

TRANSPORTE DE CARGA EM COMPÓSITOS DE POLIANILINA/V₂O₅

Fritz Huguenin*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Roberto M. Torresi

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo - SP

Recebido em 2/4/03; aceito em 27/11/03

CHARGE TRANSPORTATION IN POLYANILINE/V₂O₅ COMPOSITES. In this work, composites formed from a mixture of V₂O₅ and polyaniline (PANI) were investigated, for applications as cathode materials for secondary lithium batteries. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) data show that charge compensation in the [PANI]_{0,3}V₂O₅ nanocomposite is achieved predominantly by Li⁺ migration. However, the charge compensation in the [PANI]V₂O₅ microcomposite occurs by Li⁺ and ClO₄⁻ transport. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements reveal several benefits of nanohybrid formation, including the achievement of shorter ionic diffusion pathways, the higher diffusion rate of the lithium ion and also the higher electronic conductivity, which are responsible for a synergetic effect of the energy storage properties.

Keywords: nanocomposites; V₂O₅; polyaniline.

INTRODUÇÃO

A nanoarquitetura é um dos principais avanços dos desenvolvimentos científico e tecnológico dos últimos anos, e corresponde a uma das promessas revolucionárias multidisciplinares deste novo século. O desenho de materiais em nanoescala pode contribuir para a otimização e o surgimento de novas propriedades, permitindo o uso desses sistemas em diversas aplicações, como na óptica, eletrônica, catálise, biotecnologia e eletroquímica do estado sólido¹⁻⁵.

Considerando a importância das interfaces para a eletroquímica, os pesquisadores vêm desenvolvendo novos sistemas à base de nanocompósitos, os quais são caracterizados pelas dimensões das partículas e/ou da distância entre os seus constituintes em uma escala nanométrica^{6,7}. Algumas características físico-químicas de materiais compósitos, que já apresentam certa singularidade em razão das interações entre as fases dos seus componentes, podem ser otimizadas pelo uso da nanociência. Realmente, o desenho desses materiais pode maximizar as interações de curto alcance entre os componentes, gerando efeitos sinérgicos nas propriedades do sistema.

Algumas matrizes hospedeiras, uni e bidimensionais, constituídas de camadas, canais, túneis ou completamente amorfas, representam uma classe de materiais formados de poros flexíveis, cujo tamanho pode se adaptar às dimensões de outras espécies intercalantes. Considerando estas características, a comunidade científica vem desenvolvendo e investigando novos materiais obtidos pela inserção de polímeros orgânicos em matrizes inorgânicas, formando compósitos com um contato íntimo entre seus constituintes, em uma escala intermediária entre a molecular clássica e a microscópica⁸⁻²⁰. Uma das matrizes inorgânicas mais investigadas é o V₂O₅ xerogel²¹⁻²⁸, cuja facilidade de síntese a partir do método sol-gel, permitindo sua formação a baixas temperaturas, incentivou diversos grupos de pesquisa a desenvolverem e analisarem nanocompósitos à base de V₂O₅ e polímeros orgânicos²⁹⁻³¹. Um dos motivos para o desenvolvimento desses sistemas é a otimização das propriedades de armazenamento

de energia, considerando a potencialidade desse óxido no uso como cátodo para baterias de íon-lítio. Assim, visando a maximização da densidade de energia e da capacidade específica, alguns desses polímeros podem ser inseridos no xerogel, como os polímeros condutores eletrônicos (PCEs), os quais oferecem um caminho condutor alternativo, facilitando o acesso dos elétrons aos íons vanádio e unindo partículas eletricamente isoladas. Além dessa função, os PCEs ainda participam do processo redox, diferentemente do negro de fumo normalmente utilizado nesses cátodos, contribuindo diretamente para o aumento da capacidade de carga da bateria³². Além disso, sua presença pode modificar a morfologia, porosidade e interação eletrostática entre os íons Li⁺ e os átomos de oxigênio da matriz hospedeira, maximizando a mobilidade iônica e, conseqüentemente, otimizando o desempenho do dispositivo eletroquímico^{13,32-65}.

Kanatzidis *et al.* foram os primeiros pesquisadores a sintetizar e caracterizar nanocompósitos constituídos de V₂O₅ e PANI³³. A inserção de um caminho condutor paralelo às cadeias do V₂O₅ provoca mudanças significativas no transporte eletrônico, uma vez que o transporte de cargas nestes materiais é governado pelos efeitos do espaço de cargas na interface situada entre a fase condutora (PANI) e as cadeias do óxido⁵². Graças às pontes de hidrogênio entre os dois componentes, envolvendo os átomos de oxigênio do V₂O₅ e os átomos de hidrogênio da PANI (NH---O-V), suas cadeias são mantidas juntas, aumentando essa área interfacial e, conseqüentemente, provocando maiores efeitos na condutividade eletrônica³⁶. O contato íntimo entre os componentes é observado a partir dos espectros de Ressonância Paramagnética de Elétrons, sugerindo uma grande aproximação (< 10 Å) entre os "polarons" da PANI e os centros V⁴⁺ paramagnéticos³⁶. Os primeiros estudos envolvendo a intercalação de íons Li⁺ nestes nanocompósitos V₂O₅/PANI foram realizados por Nazar *et al.*³⁷, demonstrando a potencialidade destes materiais na utilização como cátodos para baterias de íon-lítio. Foi obtida uma capacidade específica de 165 A h Kg⁻¹ para o nanocompósito [PANI]_{0,4}V₂O₅ em 0,5 M LiClO₄/PC, correspondendo a um ganho de 30% na capacidade de inserção de Li⁺, aproximadamente, em relação ao V₂O₅ xerogel. Desde então, diversos trabalhos vêm sendo publicados visando a otimização das propriedades eletroquímicas e

*e-mail: huguenin@iqsc.usp.br

melhor compreensão dos processos envolvidos durante as etapas de carga/descarga destes nano-híbridos^{38,43-47,59}.

Neste trabalho, compósitos constituídos de PANI e V_2O_5 com diferentes estequiometrias foram investigados, visando sua utilização como cátodos para baterias de íon-lítio. Foram analisados os mecanismos de reação, transporte de cargas, densidade de energia e os efeitos sinérgicos gerados pelo contato íntimo entre os componentes.

PARTE EXPERIMENTAL

V_2O_5 foi sintetizado de acordo com o método sol-gel, previamente citado na literatura²¹. Especificamente, 0,2 mL de tri(isopropóxido de vanadila), $VC_9H_{21}O_4$ (Gelest), foi adicionado a 100 mL de água. Durante 4 h, o sistema foi aquecido a 70 °C em banho térmico, sob vácuo e agitação, produzindo uma solução amarelada que, após ser concentrada, resulta em um gel vermelho. Depositando esse líquido sobre um substrato e secando ao ar, um filme hidratado $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ é formado. Compósitos de $[PANI]_{0,3}V_2O_5$, $[PANI]_{0,5}V_2O_5$ e $[PANI]V_2O_5$ foram produzidos pela adição de 11,5, 19,2 e 38,2 μ L anilina (Aldrich) em 100 mL de água, sendo posteriormente misturados a 0,2 mL de $VC_9H_{21}O_4$. Essa solução também foi submetida a um período de aquecimento sob vácuo e agitação nas mesmas condições descritas acima para o $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$. Os géis foram depositados sobre os diferentes substratos utilizados neste trabalho e aquecidos a 100 °C durante 2 h. O contato íntimo entre os componentes do material $[PANI]_{0,3}V_2O_5$ foi observado anteriormente⁶¹, caracterizando a formação de um nanocompósito.

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas a partir de um microscópio digital Zeiss DSM 960. Imagens de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) foram obtidas a partir de um espectrômetro OXFORD 7060 com uma resolução de 133 eV. Nos experimentos de microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram utilizados um contra-eletródo de platina com área de 10 cm², um eletródo de referência de Ag/AgNO₃ e uma solução eletrolítica de 0,5 M LiClO₄ em carbonato de propileno (PC) (Aldrich). O substrato era constituído de um cristal de quartzo (6 MHz AT-cut) com platina depositada na área piezoelétrica ativa de 0,31 cm². Especificamente nos experimentos de MECQ, a variação na frequência de ressonância do cristal foi medida com um HP-5370B Universal Time Counter e as medidas eletroquímicas foram obtidas através de um FAC 2001 potenciostato/galvanostato. Durante as medidas de EIS, foi imposta uma modulação de potencial de 5 mV, superposta a um potencial *dc* constante, variando a frequência entre 10 kHz e 10 mHz. Nas medidas de cronopotenciometria, os materiais foram depositados sobre uma tela de aço inoxidável. Nestas medidas, lítio metálico foi utilizado como contra-eletródo e eletródo de referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram empregadas as técnicas de MEV e EDX para visualizar a formação de domínios de PANI no filme $[PANI]V_2O_5$ (Figura 1). As Figuras 1a-b mostram as imagens da superfície dos filmes $[PANI]_{0,3}V_2O_5$ e $[PANI]V_2O_5$, respectivamente. O mapeamento dos átomos de vanádio sobre esses materiais, indicados pelos pontos claros nas Figuras 1c-d, mostra uma maior segregação no filme $[PANI]V_2O_5$, apresentando uma distribuição menos homogênea de V_2O_5 e PANI do que no material $[PANI]_{0,3}V_2O_5$. Observando as regiões superficiais menos rugosas do compósito $[PANI]V_2O_5$, percebe-se uma maior concentração de PANI (quantidade menor de pontos claros), formando domínios isolados do polímero condutor.

A Figura 2 mostra o voltamograma cíclico do V_2O_5 xerogel a 5 mV s⁻¹ (a) e o voltamograma cíclico e a variação de massa (Δm) *in*

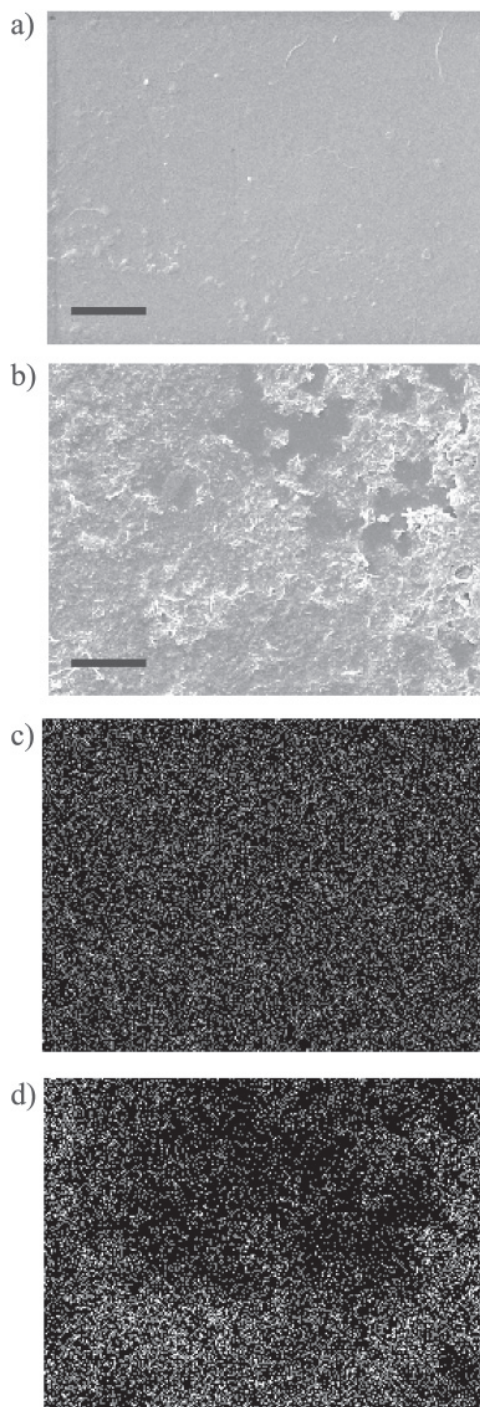


Figura 1. Imagens de MEV (acima) e EDX (abaixo) para (a, c) $[PANI]_{0,3}V_2O_5$ e (b, d) $[PANI]V_2O_5$. Comprimento da barra = 10 μ m

situ para $[PANI]_{0,3}V_2O_5$ a (b) 5 mV s⁻¹ e (c) 20 mV s⁻¹. Esses resultados foram obtidos depois que a densidade de corrente (*j*) e a variação de massa atingiram um perfil potenciodinâmico invariante com o tempo. Durante a varredura negativa de potencial, os centros V^{5+} são reduzidos a V^{4+} e os íons Li^+ , presentes na solução eletrolítica, intercalam no V_2O_5 xerogel para compensar a carga dos elétrons injetados (Figura 2a). Durante a varredura positiva de potencial, os processos ocorrem no sentido inverso^{13,21}. No entanto, percebe-se que os picos voltamétricos associados ao PCE não aparecem explicitamente na Figura 2b e 2c. Estes resultados podem ser atribuídos a uma menor capacidade de carga do PCE em relação ao V_2O_5 , ou a

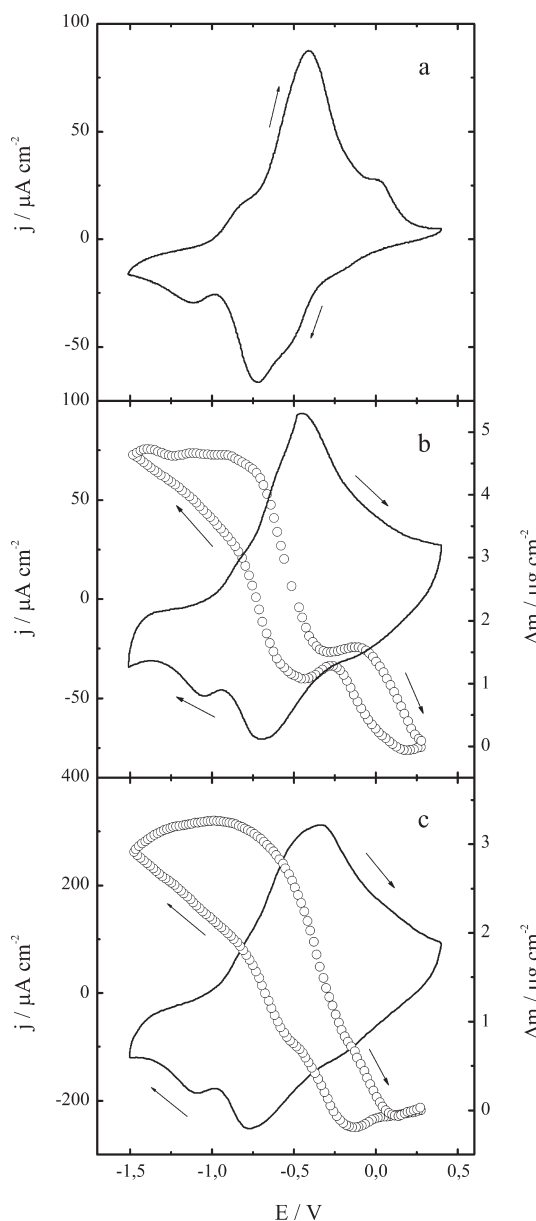


Figura 2. (a) Voltamograma cíclico do V_2O_5 xerogel a 5 mV s^{-1} . Perfil potenciodinâmico de j (—) e Δm (○) para $[PANI]_{0,3}V_2O_5$ a (b) 5 mV s^{-1} e (c) 20 mV s^{-1} . Adaptado da Ref. 61

uma intercalação/desintercalação de íons em sítios ativos do óxido e do polímero orgânico na mesma região de potencial³⁸.

Como pode ser visto na Figura 2b e 2c, a massa global aumenta durante a varredura de potencial negativa e diminui durante a varredura de potencial positiva, indicando a intercalação/desintercalação de Li^+ para compensar a carga quando elétrons são injetados/retirados do eletrodo. Esse fato era esperado devido à maior quantidade de V_2O_5 em relação à PANI. Contudo, é observada na Figura 2b uma diminuição de massa na região de potencial entre $-0,30$ e $-0,45 \text{ V}$ durante a varredura negativa, associada à saída de ânions e/ou solvente. A expulsão das moléculas de PC pode ser atribuída às mudanças estruturais, e a saída dos ânions ClO_4^- está associada à redução da PANI⁶⁶. Durante a varredura positiva, o mecanismo da reação ocorre no sentido oposto. Resultado semelhante também foi observado para $[PANI]_{0,5}V_2O_5$.

A Figura 3 mostra o perfil potenciodinâmico da densidade de corrente e da variação de massa em função do potencial para

$[PANI]V_2O_5$ a (a) 5 mV s^{-1} e (b) 20 mV s^{-1} . Diferentemente dos outros voltamogramas, é observado apenas um par redox, indicando que uma quantidade significativa de sítios no filme $[PANI]V_2O_5$ não deve ser acessada nesse intervalo de potencial, a essas velocidades de varredura. De fato, a capacidade de carga é bastante reduzida quando a quantidade de PANI aumenta de $y = 0,3$ a $y = 1$ (de 230 a 110 Ah Kg^{-1} a 5 mV s^{-1}) no compósito $[PANI]_yV_2O_5$.

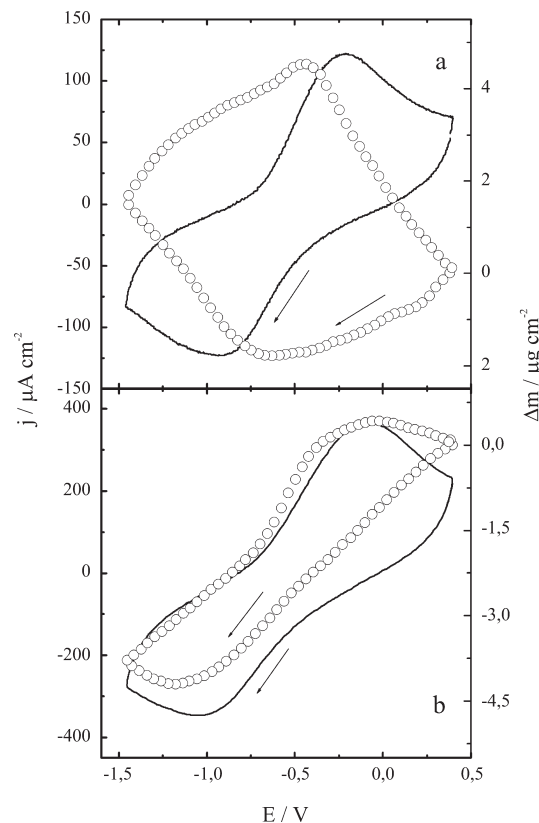


Figura 3. Perfil potenciodinâmico de j (—) e Δm (○) para $[PANI]V_2O_5$ a (a) 5 mV s^{-1} e (b) 20 mV s^{-1}

Os valores de Δm para $[PANI]V_2O_5$ também mostram um perfil diferente em comparação aos do nanocompósito $[PANI]_{0,3}V_2O_5$. Percebe-se que a massa diminui entre $0,4$ e $-0,65 \text{ V}$ durante a varredura negativa de potencial a 5 mV s^{-1} , indicando a expulsão dos ânions ClO_4^- e, conseqüentemente, a participação da PANI no processo redox. Para uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a diminuição de massa durante a varredura negativa de potencial é bem mais significativa do que a observada a 5 mV s^{-1} , apesar de haver uma redução de 29% da carga injetada ($7,1 \text{ mC}$ a 5 mV s^{-1} e $5,0 \text{ mC}$ a 20 mV s^{-1}). Esses resultados mostram uma dependência da quantidade das espécies químicas intercaladas/desintercaladas com a velocidade de varredura e a concentração de PANI no compósito. Assumindo que a desintercalação de um ânion ClO_4^- compensa a carga de um elétron injetado no filme, o valor teórico de $\Delta m/q$ deveria ser igual a $1,03 \times 10^{-3} \text{ g/C}$. A partir da razão $\Delta m/q$ ($2,61 \times 10^{-4} \text{ g/C}$) determinada entre os estados oxidado e reduzido da Figura 3b, deduz-se que Li^+ e PC intercalam/desintercalam na estrutura do híbrido $[PANI]V_2O_5$, juntamente com a desintercalação/intercalação dos ânions ClO_4^- . Essa análise pode ser obtida quantitativamente a partir do balanço de massa global e da condição de eletroneutralidade^{67,68}.

Apesar desses compósitos conterem H_2O no interior de suas estruturas, não houve contribuição destas moléculas na variação de massa durante o processo eletroquímico. Quando 1 mol de $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ xerogel é imerso em uma solução de $0,5 \text{ M LiClO}_4/$

PC, 1,1 mols de H_2O e 0,3 mol de H_3O^+ são substituídos por PC e Li^+ , respectivamente, antes dos experimentos de EQCM. A quantidade de H_2O restante (0,2 mol) permanece fortemente ligada à matriz hospedeira, e é removida apenas a temperaturas acima de 250°C ²². Além disso, os experimentos de EQCM foram registrados depois de vários ciclos voltamétricos, quando o perfil potenciodinâmico de Δm atingiu um estado invariante com o tempo. Este procedimento elimina a possibilidade da participação de H_2O , uma vez que a expulsão destas moléculas é um processo irreversível.

A Figura 4 mostra a quantidade de (a) elétrons, (b) Li^+ + PC e (c) ClO_4^- + PC que participam do mecanismo de intercalação/desintercalação no nanocompósito $[\text{PANI}]_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ a 5 e 20 mV s^{-1} . Pode-se observar que a quantidade de elétrons e Li^+ + PC inseridos no material é maior a 5 mV s^{-1} do que a 20 mV s^{-1} . Esse fato é atribuído à lenta difusão dos íons Li^+ , os quais intercalam em maior quantidade a velocidades de varredura menor. É também observado que uma quantidade insignificante de ânions contribui para a compensação de cargas, uma vez que o fluxo de ClO_4^- + PC está no sentido oposto ao esperado para a contribuição aniônica. Este fato é relevante na fabricação de baterias de íon-lítio de alta densidade de energia, uma vez que a minimização na participação dos ânions ClO_4^- durante as etapas de carga/descarga reduz a variação na concentração de cátions e ânions do eletrólito, permitindo o uso de quantidades menores da solução eletrolítica, diminuindo a massa e aumentando a capacidade específica do dispositivo.

A Figura 5 mostra a quantidade de (a) elétrons, (b) Li^+ + PC e (c) ClO_4^- + PC que participam do processo redox do filme $[\text{PANI}]\text{V}_2\text{O}_5$ a 5 e 20 mV s^{-1} . A diferença na quantidade de elétrons (como também de Li^+ + PC) entre 5 e 20 mV s^{-1} é maior do que no filme $[\text{PANI}]_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$, devido a uma difusão iônica mais lenta. Além disso, a participação de PC a 20 mV s^{-1} é menor do que a 5 mV s^{-1} (como também pode ser visto claramente na Figura 4c), o que evidencia ainda mais a contribuição aniônica.

Considerando esses resultados de MECQ, pode-se deduzir alguns aspectos importantes. Primeiramente, quando o cátodo é constituído de uma mistura de PANI e V_2O_5 em uma escala nanométrica, ClO_4^- não participa do processo de compensação de cargas do PCE. Os átomos de oxigênio do óxido, com densidade de carga negativa, impedem a intercalação de ânions e compensam a carga positiva da PANI formada durante o processo de oxidação. Essa compensação de cargas também é observada na preparação do nanocompósito⁶². Durante o processo de redução, os íons Li^+ intercalam na estrutura do material para compensar a carga negativa do V_2O_5 devido à neutralização da PANI e à injeção de elétrons na banda de condução do óxido. Enquanto isso, a participação de ClO_4^- no processo redox do material híbrido $[\text{PANI}]\text{V}_2\text{O}_5$ indica a formação de micropartículas de PCE, de forma que alguns sítios ativos da PANI não estão intimamente em contato com o V_2O_5 , permitindo a intercalação dos ânions para compensar a carga. Assim, a partir desses resultados de MECQ, sugere-se a formação de um nanocompósito ($[\text{PANI}]_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$) e de um microcompósito ($[\text{PANI}]\text{V}_2\text{O}_5$), dependendo da quantidade de polímero no material.

Abaixo são mostrados os respectivos processos de compensação de cargas para o nanocompósito (Reações 1 e 2) e para o microcompósito (Reações 3 e 4).

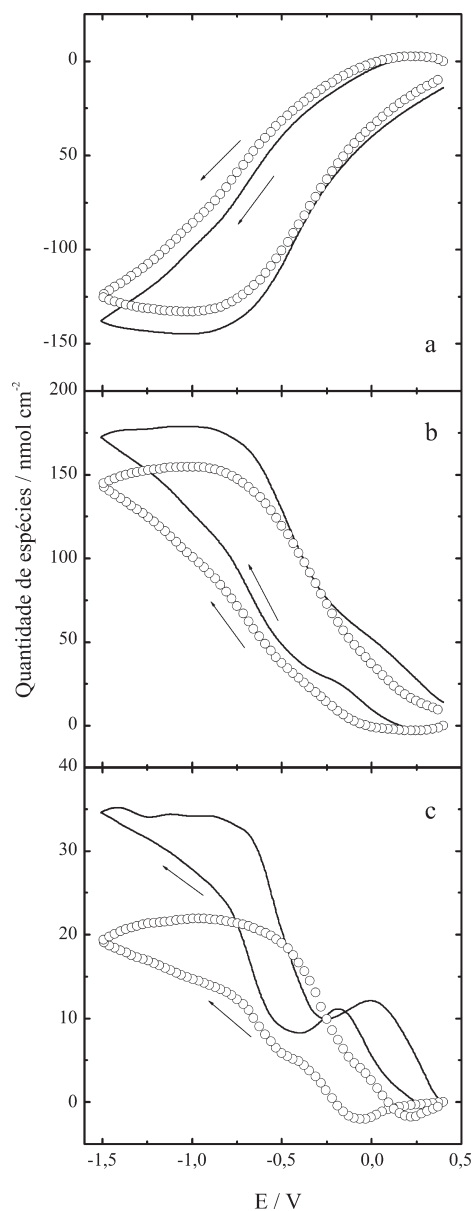
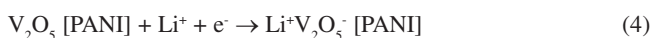
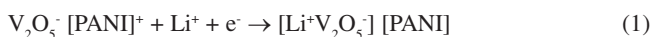


Figura 4. Perfil potenciodinâmico da quantidade de: (a) elétrons, (b) Li^+ + PC e (c) ClO_4^- + PC para $[\text{PANI}]_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ a (—) 5 mV s^{-1} e a (○) 20 mV s^{-1}

A Figura 6 mostra os diagramas Nyquist para (a) V_2O_5 , (b) $[\text{PANI}]_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ e (c) $[\text{PANI}]\text{V}_2\text{O}_5$. Como pode ser observado na região de altas frequências nos diagramas Nyquist, os compósitos apresentam menor resistência eletrônica que o V_2O_5 ($800\ \Omega\ \text{cm}^2$), visto que nenhum semicírculo associado a um acoplamento RC paralelo do filme é visualizado na Figura 6b (apenas um acoplamento associado à resistência da solução eletrolítica ($38\ \Omega\ \text{cm}^2$) e a sua capacidade geométrica) e uma resistência de $68\ \Omega\ \text{cm}^2$ é observada para o material híbrido $[\text{PANI}]\text{V}_2\text{O}_5$. Este fato mostra a importância da PANI para o desempenho do cátodo, uma vez que as cadeias deste polímero atuam como um caminho condutor alternativo em matriz inorgânica resistiva e unem partículas isoladas do óxido, diminuindo a resistência eletrônica entre as partículas e facilitando o acesso dos elétrons aos sítios vanádio.

A difusão finita é caracterizada pelo comportamento capacitivo e espera-se que, no limite de baixas frequências, seja observada uma linha vertical paralela ao eixo imaginário do plano complexo. Os

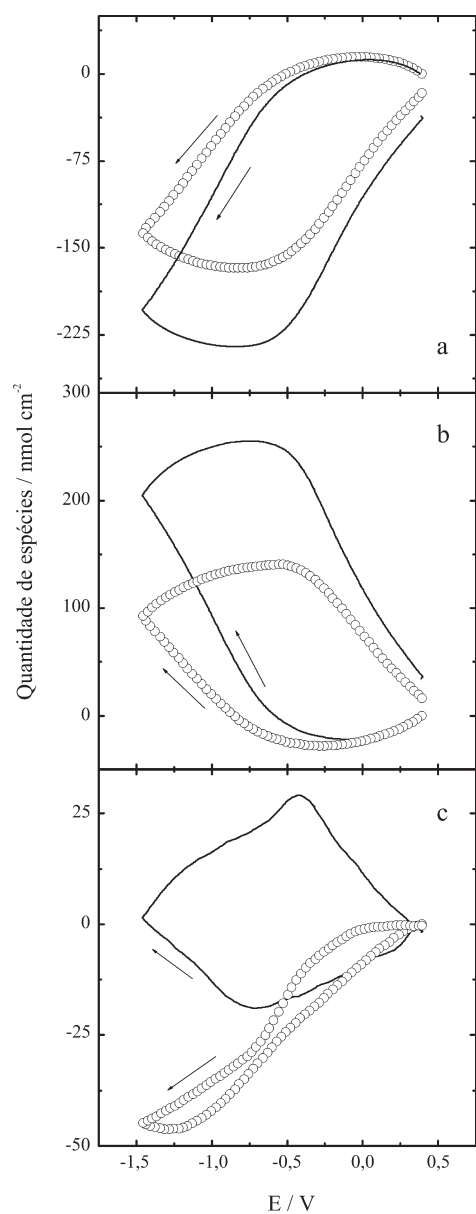


Figura 5. Perfil potenciodinâmico da quantidade de: (a) elétrons, (b) Li^+ + PC e (c) ClO_4^- + PC para $[PANI]V_2O_5$ a (—) 5 mV s^{-1} e a (○) 20 mV s^{-1}

diagramas Nyquist mostram que o processo de difusão finita começa em frequências mais altas no nanocompósito $[PANI]_{0,3}V_2O_5$ do que no óxido, indicando um acesso mais rápido dos íons Li^+ nos sítios do nano-híbrido. Além disso, o processo de difusão semi-infinita não é visualizado na Figura 6b, ao contrário das Figuras 6a e 6c, o que indica um processo de saturação de carga mais rápido. Esse aumento no fluxo dos íons Li^+ pode ser atribuído a uma mobilidade iônica maior⁶¹, além do efeito produzido pela condutividade eletrônica e pelo comprimento do caminho difusional (l)³². De fato, o comprimento do caminho difusional é inversamente proporcional à reatância capacitiva (Z'')⁶⁹, cujos valores são maiores no diagrama mostrado na Figura 6b. A explicação para os menores valores de l está associada à maior desordem estrutural dos materiais híbridos⁷⁰. Estes efeitos promovem um aumento na quantidade de sítios ativos

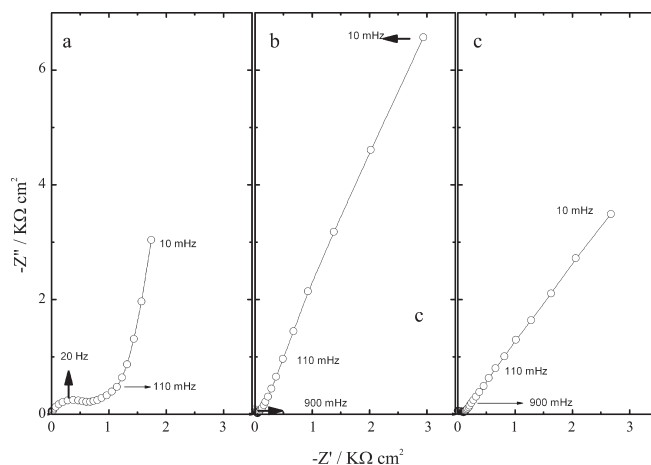


Figura 6. Diagrama Nyquist do (a) V_2O_5 , (b) $[PANI]_{0,3}V_2O_5$, (c) $[PANI]V_2O_5$

que podem ser acessados em um mesmo intervalo de tempo, aumentando a capacidade específica do cátodo.

A difusão iônica no microcompósito $[PANI]V_2O_5$ é bem inferior à do nanocompósito $[PANI]_{0,3}V_2O_5$, apesar dos valores do coeficiente de difusão aparente (D) dos ânions ClO_4^- inseridos na PANI pura ($10^{-8} - 10^{-10}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$) serem bem superiores aos dos íons Li^+ intercalados no V_2O_5 ($10^{-12}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$)^{32,61}. Considerando que os valores de D não podem ser calculados precisamente, devido às dispersões de frequência no espectro do nanocompósito e à participação de duas espécies iônicas (Li^+ e ClO_4^-) no processo difusional do microcompósito, esses resultados ainda podem ser analisados qualitativamente, uma vez que não se observa na Figura 6c o processo de difusão finita, diferentemente do nano-híbrido para o mesmo intervalo de frequências e carga injetada ($\approx 3,3\text{ mC cm}^{-2}$). Esta baixa velocidade de difusão iônica neste microcompósito pode estar associada ao excesso de PANI na superfície do eletrodo³⁹, diminuindo a mobilidade dos íons Li^+ e ClO_4^- e, conseqüentemente, a capacidade de armazenamento de carga, como verificado a partir dos experimentos de voltametria cíclica.

A Figura 7 mostra as curvas de carga/descarga para V_2O_5 e $[PANI]_{0,3}V_2O_5$. Neste experimento, foi aplicada uma densidade de corrente de $100\text{ }\mu\text{A}$ ($\approx C/2$) em $1,5\text{ mg}$ de material eletroativo depositado sobre uma tela de aço inoxidável com 2 cm^2 de área geométrica. A partir destas curvas, foram determinadas as capacidades específicas e as densidades de energia dos filmes. O nanocompósito apre-

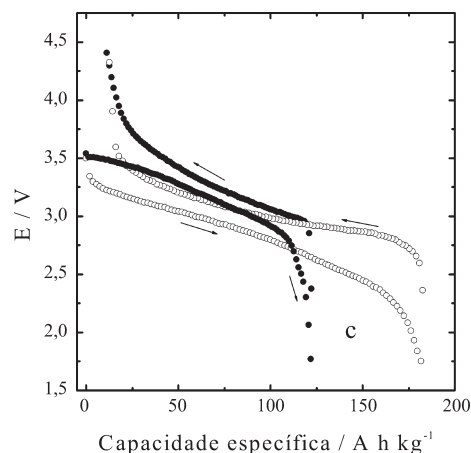


Figura 7. Curvas de carga/descarga para (●) V_2O_5 e (○) $[PANI]_{0,3}V_2O_5$, com $m = 1,5\text{ mg}$ e $j = 50\text{ }\mu\text{A cm}^2$

sentou uma capacidade específica de 181 A h Kg⁻¹ e uma densidade de energia de 507 W h Kg⁻¹, as quais são superiores às do óxido (120 A h Kg⁻¹ e 384 W h Kg⁻¹) para as mesmas condições utilizadas. Esta maximização na capacidade específica também é observada depois de vários ciclos de carga/descarga⁶¹, evidenciando o efeito sinérgico nas propriedades de armazenamento de energia gerado pelo íntimo contato entre a PANI e o V₂O₅.

CONCLUSÕES

As interações de curto alcance entre as cadeias do V₂O₅ e da PANI no nanocompósito alteraram o mecanismo de compensação de cargas. As cargas negativas presentes nas partículas do V₂O₅ compensam a carga da PANI no estado oxidado, diminuindo a participação dos ânions. O aumento da mobilidade iônica e da condutividade eletrônica, juntamente com a redução do comprimento do caminho difusional dos íons Li⁺, propiciou efeitos sinérgicos nas propriedades de armazenamento de energia do nano-híbrido [PANI]_{0,3}V₂O₅. As curvas cronopotenciométricas mostraram que o material [PANI]_{0,3}V₂O₅ apresentou uma capacidade específica superior à do V₂O₅, tornando-o um excelente candidato como cátodo para baterias secundárias de íon-lítio.

AGRADECIMENTOS

F. Huguenin agradece à FAPESP pela bolsa concedida, processo 98/15848-3. Também agradecemos à FAPESP (02/08721-4) e CNPq pelos auxílios de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Nazar, L. F.; Goward, G.; Leroux, F.; Duncan, M.; Huang, H.; Kerr, T.; Gaubicher, J.; *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 191.
- Bourgeat-Lami, E.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 1.
- Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; das Neves, S.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 204.
- Gimenez, I. F.; Alves, O. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 167.
- Kryszewski, M.; *Synth. Met.* **2000**, *109*, 47.
- Gangopadhyay, R.; De, A.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 608.
- Kerr, T. A.; Wu, H.; Nazar, L. F.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2005.
- Nazar, L. F.; Wu, H.; Power, W. P.; *J. Mater. Chem.* **1993**, *5*, 1985.
- Kanatzidis, M. G.; Marcy, H. O.; McCarthy, W. J.; Kannewurf, C. R.; Marks, T. J.; *Solid State Ionics* **1989**, *32*, 594.
- Maia, D. J.; das Neves, S.; Alves, O. L.; De Paoli, M. A.; *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1153.
- Maia, D. J.; Alves, O. L.; De Paoli, M. A.; *Synth. Met.* **1997**, *90*, 37.
- Wu, C. -G.; DeGroot, D. C.; Marcy, H. O.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Bakas, T.; Papaefthymiou, V.; Hirpo, W.; Yesinowski, J. P.; Liu, Y. -J.; Kanatzidis, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9229.
- Varela, H.; Huguenin, F.; Malta, M.; Torresi, R. M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 287.
- Liu, Y. -J.; Kanatzidis, M. G.; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1525.
- Vaia, R. A.; Vasudevan, S.; Krawiec, W.; Scanlon, L. G.; Giannelis, E. P.; *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 154.
- Oriakhi, C. O.; Lerner, M. M.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2016.
- Beleze, F. A.; Zarbin, A. J. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 542.
- Kerr, T. A.; Leroux, F.; Nazar, L. F.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2588.
- Wypych, F.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 83.
- Wypych, F.; Seefeld, N.; Denicolo, I.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 356.
- Livage, J.; *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 578.
- Baddour, R.; Pereira-Ramos, J. P.; Messina, R.; Perichon, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *314*, 81.
- Prasad, S.; Brito, A. L. F.; Muniz, A. C. S.; Leite, V. D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 618.
- Zarbin, A. J. G.; Davanzo, C. U.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 494.
- Rodella, C. B.; Nunes, L. A. O.; Saeki, M. J.; Padilha, P. M.; Florentino, A. O.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 209.
- Almeida, E. C.; Abbate, M.; Rosolen, J. M.; *J. Power Sources* **2002**, *112*, 290.
- Oliveira, H. P.; Graeff, C. F. O.; Rosolen, J. M.; *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 1891.
- Anaissi, F. J.; Demets, G. J. F.; Toma, H. E.; *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 332.
- Tarascon, J. -M.; Armand, M.; *Nature* **2002**, *414*, 359.
- Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2354.
- Zarbin, A. J. G.; Davanzo, C. U.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 494.
- Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A.; Pereira da Silva, J. E.; de Torresi, S. I. C.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3555.
- Kanatzidis, M. G.; Wu, C. -G.; Marcy, H. O.; Kannewurf, C. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4139.
- Wu, C. -G.; Kanatzidis, M. G.; Marcy, H. O.; DeGroot, D. C.; Kannewurf, C. R.; *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1989**, *61*, 969.
- Liu, Y. -J.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 593.
- Wu, C. -G.; DeGroot, D. C.; Marcy, H. O.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Liu, Y. -J.; Hirpo, W.; Kanatzidis, M. G.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1992.
- Leroux, F.; Koene, B. E.; Nazar, L. F.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L181.
- Leroux, F.; Goward, G.; Power, W. P.; Nazar, L. F.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3886.
- Goward, G. R.; Leroux, F.; Nazar, L. F.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1307.
- Wong, H. P.; Dave, B. C.; Leroux, F.; Harreld, J.; Dunn, B.; Nazar, L. F.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1019.
- Harreld, J.; Wong, H. P.; Dave, B. C.; Dunn, B.; Nazar, L. F.; *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 319.
- Harreld, J. H.; Dunn, B.; Nazar, L. F.; *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, *1*, 135.
- Lira-Cantú, M.; Gómez-Romero, P.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2029.
- Lira-Cantú, M.; Gómez-Romero, P.; *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 601.
- Lira-Cantú, M.; Gómez-Romero, P.; *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, *1*, 111.
- Oliveira, H. P.; Graeff, C. F. O.; Brunello, C. A.; Guerra, E. M.; *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *273*, 193.
- Guerra, E. M.; Brunello, C. A.; Graeff, C. F. O.; Oliveira, H. P.; *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 134.
- Demets, G. J. F.; Anaissi, F. J.; Toma, H. E.; *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 547.
- Demets, G. J. -F.; Toma, H. E.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 73.
- Shouji, E.; Buttry, D. A.; *Langmuir* **1999**, *15*, 669.
- Murugan, A. V.; Kale, B. B.; Kwon, C. -W.; Campet, G.; Vijayamohanam, K.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2470.
- Somani, P. R.; Marimuthu, R.; Mandale, A. B.; *Polymer* **2001**, *42*, 2991.
- Yatabe, T.; Matsubayashi, G.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1849.
- Li, Z. F.; Ruckenstein, E.; *Langmuir* **2002**, *18*, 6956.
- Park, N. -G.; Ryu, K. S.; Park, Y. J.; Kang, M. G.; Kim, D. -K.; Kang, S. -G.; Kim, K. M.; Chang, S. -H.; *J. Power Sources* **2002**, *103*, 273.
- Kwon, C. -W.; Murugan, A. V.; Campet, G.; Portier, J.; Kale, B. B.; Vijaymohanam, K.; Choy, J. -H.; *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 384.
- Chun-Guey, W.; Jiunn-Yih, H.; Shui-Sheng, H.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2061.
- Wang, J.; Gonsalves, K. E.; *J. Comb. Chem.* **1999**, *1*, 216.
- Ferreira, M.; Zucolotto, V.; Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Oliveira Jr., O. N. J.; *Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 29.
- Ferreira, M.; Huguenin, F.; Zucolotto, V.; da Silva J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A.; Torresi, R. M.; Oliveira, O. N.; *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 8351.
- Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A.; *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A546.
- Huguenin, F.; Ticianelli, E. A.; Torresi, R. M.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3179.
- Huguenin, F.; Gambardella, M. T. P.; Torresi, R. M.; de Torresi, S. I. C.; Buttry, D. A.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2437.
- Huguenin, F.; Giz, M. J.; Ticianelli, E. A.; Torresi, R. M.; *J. Power Sources* **2001**, *103*, 113.
- Huguenin, F.; Giroto, E. M.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *536*, 37.
- Daifuku, H.; Kawagoe, T.; Yamamoto, N.; Ohsaka, T.; Oyama, N.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *274*, 313.
- Buttry, D. A.; Ward, M. D.; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1355.
- Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 664.
- Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 343.
- Pereira-Ramos, J. P.; Baffier, N.; Pistoia, G. Em *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*; Pistoia, G., ed.; Elsevier; Amsterdam, 1994, p. 281.