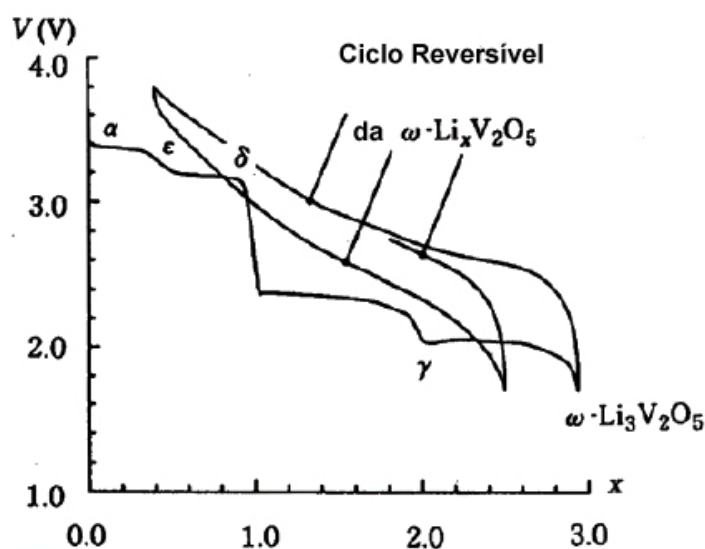
Fase	Número de íons de lítio intercalado ( $x / \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ )
$\alpha + \varepsilon + \delta$	0,55
$\delta + \gamma + \varepsilon + \alpha$	0,7
$\delta + \gamma$	0,95
$\delta + \gamma$	1,3
$\xi + \gamma$	1,8

Do ponto de vista eletroquímico, a caracterização frente distintas condições de intercalação de lítio tem sido estudada com o uso das técnicas de cronopotenciometria (carga e descarga galvanostática) e voltametria cíclica. Os resultados indicam que a capacidade específica do  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino depende da taxa de carga e descarga. Wang *et al.* [41] obteve valores de capacidade específica (figura 2.9) em torno de 300 mAh/g quando a taxa de carga/descarga foi de  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e 140 mAh/g para taxas de  $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .



**Figura 2.9-** Curvas do primeiro ciclo de carga/descarga para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino a  $500^\circ\text{C}$  ciclado numa janela de potencial de 0,4 a -1,1 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  à uma corrente de  $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e na segunda janela de potencial de 0,4 a -1,6 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  com correntes de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [41].

A correlação entre a fase estrutural do óxido de vanádio cristalino e o número de íons intercalados é apresentada na figura 2.10 [11]. Da figura, observamos que a fase do óxido muda com o número de íons de lítio intercalado em acordo com os resultados previamente discutidos. Ainda, os resultados abaixo apontam para um número máximo de até 3 íons de lítio intercalado por unidade de  $V_2O_5$  para a fase  $\omega$  -  $Li_3V_2O_5$ .

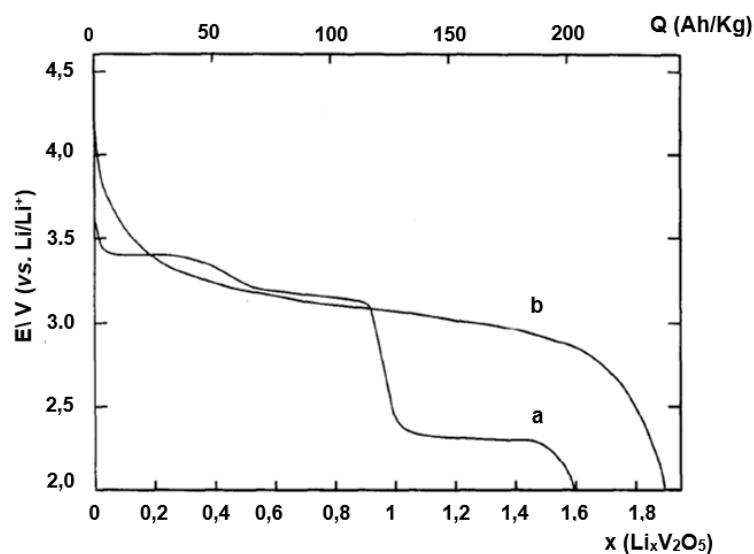


**Figura 2.10-** Intercalação eletroquímica do lítio para dentro do  $V_2O_5$  mostrando a evolução das fases com o grau de intercalação de lítio e o ciclo da fase  $\omega$  [11].

Na forma de gel, o  $V_2O_5$  apresenta vantagens sobre o cristalino quando usado como eletrodo em baterias de íons lítio [42]. A figura 2.11 abaixo, expressa em termos do potencial versus o número de íons intercalados, as diferenças apresentadas pelos dois sistemas. A curva (a) da figura 2.11, relativa ao  $V_2O_5$  cristalino apresenta platôs característicos das variações da fase cristalográfica do óxido com a intercalação de lítio. Por outro lado a curva (b) da figura 2.11 indica a presença de apenas um platô resultado da maior estabilidade do gel de  $V_2O_5$  com a intercalação de lítio. Além disso, outra vantagem do  $V_2O_5$  gel, é a maior quantidade de lítio intercalado se comparado ao cristalino.

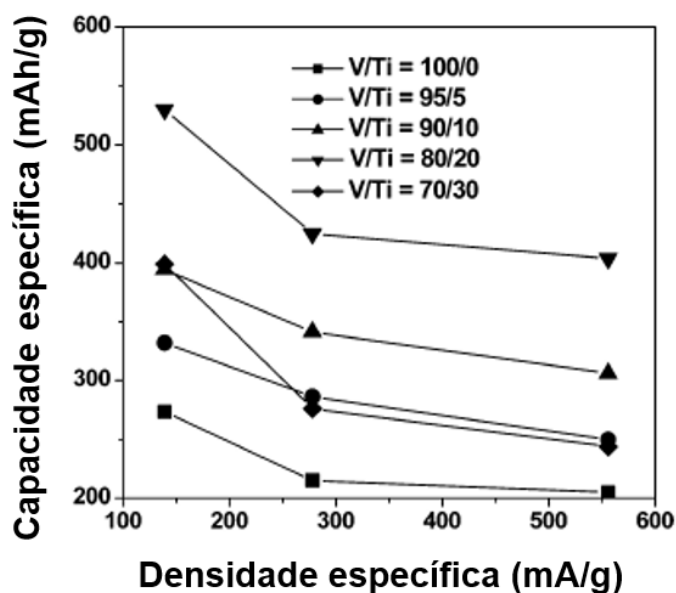
Trabalhos prévios mostram que a dopagem do  $V_2O_5$  com átomos, polímeros ou outros óxidos levam a uma melhora das propriedades eletroquímicas do material. Nos casos específicos de óxidos, Lee *et al.* [43] demonstrou um aumento significativo da capacidade específica com a dopagem do  $V_2O_5$  cristalino por  $TiO_2$ .

Os valores de capacidade chegaram a 530 mAh/g quando a concentração de  $\text{TiO}_2$  foi de 20 mol%, conforme resultados apresentados na figura 2.12.



**Figura 2.11-** Curvas de descarga de ciclos iniciais para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino (a) e xerogel (b) [42].

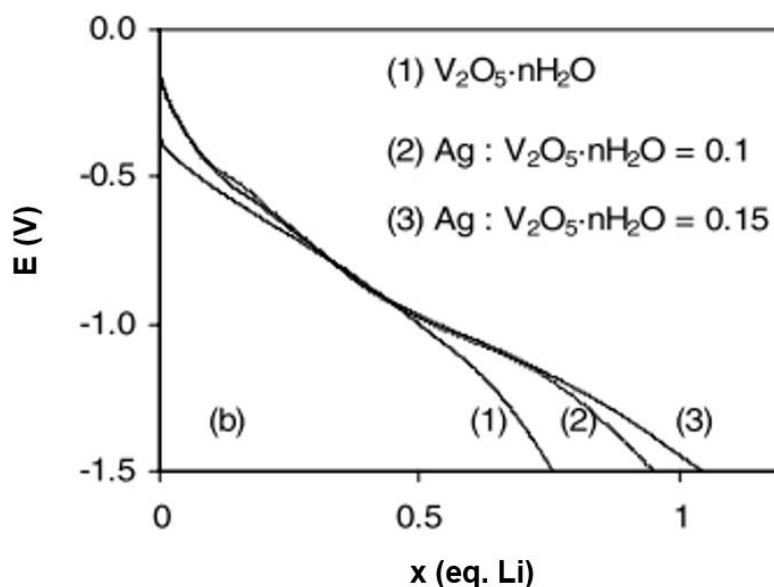
O efeito foi explicado em termos da redução do comprimento de difusão dos íons de lítio e da diminuição da cristalinidade dos filmes com o aumento da concentração de dopantes, propiciando um maior número de sítios para a intercalação dos íons de lítio.



**Figura 2.12-** Capacidade de descarga em função da densidade de corrente com filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalinos em diferentes taxas de Vanádio (V) por Titânio (Ti) ciclado numa janela de potencial de 0 a -1,5 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  [43].



Mesmo comportamento é observado no caso do  $V_2O_5$  gel. Na figura 2.13 abaixo, apresentamos resultados do número de íons de lítio intercalados para amostras não dopadas de  $V_2O_5$  gel, e dopadas com 10 e 15 at% de prata (Ag), obtidos por Wang *et al.* [44]. Fica claro que a amostra de gel dopada com Ag intercala 30 % a mais de íons de lítio que a amostra de gel não dopada. A melhora no comportamento eletro -



**Figura 2.13-** Equivalentes de lítio intercalados, para filmes de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  xerogel e filmes de  $Ag-Ag_x V_2O_5 \cdot n H_2O$  em diferentes taxas molares de  $Ag/ V_2O_5 \cdot n H_2O$ . Densidade de Corrente de 800 mA/g em potencial (vs.  $Ag/Ag^+$ ) vs.  $x$ . [44]

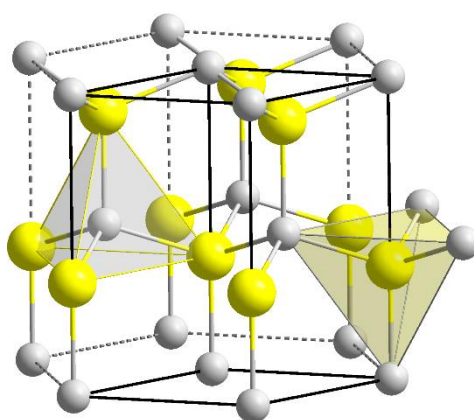
químico dos géis dopados foi explicada em termos do aumento da condutividade elétrica devido a presença da Ag e ao decréscimo da cristalinidade do gel devido a um aumento de sua porosidade. Considerando os demais os trabalhos da literatura [45,46], podemos observar de forma geral que o gel de  $V_2O_5$  apresenta comportamento eletroquímico superior ao do  $V_2O_5$  cristalino, mesmo quando dopado com distintas espécies químicas [47,48,49].

## 2.7 Óxido de Zinco

Embora existam estudos prévios sobre o comportamento eletroquímico do  $V_2O_5$  dopado com outros óxidos, não existem resultados a respeito do desempenho de géis de  $V_2O_5$  dopados com óxido de zinco (ZnO). Assim, é importante neste

ponto ressaltar as principais características deste óxido, visto o escopo do presente trabalho.

Compondo a classe dos óxidos condutores transparentes, o óxido de zinco (ZnO) representa um dos mais importantes semicondutores de tipo n [50]. Devido a suas propriedades elétricas e ópticas, filmes finos de ZnO tem sido aplicado como sensor [51], célula solar [52], na catálise [53], entre outras [54,55]. Vários métodos de preparação como deposição a vapor [56], síntese hidrotermal [57] e método sol-gel tem sido usados para síntese do ZnO. O óxido de zinco é caracterizado por uma estrutura cristalina hexagonal do tipo Wurtzita conforme a figura 2.14.



**Figura 2.14-** Estrutura cristalina do óxido de zinco com átomos de zinco ( $Zn^{2+}$ ) em cor amarela e oxigênio ( $O^{2-}$ ) na cor cinza [58].

Os parâmetros de rede deste óxido são  $a=b=3,250 \text{ \AA}$  e  $c= 5,206 \text{ \AA}$  [59]. Na estrutura, átomos de zinco ( $Zn^{2+}$ ) assim como os de oxigênios ( $O^{2-}$ ) estão arranjados nas camadas de forma alternada ao longo do eixo c formando tetraedros. No presente trabalho, o óxido de zinco foi usado como dopante com o objetivo de melhorar as propriedades eletroquímicas dos géis de  $V_2O_5$  sintetizados.

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo iremos descrever os procedimentos experimentais usados neste trabalho. Também iremos falar do método de síntese aplicado, bem como das técnicas de caracterização de materiais utilizadas.

### 3.1 A técnica sol-gel

Óxidos de vanádio ( $V_2O_5$ ) têm sido sintetizados por distintas técnicas como: deposição física a vapor (PVD) [60], decapagem por feixe de íons [61], abrasão a laser [62] e deposição química de vapor [63,64]. Sob outra perspectiva, atualmente a rota sol-gel tem se mostrado uma alternativa simples e versátil para a síntese destes óxidos híbridos [65].

O método sol-gel se fundamenta na hidrólise e condensação de precursores orgânicos e inorgânicos resultando na formação de um gel caracterizado por uma rede sólida tridimensional. 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 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. 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.

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. Exemplificando, 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.

### 3.2 Síntese dos Xerogéis de $V_2O_5$

Neste trabalho, os óxidos de vanádio foram sintetizados via rota de condensação de peroxovanadatos [66,67]. A preparação das amostras ocorreu a partir da dissolução de 0,62 g de óxido de vanádio ( $V_2O_5$  – MERCK) em 40 ml de água deionizada com 30% de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Em seguida, a solução obtida foi posta a descanso num tempo de 10 min. Uma vez obedecido o tempo de descanso, a solução seguiu para agitação durante 2h, em uma temperatura de  $63^\circ C$ . A dopagem por ZnO foi feita a partir da adição direta deste óxido à solução em concentrações de 1, 3 e 5 mol%. Após a síntese, as amostras foram depositadas em substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO -  $7 \Omega/cm$ ) por impregnação via dispersão, formando os xerogéis. Em seguida as amostras foram tratadas termicamente a 393 e 723 K, durante 1h em atmosfera. A figura 3.1 apresenta uma ilustração do processo de síntese das amostras.

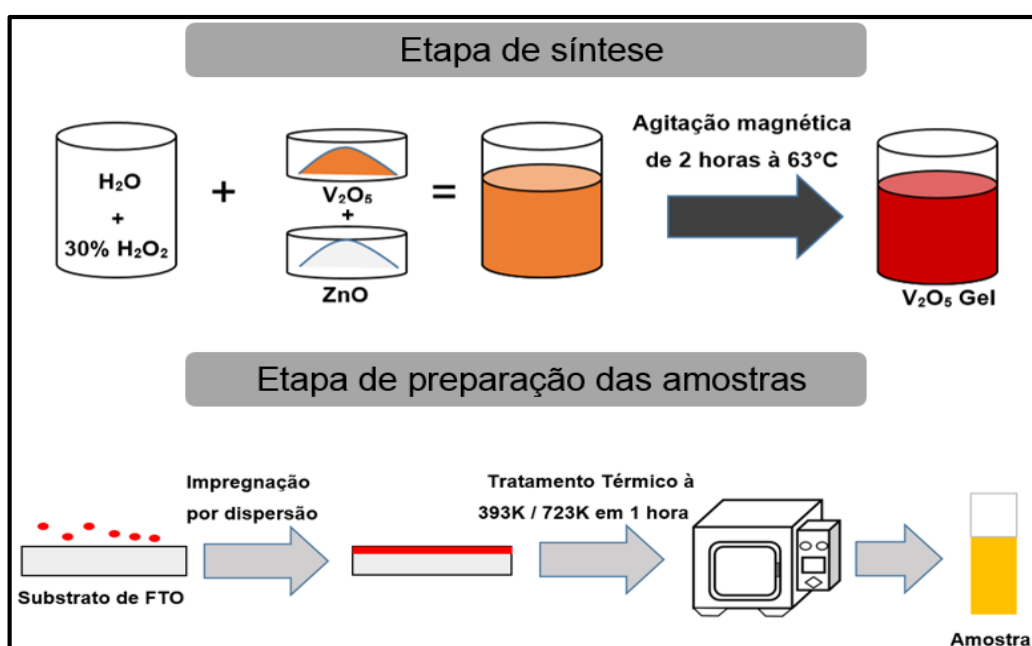


Figura 3.1 - Ilustração das etapas de síntese e preparação das amostras.

### 3.3 Técnicas de Caracterização

#### 3.3.1 Técnicas de Caracterização Eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de uma célula de três eletrodos (figura 3.2). Esta é composta por um eletrodo de trabalho (material em estudo), de um contra-eletrodo (lâmina de platina) e de um eletrodo de referência que foi um fio de prata. Uma solução de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  (perclorato de lítio - Sigma Aldrich 99,7%) em carbonato de propileno (PC - Sigma Aldrich) foi usada

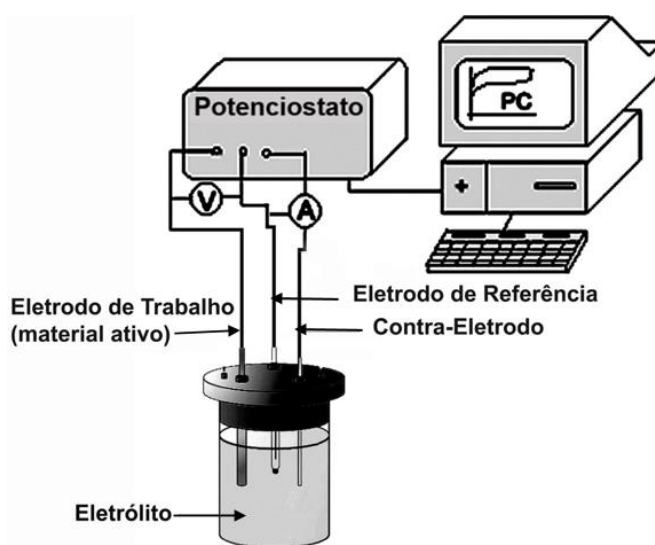


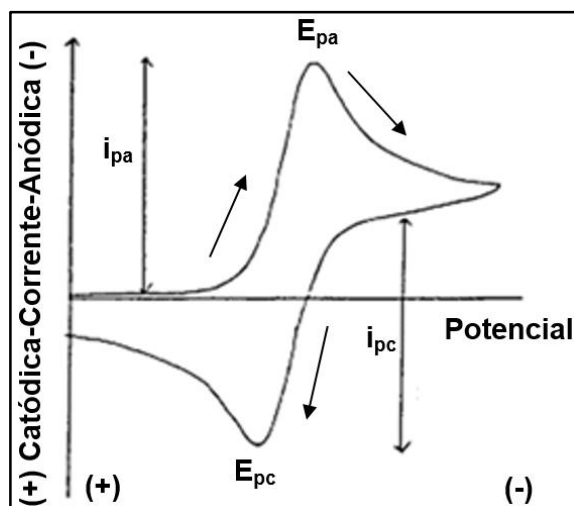
Figura 3.2 - Célula eletroquímica de três eletrodos.

como eletrólito. Para a realização das medidas, a célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato PAR VERSASTAT3™.

##### 3.3.1.1 Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria é uma das técnicas mais usadas para análises eletroanalíticas. Sua principal vantagem é caracterizar sistemas eletroquímicos. A medida é baseada na variação do potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, e a consequente medida da corrente elétrica envolvida na reação eletroquímica [68]. A taxa de varredura do potencial é constante, e os ciclos de varreduras podem ser repetidos indefinidamente. A partir da voltametria cíclica é possível determinar parâmetros eletroquímicos de sistemas de interesse como números de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, potenciais de oxidação-

redução, taxas de reações, mecanismos de reação e coeficientes de difusão. No presente estudo, a voltametria cíclica foi utilizada para estimar os potenciais de intercalação e deintercalação dos íons de  $\text{Li}^+$  na estrutura das amostras de interesse e a eficiência eletroquímica do processo. Um voltamograma típico é apresentado na figura 3.3.



**Figura 3.3** - Voltamograma cíclico típico em processos reversíveis composto de regiões de potencias e correntes anódicas  $i_{pa}/E_{pa}$  e catódicas  $i_{pc}/E_{pc}$ .

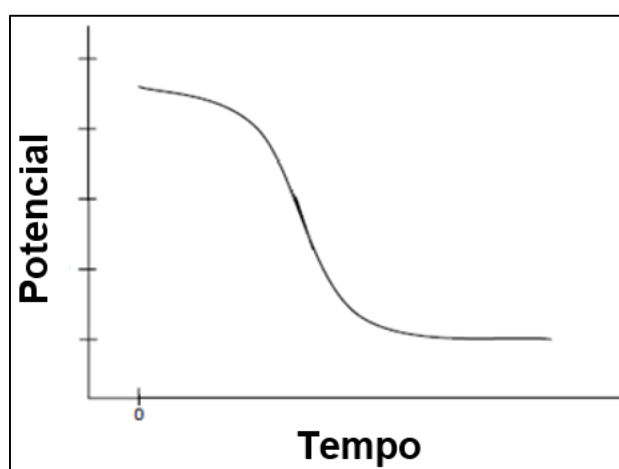
Neste, o eixo das abscissas corresponde ao potencial em que ocorrem as reações, enquanto que o eixo das ordenas traz a corrente de resposta. Neste trabalho, as análises por voltametria cíclica ocorreram em uma janela de potencial -1 V a 1 V com taxa de varredura de 10 mV/s em até 20 ciclos consecutivos. A eficiência eletroquímica dos processos de intercalação e deintercalação, em ciclos consecutivos foi estimada a partir da equação [69] a seguir:

$$Q_i = \frac{A_i}{A_1} 100\%, \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde  $A_1$  é a área sobre a curva (voltamograma) do primeiro ciclo e  $A_i$  é a área relativa ao enésimo ciclo.

### 3.3.1.2 Cronopotenciometria (CP)

A técnica de cronopotenciometria consiste no controle das variações do potencial em função do tempo a partir da aplicação de uma corrente constante [68]. Conhecida também como carga e descarga galvanostática, esta é indicada para estimar a capacidade específica das amostras durante os processos de intercalação e deintercalação dos íons de lítio. Um típico cronopotenciograma é apresentado na figura 3.4. A curva pode ser entendida considerando a reação eletroquímica que ocorre na superfície do eletrodo. De forma que uma corrente elétrica flua pelo eletro-



**Figura 3.4**-Cronopotenciograma típico exemplificando a variação do potencial em função do tempo para um valor fixo de corrente elétrica.

do, uma reação eletroquímica deve estar presente. O potencial do eletrodo neste caso deve ser o mínimo para que a reação ocorra. Conforme a reação procede, as espécies oxidadas ou reduzidas no eletrodo são consumidas e sua concentração tende a zero. O potencial acompanha esta variação. Neste trabalho as medidas de cronopotenciometria foram usadas para o estudo do processo de intercalação e deintercalação de íons de lítio nas amostras de interesse. A janela de potencial usada foi de -1 V a 1 V, sendo a corrente constante de 200 mA/h durante 10 ciclos consecutivos. A partir destas medidas a capacidade específica de cada amostra foi estimada a partir da seguinte equação:

$$C = \frac{i \text{ (mA)} \cdot t \text{ (h)}}{m \text{ (g)}}, \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde  $i$  é a corrente em mA,  $t$  o tempo por ciclo e  $m$  a massa do depósito.

A partir dos valores de capacidade específica também foram estimados os valores do número íons intercalados ( $x_{Li}$ ) nas mesmas amostras, com o uso da equação a seguir.

$$x_{Li} = \frac{\left(\frac{Q}{F}\right)}{\left(\frac{m}{MM}\right)}, \quad (\text{Eq. 3.3})$$

em que  $Q$  é carga em coulombs,  $F$  é constante de Faraday = 96487 (C/mol),  $m$  é a massa do material ativo em gramas (g) e  $MM$  é massa molar do material ativo (g/mol).

### 3.3.2 Técnicas de Caracterização Estrutural e Morfológica

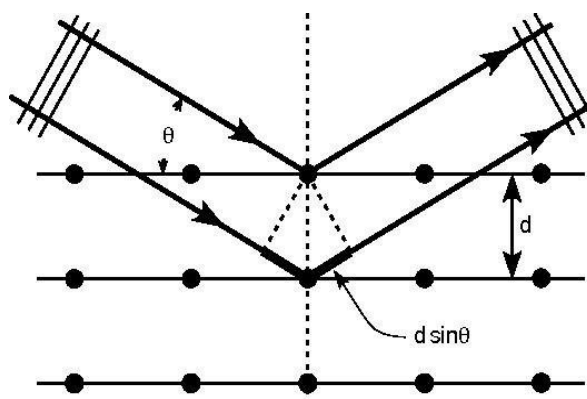
#### 3.3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios x é uma das principais técnicas para determinação da estrutura atômica de materiais. Esta técnica se fundamenta na detecção de um feixe de raios x espalhados pelo material em estudo. Na condição de Bragg [70], o espalhamento coerente dos fótons de raios x traz informações a respeito da estrutura atômica do material. A difração é essencialmente um processo de espalhamento. Quando um feixe, de raios x interage com o material a interação dominante é o espalhamento elástico dos fótons de raios x pelos elétrons dos átomos do alvo. Em materiais com estrutura periódica, o espalhamento dos raios x é fortemente aumentado para aquelas condições que satisfazem a Lei de Bragg (equação 3.4). 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:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (\text{Eq. 3.4})$$

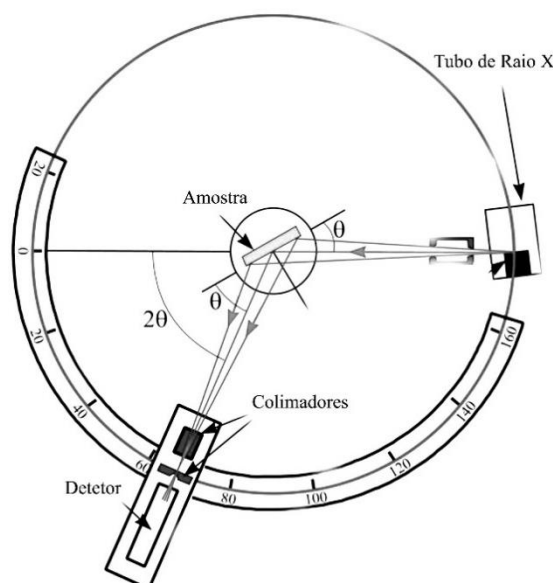
onde  $n$  corresponde a um número inteiro (ordem de difração),  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância entre os centros espalhadores e  $\theta$  o ângulo de incidência dos raios x. Para um material orientado randomicamente, o





**Figura 3.5** - Diagrama esquemático da difração de raios x em um cristal [71].

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



**Figura 3.6** - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios x (adaptado da referência [72]).

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  $1.54 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ). 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  $2\theta$ . Uma análise típica de difração de raios x é apresentada na figura 3.7. A coordenada  $y$  do difratograma 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 têm origem no espalhamento dos raios x por planos cristalinos específicos da estrutura periódica.

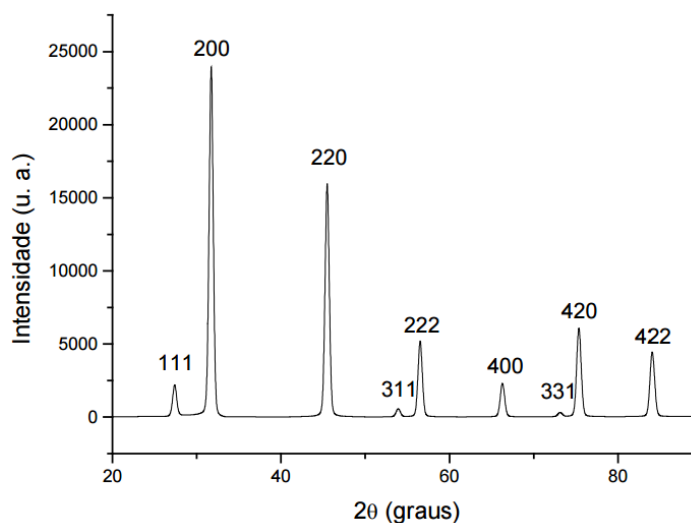


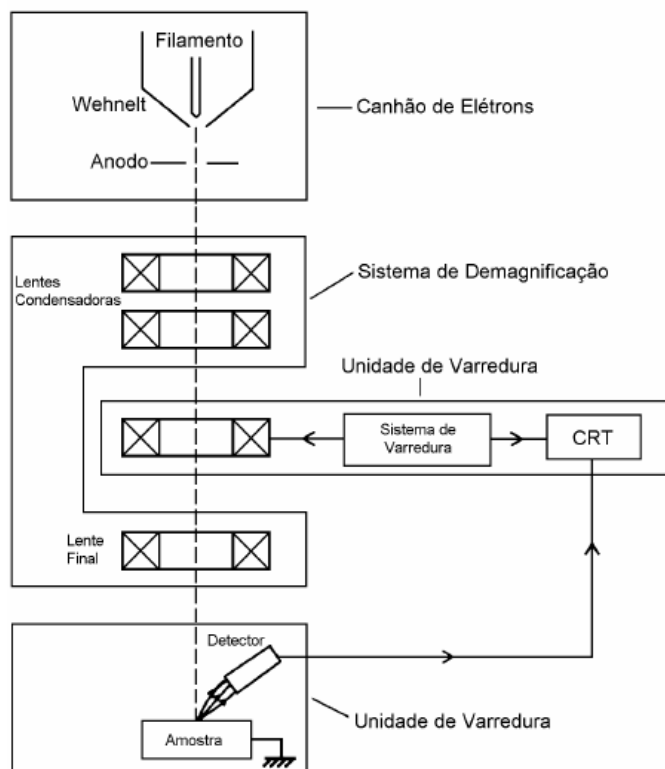
Figura 3.7-Padrão de difração de raios x típico de um cristal de NaCl [73].

Neste trabalho, a difração de raios x foi usada para monitorar alterações na estrutura atômica dos géis de  $\text{V}_2\text{O}_5$  em função da concentração de dopantes nas amostras. Neste trabalho um difratômetro RIGAKU ULTIMA IV foi utilizado para obtenção dos difratogramas. As medidas foram realizadas a partir do modo de reflexão ( $\theta$ - $2\theta$ ), com  $2\theta$  variando de  $0^\circ$  a  $50^\circ$  em um passo de varredura de  $0,02^\circ/\text{s}$ .

### 3.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica se baseia no estudo da superfície de uma amostra a partir da incidência de um feixe de elétrons emitidos por um filamento de tungstênio. O diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na figura 3.8. Este é composto basicamente de um canhão de elétrons, da coluna ótico-

eletrônica (lentes eletromagnéticas; condensadoras e objetivas), unidade de varredura e sistema de detecção.

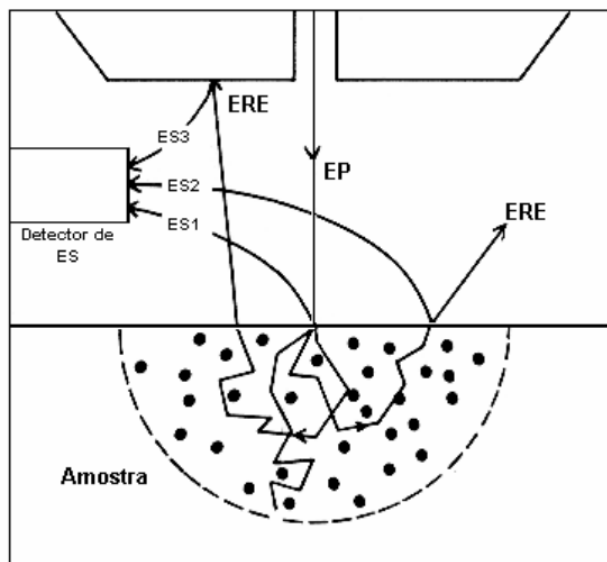


**Figura 3.8** - Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura [74].

O canhão de elétrons tem como função produzir e acelerar um feixe de elétrons para o interior da coluna. Vários tipos de canhão de elétrons são usados nos microscópios, entretanto o modelo mais utilizado é formado basicamente por um filamento de tungstênio. O filamento de tungstênio tem seu funcionamento baseado no efeito termo iônico. Assim, ao ser aquecido por meio da passagem de uma corrente elétrica, este passa a emitir um feixe de elétrons que por sua vez é acelerado, ainda no canhão de elétrons, em direção ao sistema de lentes do microscópio. Após deixarem o canhão, o feixe de elétrons atravessa uma região com grupo de lentes condensadoras. Nas lentes condensadoras este feixe de elétrons é condensado e projetado sobre a amostra. Depois de sofrerem a ação das lentes condensadoras, o feixe de elétrons é guiado por um sistema de bobinas eletromagnético (sistema de varredura) atingindo as lentes objetivas, as quais são responsáveis por focalizar feixe de elétrons na superfície da amostra.

Ao interagir com a amostra os elétrons sofrem uma série de eventos colisionais de natureza elástica e inelástica como ilustrado na (figura 3.9). Entre

estes eventos estão o retroespalhamento dos elétrons do feixe por elétrons orbitais, excitação e ionização dos átomos do alvo e ainda produção de elétrons secundários. Considerando que a formação de imagem em microscopia eletrônica de varredura se dá a partir de emissão de elétrons secundários da superfície da amostra, iremos dar mais ênfase a este fenômeno.



**Figura 3.9**-ilustração do esquema da produção de elétrons secundários e retroespalhados [74].

Elétrons secundários são elétrons ejetados da amostra devido a interações inelásticas do feixe de elétrons primários com elétrons pouco energéticos da banda de condução da amostra. Elétrons secundários por definição são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV sendo definidos somente com base na sua energia cinética. Porém a grande maioria dos elétrons secundários possuem energias entre 2 e 5 eV. De todos os sinais que podem ser usados para análise no MEV o sinal de elétrons secundários é o mais usado, pois estes não sofrem variação com o número atômico ( $Z$ ) da amostra.

Por fim o sistema de detecção leva a formação da imagem utilizando detectores do tipo fotomultiplicadora, cada elétron secundário detectado é transformado em um sinal elétrico onde a intensidade do sinal advindo de diferentes locais da amostra forma o contraste. Maiores detalhes desta técnica podem ser encontrados na referência [74].

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos durante este trabalho usando as técnicas descritas no capítulo 3. As amostras utilizadas neste estudo e seus principais parâmetros estão descritas na Tabela a seguir:

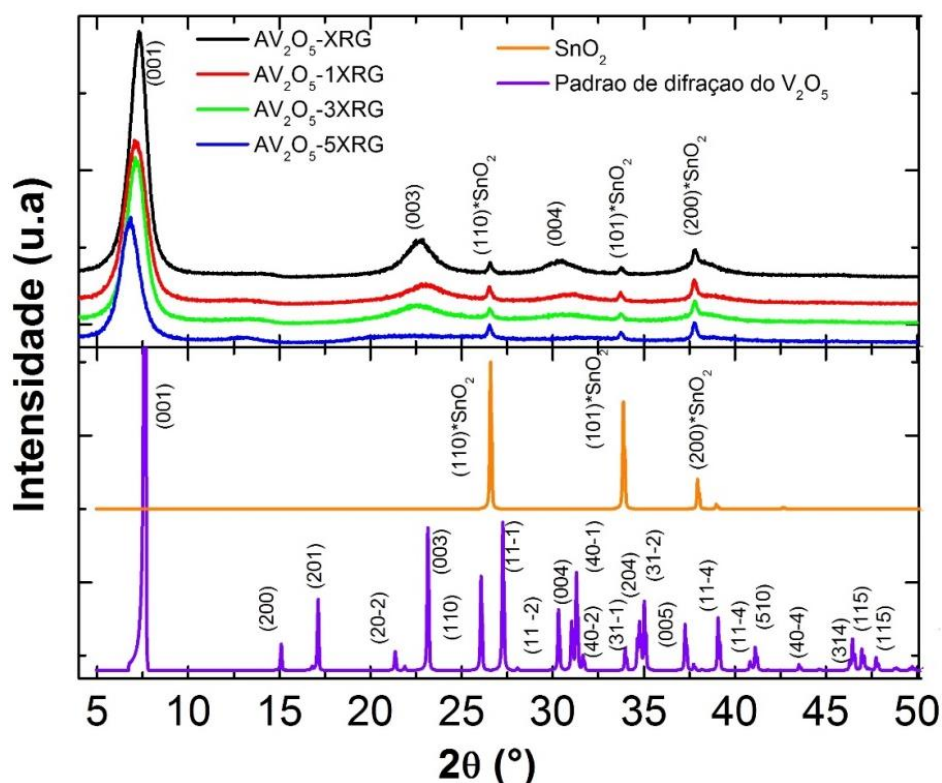
**Tabela 4.1**-Parâmetros experimentais das amostras estudadas no presente trabalho. ( $C_{ZnO}$  – Concentração de ZnO,  $T_R$  – Temperatura de Recozimento,  $t_R$  – tempo de recozimento)

Amostra	Designação	$C_{ZnO}$ (mol%)	$T_R$ (K)	$t_R$ (s)
$V_2O_5$	AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -XRG	0	393	3600
ZnO <sub>0.01</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -1XRG	1	393	3600
ZnO <sub>0.03</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -3XRG	3	393	3600
ZnO <sub>0.05</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5XRG	5	393	3600
$V_2O_5$	RV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -XRG	0	723	3600
ZnO <sub>0.05</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5XRG	5	723	3600

Assim, a partir deste ponto iremos nos referir as amostras estudadas utilizando apenas a sua designação, conforme tabela acima.

### 4.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 4.1 são apresentados os resultados de difração de raios X (DRX) das amostras de AV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-XRG (não dopada) e amostras dopadas com ZnO nas concentrações de 1,3 e 5 mol% e recozidas a 393 K. Podemos observar a presença de distintos picos, caracterizando um material em camadas. As reflexões de Bragg centradas em 7.26°, 22.62°, 30.66° são referentes à família de planos <00l> e indexados em termos da estrutura do xerogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> segundo trabalho de Petkov *et al.* [29]. As demais reflexões de Bragg são devidas ao substrato. O efeito da dopagem leva a diminuição da intensidade dos picos da família <00l>, bem como o deslocamento dos mesmos para baixos ângulos, conforme a figura 4.2, a qual apresenta em detalhes a região do difratograma entre 4° e 10°.



**Figura 4.1** - Difratomogramas das amostras de A  $V_2O_5$ -XRG (a), A  $V_2O_5$ -1XRG (b), A  $V_2O_5$ -3XRG, (c) e A  $V_2O_5$ -5XRG (d) recozidas a 393K. Adicionalmente são apresentados difratogramas do substrato de FTO e um difratograma padrão do gel de  $V_2O_5$ .

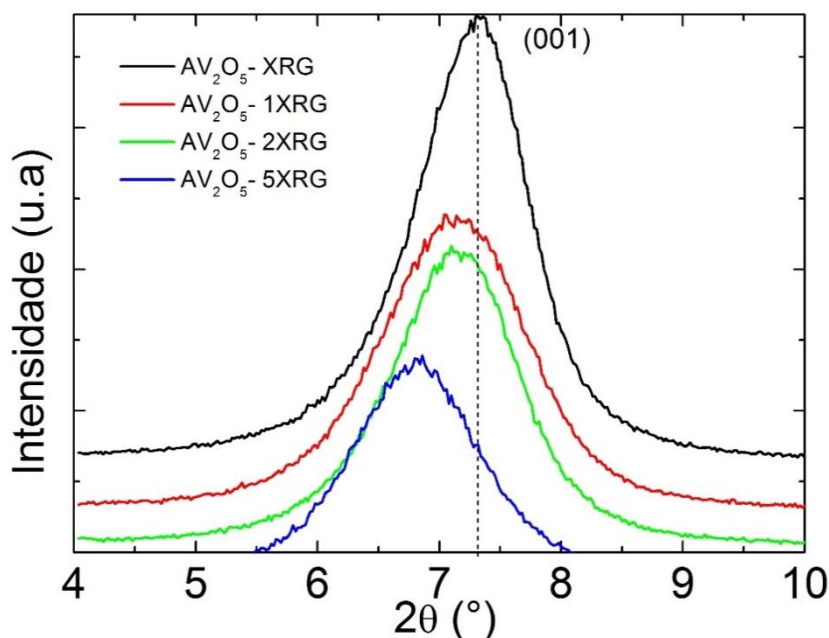
A partir das equações 4.1 e 4.2, abaixo, o espaçamento interplanar  $d_{001}$  da família de planos  $\langle 00l \rangle$  e o comprimento de coerência ao longo da direção perpendicular destes planos  $L_{001}$  foram estimados. Estes estão apresentados na tabela 4.2.

$$d_{001} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (\text{Eq.4.1})$$

$$L_{001} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \text{cos}\theta} \quad (\text{Eq.4.2})$$

Em ambas as equações,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. Na equação 4.2,  $\beta$  é a largura a meia altura para o pico de Bragg referente ao plano (001). Os resultados demonstram que o espaçamento interplanar aumenta com o aumento da concentração de ZnO, indo 12.1 Å na amostra não dopada para 13.0 Å na amostra dopada com 5 mol% de ZnO. Seguindo na mesma

linha, o comprimento de coerência também aumenta, de 71,8 Å para 73,6 Å, considerando as mesmas amostras. A tabela 4.2 apresenta as estimativas para o espaçamento interplanar e o comprimento de coerência para todas as amostras estudadas.



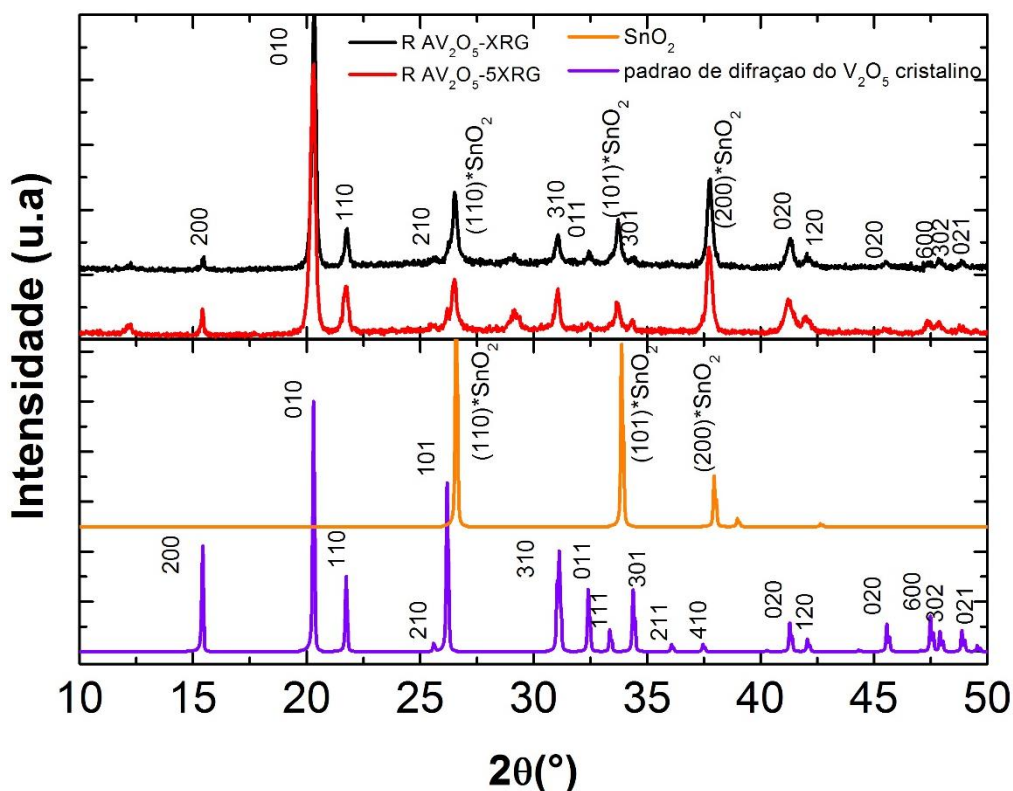
**Figura 4.2** – Difratogramas evidenciando os picos de Bragg relativos ao plano (001) da estrutura dos géis.

Embora tenhamos observado variações no espaçamento interplanar dos planos da família <001>, bem como no comprimento de coerência com o aumento da concentração de ZnO, estes são pequenos se comparados as dimensões originais da célula unitária do xerogel de  $V_2O_5$ , conforme o trabalho de Petkov *et al.* [29]. Com isso, concluímos que a dopagem com ZnO preserva a estrutura do xerogel de  $V_2O_5$ .

**Tabela 4.2**-Parâmetros estruturais obtidos das medidas de DRX referentes as amostras recozidas a 393 K.

Amostras	$\theta$ [°]	Espaçamentos interplanar $d_{(001)}$ [Å]	Comprimento de coerência $L_{(001)}$ [Å]
AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -XRG	3,6	12,1	71,8
AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -1XRG	3,5	12,4	56,6
AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -3XRG	3,5	12,4	73,4
AV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5XRG	3,4	13,0	73,6

Na figura 4.3 é apresentado um difratograma referente às amostras de  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  e  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (amostras de xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  recozidas a 723 K). Ambos os difratogramas podem ser indexados em termos da estrutura cristalina do  $\text{V}_2\text{O}_5$  [75].



**Figura 4.3-** Difratogramas das amostras  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a) e  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (b) recozidas a 723 K. Adicionalmente, um difratograma padrão do substrato de FTO e do  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino são apresentados para fins de comparação.

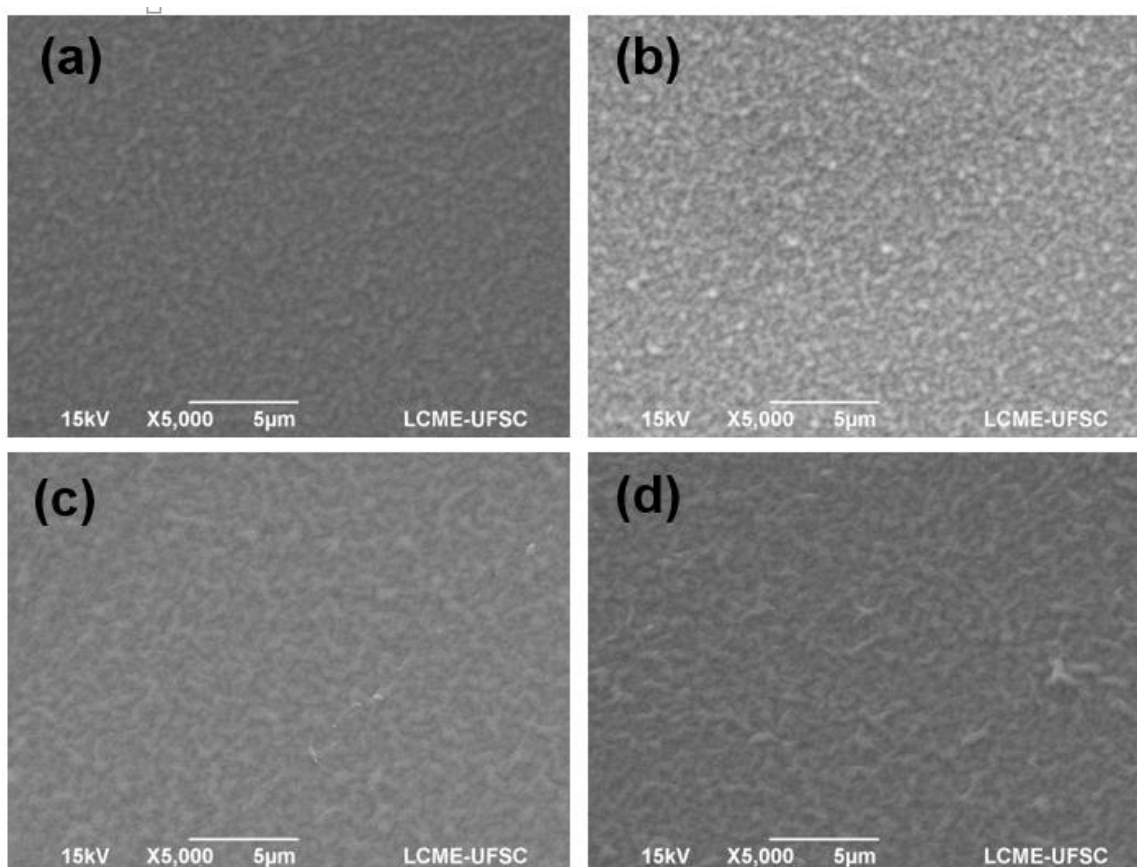
Este resultado é esperado, visto que trabalhos prévios demonstram que xerogéis de  $\text{V}_2\text{O}_5$  recozidos a temperaturas em torno de 723 K apresentam a estrutura ortorrômbica do  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino [76]. Os picos adicionais observados nos difratogramas correspondem ao sinal vindo do substrato de FTO.

## 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

### 4.2.1 Efeito da Dopagem com ZnO e da Temperatura de Recozimento ( $T_R$ ) Sobre as Amostras Sintetizadas



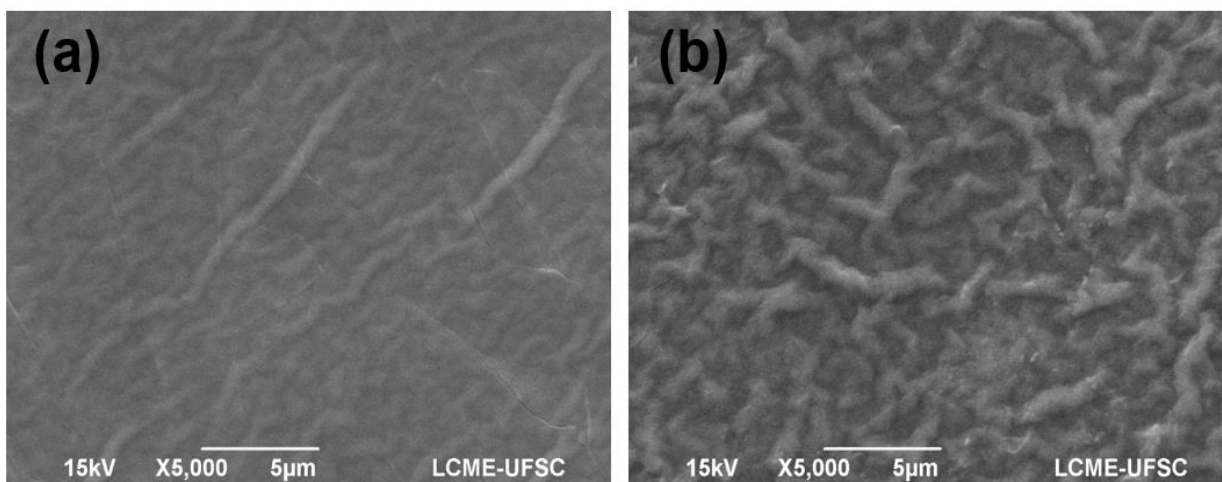
Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras tratadas a temperatura de 393 K são apresentadas na figura 4.4. A morfologia superficial da amostra  $AV_2O_5$ -XRG, figura 4.4a, se caracteriza por um filme compacto formado por cadeias de  $V_2O_5$  randomicamente distribuídas em acordo com trabalhos prévios [77,78]. As análises de MEV das amostras de  $V_2O_5$  dopadas com ZnO, figuras 4.4 b-d, indicam que a dopagem não afeta de forma drástica a morfologia superficial das



**Figura 4.4** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras  $AV_2O_5$ -XRG (a),  $AV_2O_5$ -1XRG (b),  $AV_2O_5$ -3XRG (c) e  $AV_2O_5$ -5XRG (d).

amostras. Em todos os casos observamos a formação de filmes compactos com as características do xerogel de  $V_2O_5$ . A figura 4.5 apresenta a morfologia final das amostras após recozimento a 723 K. A imagem de MEV da amostra  $AV_2O_5$ -XRG mostra que o recozimento a 723 K não leva a variações substanciais na morfologia superficial dos xerogéis. Em ambos os casos, a morfologia das amostras é caracterizada por cadeias de  $V_2O_5$  interligadas aleatoriamente como no caso das amostras recozidas a mais baixas temperaturas. Comparando as imagens de MEV da amostra de xerogel de  $V_2O_5$  não dopada com as imagens das amostras dopadas

com ZnO podemos concluir sobre a invariância da morfologia superficial das amostras com a temperatura de recozimento.



**Figura 4.5** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a) e  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (b).

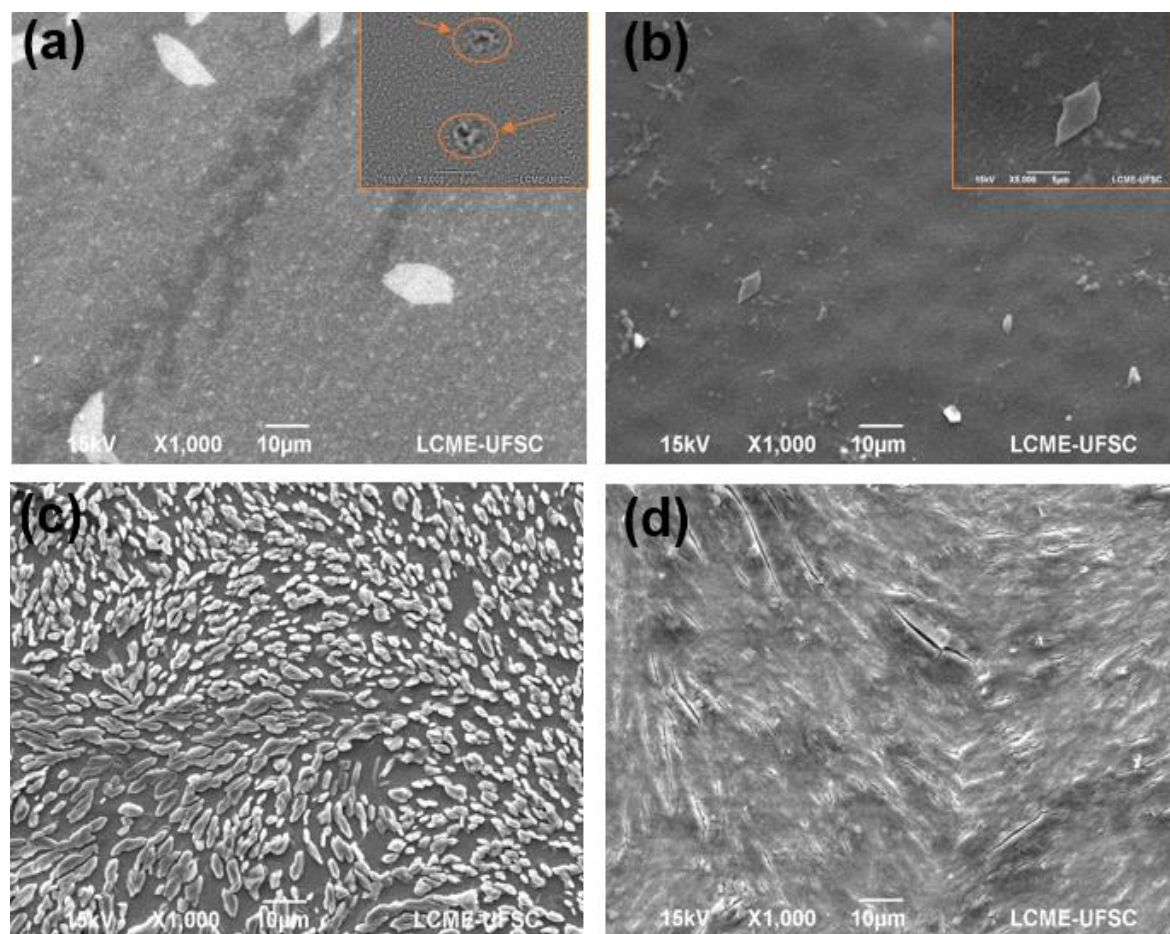
#### 4.2.2 Efeito da Intercalação de lítio ( $\text{Li}^+$ )

Para estudar o efeito da intercalação de lítio sobre a morfologia superficial dos xerogéis, todas as amostras foram submetidas a dez ciclos consecutivos de intercalação e deintercalação de íons de lítio via cronopotenciometria nas mesmas condições experimentais descritas no Capítulo 3. Esta etapa ocorreu antes das análises de MEV. Os resultados obtidos serão apresentados nas seções seguintes.

##### 4.2.2.1 Amostras Recozidas a 393 K

Na figura 4.6 são apresentadas imagens de MEV de amostras intercaladas com lítio e recozidas a 393 K. A figura 4.6a traz uma imagem da amostra  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ . A amostra se apresenta ainda compacta. Porém, a magnificação de uma região particular desta amostra indica que pequenos poros são formados após a intercalação de lítio (ver “inset” da figura 4.6a). Já na amostra  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$ , figura 4.6b, observamos a presença de pequenos precipitados da ordem de  $5\mu\text{m}$  ao longo da sua superfície (ver “inset” da figura 4.6b). Com o aumento da concentração de ZnO, observamos um aumento do número de precipitados, como pode ser visto na figura 4.6c para a amostra  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$ . Por fim, a MEV da amostra  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (ver figura 4.6d) indica a formação de uma segunda camada, que sugerimos estar

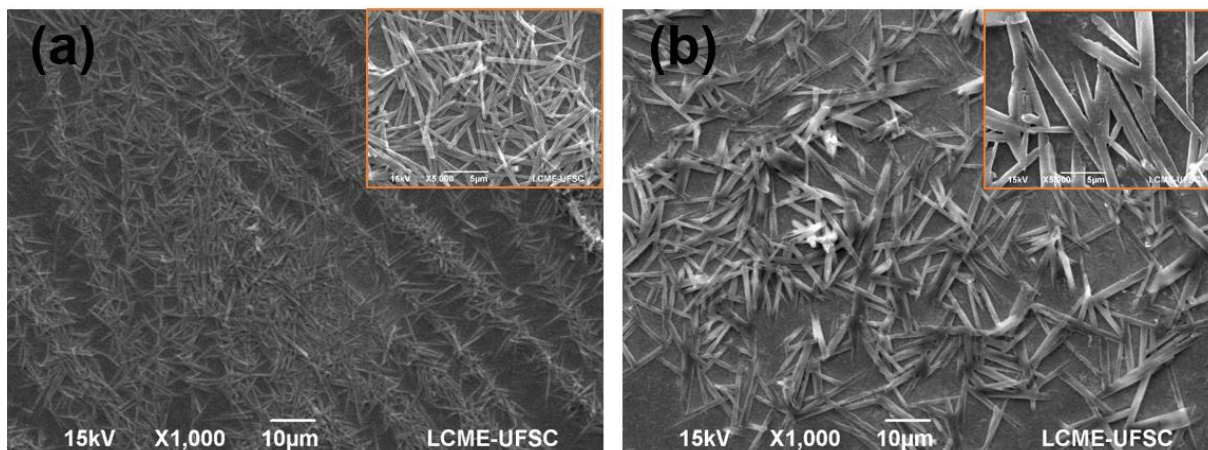
associada à união dos precipitados observados nas amostras com menores concentrações ZnO.



**Figura 4.6-** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras intercaladas com lítio.  $AV_2O_5$ -XRG (a),  $AV_2O_5$ -1XRG (b),  $AV_2O_5$ -3XRG (c) e  $AV_2O_5$ -5XRG (d), após dez ciclos consecutivos de intercalação e deintercalação. O "inset" da figura 4.6 a e b apresenta detalhes a respeito da morfologia dos xerogéis.

#### 4.2.2.2 Amostras Recozidas a 723 K

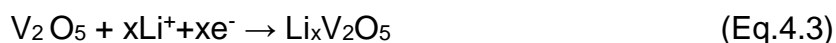
A figura 4.7 apresenta imagens de MEV, de amostras recozidas a 723 K, após serem intercaladas com lítio (durante dez ciclos de carga e descarga). Das microscopias observamos que a intercalação de lítio afeta fortemente a morfologia superficial das amostras. Agora, a amostra de xerogel de  $V_2O_5$  apresenta uma superfície formada por estruturas tipo bastões, com comprimento e larguras da ordem de micrômetros. A mesma morfologia é observada na amostra dopada com 5 mol % de ZnO (R  $V_2O_5$ -5XRG). Entretanto, nesse caso, podemos observar claramente que as estruturas do tipo bastão apresentam dimensões maiores.



**Figura 4.7-** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a) e  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (b), após dez ciclos consecutivos de intercalação e deintercalação de íons de lítio. O “inset” em cada uma das figuras traz uma ampliação de regiões específicas das amostras.

### 4.3 Caracterização Voltamétrica

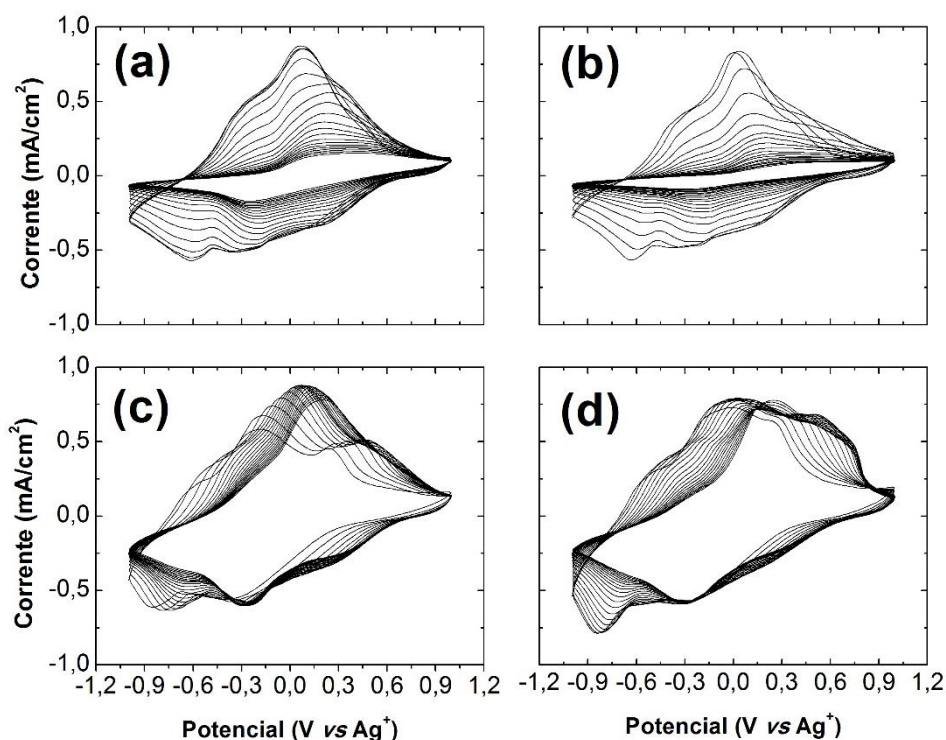
O objetivo desta etapa do trabalho foi em específico a caracterização voltamétrica das amostras estudadas para obtenção dos potenciais de redução e oxidação, potenciais nos quais o lítio intercala e deintercala da estrutura do  $\text{V}_2\text{O}_5$  conforme reação descrita pela equação 4.3 [79].



Na figura 4.8 são apresentados voltamogramas referentes a amostra de  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ , e amostras dopadas com 1, 3 e 5 mol% de ZnO. Os voltamogramas foram obtidos após vinte ciclos consecutivos de varredura. Em todos os casos, observamos que a estrutura dos voltamogramas apresenta distintos picos anódicos e catódicos, relativos à deintercalação e intercalação dos íons na estrutura do  $\text{V}_2\text{O}_5$  respectivamente. Nos voltamogramas das amostras de  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  e  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$  (figuras 4.8 a e 4.8 b), observamos o decréscimo da área sobre a curva dos voltamogramas em ciclos consecutivos. Entretanto, nas amostras dopadas  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$  e  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (figuras 4.8 c e 4.8 d) este decréscimo é menor resultando em áreas maiores após o vigésimo ciclo de varredura. Além disso,



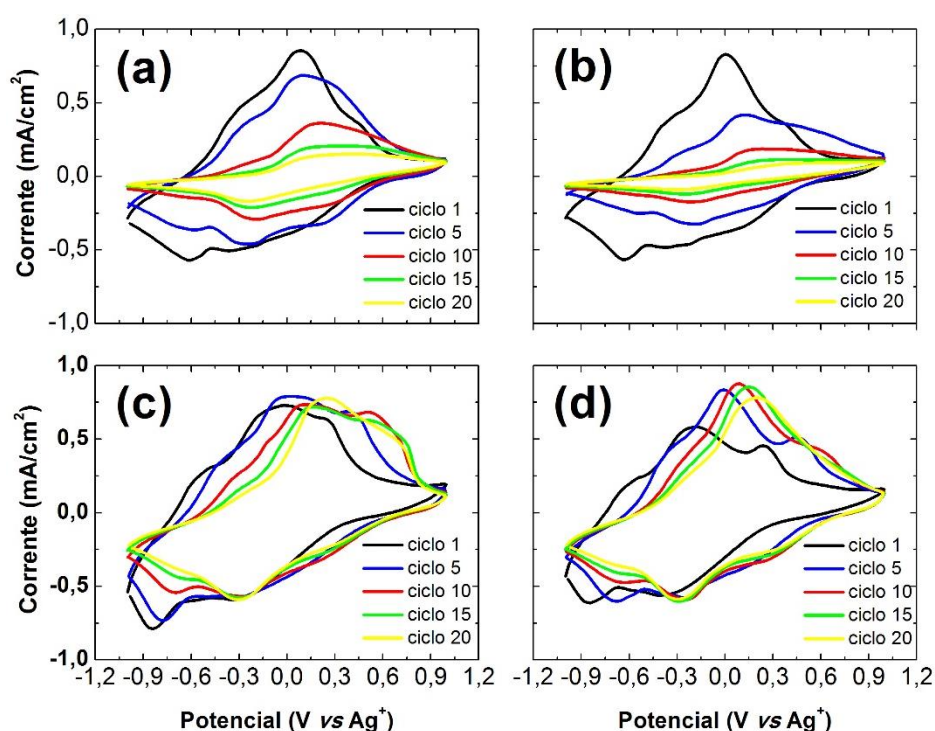
observamos que o processo de intercalação e deintercalação para todos os casos é reversível.



**Figura 4.8-** Voltamogramas das amostras de  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a),  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$  (b),  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$  (c) e  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (d). Os voltamogramas foram obtidos em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs  $\text{Ag}^+$  durante vinte ciclos consecutivos de varredura.

Na figura 4.9 apresentamos o 1<sup>o</sup>, 5<sup>o</sup>, 10<sup>o</sup>, 15<sup>o</sup> e 20<sup>o</sup> ciclos de varredura, ainda referentes à figura 4.8. O 1<sup>o</sup> ciclo de varredura referente à amostra de xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (A  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ ) apresenta picos catódicos em -0,61 V, -0,33 V e 0,12 V (intercalação de lítio) e picos anódicos em -0,30 V, 0,08 V e 0,45 V (deintercalação de lítio). Após 10 ciclos consecutivos a estrutura do voltamograma desta amostra se altera. Agora observamos a presença de dois picos anódicos e dois catódicos em -0.26 V e 0.22 e -0.19 V e 0.30 V respectivamente, evidenciando alterações na estrutura do xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  com a intercalação de lítio em acordo com MEV. A estrutura final do voltamograma para esta amostra após vinte ciclos de varredura se caracteriza pela presença de apenas um pico anódico em 0.41 V e um catódico em -0.24 V. Os resultados para a amostra dopada com 1 mol % de ZnO (A  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$ ) são muito parecidos com os resultados obtidos para a amostra não dopada. Neste caso após 20 ciclos de varredura, ainda observamos a presença de apenas um pico

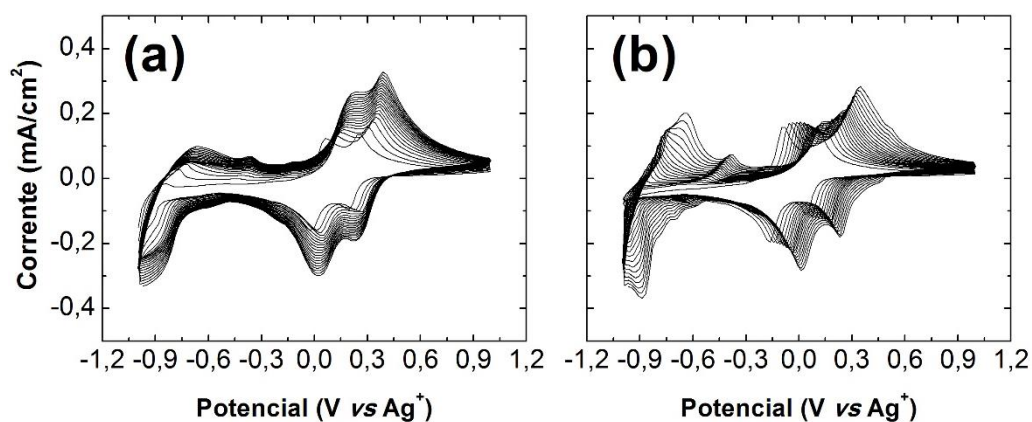
anódico em 0.53 V e um catódico em -0.30 V. Por outro lado, concentrações maiores de ZnO levam a uma estrutura de dois picos anódicos e dois catódicos após o vigésimo ciclo de varredura conforme tabela 4.3. De forma geral, podemos notar que a dopagem com ZnO afeta o comportamento eletroquímico do óxido de vanádio, o que provavelmente está correlacionado a alterações estruturais no material. Adicionalmente, é notado que os potenciais de intercalação se desviam para mais altos valores de potencial.



**Figura 4.9**-Voltamogramas de ciclos alternados das amostras de  $AV_2O_5$ -XRG (a),  $AV_2O_5$ -1XRG (b),  $AV_2O_5$ -3XRG (c) e  $AV_2O_5$ -5XRG (d), obtidos em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs  $Ag^+$ .

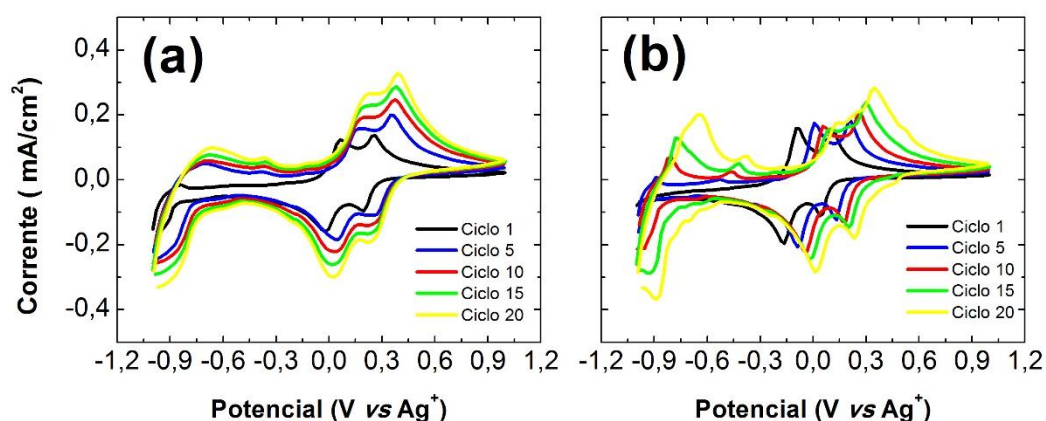
A figura 4.10 apresenta voltamogramas para a amostra de  $RV_2O_5$ -XRG e a amostra de  $RV_2O_5$ -5XRG, obtidos nas mesmas condições experimentais dos anteriores. Podemos observar que os voltamogramas apresentam uma estrutura de picos diferentes das observadas nas amostras recozidas a 393 K. Este efeito se deve provavelmente a temperatura de tratamento térmico. Além disso, não observamos o decréscimo da área sob a curva dos voltamogramas em ambas as amostras em estudo apontando para uma maior estabilidade eletroquímica destas amostras. A figura 4.11 detalha a estrutura dos voltamogramas para as amostras recozidas a 723 K após 1°, 5°, 10°, 15° e 20° ciclos de varredura. Neste caso, a

estrutura dos voltamogramas ainda é composta por três picos anódicos e três catódicos, mesmo após o vigésimo ciclo de varredura. Adicionalmente, para a



**Figura 4.10-** Voltamogramas das amostras de  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a) e  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (b), obtidos em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs  $\text{Ag}^+$  durante vinte ciclos consecutivos de varredura.

amostra não dopada e recozida a 723 K, o desvio dos potenciais para altos valores é menor se comparada a amostra dopada com 5 mol % de ZnO, onde esse desvio pode ser observado com clareza. O desvio para altos valores de potencial está provavelmente associado a uma maior densidade de energia acumulada no material com o aumento da dopagem. A tabela 4.4 apresenta os valores de potenciais anódicos e catódicos para estas amostras.



**Figura 4.11-** Voltamogramas de ciclos alternados das amostras de  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a) e  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (b), obtidos em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs  $\text{Ag}^+$ .

**Tabela 4.3--** Valores dos potenciais de picos anódicos (intercalação) e catódicos (deintercalação) das amostras de  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$ ,  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$ ,  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$  e  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ .

AMOSTRAS	CICLO 1						CICLO 10						CICLO 20					
	Potenciais de picos Anódicos (V)			Potenciais de picos Catódicos (V)			Potenciais de picos Anódicos (V)			Potenciais de picos Catódicos (V)			Potenciais de picos Anódicos (V)			Potenciais de picos Catódicos (V)		
XRG- $\text{V}_2\text{O}_5$	-0,30	0,08	0,45	-0,61	-0,33	0,12	-0,26	0,22		-0,19	0,30			0,41			-0,24	
XRG-1 $\text{V}_2\text{O}_5$	-0,40	0,01	0,23	-0,62	-0,38	0,14	-0,29	0,24		-0,55	-0,21			0,53			-0,30	
XRG-3 $\text{V}_2\text{O}_5$	-0,60	-0,01	0,2	-0,32	-0,56	-0,83	-0,37	0,12	0,50	-0,69	-0,27	0,23	-0,28	0,26			-0,31	0,32
XRG-5 $\text{V}_2\text{O}_5$	-0,64	-0,18	0,23	-0,40	-0,55	-0,84	-0,27	0,10	0,60	-0,62	-0,26	0,28	-0,24	0,20			-0,30	0,34



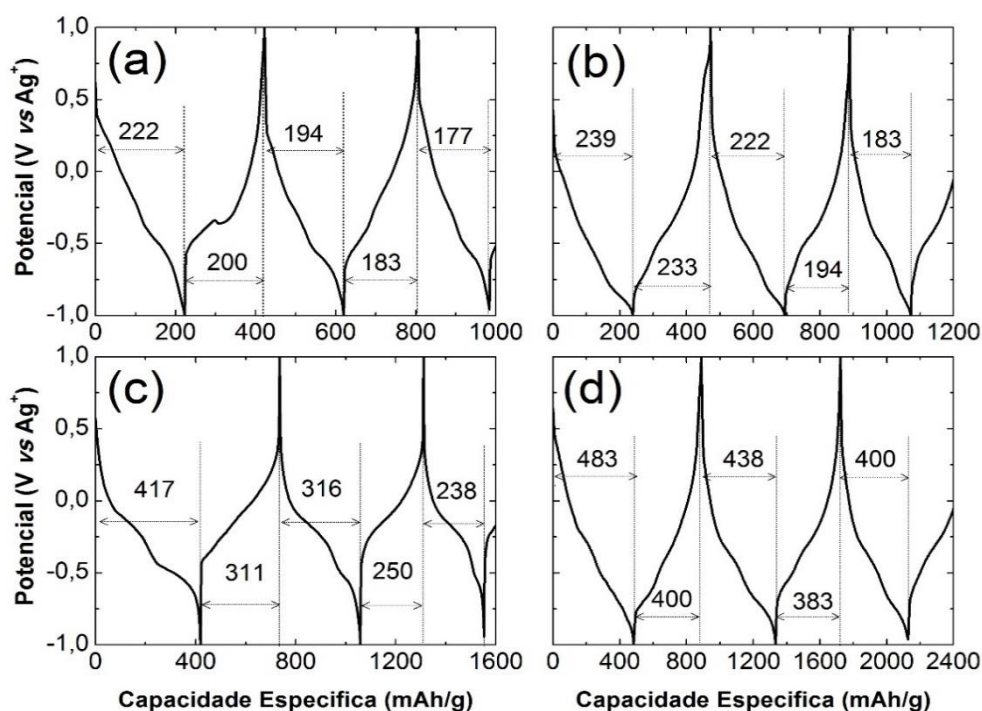
**Tabela 4.4-** Valores dos potenciais de picos anódicos (intercalação) e catódicos (deintercalação) das amostras de  $\text{RV}_2\text{O}_5$ - XRG e  $\text{RV}_2\text{O}_5$ -5XRG.

AMOSTRAS	CICLO 1						CICLO 10						CICLO 20					
	Potenciais de picos Anódicos (V)			Potenciais de picos Catódicos (V)			Potenciais de picos Anódicos (V)			Potenciais de picos Catódicos (V)			Potenciais de picos Anódicos (V)			Potenciais de picos Catódicos (V)		
XRG- $\text{V}_2\text{O}_5$	-0,84	0,06	0,25	-0,72	-0,02	0,19	-0,68	0,17	0,38	0,-60	0,02	0,24	-0,65	0,22	0,39	-0,58	0,02	0,23
XRG-5 $\text{V}_2\text{O}_5$	-0,70	-0,08	-0,11	-0,80	-0,17	0,04	-0,81	0,06	0,26	-0,68	-0,04	0,17	-0,64	0,13	0,34	-0,68	0,03	0,24

## 4.4 Caracterização Cronopotenciométrica (carga/descarga galvanostática)

### 4.4.1 Amostras Recozidas a 393 K

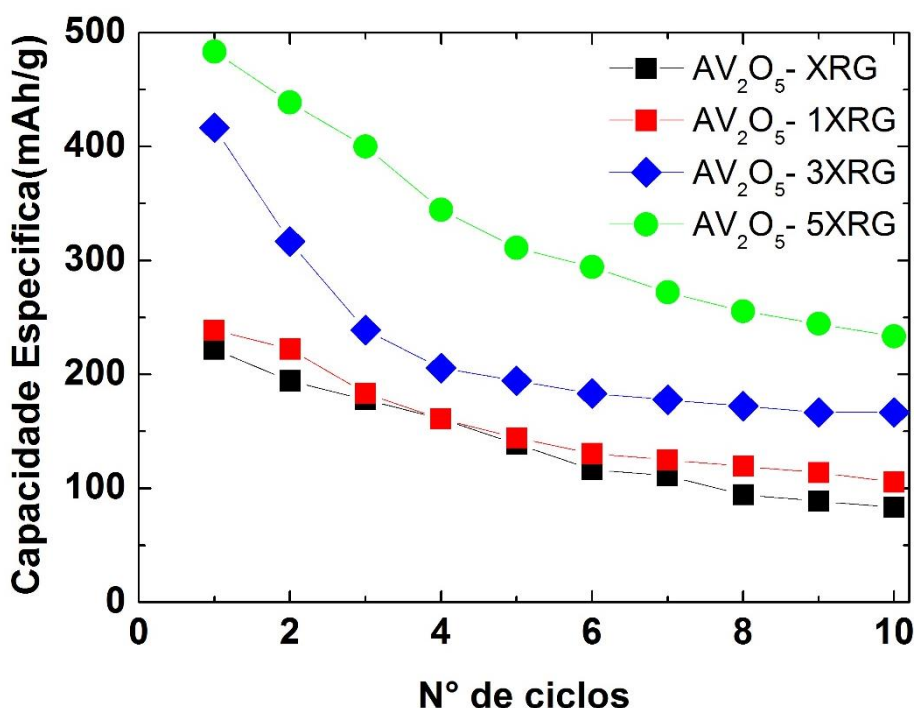
Na figura 4.12 são apresentadas as análises por cronopotenciometria para os ciclos iniciais de carga e descarga para as amostras em estudo. Os resultados são expressos em termos da capacidade específica apresentadas pelas amostras durante os processos de intercalação e deintercalação dos íons de lítio. A amostra de xerogel de  $V_2O_5$ , figura 4.12 a, apresenta uma capacidade inicial de 222 mAh/g durante a carga do eletrodo e uma capacidade específica de 200 mAh/g na descarga. Entretanto, podemos observar uma diminuição da capacidade específica tanto na carga como na descarga já para o segundo ciclo, sendo os valores de capacidade específica na carga e descarga de 194 mAh/g e 183 mAh/g. Esta variação é esperada para o xerogel de  $V_2O_5$  [47], e implica na diminuição da capacidade em ciclos consecutivos de carga e descarga. Contudo, embora existam diferenças nos valores de carga e descarga por ciclo, este é pequeno e podemos considerar o processo como reversível.



**Figura 4.12-** Curvas de carga e descarga para as amostras de AV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-XRG (a), AV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1XRG (b), AV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-3XRG (c) e AV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5XRG (d), obtidas em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs Ag<sup>+</sup>.

O efeito da dopagem do xerogel com ZnO é observado nas figuras 4.12 b-d. Neste caso, notamos o aumento significativo da capacidade específica nos ciclos iniciais chegando a 483 mAh/g na carga e 400 mAh/g na descarga para a amostra  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ . Assim, o aumento da capacidade específica destas amostras está intimamente associado a dopagem com ZnO.

O efeito da concentração de ZnO na estabilidade eletroquímica dos filmes pode ser entendido a partir da figura 4.13 (os resultados de capacidade específica neste caso correspondem apenas a carga intercalada), após dez ciclos consecutivos de carga e descarga. Tanto para a amostra de xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  como a amostra dopada com 1 mol% de ZnO, a perda de capacidade é da ordem de 50 % considerando os valores obtidos no primeiro ciclo de carga/descarga, ficando em torno de 100 mAh/g no décimo ciclo. Para as amostras dopadas a mais altas concentrações, a perda de capacidade é da mesma ordem, entretanto os valores de capacidade específica após dez ciclos consecutivos são relativamente maiores ficando em torno de 200 mAh/g para a amostra  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$  e  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ .

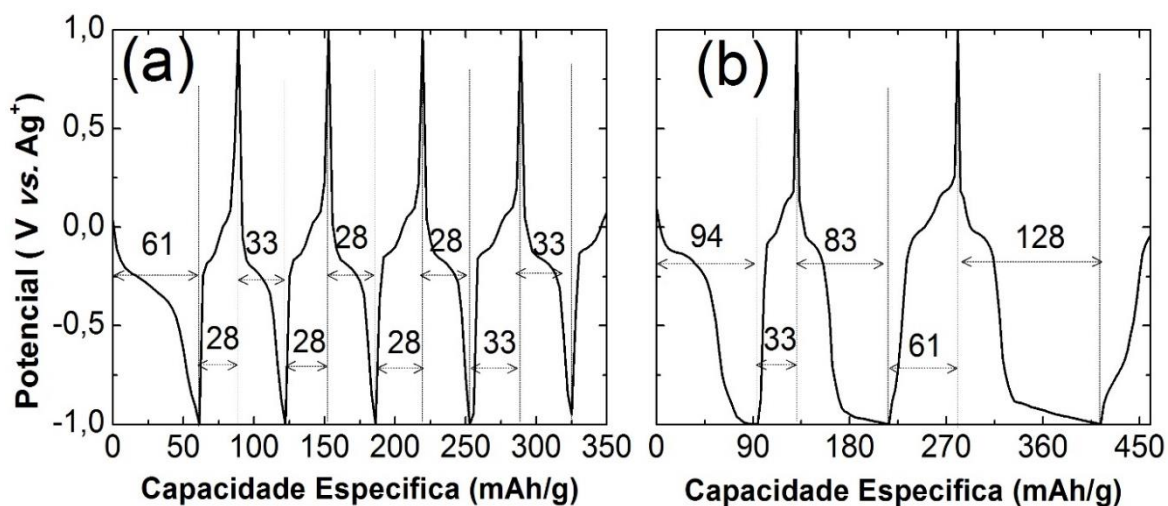


**Figura 4.13-** Capacidade específica em função do número de ciclos para as amostras  $\text{AV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a),  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-1XRG}$  (b),  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-3XRG}$  (c) e  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (d).

A partir deste resultado podemos concluir que a dopagem por ZnO melhora os valores de capacidade específica apresentados pelo óxido, entretanto a estabilidade eletroquímica das amostras não apresenta melhora.

#### 4.4.2 Amostras Recozidas a 723 K

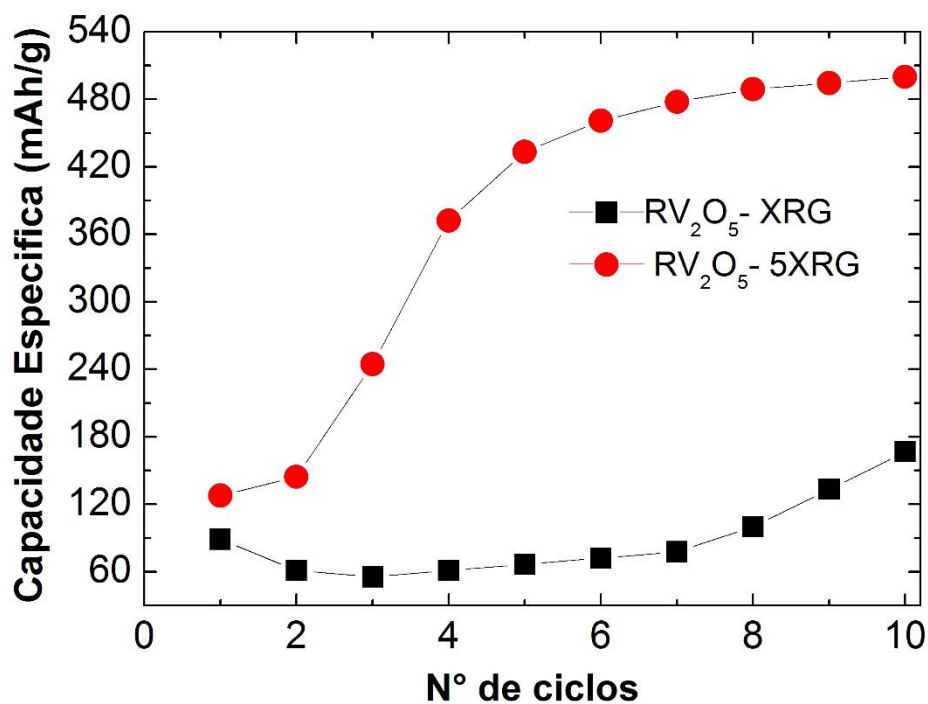
As amostras recozidas a 723 K apresentam resultados distintos dos obtidos para as amostras recozidas a 393 K. Neste caso, os valores de capacidade específica nos ciclos iniciais é baixo, tanto na amostra  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  como também na amostra  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$ , ficando estes em 61 mAh/g e 94 mAh/g na carga e 28 mAh/g e 33 mAh/g na descarga respectivamente (ver figura 4.14). Porém, é importante notar que os valores de capacidade específica nos ciclos iniciais apresentados pela amostra dopada com 5 mol% de ZnO são significativamente maiores do que os valores apresentados pela amostra de xerogel não dopada. Além disso, observamos um aumento da capacidade específica por ciclo na amostra dopada. Este aumento ocorre a partir do terceiro ciclo acompanhado da melhora da reversibilidade dos processos de intercalação e deintercalação.



**Figura 4.14-** Curvas de carga e descarga para as amostras de  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a) e  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (b), obtidas em uma janela de potencial de -1 V a 1V vs  $\text{Ag}^+$ .

A estabilidade eletroquímica destes filmes é significativamente diferente da observada nas amostras recozidas a mais baixas temperaturas. Na figura 4.15

apresentamos os valores de capacidade específica (considerando agora a carga total ao longo do ciclo) em função do número de ciclos. Neste caso a capacidade

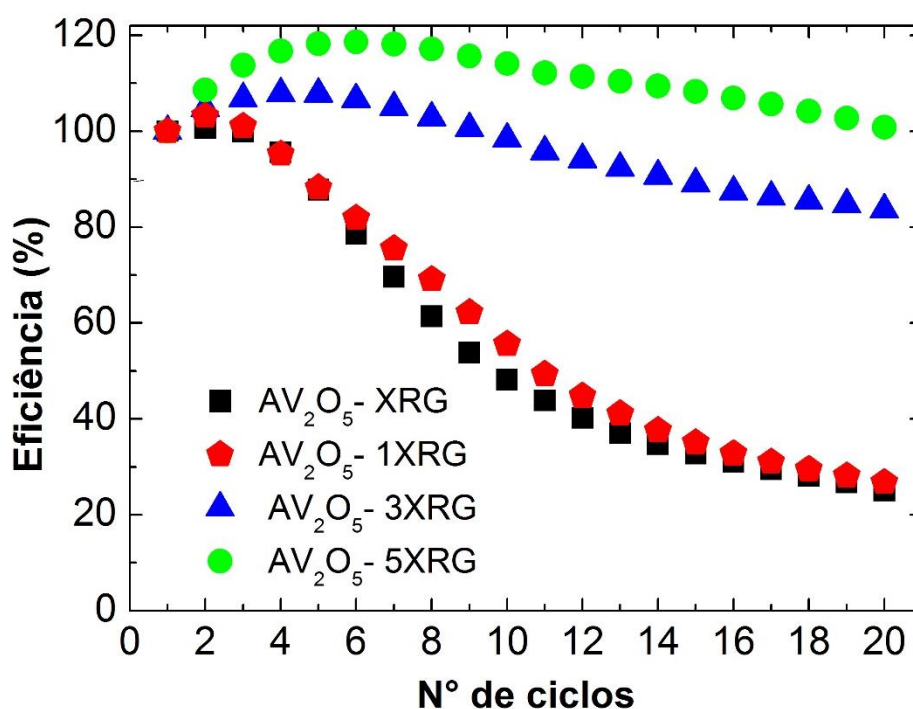


**Figura 4.15-** Capacidade específica em função do número de ciclos para as amostras de  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-XRG}$  (a) e  $\text{RV}_2\text{O}_5\text{-5XRG}$  (b).

crece substancialmente após três ciclos consecutivos na amostra dopada com 5 mol% de ZnO, por um fator quatro vezes maior, aumento este que está relacionado tanto com a dopagem por ZnO como também com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

## CAPÍTULO 5 - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Considerando os resultados experimentais apresentados no capítulo 4, vemos que a dopagem com ZnO afeta as propriedades eletroquímicas dos xerogéis de  $V_2O_5$  recozidos a 393 K. Isso pode ser observado já a partir das análises por voltametria cíclica. A partir destes dados, apresentamos na figura 5.1 a eficiência eletroquímica dos processos de intercalação e deintercalação dos íons de lítio nos xerogéis de  $V_2O_5$ . Da figura 5.1, podemos observar que a eficiência eletroquímica



**Figura 5.1-** Eficiência eletroquímica dos processos de intercalação e deintercalação dos íons de lítio em função do número de ciclos para as amostras  $AV_2O_5$ -XRG (a),  $AV_2O_5$ -1XRG (b),  $AV_2O_5$ -3XRG (c) e  $AV_2O_5$ -5XRG (d).

dos processos de intercalação e deintercalação aumenta com a concentração de dopantes. Considerando os resultados da difração de raios X, notamos que o aumento do espaçamento interplanar e do comprimento de coerência dos xerogéis com a dopagem por ZnO esta correlacionada a uma melhora da eficiência eletroquímica das amostras. Em específico, o aumento do espaçamento interplanar entre a família de planos  $\langle 00l \rangle$  tem sido usado para explicar a melhora da quantidade de carga intercalada no xerogel de  $V_2O_5$  comparado ao  $V_2O_5$  cristalino [80].

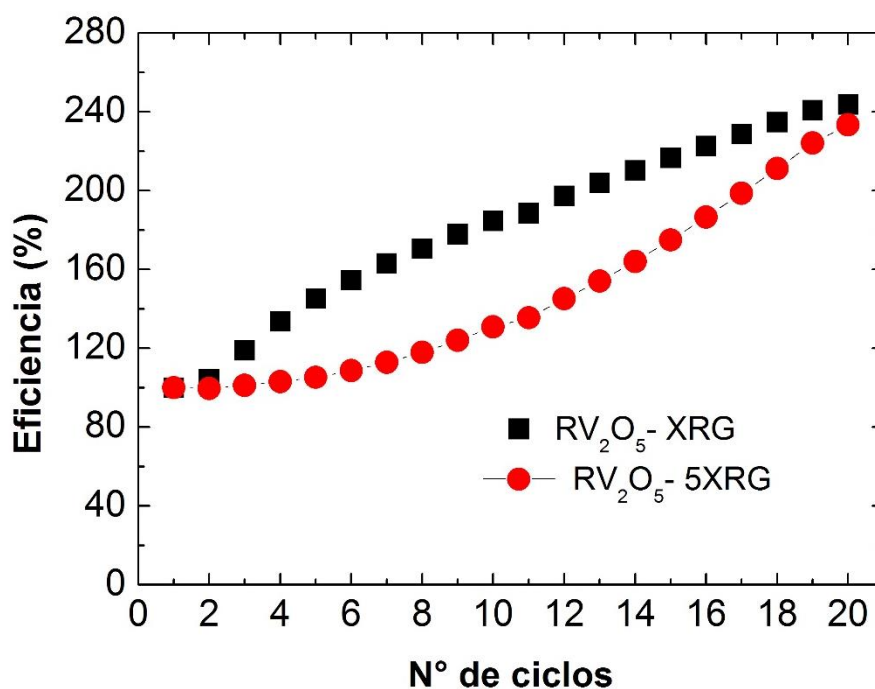
A partir das análises por cronopotenciometria o número de átomos de lítio intercalados nos xerogéis de  $V_2O_5$  foi estimado em função do número de ciclos e são apresentados na tabela 5.1 (os gráficos resultantes das cronopotenciometrias para o número de íons de lítio em função do potencial estão apresentados no apêndice A).

**Tabela 5.1-** Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimo ciclo das amostras de  $AV_2O_5$ -XRG,  $AV_2O_5$ -1XRG,  $AV_2O_5$ -3XRG e  $AV_2O_5$ -5XRG.

AMOSTRAS	$xLi/V_2O_5$			
	CICLO 1	CICLO 3	CICLO 5	CICLO 10
<b><math>AV_2O_5</math> - XRG</b>	1,5	1,2	0,95	0,6
<b><math>AV_2O_5</math> - 1 XRG</b>	2,4	1,8	1,4	1,0
<b><math>AV_2O_5</math> - 3 XRG</b>	4,1	2,4	1,9	1,6
<b><math>AV_2O_5</math> - 5 XRG</b>	4,0	3,9	3,0	2,2

Da tabela acima observamos que a perda de capacidade específica do xerogel de  $V_2O_5$  está associada a um número cada vez menor de íons de lítio intercalados em ciclos consecutivos. No primeiro ciclo um número máximo de 1.5 íons de lítio por unidade de  $V_2O_5$  é intercalada. Porém após dez ciclos consecutivos de carga e descarga este número cai para 0.6 em acordo com resultados prévios [81]. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura mostra que neste caso o xerogel sofre alterações em sua morfologia superficial com a formação de microporos. A dopagem com ZnO melhora a performance do óxido no primeiro ciclo. Entretanto, após o décimo ciclo de varredura o número de íons de lítio intercalados cai para todos os casos, ficando em 2.2 para a amostra dopada com a maior concentração de ZnO. Esta queda pode ser explicada em termos da formação de precipitados na superfície das amostras dopadas com a intercalação de lítio, conforme as análises de microscopia eletrônica de varredura (figura 4.6 d). Assim, assumimos que a formação de precipitados na superfície das amostras, os quais levam a formação de uma segunda camada na amostra dopada com a maior concentração de ZnO pode estar contribuindo para uma menor concentração de íons de lítio intercalados.

A figura 5.2 apresenta os resultados da eficiência eletroquímica em função do número de ciclos para os xerogéis recozidos a 723 K. Observamos uma melhora da



**Figura 5.2-** Eficiência eletroquímica dos processos de intercalação e deintercalação dos íons de lítio em função do número de ciclos para as amostras R V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-XRG (a) e RV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5XRG (b).

eficiência eletroquímica tanto para o xerogel não dopado como para o dopado com 5 mol% de ZnO. Por outro lado, a tabela 5.2 mostra que no caso do xerogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a melhora no número de íons de lítio intercalados é insignificante.

**Tabela 5.2-** Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimo ciclo nas amostras de RV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- XRG e RV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5XRG.

AMOSTRAS	xLi/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
	CICLO 1	CICLO 3	CICLO 5	CICLO 10
XRG-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,41	0,21	0,23	0,53
XRG-5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,93	1,25	2,12	2,45

Entretanto, na amostra dopada com ZnO essa melhora é significativa chegando a um valor final de 2.5 íons de lítio por unidade de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (vide apêndice A).



Assim, observamos que a temperatura de tratamento térmico bem como a dopagem por ZnO afetam de forma positiva o comportamento eletroquímico do xerogel de  $V_2O_5$ . Levando em consideração os resultados experimentais obtidos, podemos enumerar como as principais conclusões deste trabalho as seguintes:

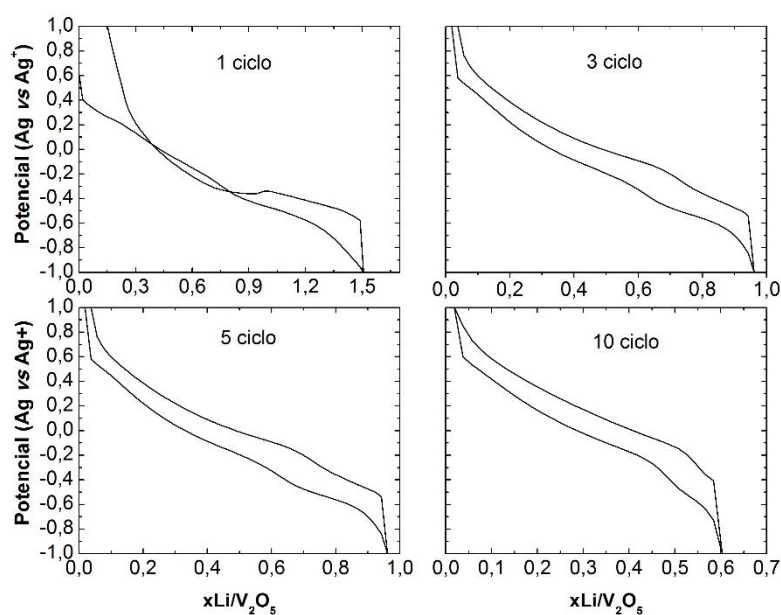
- i) Foi possível sintetizar géis de  $V_2O_5$  dopados com ZnO;
- ii) A difração de raios x indicou que as alterações na estrutura dos xerogéis foram mínima com a dopagem. Assim, assumimos que o ZnO se encontra disperso na estrutura dos xerogéis após a síntese;
- iii) Alterações substanciais foram observadas na morfologia superficial dos xerogéis após a intercalação de lítio. No caso das amostras recozidas a 393 K estas alterações implicam numa menor quantidade de íons de lítio intercalados. Por outro lado as alterações da morfologia superficial dos filmes recozidos a 723 K estão acompanhadas da melhora das propriedades eletroquímicas do xerogel dopado com 5 mol%;
- iv) Em todos os casos, foi observado que os processos de intercalação e deintercalação se deram de forma reversível;
- v) A capacidade específica dos xerogéis foi maior nas amostras dopadas e recozidas a 393 K, mesmo após dez ciclos consecutivos de carga e descarga. A temperatura de tratamento térmico não alterou esta tendência visto que a amostra recozida a 723 K e dopada com 5 mol% de ZnO apresentou uma capacidade superior a amostra de xerogel não dopada, em todos os ciclos estudados;
- vi) Esta tendência foi também observada para o número de íons intercalados no primeiro ciclo. Entretanto, as amostras recozidas a 393 K apresentaram uma diminuição no número de íons de lítio intercalado após ciclos consecutivos de carga e descarga, em acordo com a queda da capacidade específica para estas amostras;

vii) As amostras dopadas e recozidas a 723 K apresentaram comportamento contrário as amostras recozidas a 393 K. Neste caso, o número de íons de lítio intercalados aumentou com o número de ciclos, chegando a 2.5 quando o xerogel dopado com 5 mol% de ZnO foi recozido a 723 K.

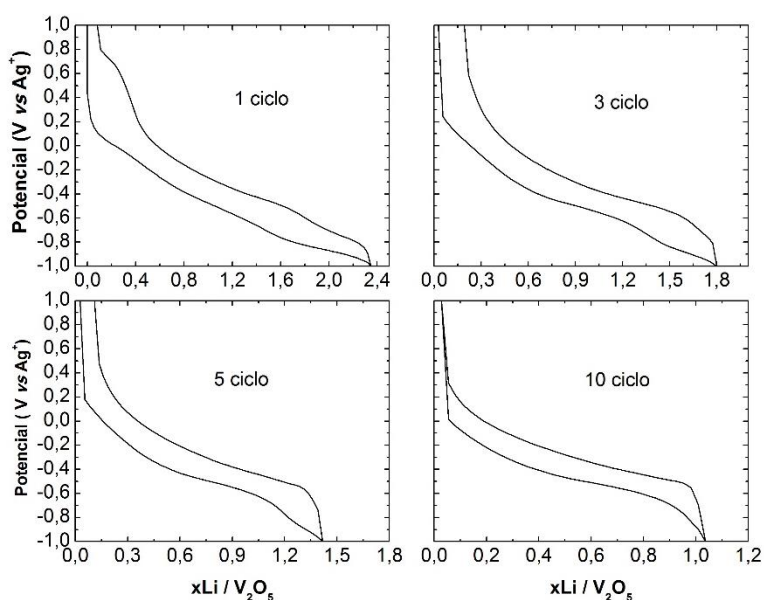
Sob estas considerações podemos concluir de forma geral que a dopagem e a temperatura de tratamento térmico afetaram as propriedades eletroquímicas do óxido. Em comparação com os valores de capacidade específica dos cátodos comerciais usados nas LIBs [15,16,17], o  $V_2O_5$  dopado com ZnO se mostrou superior demonstrando o real potencial do sistema  $ZnO_xV_2O_5$  como catodo em baterias de íons de lítio.

## A APÊNDICE A – NÚMEROS DE ÍONS DE LÍCIO INTERCALADOS NAS AMOSTRAS RECOZIDAS À 393 K E 723 K.

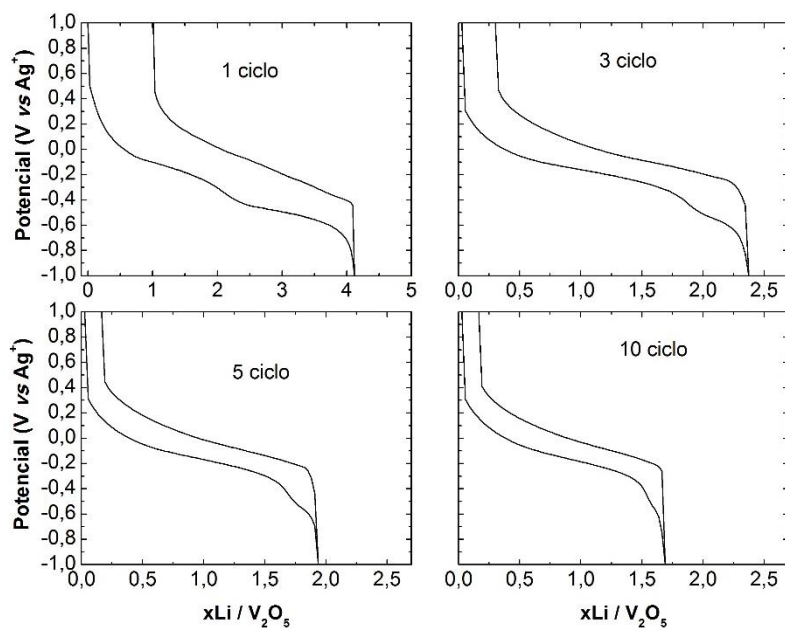
Neste apêndice são apresentados gráficos decorrentes das medidas de cronopotenciometria para o número de íons de lítio em função do potencial.



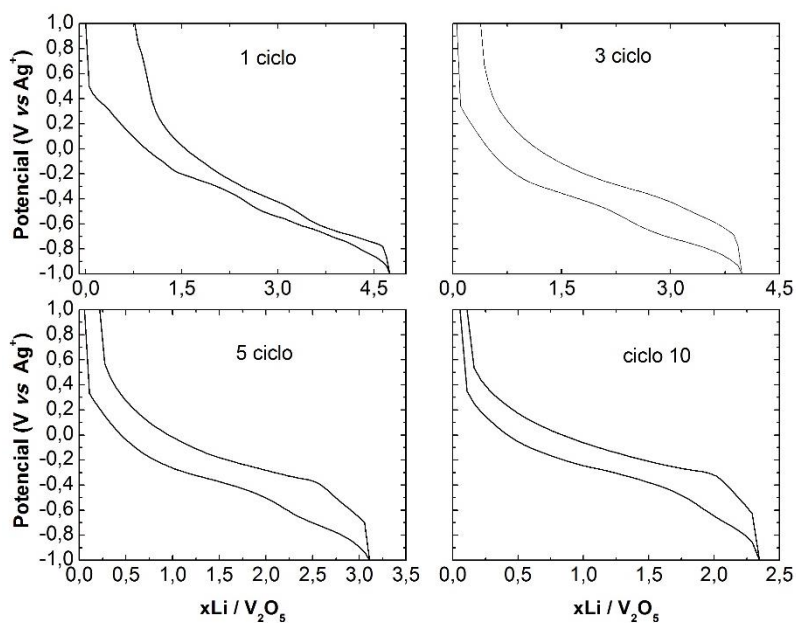
**Figura A.1** - Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimos ciclo para amostra de AV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-XRG.



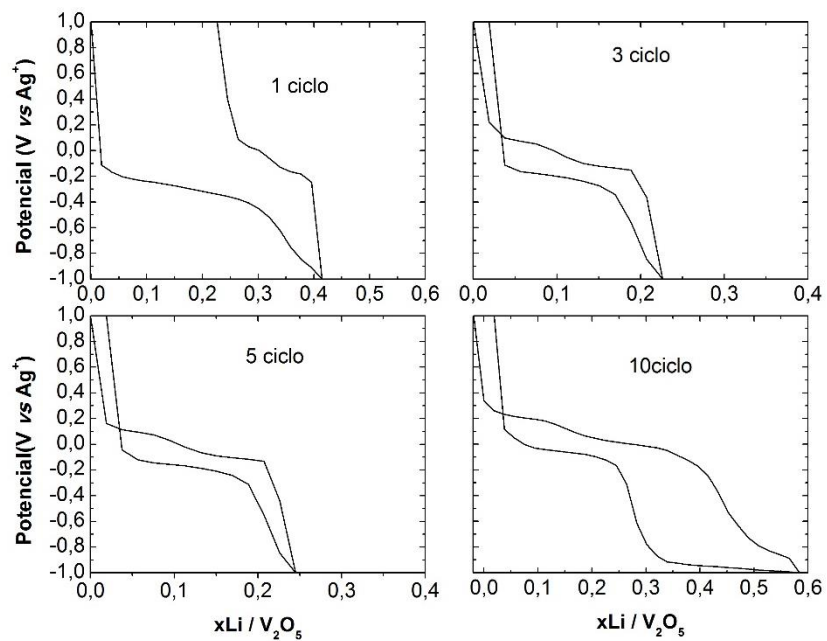
**Figura A.2** - Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimos ciclo da amostra de AV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1XRG.



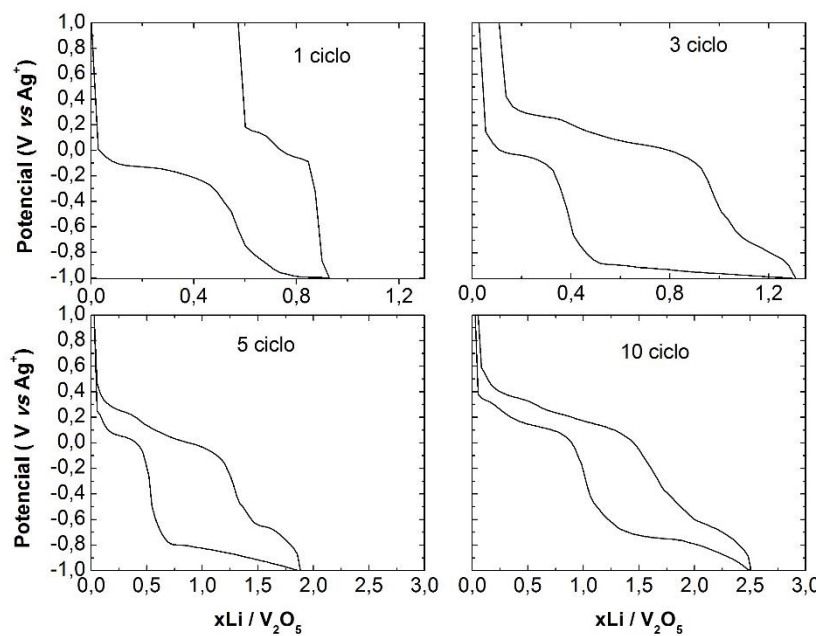
**Figura A.3** - Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimo ciclo da amostra de  $AV_2O_5$  - 3XRG.



**Figura A.4** - Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimo ciclo da amostra de  $AV_2O_5$  - 5XRG.



**Figura A.5** - Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimo ciclo da amostra de  $\text{RV}_2\text{O}_5$  - XRG.



**Figura A.6** - Números de íons de lítio intercalados no primeiro, terceiro, quinto e décimo ciclo da amostra de  $\text{RV}_2\text{O}_5$  - 5XRG.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VINCENT, Colin A.; SCROSATI, Bruno. **Modern Batteries-An Introduction to Electrochemical Power Sources**. Arnold. London, UK, 1997.
- [2] M. Winter and R. J. Brodd, **Chem. Rev.**, 2004, 104, 4245–4270.
- [3] Whittingham, M. S. **J. Electrochem. Soc.** 1976, 123, 315.
- [4] XIAO, Jie *et al.* Optimization of air electrode for Li/air batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 4, p. A487-A492, 2010.
- [5] BRUCE, Peter G.; SCROSATI, Bruno; TARASCON, Jean-Marie. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 16, p. 2930-2946, 2008
- [6] LINDEN, D. and REDDY, T. B., **Handbook of batteries**, 3rd ed., New York: McGraw -Hill, 2002.
- [7] Wu, Y. **Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications**. Vol. 4. CRC Press, 2015.
- [8] VAN SCHALKWIJK, Walter; SCROSATI, Bruno (Ed.). **Advances in lithium-ion batteries**. Springer Science & Business Media, 2007.
- [9] JULIEN, Christian; STOYNOV, Z. (Ed.). **Materials for lithium-ion batteries**. Springer Science & Business Media, VOL.85, 2012.
- [10] PITCHAI, Ragupathy *et al.* Nanostructured cathode materials: a key for better performance in Li-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11040-11051, 2011.
- [11] WHITTINGHAM, M. Stanley. Lithium batteries and cathode materials. **Chemical reviews**, v. 104, n. 10, p. 4271-4302, 2004.
- [12] DAVID, Linden; THOMAS, B. Reddy. **Handbook of batteries**. 2001.
- [13] BESENHARD, Jürgen O. **Handbook of battery materials**. New York John Wiley & Sons, 1999.
- [14] Hossain, S. Em **Handbook of Batteries**; Linden, D., ed.; MacGraw-Hill: San Diego, 1994, p. 36.1
- [15] OZAWA, Kazunori (Ed.). **Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications**. John Wiley & Sons, 2012.
- [16] SCROSATI, B. **Electrochim Acta**. 2000;45:2461.

- [17] Q. Liu, D. Mao, C. Chang, F. Huang. **Journal of Power Sources** 173 (2007) 538–544.
- [18] 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.
- [19] C.G. GRANQVIST, **Solid State Ionics** 70, 678 (1994).
- [20] J.G. Zhang, J.M. McGraw, J. Turner, D. Ginley, **J. Electrochem. Soc.** 144, 1630 (1997).
- [21] DIETRICH, A.; CATLOW, C. R. A.; MAIGRET, B. Structural Modelling of Vanadium Pentoxide. **Molecular Simulation**, v. 11, n. 5, p. 251-265, 1993.
- [22] HORROCKS, Gregory A. *et al.* Finite size effects on the structural progression induced by lithiation of  $V_2O_5$ : a combined diffraction and Raman spectroscopy study. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15265-15277, 2013.
- [23] DELMAS, C. *et al.* The  $Li_xV_2O_5$  system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. **Solid State Ionics**, v. 69, n. 3-4, p. 257-264, 1994.
- [24] FONTENOT, C. J. *et al.* Vanadia gel synthesis via peroxovanadate precursors. 2. Characterization of the gels. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 43, p. 10496-10504, 2001.
- [25] LIVAGE, J. Vanadium pentoxide gels. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 4, p. 578-593, 1991.
- [26] OKA, Yoshio; YAO, Takeshi; YAMAMOTO, Naoichi. Layered structures of hydrated vanadium oxides. Part 4.—Single-crystal structure and phase conversion of the unhydrated potassium intercalate  $K_{0.5}V_2O_5$ . **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 9, p. 1423-1426, 1995.
- [27] YOUNG, Donald S.; SACHAIS, Bruce S.; JEFFERIES, Leigh C. **The rietveld method**. 1993.
- [28] LIU, Y.-J. *et al.* Investigation of the Alkali-Metal Vanadium Oxide Xerogel Bronzes:  $A_xV_2O_5 \cdot nH_2O$  (A= K and Cs). **Chemistry of materials**, v. 7, n. 9, p. 1616-1624, 1995.
- [29] PETKOV, Valeri *et al.* Structure of  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 34, p. 10157-10162, 2002.

- [30] BILLINGE, Simon JL. Pair Distribution Function Technique: Principles and Methods. In: **Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction**. Springer Netherlands, 2012. p. 183-193.
- [31] DESILVESTRO, Johann; HAAS, Otto. Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: A review. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 1, p. 5C-22C, 1990.
- [32] WEST, K. *et al.* Lithium insertion into vanadium pentoxide bronzes. **Solid State Ionics**, v. 76, n. 1, p. 15-21, 1995.
- [33] Bachmann, H. G.; Ahmend, F. R.; Barnes, W. H. Z. **Kristallogr.** 1961, 115, 110.
- [34] LIVAGE, J. Vanadium pentoxide gels. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 4, p. 578-593, 1991.
- [35] MURPHY, D. W. *et al.* Lithium incorporation by vanadium pentoxide. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 2800-2803, 1979.
- [36] DICKENS, P. G. *et al.* Phase relationships in the ambient temperature  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  system (0.1. **Materials Research Bulletin**, v. 14, n. 10, p. 1295-1299, 1979.
- [37] GALY, Jean. Vanadium pentoxide and vanadium oxide bronzes—Structural chemistry of single (S) and double (D) layer  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  phases. **Journal of solid state chemistry**, v. 100, n. 2, p. 229-245, 1992.
- [38] COCCIANTELLI, J. M. *et al.* Crystal chemistry of electrochemically inserted  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . **Journal of power sources**, v. 34, n. 2, p. 103-111, 1991.
- [39] DELMAS, C. *et al.* The  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. **Solid State Ionics**, v. 69, n. 3, p. 257-264, 1994.
- [40]  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . **Journal of power sources**, v. 34, n. 2, p. 103-111, 1991. COCCIANTELLI, J. M. *et al.* On the  $\delta \rightarrow \gamma$  irreversible transformation in  $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$  secondary batteries. **Solid State Ionics**, v. 78, n. 1, p. 143-150, 1995.
- [41] WANG, Ying; CAO, Guozhong.  $\text{Li}^+$ -intercalation electrochemical/electrochromic properties of vanadium Pentoxide films by sol electrophoretic deposition. **Electrochimica acta** v.51, n.23, p. 4865-4872, 2006.
- [42] LIVAGE, Jacques. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 190, p. 391-403, 1999.



- [43] LEE, KyoungHo; CAO, Guozhong. Enhancement of intercalation properties of  $V_2O_5$  film by  $TiO_2$  addition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 24, p. 11880-11885, 2005
- [44] WANG, Ying *et al.* Ag–Ag<sub>0.08</sub> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>· nH<sub>2</sub>O composite films as host materials for Li<sup>+</sup> intercalation. **physica status solidi (a)**, v. 202, n. 8, p. R79-R81, 2005.
- [45] LIU, Dawei *et al.* V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel electrodes with much enhanced lithium-ion intercalation properties with N<sub>2</sub> annealing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 46, p. 8789-8795, 2009.
- [46] GIORGETTI, Marco *et al.* In situ X-ray absorption spectroscopy characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel cathodes upon lithium intercalation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 7, p. 2387-2392, 1999.
- [47] YU, D. M. *et al.* Effect of manganese doping on Li-ion intercalation properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 48, p. 10841-10846, 2010.
- [48] WEI, Xin *et al.* Synthesis and electrochemical performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped MoO<sub>3</sub> cathode materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1, p. 672-676, 2009.
- [49] COUSTIER, Fabrice *et al.* Doped vanadium oxides as host materials for lithium intercalation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 4, p. 1355-1360, 1999.
- [50] FENG, Zhe Chuan (Ed.). **Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume Two, Devices and Nano-Engineering**. CRC Press, 2012.
- [51] ROY, S.; BASU, S. Improved zinc oxide film for gas sensor applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 25, n. 6, p. 513-515, 2002.
- [52] ELLMER, Klaus; KLEIN, Andreas; RECH, Bernd. **Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells**. Springer Science & Business Media, 2007.
- [53] SAAD, Lamia; RIAD, Mary. Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration-dehydrogenation of isobutanol. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 73, n. 10, p. 997-1009, 2008.
- [54] KUO, Chia-Liang *et al.* Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 693-698, 2010.
- [55] LI, Di; HANEDA, Hajime. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v. 51, n. 2, p. 129-137, 2003.

- [56] WU, Jih-Jen; LIU, Sai-Chang. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition. **Advanced Materials**, v. 14, n. 3, p. 215, 2002.
- [57] NI, Yong-hong *et al.* Hydrothermal preparation and optical properties of ZnO nanorods. **Materials Science and Engineering: B**, v. 121, n. 1, p. 42-47, 2005.
- [58] Zinc Oxide - Wikipedia, the free encyclopedia. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide)>. Acesso em: 8 jan. 2016, 10:31.
- [59] HEILAND, G.; MOLLWO, Erich; STÖCKMANN, F. Electronic processes in zinc oxide. **Solid state physics**, v. 8, p. 191-323, 1959.
- [60] RAO, M. C.; RAO, K. Ramachandra. Thermal Evaporated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films: Thermodynamic Properties.
- [61] CHEREMISIN, Alexander *et al.* UV laser modification and selective ion-beam etching of amorphous vanadium pentoxide thin films. **physica status solidi (a)**, v. 206, n. 7, p. 1484-1487, 2009.
- [62] FANG, Guo Jia *et al.* Synthesis and structural, electrochromic characterization of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 19, n. 3, p. 887-892, 2001.
- [63] C.D. GUERRA, J. PIQUERAS, **Crystal Growth & Design** 8 ,1031–1034 (2008)
- [64] CHEAH, Yan L. *et al.* High-rate and elevated temperature performance of electrospun V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanofibers carbon-coated by plasma enhanced chemical vapour deposition. **Nano Energy**, v. 2, n. 1, p. 57-64, 2013.
- [65] HENCH, L. L.; WEST, J. K. Sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.
- [66] B. Alonso and J. Livage, **Journal of Solid State Chemistry**, Vol 148, 16-19 (1999).
- [67] C.J. Fontenot, J.W. Wiench, M.Pruski, and G.L. Schrader, **J. Phys Chem. B**, 104, 11622-11631, (2000).
- [68] OTA, Ken-ichiro; KREYSA, Gerhard; SAVINELL, Robert F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. Springer-Verlag New York 2014.
- [69] SHENGÁHU, Yong *et al.* Effect of modification by poly (ethylene oxide) on the reversibility of insertion/extraction of Li<sup>+</sup> ion in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 1926-1929, 2002.
- [70] Introdução à Física do Estado Sólido, C. Kittel, 8A. Ed. 2006

- [71] Bragg diffraction. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg\\_diffraction.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction.png)> Acesso em 8 jan. 2016, 10:31
- [72] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Notre Dame : Addison Wesley Publishing Company, Inc. , 1978.
- [73] BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS X em CRISTAIS. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1-20, 2000.
- [74] MALISKA, Ana Maria. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. **Santa Catarina: UFSC**, 2004.
- [75] WYCKOFF, Ralph Walter Graystone; WYCKOFF, Ralph WG. **Crystal structures**. New York: Interscience, 1960.
- [76] VIVIER, Vincent; FARCY, Jacqueline; PEREIRA-RAMOS, Jean-Pierre. Electrochemical lithium insertion in sol-gel crystalline vanadium pentoxide thin films. **Electrochimica acta**, v. 44, n. 5, p. 831-839, 1998.
- [77] LIVAGE, J. Vanadium pentoxide gels. **Chemistry of Materials**, v. 3, p.578–593, 1991.
- [78] GIMENES, M.A.; PROFETI, L.P.R.; LASSALI, T.A.F. GRAEFF, C.F.O.; OLIVEIRA, H.P. Synthesis, characterization, electrochemical, and spectroelectrochemical studies of an N-cetyltrimethylammonium bromide/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite, **Langmuir** v. 17, n.6, p. 1975-1982, 2001.
- [79] ANG, Ying; CAO, Guozhong. Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. **Advanced Materials**, v. 20, n. 12, p. 2251-2269, 2008.
- [80] WANG, Ying *et al.* Effects of Thermal Annealing on the Li<sup>+</sup> Intercalation Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n. H<sub>2</sub>O Xerogel Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 22, p. 11361-11366, 2005.
- [81] R. Baddour, J. P. Pereira, R. Messina, and L. Perichon, **J. Electroanal. Chem.**, 314, 81 (1991).