

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

TÂNIA MACHADO BENEDETTI

**Caracterização eletroquímica de filmes
nanoestruturados de óxido de manganês e de
vanádio em líquidos iônicos: aplicação em baterias
de lítio e supercapacitores**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

11/03/2011

TÂNIA MACHADO BENEDETTI

**Caracterização eletroquímica de filmes
nanoestruturados de óxido de manganês e de
vanádio em líquidos iônicos: aplicação em baterias
de lítio e supercapacitores**

Versão corrigida

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo

2011

Tânia Machado Benedetti

Caracterização eletroquímica de filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio em líquidos iônicos: aplicação em baterias de lítio e supercapacitores

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título Doutor em Química*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

***Dedico esse trabalho a meus pais, Valdir e Maria, que são a base de todas as
minhas conquistas***

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Valdir e Maria e às minhas irmãs, Lúgia (*in memoriam*), Aline e Leila por serem uma família excepcional!!! Certamente a união e harmonia dessa família constituíram toda a base para as minhas conquistas, dentre as quais essa tese.

Agradeço também ao meu orientador, Professor Roberto Torresi, por me mostrar que sempre posso mais do que acredito que posso desde a iniciação científica. Agradeço pelas excelentes idéias e discussões, por todo apoio na realização dos experimentos e também pela excelente convivência nas viagens a congressos e confraternizações.

Agradeço à Professora Fernanda Camilo, a “Fer”, por todo o auxílio no início do doutorado com os líquidos iônicos e à Professora Susana Torresi por todo apoio tanto acadêmico quanto pessoal durante a minha formação.

Aos meus colegas de laboratório, desde os primórdios até hoje, deixo meu agradecimento pela excelente convivência tanto dentro quanto fora do ambiente de trabalho. Também deixo um agradecimento especial aos amigos Juzinha e Zé por estarem sempre presentes em todos os momentos.

Agradeço às agências financiadoras Fapesp e CNPq pelo suporte financeiro à realização deste trabalho.

E por fim, gostaria de deixar um agradecimento especial ao meu colega de classe, colega de laboratório e melhor amigo, o meu “namorado” Vinicius pelos valiosos conselhos profissionais e pessoais, pelo apoio emocional, enfim, por estar presente na minha vida!

***Por tanto amor, por tanta emoção
A vida me fez assim
Doce ou atroz, manso ou feroz
Eu, caçador de mim***

***Preso a canções, entregue a paixões
Que nunca tiveram fim
Vou me encontrar longe do meu lugar
Eu, caçador de mim***

***Nada a temer senão ocorrer da luta
Nada a fazer senão esquecer o medo
Abrir o peito à força numa procura
Fugir às armadilhas da mata escura***

***Longe se vai sonhando demais
Mas aonde se chega assim
Vou descobrir o que me faz sentir
Eu, caçador de mim***

***Longe se vai sonhando demais
Mas nunca se chega ao fim
Vou descobrir o que me faz sentir
Eu, caçador de mim***

RESUMO

Benedetti, T. M. **Caracterização eletroquímica de filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio em líquidos iônicos: aplicação em baterias de lítio e supercapacitores**. 2011. 136p /Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho apresenta a preparação de filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio por diferentes técnicas e a sua caracterização eletroquímica utilizando diferentes líquidos iônicos como eletrólito. Os filmes de óxido de manganês foram preparados por automontagem camada-por-camada e por eletrodeposição assistida por molde de nanoesferas de poliestireno. Os filmes de óxido de vanádio foram preparados também por automontagem camada-por-camada e por deposição eletroforética. Diversos aspectos relacionados ao uso dos líquidos iônicos como eletrólitos foram discutidos: os resultados obtidos para os filmes de óxido de manganês por automontagem camada-por-camada mostraram que os íons do líquido iônico participam do processo de compensação de carga superficialmente e que o cátion do líquido iônico, apesar de mais volumoso, apresenta coeficiente de difusão maior que o Li^+ , formando uma barreira à intercalação dos mesmos na estrutura do material. A partir dos resultados obtidos para os filmes de óxido de manganês por eletrodeposição assistida por nanoesferas de poliestireno, foi possível verificar que o desempenho do sistema depende da natureza do líquido iônico utilizado, sendo possível obter desempenho superior aos solventes orgânicos convencionais com um dos líquidos iônicos utilizados do ponto de vista da ciclabilidade. Desempenho superior aos eletrólitos convencionais também foi observado para os filmes de óxido de vanádio obtidos por automontagem camada-por-camada. Por fim, a caracterização eletroquímica em líquidos iônicos dos filmes de óxido de vanádio obtidos por deposição eletroforética mostrou que não apenas o uso de nanopartículas, mas também o modo de deposição das mesmas influencia no desempenho eletroquímico do sistema. De maneira geral, os resultados obtidos mostraram que o uso de filmes nanoestruturados e de líquidos iônicos como eletrólitos constituem alternativas promissoras para a obtenção de dispositivos de armazenamento e conversão de energia de alto desempenho e segurança.

Palavras-chave: bateria de lítio, supercapacitor, líquidos iônicos, nanomateriais, óxido de manganês, óxido de vanádio

ABSTRACT

Benedetti, T. M. **Electrochemical Characterization of nanostructured films of manganese and vanadium oxide in ionic liquids: lithium batteries and supercapacitors application.** 2011. 136p / PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work presents the preparation of manganese and vanadium oxides nanostructured films by different techniques and their electrochemical characterization in different ionic liquids based electrolytes. Manganese oxide films have been prepared by self-assembly layer-by-layer and by electrodeposition assisted by polystyrene nanospheres template. Vanadium oxide films have been also prepared by self-assembly layer-by-layer deposition and by electrophoretic deposition. Several aspects related with the use of ionic liquids as electrolytes have been discussed: the obtained results from layer-by-layer deposition of manganese oxide have shown that ionic liquid ions also participate in the charge compensation process, but only superficially; in spite of ionic liquid cation been larger than Li^+ , it moves faster, achieving the electrode surface before, being a barrier for Li^+ intercalation. From the results obtained for the manganese oxide prepared by template assisted electrodeposition, it was possible to notice that electrochemical performance is dependent on the ionic liquid structure, being possible to achieve higher performance than with conventional organic solvent electrolyte with one of the studied ionic liquid. Superior performance in comparison with conventional electrolyte has also been achieved for vanadium oxide films prepared by layer-by-layer deposition from the point of view of cyclability. Finally, the electrochemical characterization of vanadium oxide films prepared by electrophoretic deposition in ionic liquids has shown that not only the use of nanoparticles but also the deposition method employed influences the electrochemical performance. To conclude, the obtained results have shown that the use of nanostructured films and ionic liquids as electrolytes are promising alternatives for the obtention of high performance energy storage and conversion devices.

Keywords: lithium battery, supercapacitor, ionic liquid, nanomaterials, manganese oxide, vanadium oxide

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SEI – solid electrolyte interface
ESP – eletrólito sólido polimérico
EPG – eletrólito polimérico em gel
PEO – poli(óxidoetileno)
RMN – ressonância magnética nuclear
EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica
DRX – difração de raios-X
EC – carbonato de etileno
DMC – dimetilcarbonato
VC – carbonato de vinileno
THF – tetrahidrofurano
TMA – tetrametilamônio
HRTEM – microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
UV-vis – espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível
LBL – automontagem camada-por-camada
PDDA - cloreto de poli(dialildimetilamônio)
MCQ – microbalança a cristal de quartzo
MUA – ácido mercaptoundecanóico
AFM – microscopia de força atômica
Triton-X 100 - tetra-octilfenoxipolietoxietanol
FESEM – microscopia eletrônica de varredura
XANES - absorção de raios-X na borda K do Mn
TGA – termogravimetria
EPD – deposição eletroforética
PAH – polialilamina
MECQ – microbalança eletroquímica a cristal de quartzo
EAI – impedância eletroacústica

Siglas – Líquidos iônicos:

Tf₂N - bis(trifluorometanosulfonil)imideto
BMI - 1-butil-3-metilimidazólio
BMMI - 1-butil, 2-3-dimetilimidazólio
FSI – trifluorometano sulfonato
PYR₁₄ - N-butil-N-metil pirrolidínio
PYR₂₄ - N-butil-N-etil pirrolidínio
EMI – 1-etil-3-etilimidazólio
PYR₁₃ - N-metil-N-propil pirrolidínio
MPP - N-metil-N-propilpiperidínio
TMHA - trimethyl-n-hexilamônio
BMP - N-butil-N-metilpiperidíneo
AMMI - 1-amil-2,3-dimetilimidazólio
EtO(CH₂)₂MMI - 1-n-dimeteleter-2,3-dimetilimidazólio
DCA – dicianoamida

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

