

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Camilla dos Santos Zanatta

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO
NANOESTRUTURADO**

Bauru

2009

Camilla dos Santos Zanatta

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO
NANOESTRUTURADO**

Trabalho de Dissertação apresentado à
Universidade Estadual Paulista – curso de
Mestrado, como requisito à obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de
Materiais sob a orientação da Professora
Doutora Dayse Iara dos Santos.

Bauru

2009

Zanatta, Camilla dos Santos.

Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado /
Camilla dos Santos Zanatta, 2009.

125 f. : il.

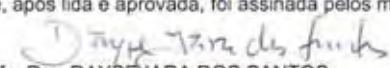
Orientadora: Dayse Iara dos Santos.

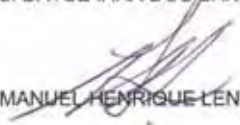
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Ciências, Bauru, 2009.

1. Método Poliol. 2. Óxido de zinco nanoestruturado. 3. Síntese.
4. Eletrodo para baterias de lítio. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CAMILLA DOS SANTOS ZANATTA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 31 dias do mês de julho do ano de 2009, às 09:00 horas, no(a) Sala 04 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MANUEL HENRIQUE LENTE do(a) Departamento de Ciência e Tecnologia - UNIFESP - São José dos Campos, Profa. Dra. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ do(a) Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CAMILLA DOS SANTOS ZANATTA, intitulada "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS


Prof. Dr. MANUEL HENRIQUE LENTE


Profa. Dra. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ

Aos meus pais Célio e Márcia e minhas
irmãs Daniele e Natali.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Célio e Márcia, pela confiança e apoio durante toda minha vida acadêmica.

A minha orientadora professora Doutora Dayse Iara dos Santos, pela ajuda e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao professor Doutor Paulo Noronha Lisboa Filho, pelos conselhos e incentivos.

A professora Doutora Margarida, pelas medidas de BET e MEV.

A professora Doutora Alejandra, pelas medidas eletroquímicas e por toda atenção recebida durante a etapa final do trabalho.

Ao meu namorado, Felipe, pelo apoio, paciência e carinho.

Ao amigo Cássio Morilla dos Santos pelo carinho, conselhos, apoio, incentivo, ajuda, paciência e por sempre acreditar em mim.

A minha irmã Natali, pela paciência e ajuda na etapa final do trabalho.

Aos amigos Rafael Arruda e Juliana Capannacci pelo incentivo e ajuda.

Aos colegas do laboratório de materiais supercondutores: Alcir, Anne e Leonardo pela colaboração.

Aos colegas Maycon Motta, Marcelo Rodrigues e Adriano Carvalho pela colaboração durante este trabalho.

“A persistência é o caminho do êxito.”
Charles Chaplin

RESUMO

Materiais nanoestruturados vêm sendo amplamente estudados pela comunidade científica, devido às suas propriedades únicas obtidas com o controle da síntese dos materiais. Por meio do controle experimental, esses materiais podem ser utilizados em numerosas áreas, tais como na eletrônica e na fotônica. Dentre os vários métodos químicos, o processo poliol vem sendo utilizado devido à fácil obtenção de nanopartículas de óxidos e metais na sua forma elementar. O presente trabalho teve como objetivo a síntese do óxido de zinco nanoestruturado por meio do método poliol. Diferentes precursores metálicos, tais como acetato de zinco dihidratado, nitrato de zinco hexahidratado, sulfato de zinco monohidratado e cloreto de zinco anidro e diferentes tempos de permanência da síntese foram utilizados para verificar possíveis interferências dos ânions precursores na síntese e na morfologia do óxido de zinco quando obtido. Os materiais obtidos das sínteses foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análises térmicas (TG/DTA), medidas de adsorção de gás nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e cronopotenciometria. Por meio destas técnicas mostrou-se a viabilidade da obtenção do óxido de zinco nanoestruturado de maneira direta a partir do acetato de zinco, através de refluxo em etilenoglicol por 2, 4 e 8 horas seguido de lavagem e centrifugação. A menor nanoestrutura encontrada apresentou partículas com dimensão de aproximadamente 25 nm e formato poliédrico, as quais foram observadas pelo FEG. A técnica de cronopotenciometria, representada por meio das curvas de carga/descarga mostraram que a utilização do compósito contendo o óxido de zinco sintetizado apresenta melhores resultados quando comparados ao uso do ZnO puro como cátodo nas células de bateria de íons de lítio. Nas melhores células montadas pode-se utilizar correntes de carga de até 3 μA , produzindo um potencial de carga de até 4,2 V, verificados até 20 ciclos.

Palavras chave: Método Poliol, Óxido de zinco nanoestruturado, Síntese, Eletrodo para baterias de lítio.

ABSTRACT

Nanostructured materials have been extensively studied by the scientific community due to their unique properties obtained by controlled synthesis of materials. By means of the control of parameters, this new materials can be used in a number of applications in electronic and photonic technology. Among the several methods to obtain nanoparticles or nanostructured materials, the polyol method has been applied because it shows easy procedures to produce nanostructured oxides and elemental metals. The aim of this work is the synthesis of nanostructured zinc oxide, one of the most multifunctional oxides, by the polyol method. Different precursors salts like zinc acetate dihydrate, zinc nitrate hexahydrate, zinc sulfate monohydrate and zinc chloride anhydrate, as well as several times of reflux, were used to investigate the influence of the precursor anions on the synthesis and on the morphology of the crystals of zinc oxide whenever produced. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction (DRX), thermal analyses (TG/DTA), and measurements of N₂ gas adsorption, scanning electronic and field emission microscopy (MEV and FEG) and chronopotentiometry. These techniques showed the possibility of producing nanostructured zinc oxide in direct way from the reflux in ethyleneglycol for 2, 4 and 8 hours, followed by washing and centrifugation. The smallest nanostructure observed by FEG presented around 25 nm polyhedral particles. The chronopotentiometry, presented charge/discharge curves showing better results for the electrode made of polymer composite containing ZnO nanoparticles than the obtaining results for the oxide alone. The best results showed reversibility of the lithium-ion cell upon 20 cycles, applying 3 μ A electric current and showing a charge potential up to 4.2 V.

Key Words: Polyol Method, Nanostructured zinc oxide, Synthesis, Electrode for lithium-ion battery.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Aplicações do óxido de zinco nanoestruturado	15
2.2 Métodos de sínteses utilizados para a preparação do ZnO nanoestruturado	19
2.2.1 Método Poliol	22
2.2.1.1 Variáveis de síntese na obtenção de nanopartículas	23
2.3 Baterias	27
2.3.1 Baterias primárias de lítio	28
2.3.2 Baterias secundárias de lítio	28
2.3.3 Compostos de intercalação de lítio	29
2.3.4 Óxidos de metais de transição	31
2.3.5 Materiais nanoestruturados aplicados às baterias de lítio	33
3 OBJETIVO	39
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
4.1 Caracterização Física	40
4.1.1 Difração de Raios X	40
4.1.1.1 Notas históricas	40
4.1.1.2 Produção de Raios X	41
4.1.1.3 Espectro característico	41
4.1.1.4 Espectro contínuo	43
4.1.1.5 Lei de Bragg	44
4.1.1.6 Método do pó	45
4.1.2 Análises Térmicas	46

4.1.2.1 Termogravimetria (TG)	46
4.1.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)	48
4.1.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
4.1.3 Método de caracterização através de adsorção de N ₂ a 77K	51
4.1.3.1 Isotermas de adsorção e histerese	51
4.1.3.2 Área superficial	54
4.1.3.3 Distribuição do tamanho de poros	55
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.1.4.1 Componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura	56
4.1.4.2 Interação amostra – elétrons	58
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com campo aplicado (MEV-FEG)	59
4.2 Caracterização eletroquímica	60
4.2.1 Cronopotenciometria	60
5 EXPERIMENTAL	63
5.1 Síntese do ZnO	63
5.1.1 Acetato de zinco dihidratado	63
5.1.2 Nitrato de zinco hexahidratado	66
5.1.3 Sulfato de zinco monohidratado	67
5.1.4. Cloreto de zinco anidro	68
5.2 Métodos Físicos de Caracterização	69
5.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)	69
5.2.2 Análises Térmicas	69
5.2.3 Medidas da Área Superficial	70
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução	70

5.3 Preparação da célula eletroquímica	71
5.3.1 Utilização do ZnO como cátodo	71
5.3.2 Utilização do compósito como cátodo	72
5.4 Método Eletroquímico de Caracterização	72
5.4.1 Cronopotenciometria	72
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
6.1 ZnO a partir de acetato de zinco dihidratado	74
6.1.1 Caracterização por Difração de Raios X	76
6.1.2 Caracterização por Análises Térmicas (TG/DTA)	81
6.1.3 Caracterização por meio de Adsorção de N₂	87
6.1.4 Caracterização por MEV	91
6.1.5 Caracterização por FEG	94
6.1.6 Caracterização Eletroquímica	96
6.1.6.1 Utilização do ZnO como cátodo	96
6.1.6.2 Utilização do compósito como cátodo	98
6.2 Utilização de outros sais precursores	101
6.2.1 Caracterização por Difração de Raios X	102
6.2.2 Análises Térmicas (TG/DTA) da amostra obtida a partir de nitrato de zinco e posterior caracterização por DRX.	105
6.2.3 Caracterização por DRX da amostra obtida a partir de sulfato de zinco calcinada a 900⁰C	107
6.3 Considerações finais	109
7 CONCLUSÕES	111
8 REFERÊNCIAS	113
APÊNDICE A – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE SONICAÇÃO NA MICROESTRUTURA DO ZnO	121

1 INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica tem se tornado constante, devido ao seu tamanho finito. Como consequência, novas propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímica, magnética, eletroquímicas e catalíticas são esperadas (COUTO, 2006).

Os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos com tamanho de grão na ordem de nanômetros (10^{-9} m) e constituídos por cristalitos. Por meio do controle experimental, tais como fluxo de gás e temperatura esses materiais são sintetizados e amplamente utilizados nas áreas da microeletrônica, biologia e medicina (COUTO, 2006).

As nanopartículas podem ser obtidas utilizando os métodos físicos pela quebra de macro partículas em escala nanométrica e por meio dos métodos químicos que são baseados em reações químicas com o uso de precursores moleculares ou atômicos. Os nanotubos, nanofios, nanopartículas metálicas e nanopartículas de semicondutores são obtidos pelos métodos químicos, que são mais simples, eficazes e possibilitam um maior controle no processo (COUTO, 2006). Tecnicamente, materiais com propriedades ópticas e elétricas específicas podem ser sintetizados baseados em semicondutores nanoestruturados (GUO, 2000).

Entre esses diversos semicondutores estudados, o ZnO se destaca como material de grande importância tecnológica, devido as suas inúmeras aplicações, tais como em diodos a laser, fotodetectores ultravioleta, dispositivos fotovoltaicos, condutores transparentes, sensores químicos e fotocatalise (HOSONO, 2004). A literatura relata diversas rotas de obtenção de nanopartículas de ZnO, tais como, sol-gel, microemulsão, decomposição térmica, plasma, sputtering, Pechini, síntese hidrotérmica e método poliol (JING, 2001) (BARBOSA, 2001) (HOSONO, 2004) (BISWICK, 2007) (COSTA, 2007) (LEE, 2009).

Entre os vários métodos químicos de obtenção dessas nanopartículas, o processo poliol, apresenta diversas vantagens quando comparado a outros métodos. O poliálcool utilizado apresenta alta polaridade e baixa massa molecular, que facilita a solubilidade de sais inorgânicos e a fácil remoção do solvente da superfície das partículas. Por meio do controle de algumas variáveis de síntese, tais como

temperatura, adição de agente redutor e estabilizante, presença de água e o tipo de precursor metálico, os produtos finais podem ser formados com diferentes morfologias (COUTO, 2006).

A versatilidade, o baixo custo e a possibilidade de controle de síntese por meio do processo poliol e a importância tecnológica do ZnO nanoestruturado, motivou o trabalho realizado, visando a aplicação desse semicondutor em eletrodos de baterias secundárias de íons lítio.

A aplicação dessas baterias é bastante ampla em sistemas portáteis, tais como em celulares, câmeras portáteis e computadores do tipo “laptop”. As pesquisas para desenvolvimento e a otimização de algumas propriedades, tais como a reversibilidade, densidade de energia e processamento vem sendo realizados com o objetivo de se obter baterias com melhor desempenho a um menor custo de fabricação (SANTIAGO, 2001). Para o desenvolvimento efetivo de uma bateria de alta densidade de energia é necessário a utilização de materiais eletródicos de alta capacidade de carga. Entre os materiais catódicos, os compostos de inserção de lítio são os mais estudados, pois apresentam pequenas variações em sua estrutura durante a inserção e desinserção dos íons lítio nos repetidos processos de carga e descarga. Entre os materiais anódicos, o lítio é um dos mais atrativos, pois apresenta elevada capacidade específica ($3,86 \text{ Ahg}^{-1}$), alta voltagem (3V), alta densidade de energia e baixo custo (VARELA, 2002).

Nos próximos Capítulos serão apresentados a revisão da literatura, objetivo, técnicas de caracterização, metodologia experimental, resultados e discussão, conclusões e referências.

A revisão da literatura é feita no Capítulo 2, no qual apresenta os aspectos teóricos mais relevantes na obtenção e aplicações do ZnO, assim como as referências encontradas na literatura.

Os Capítulos 3 e 4 apresentam respectivamente o objetivo e as técnicas de caracterização das amostras, tais como a difração de raios X (DRX), determinação da área superficial (BET), análises térmicas (TG/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG) e cronopotenciometria.

No Capítulo 5 segue a metodologia experimental empregada no trabalho.

O Capítulo 6 apresenta todos os resultados obtidos e discussão para os experimentos realizados.

Os Capítulos 7 e 8 encerram as conclusões do trabalho e as referências, respectivamente.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aplicações do óxido de zinco nanoestruturado

O ZnO é um semicondutor extrínseco do tipo n, possui alta energia de ligação (60meV), elevada atividade óptica e luminescente, coloração branca e se decompõem a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K (CAMPOS, 2006). Devido as suas diversas propriedades citadas no Capítulo 1, algumas aplicações desse semicondutor serão detalhadas a seguir.

Nos últimos anos, houve um aumento no número de pesquisas em semicondutores nanocristalinos visando aplicações na fotocatalise. As pesquisas nesses materiais se iniciaram na década de 70, objetivando a ativação de um semicondutor por meio da luz solar ou artificial. A passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução geram lacunas na banda de valência com potenciais bastante positivos. Esses potenciais geram radicais hidroxilas (OH) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais oxidam contaminantes. A fotocatalise pode ser aplicada em vidros e espelhos anti-embaçantes, vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, tintas fotocatalíticas para revestimento em paredes de centro cirúrgicos e desodorização de ambientes (NOGUEIRA, 1997).

O óxido de zinco apresenta efeito piezoelétrico, o qual foi descoberto em 1880 por Pierre e Jacques Curie e consiste na conversão de energia mecânica em elétrica e vice-versa. Os materiais semicondutores piezoelétricos podem ser preparados na forma de filmes finos, e aplicados como transdutores ultra-sônicos de alta frequência (EIRAS, 2004) (FAN, 2005).

Outra aplicação estudada pelos pesquisadores é a utilização do óxido de zinco em varistores, que são dispositivos que variam sua resistência em função da tensão aplicada. Os varistores de ZnO apresentam elevada característica não ôhmica e são dependentes da composição química e das variáveis de processamento. Eles podem ser aplicados como dispositivos de proteção de circuitos elétricos,

equipamentos eletrônicos e sistemas elétricos de potência (BARBOSA, 2001). A Figura 2.1 ilustra o comportamento não ôhmico dos sistemas varistores.

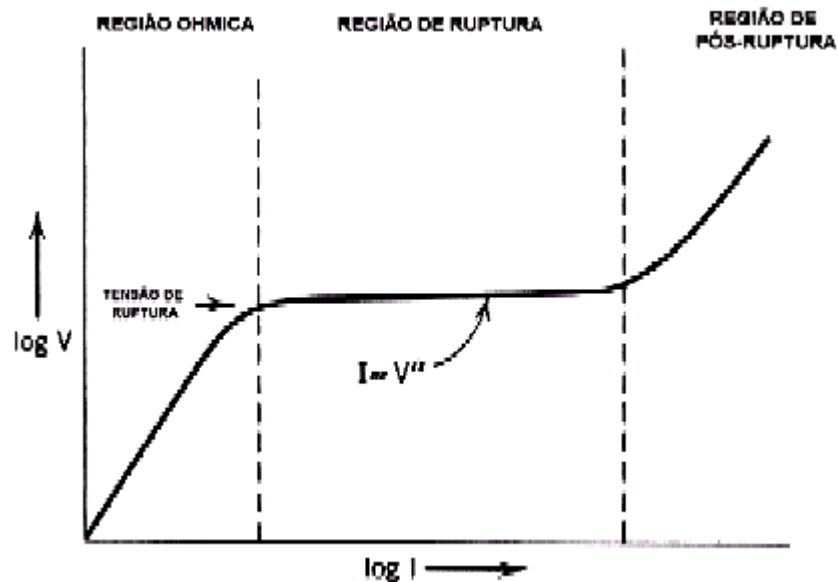


Figura 2.1: Característica de tensão-corrente de um sistema varistor (BUENO, 2000).

Quando a tensão aplicada excede a tensão de ruptura, a resistência do material diminui, permitindo que uma corrente elevada possa fluir pelo material (BUENO, 2000).

Essas diversas aplicações ocorrem porque o ZnO apresenta boas propriedades elétricas, mecânicas, físicas e ópticas. Esse material, quando produzido na forma de nanopartículas podem apresentar algumas mudanças em suas propriedades, tais como a área superficial, estrutura e composição (BERA, 2008) (MARTINS, 2004) (JING, 2001).

As propriedades elétricas do óxido de zinco dependem da microestrutura final do material que pode ser controlada por diversos parâmetros físico-químicos, tais como processamento utilizado, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento e natureza química dos dopantes (MARTINS, 2004).

A dopagem de ZnO pode ser feita com elementos tais como B, Al, Ga, In, Sb e Bi, os quais alteram as características elétricas, como a redução da resistividade do material final. Esse processo de dopagem pode ser aplicado principalmente em filmes finos, pois representam uma alternativa de baixo custo para a produção de materiais semicondutores, transparentes e quimicamente estáveis, os quais são utilizados como dispositivos eletroluminescentes (SILVA, 2002).

O óxido de zinco se cristaliza em uma estrutura hexagonal do tipo wurtizita, formado por ligações covalentes e hibridização sp^3 com um “bandgap” de aproximadamente 3,37 eV. Cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro oxigênios vizinhos, como ilustrado na Figura 2.2 (MARTINS, 2004) (BERA, 2008) (KLINGSHIRN, 2007).

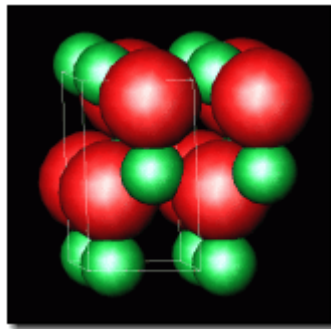


Figura 2.2: Cella unitária do óxido de zinco (wwwold.ill.fr/dif/3Dcrystals/salt.html).

Essa estrutura proporciona a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, gerando defeitos. Os defeitos também podem surgir devido a processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios, denominado de defeitos nativos.

O óxido de zinco é um semicondutor não estequiométrico do tipo n, devido à presença de defeitos nativos que podem ser gerados pela formação de vacâncias de oxigênios (SILVA, 2002).

Partículas nanométricas de semicondutores apresentam efeito quântico de tamanho “quantum size effect”, ou seja, à medida que o tamanho da partícula decresce, aumenta o nível de energia do primeiro estado excitado do éxciton e, portanto um deslocamento para o azul nas bandas de emissão na região do ultravioleta (BAHNEMANN, 1987).

Em 1987, BAHNEMANN et al. sintetizaram nanopartículas de ZnO em água, 2-propanol e acetonitrila em diferentes tempos de reação. O espectro de absorção ilustrado na Figura 2.3 mostra os diferentes comportamentos obtidos durante as etapas de crescimentos das partículas devido ao efeito quântico de tamanho.

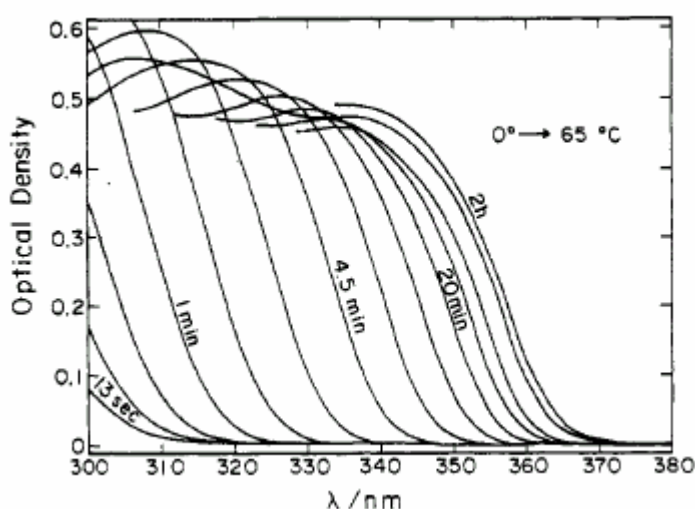


Figura 2.3: Espectro de absorção durante o crescimento das partículas em diferentes tempos de reação (BAHNEMANN, 1987).

Eles observaram que o aumento do tempo de reação proporcionou um aumento no tamanho das partículas e, portanto um deslocamento nas bandas de absorção para maiores comprimentos de ondas.

Em 2000, GUO et al. sintetizaram ZnO nanoparticulado por meio da reação do acetato de zinco dihidratado com NaOH em meio alcoólico na presença de polivinilpirrolidona (PVP). Foi observado por meio do espectro de absorção óptica que as moléculas obtidas a partir de soluções contendo PVP apresentaram

comprimento de ondas menores (303nm) quando comparadas com as moléculas obtidas na ausência de PVP (312nm). O espectro de fotoluminescência ilustrado na Figura 2.4 mostra que ambas as amostras apresentam bandas de emissão, mas diferem na intensidade e no comprimento de onda da radiação. A amostra sintetizada com PVP emitiu em um comprimento de onda menor nos dois picos observados, devido ao efeito do surfactante, que possibilitou a formação de partículas não aglomeradas.

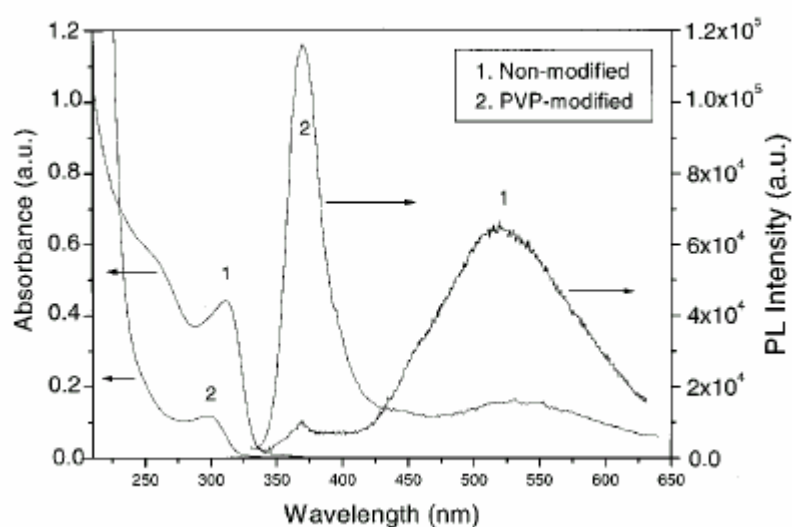


Figura 2.4: Espectro de absorção e emissão das amostras com e sem PVP (GUO, 2000).

2.2 Métodos de sínteses utilizados para a preparação do ZnO nanoestruturado

Em 2001, JING et al. prepararam partículas ultrafinas de ZnO por decomposição térmica do hidroxicarbonato de zinco. Foi relatado que as atividades fotocatalíticas dependem das propriedades de superfície, tais como área, deficiência de oxigênio e presença de hidroxilas. Os pesquisadores observaram que em baixas temperaturas de calcinação, as partículas ultrafinas eram formadas com maiores quantidades de

deficiência de oxigênios e espécies ativas de hidroxilas favorecendo a atividade fotocatalítica.

Em 2001, BARBOSA et al. sintetizaram ZnO para ser utilizado como varistores, por meio do processo precipitação-centrifugação (sol-gel). Os autores sinterizaram a amostra utilizando temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C. As análises de caracterização elétrica resultaram em ótimas propriedades varistoras para as amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C. Em temperaturas mais baixas a microestrutura era formada por grãos de tamanhos muito pequenos, o que gerou um elevado número de barreiras potenciais, exigindo valores elevados de tensão, o que inutilizou a função do material como varistor.

Em 2004, HOSONO et al. sintetizaram nanopartículas de ZnO com a dissolução do sal precursor, acetato de zinco dihidratado em diferentes monossolventes, tais como metanol, etanol e 2 metóxi-etanol em baixas temperaturas e na ausência de base. Eles concluíram que o metanol foi o melhor solvente devido à sua elevada constante dielétrica, o que proporcionou uma melhor solubilidade do sal e um menor tempo de reação para a formação de ZnO.

Em 2007, BISWICK et al. estudaram a formação das fases intermediárias da decomposição térmica do $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em ZnO. Neste estudo concluiu-se que, além do intermediário $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ estudado por outros pesquisadores, era também formado nitrato de zinco anidro. A formação dessa fase é pouco cristalina, o que justificou a não ocorrência de picos nas medidas de difração de raios X.

Em 2007, COSTA et al. controlaram o tamanho das partículas de ZnO obtidas pelo método de Pechini por meio do ajuste da razão ácido cítrico/cátions metálicos. Eles concluíram que o aumento na razão, ou seja, o aumento da rede polimérica proporcionava um menor crescimento das partículas devido ao aumento da distância entre os clusters formados.

Em 2008, NAVALE et al. utilizaram o método hidrazina, pouco explorado, para sintetizar ZnO. Neste caso, foi adicionado nitrato de zinco em água destilada (500 mL), utilizando-se ainda diferentes razões de nitrato de zinco/hidrazina (1:2, 1:4 e 1:9). As soluções foram agitadas por 30 minutos e mantidas em repouso por 10 dias. Posteriormente, a solução foi filtrada, seca em temperatura ambiente por 24 horas,

sendo que o pó obtido foi calcinado a 300°C por 5 horas. Após os experimentos, observou-se que a morfologia final do ZnO dependia fortemente da quantidade de hidrazina utilizada. A microestrutura do ZnO mudou do formato esférico para a forma de hastes ao longo do aumento da quantidade de hidrazina utilizada.

Em 2008, KANDJANI et al. sintetizaram nanopartículas de ZnO. Uma solução de cloreto de zinco foi adicionada lentamente em uma solução de hidróxido de potássio. Esta solução foi mantida em um béquer por 30 minutos em banho maria termostático. Após a síntese, a solução resultante foi submetida a diferentes temperaturas (25 , 50 e 70°C) e diferentes potências (12 , 21 , 33 e 45 W) no processo de sonicação. Por meio da microscopia eletrônica de varredura, verificaram que tanto a morfologia como o tamanho das partículas dependiam da temperatura e da potência utilizadas. Em temperaturas de 50 - 70°C e potências de 45 W as partículas formadas apresentaram dimensões menores e reduzida formação de aglomerados.

Em 2009, LIN e LI sintetizaram nanofios de ZnO por decomposição térmica do acetato de zinco dihidratado a 300°C em diferentes tempos de tratamento. O material formado com o tempo de 1 hora apresentou fases do acetato de zinco e óxido de zinco. Com o aumento do tempo de tratamento (3 - 12h) o material formado apresentou somente fases de ZnO com diâmetro das partículas de 40 nm com comprimentos de micrometros.

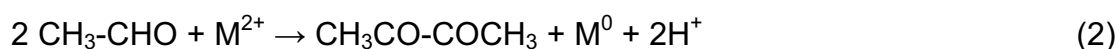
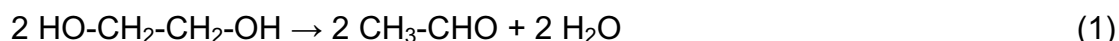
Em 2009, LEE et al. sintetizaram nanopartículas de ZnO por meio do método sol-gel. O material foi preparado pela reação do acetato de zinco dihidratado com solução aquosa de hidróxido de sódio a 50 - 60°C por 1 hora. Posteriormente a solução foi mantida em repouso em temperatura ambiente por 7 dias. Eles observaram que as características estruturais dos precipitados dependem do tempo de envelhecimento. A caracterização das amostras revelou que as nanoestruturas são formadas somente após o envelhecimento das soluções.

Outra maneira de obtenção de nanopartículas de ZnO é a utilização do método poliol, o qual será melhor descrito a seguir por se tratar da sistemática utilizada neste trabalho.

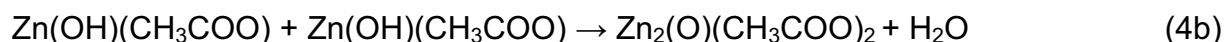
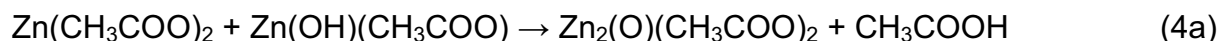
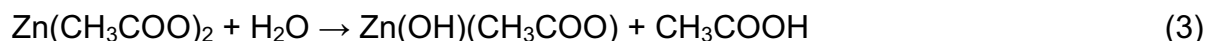
2.2.1 Método Poliol

Nos últimos anos, diversos trabalhos mostraram que uma grande variedade de compostos inorgânicos (metais, hidróxidos e óxidos) podem ser facilmente obtidos por meio da rota poliol, devido a inúmeras propriedades do polialcool. Esses apresentam boas propriedades redutoras, atuam como solvente e meio para crescimento das partículas. O método consiste na dissolução de sais precursores em meio alcoólico sob refluxo em uma dada temperatura (PREVOT, 2005). Devido à alta polaridade dos poliois (etilenoglicol, dietilenoglicol,...) estes agem inicialmente como solventes para o composto precursor inorgânico e posteriormente, quando atingem o ponto de ebulição, agem como meio de crescimento para as partículas (MULLER, 2005) (FELDMANN, 2005). Essa nova rota gerou grandes expectativas devido à possibilidade de preparar compostos com morfologia controlada.

Estudos mostram uma competição entre as principais reações químicas ocorridas no meio reacional e que são controladas pelo ajuste da razão de água. A ausência de água no sistema favorece a redução e, portanto a formação de partículas metálicas com morfologia e tamanho controlados. As equações (1) e (2) ilustram a obtenção de nanopartículas metálicas.



A presença de água inibe a redução e favorece a hidrólise com a obtenção de óxidos por meio da polimerização inorgânica (POUL, 2000). As equações (3) e (4) representam as reações de hidrólise e condensação envolvidas na obtenção de óxido de zinco nanoparticulado partindo do sal precursor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (acetato de zinco dihidratado) proposta por LEE et al.



2.2.1.1 Variáveis de síntese na obtenção de nanopartículas

A síntese de materiais por meio do processo poliol pode resultar em diferentes produtos devido ao grande número de variáveis que esse método apresenta. A obtenção de um determinado material é influenciada pela quantidade de água presente na solução, adição de um agente redutor, adição de agente passivante, temperatura, presença de íons OH^- e tipo de precursor metálico, os quais são controlados durante a síntese (COUTO, 2006).

Em 1995, SILVERT e ELHSISSEN utilizaram a temperatura do meio reacional como parâmetro variável e verificaram a sua influência na síntese de nanopartículas de ouro. Desta forma, verificou-se que a formação de nanopartículas polidispersas e polimórficas ocorreu em temperaturas relativamente baixas (100°C), enquanto em temperaturas mais elevadas (196°C) as etapas de nucleação e crescimento ocorreram separadamente, formando um grande número de núcleos que originaram nanopartículas menores.

Em 1996, VIAU et al. relataram em seu trabalho o processo de nucleação e crescimento para a obtenção de partículas bimetálicas monodispersas de CoNi e FeNi. A etapa de nucleação se inicia com a supersaturação das espécies. O soluto gerado lentamente em uma baixa razão de supersaturação é quelado ou retido em uma fase sólida com baixa solubilidade. A decomposição ou a dissolução desse soluto permanece em equilíbrio e regula a liberação do soluto na solução, além de controlar a razão de supersaturação, o que permite uma etapa de nucleação curta e considerável rendimento de sólidos no final do crescimento. O crescimento das

partículas pode ocorrer pela adição gradativa de compostos monoméricos do soluto ou por coagulação de partículas primárias formando partículas secundárias maiores. No primeiro caso o crescimento é controlado pela difusão de compostos monoméricos rumo à superfície restringindo a largura relativa das distribuições das partículas. No segundo caso, a coagulação das partículas primárias resulta em partículas secundárias polidispersas de vários formatos. Assim, para obter sistemas monodispersos é necessário impedir a coagulação de partículas durante o estágio de crescimento utilizando soluções diluídas em pH específico e agentes de proteção.

Em 2002, NAGAVENI et al. prepararam Pd coberto por nanopartículas de níquel. Essas partículas foram utilizadas para catalisar a hidrogenação do nitro benzeno. A reação de hidrogenação por esse método foi mais ativa na conversão do nitro benzeno em anilina quando comparado com Pd/C comercial.

Em 2003, SUN et al. utilizaram polivinil pirrolidona como agente passivante na síntese de nanopartículas de prata. Os agentes passivantes são usados para estabilizar as partículas, evitando a aglomeração e o crescimento descontrolado. A polivinil pirrolidona é um polímero estudado como agente passivante por possuir grande afinidade com o metal, dois pontos de coordenação (O e N), alta solubilidade em poliálcoois, além de suportar altas temperaturas. A formação de nanofios de prata utilizando o método poliol mostrou-se dependente da concentração de PVP e da temperatura de reação. Para temperaturas abaixo de 110⁰C observou-se a formação de nanopartículas esféricas, enquanto os nanofios de prata só foram formados quando as amostras foram obtidas com aquecimento de 160⁰C durante 1 hora. A Figura 2.5 representa a estrutura química da PVP.

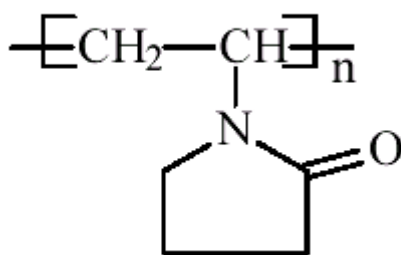


Figura 2.5: Estrutura química da PVP (COUTO, 2006).

Em 2003, POUL et al. mostraram em seu trabalho que a formação de um composto inorgânico (óxido, hidróxido ou metal) depende do ânion do sal precursor, da razão de hidrólise e da temperatura. Eles utilizaram os ânions sulfato, cloreto e acetato em meio poliol e utilizaram dois cátions de diferentes eletronegatividades (Zn e Co). O sal nitrato de zinco e nitrato de cobalto não foram considerados em seus experimentos, pois, segundo eles, o ânion nitrato interfere na propriedade redutora do poliol. Após permanecer em refluxo verificaram a formação de precipitado apenas na solução preparada com o precursor acetato. Observaram a formação de uma fase intermediária (hidroxiacetato) em baixas temperaturas e na presença de água. Em temperaturas acima de 130°C ocorreu a formação do óxido.

Em 2004, JIANG et al. sintetizaram nanofios de TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 e PbO . Durante a síntese observaram a formação de um polímero (glicolato). A Figura 2.6 ilustra a formação dos glicolatos.

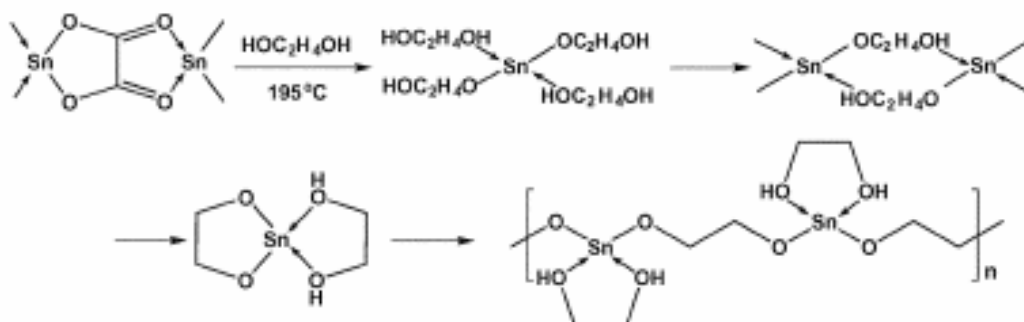


Figura 2.6: Obtenção do glicolato (JIANG, 2004).

A formação do glicolato se deve a ligação do glicol com os cátions metálicos. Esse complexo formado é mais resistente a hidrólise e, portanto pode ser mantido durante meses sem qualquer precipitação na solução. Por meio da calcinação a elevadas temperaturas verificaram a decomposição do glicolato em óxidos.

Em 2005, MULLER et al. utilizaram o método poliol com irradiação de microondas para preparar nanopartículas de Gd_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$ e TiO_2 . Os pós sintetizados por esse método apresentaram menor tempo de reação quando comparados com a rota poliol convencional. Foram observadas partículas

aglomeradas na amostra $\text{AlO}(\text{OH})$ devido ao fato do solvente e as moléculas de água se intercalarem na estrutura.

Em 2007, COUTO et al. utilizaram borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor extra e PVP como agente passivante para a síntese de nanopartículas de níquel. Experimentos utilizando a rota poliol convencional, sem a adição de NaBH_4 não apresentaram formação de partículas. Foi observado que o uso da PVP impediu a agregação e crescimento das partículas, contribuindo na formação de partículas menores.

Em 2008, JOSEYPHUS et al. obtiveram nanopartículas de FePt em baixas temperaturas utilizando NaOH e trimetilenoglicol. Verificaram que com o aumento da concentração molar de íons hidroxilas, as nanopartículas se formavam em temperaturas mais baixas. Segundo YING et al.; os íons OH^- aumentam a velocidade da reação, pois esses aumentam o potencial de redução da reação, tornando a reação mais espontânea (COUTO, 2006).

Em 2008, YANG et al. sintetizaram CoSb_3 por meio do processo poliol modificado. Utilizaram PVP e tetraetilenoglicol como estabilizante e solvente respectivamente. Borohidreto de sódio (NaBH_4) foi utilizado como agente redutor extra para reduzir os íons Co^{2+} e Sb^{3+} mais rapidamente. O método poliol modificado apresentou grandes vantagens, tais como alta reprodutibilidade, necessidade de curto período de tempo e baixas temperaturas, apresenta ainda baixo custo de produção e possibilita obter partículas com forma e tamanhos controlados.

Em 2008, LEE et al. sintetizaram óxido de zinco com controle da morfologia e tamanho das partículas. A quantidade e o método da adição de água foram fundamentais na determinação das características dessas partículas. No primeiro experimento sintetizaram nanopartículas alongadas com tamanho de aproximadamente 114nm por meio do aquecimento da solução precursora contendo água. No segundo experimento eles adicionaram água após o ponto de ebulição do dietilenoglicol e obtiveram uma mistura de nanopartículas esféricas e pouco alongadas de aproximadamente 34nm. A Figura 2.7 a e b ilustra a obtenção de nanopartículas no primeiro e no segundo experimento.

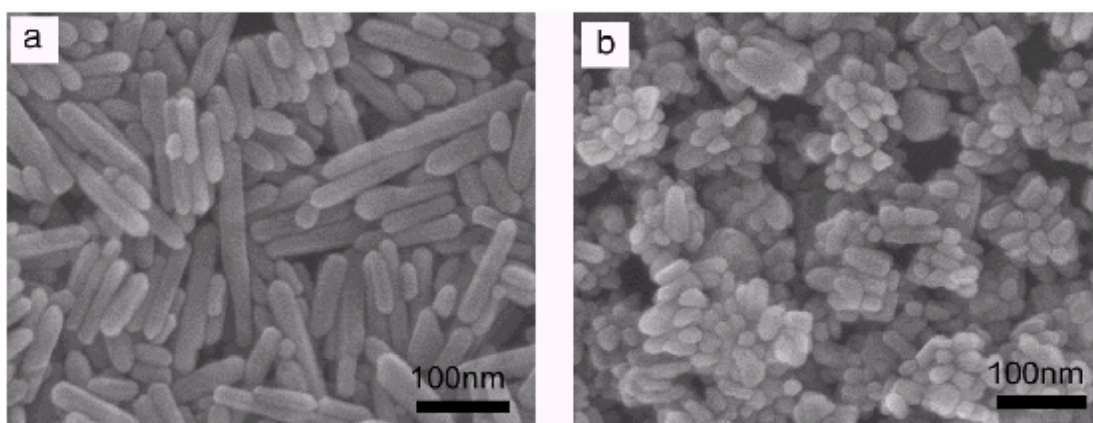


Figura 2.7: Imagem do MEV de nanopartículas preparadas: a) no primeiro experimento e b) no segundo experimento (LEE, 2008).

2.3 Baterias

As baterias são definidas como dispositivos capazes de converterem diretamente a energia liberada de uma reação química em energia elétrica por meio das reações de oxidação e redução. Essas reações de transferência de elétrons geram um fluxo de corrente que podem ser utilizadas para realizar trabalho em veículos elétricos, fontes de emergência e em conjunção com fontes renováveis de energia, como solar ou eólica (VARELA, 2002) (SANTIAGO, 2001).

As baterias são classificadas de acordo com o processo de reversibilidade das reações. As baterias primárias, tais como, zinco/dióxido de manganês (Zn/MnO_2), zinco/óxido de prata e lítio/dióxido de enxofre constituem sistemas não recarregáveis, devido à ocorrência de reações paralelas, que comprometem a estabilidade da célula. Essas baterias produzem energia eletroquímica sem necessidade de uma fonte externa.

As baterias secundárias, tais como, chumbo/ácido, níquel/cádmio (Ni/Cd), níquel/metal hidreto (NiMH) e de íons lítio (Li/íon), constituem sistemas cujas reações eletroquímicas podem ser revertidas por meio da aplicação de uma corrente externa (SANTIAGO, 2001) (PESQUERO, 2008).

A partir da década de 60 houve um grande aumento nas pesquisas em baterias primárias e secundárias de lítio devido às propriedades do lítio, tais como, sua baixa

massa atômica, alta capacidade específica de carga e alto potencial de redução que contribuem para a alta densidade de energia das células de lítio (DELL, 2000).

2.3.1 Baterias primárias de lítio

Nas células primárias o lítio metálico é utilizado como ânodo, o MnO_2 como cátodo e como eletrólito, um sal de lítio dissolvido em um solvente não aquoso (PESQUERO, 2008). O sistema Li/MnO_2 é o exemplo mais representativo das pilhas primárias de lítio. O processo de descarga envolve a oxidação do lítio metálico e a redução do manganês, de acordo com a equação (5).



Essas baterias representam sistemas eletroquímicos de pequenas dimensões, duráveis, confiáveis e capazes de armazenar grande quantidade de energia (PAULINO, 2007) (PESQUERO, 2008).

2.3.2 Baterias secundárias de lítio

As baterias secundárias utilizam apenas íons lítio, os quais estão presentes no eletrólito na forma de sais. Os eletrodos são formados por compostos de estrutura aberta, denominados compostos de intercalação. A grande vantagem é a conciliação de um potencial negativo de ânodos de inserção de íons lítio com um alto potencial associado ao cátodo de inserção de lítio (PESQUERO, 2008). Nessas baterias ocorrem os processos de descarga e carga. No processo de descarga a energia química é convertida em energia elétrica espontaneamente, enquanto que, no processo de carga, a energia química do sistema é armazenada por meio da aplicação de uma corrente externa.

A capacidade de armazenamento de energia dessas baterias é dada por meio das medidas de capacidade específica e densidade de energia. A medida de capacidade específica (AhKg^{-1}) está relacionada à carga eletroquímica gerada (A.h) por massa de material eletrodico ativo (Kg). A densidade de energia (WhKg^{-1}) relaciona o potencial de operação (V) e a carga eletroquímica gerada (A.h) por massa de material eletrodico ativo (Kg) (SANTIAGO, 2001).

2.3.3 Compostos de intercalação de lítio

Compostos de intercalação de lítio consistem em uma matriz, na qual os íons Li^+ migram reversivelmente durante os processos de inserção e deinservação sem que esse processo afete a estrutura cristalina da matriz ou as mudanças se limitem a pequenos deslocamentos em nível atômico. Esses compostos durante as reações devem ser neutros, aceptadores de elétrons ou doadores de elétrons.

Os primeiros trabalhos realizados foram em materiais catódicos em baterias primárias de lítio, tais como, TiS_2 , WO_3 , V_2O_5 e MnO_2 . Durante os testes desses materiais nas baterias, as diferenças de potenciais apresentadas, não foram adequadas para aplicação dos mesmos (PESQUERO, 2008).

Esses materiais também foram bastante significativos no desenvolvimento de baterias recarregáveis de lítio, propiciando a produção de materiais catódicos de alta capacidade específica e densidade de energia. A diminuição do desempenho dessas matrizes inorgânicas está relacionada com a diminuição na capacidade de carga quando o eletrodo é submetido a vários ciclos de carga e descarga, devido às variações dimensionais na matriz hospedeira provocada pela inserção/deinservação de solventes e íons. Essas mudanças volumétricas na estrutura do cátodo durante o processo redox podem ser evitadas com a inserção de determinados polímeros nas matrizes inorgânicas (compósitos). Esses compósitos são desenvolvidos devido as suas propriedades superiores, tais como, elétrica, mecânica e óptica quando comparadas aos materiais inorgânicos (VARELA, 2002).

A primeira bateria secundária de lítio foi comercializada utilizando um cátodo de cobaltato de lítio (LiCoO_2) e grafite como ânodo. Os eletrodos foram separados por uma membrana e por um solvente orgânico que atuavam como fluido eletrolítico na

movimentação das cargas elétricas (SANTIAGO, 2001). A Figura 2.8 ilustra a bateria cilíndrica de íon lítio.

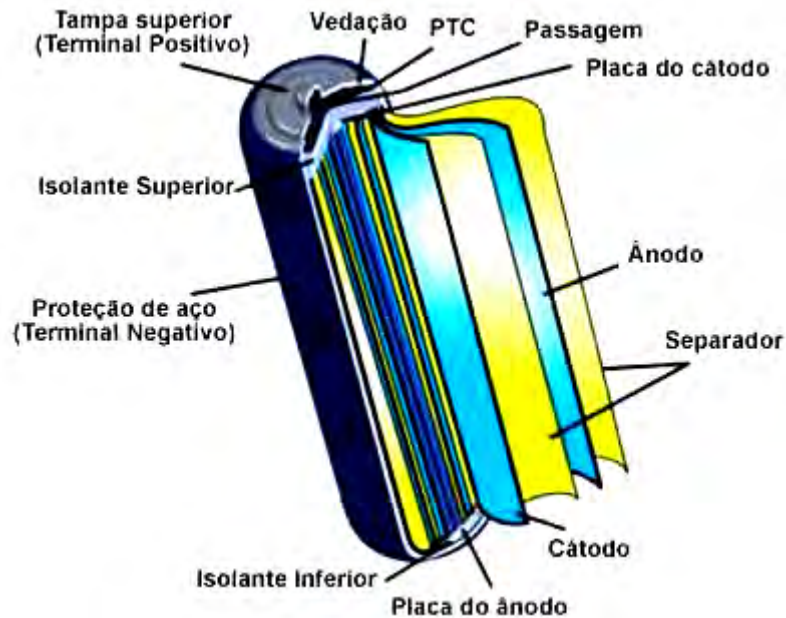
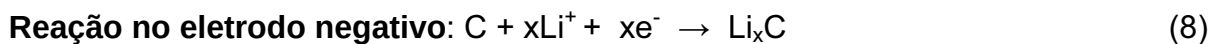
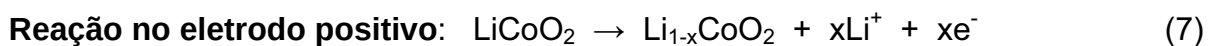
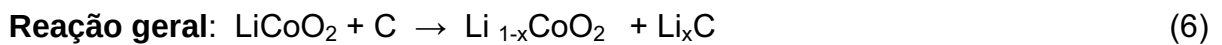


Figura 2.8: Bateria de íon lítio (<http://electronics.howstuffworks.com/lithium-ion-battery1.htm>).

Essas baterias funcionam por processos de carga e descarga, as quais estão representadas nas reações (6), (7) e (8).



Na carga, com fornecimento de energia, os íons lítio migram para a camada do eletrodo negativo e na descarga, quando as baterias estão sendo utilizadas, os íons

migram para o eletrodo positivo restaurando os compostos iniciais (BARBOSA, 1999). A Figura 2.9 ilustra um diagrama esquemático das reações que ocorrem nessas baterias.

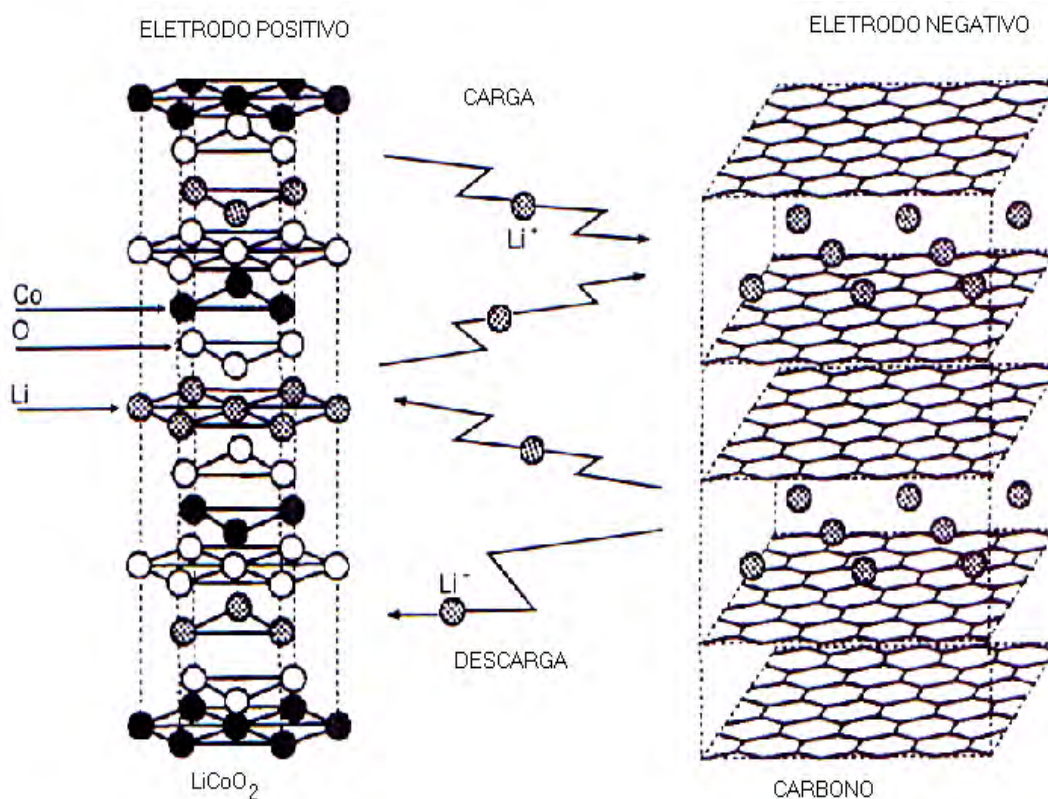


Figura 2.9: Diagrama esquemático das reações ocorridas nas baterias (BARBOSA, 1999).

2.3.4 Óxidos de metais de transição

Recentemente, devido à alta capacidade específica obtida das baterias de LiCoO_2 , os óxidos de metais de transição têm sido intensamente estudados para aplicações como cátodos. Os óxidos com estruturas do tipo “rocksalt” lamelar (LiMO_2 , sendo $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) e óxidos de manganês com estrutura espinélio (LiMnO_4) se destacam por serem altamente oxidante e apresentarem reversibilidade de intercalação de íons lítio (PESQUERO, 2008) (SANTIAGO, 2001). A Tabela 1

apresenta à capacidade específica e a densidade de carga teórica para alguns materiais de inserção utilizados como cátodo.

Tabela 1: Características dos principais materiais catódicos usados em baterias de íons lítio (PESQUERO, 2008).

Material catódico descarregado	Massa molecular (g)	Capacidade específica (AhKg^{-1})	Densidade de carga (AhL^{-1})
LiNiO_2	97,87	192	706
LiCoO_2	97,63	137	919
LiMn_2O_4	180,82	148	634

O LiNiO_2 possui uma elevada capacidade de carga e apresenta um baixo custo devido à utilização do níquel. Apesar das vantagens deste material, o LiNiO_2 é de preparação muito difícil. Durante a síntese há uma tendência de formação de uma fase com os cátions Li^+ e $\text{Ni}^{3+/2+}$ desordenados, deteriorando, assim, a estrutura lamelar e, portanto, o comportamento eletroquímico do sistema (PESQUERO, 2008).

O material LiMn_2O_4 apresenta diversas vantagens, tais como baixa toxicidade, baixo custo e maior facilidade de processamento. Porém a perda de capacidade durante consecutivos processos de carga e descarga, torna necessária a otimização deste material, principalmente com relação à estabilidade eletroquímica (PESQUERO, 2008).

O LiCoO_2 apresenta alto desempenho e propriedades eletroquímicas favoráveis, embora apresente a desvantagem do alto custo relacionado ao cobalto (PESQUERO, 2008).

Apesar dos óxidos com estrutura “rocksalt” lamelar apresentarem as melhores propriedades eletroquímicas para a aplicação em baterias secundárias de lítio, o desempenho pode ser comprometido dependendo da metodologia de preparação e temperatura utilizada, que possuem efeitos pronunciados na estrutura desses tipos de óxidos (SANTIAGO, 2001).

A Figura 2.10 apresenta o desenvolvimento de materiais de inserção para baterias secundárias de lítio e suas potencialidades.

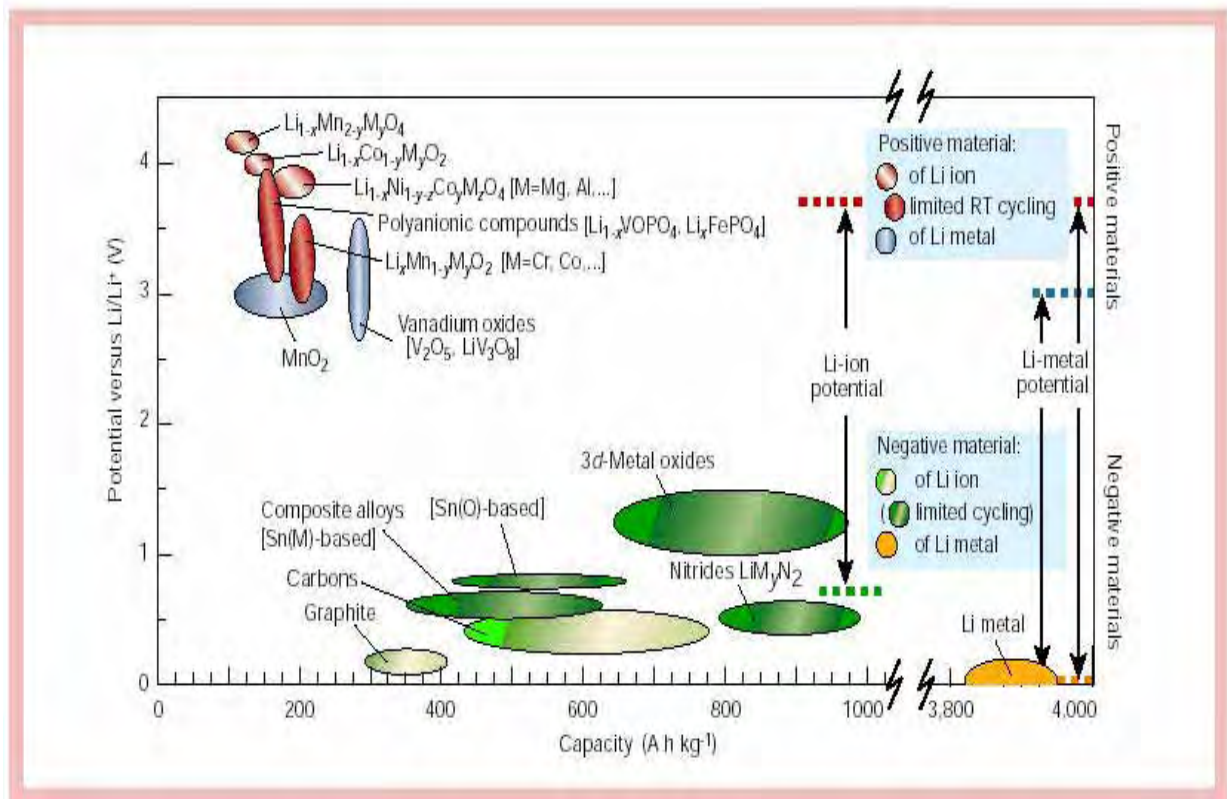


Figura 2.10: Voltagem contra a capacidade de energia para materiais eletródicos positivos e negativos mais usados ou sob sérias considerações para próximas gerações de baterias recarregáveis à base de Li (TARASCON, 2001).

2.3.5 Materiais nanoestruturados aplicados às baterias de lítio

Nos últimos anos, o uso de nanomateriais em cátodos tem se tornado objeto de estudo nas pesquisas que têm a finalidade de melhorar o desempenho das baterias recarregáveis de lítio.

Os nanomateriais apresentam como vantagem uma maior área de contato entre o eletrodo e o eletrólito conduzindo uma maior razão de carga e descarga.

A acomodação da carga nessas partículas nanoscópicas ocorre principalmente na superfície, portanto quanto menor as partículas, maior a porção dos átomos constituintes na superfície. Este fato aumenta a velocidade de carga/descarga, devido à redução da difusão de íons lítio na fase sólida que contribui para a redução das mudanças volumétricas e estresse estrutural causados pelos repetidos processos de inserção e desinserção de íons lítio no material. Considerações

semelhantes podem explicar que o desempenho cíclico desses materiais é extremamente sensível ao grau de agregação das partículas obtidas (HUANG, 2007) (PESQUERO, 2008).

A seguir, serão citados alguns trabalhos realizados por pesquisadores para obtenção de materiais utilizados em cátodos/ânodos nas baterias secundárias de lítio.

Em 1999, KOIKE et al. prepararam filmes de V_2O_5 para aplicação em baterias de lítio. Nas medidas de carga-descarga verificou-se que parte dos íons lítio inseridos no filme de V_2O_5 mudavam sua superfície durante o processo. Uma pequena quantidade de lítio foi armazenada durante cada processo de carga-descarga, o qual foi responsável pela redução da capacidade da célula.

Em 2001, LOURENCO et al. utilizaram óxido misto de vanádio e níquel em baterias recarregáveis. As medidas de cronopotenciometria revelaram que a inserção e extração dos íons lítio é reversível após 100 ciclos. A melhora da capacidade cíclica pode estar relacionada com a estabilidade dos íons Ni^{2+} provavelmente localizados entre as camadas de V_2O_5 . O alto valor da voltagem apresentada nas medidas e a maior capacidade de carga sugerem que esse material pode ser utilizado como cátodo em baterias recarregáveis.

Em 2001, LI et al. estudaram as diferenças entre o SnO_2 nanoestruturado e filmes de Sn utilizados em ânodos de baterias de lítio por meio das medidas eletroquímicas. A Figura 2.11 ilustra a curva de capacidade de descarga versus a razão de descarga.

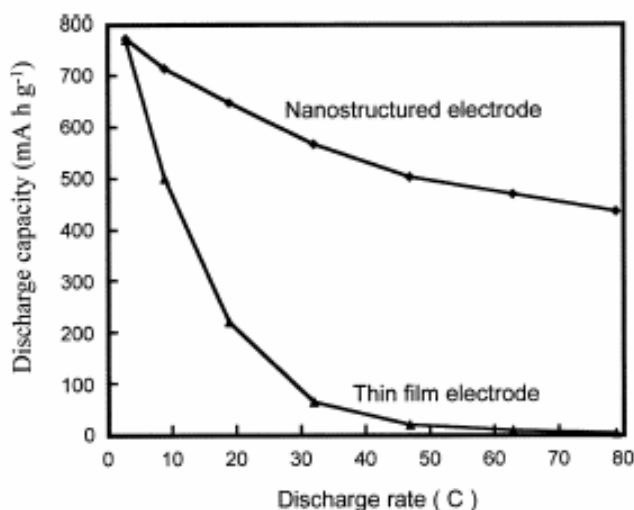


Figura 2.11: Curva de capacidade de descarga em função da razão de descarga (LI, 2001).

Os pesquisadores observaram que a capacidade de descarga em ambos os eletrodos diminuía com o aumento das taxas de descarga, embora o eletrodo nanoestruturado tenha apresentado uma menor perda. Este fato pode estar relacionado a problemas na estabilidade da estrutura dos eletrodos. A Figura 2.12 representa a curva de capacidade específica em função do número de ciclos.

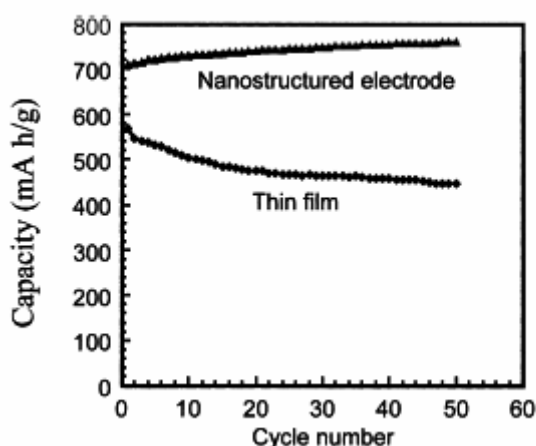


Figura 2.12: Curva de capacidade específica em função do número de ciclos (LI, 2001).

A elevação na capacidade específica em função do aumento no número de ciclos observado para o eletrodo nanoestruturado levou os autores a concluir que o uso de materiais nanoestruturados como ânodos em baterias de lítio seria promissor.

PANERO et al., em 2004, estudaram diferentes materiais utilizados como cátodo e ânodo em baterias de lítio. Os resultados obtidos demonstraram que a nanotecnologia é uma importante rota para o progresso das baterias de lítio. Com adequadas modificações morfológicas, os eletrodos e os materiais eletrolíticos que sempre estiveram longe de serem adequados, podem agora assumir estruturas potentes e inovadoras. O uso de óxidos nanoestruturados aumentou a capacidade de descarga e a capacidade específica proporcionando uma maior durabilidade das baterias.

Em 2005, XIE et al. sintetizaram CoSb_2 nanoestruturado em diferentes temperaturas para aplicação em baterias de lítio como ânodo. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma célula com dois eletrodos. O eletrodo de trabalho foi composto por 80% do pó de CoSb_2 , 10% de fluoreto de polivinilideno

como ligante e 10% de negro de acetileno como agente condutor. As células foram montadas em uma caixa seca em atmosfera de argônio utilizando como separador filme de propileno poroso, solução de LiPF_6 em carbonato de etileno/dimetil carbonato (1:1, v/v) como eletrólito e lítio metálico como eletrodo de referência. Os testes de carga e descarga foram realizados utilizando uma corrente de 20 mA g^{-1} entre 0,05 e 1,5V x Li/Li^+ e os testes de voltametria cíclica foram realizados com velocidade de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ entre 0,05 e 2V.

Neste caso foi observado que a capacidade de descarga para amostras preparadas a baixas temperaturas (120°C) era maior quando comparada àquelas apresentadas por partículas sintetizadas a altas temperaturas (220°C). Sugeriu-se que quando as partículas são reduzidas a nanoescala, a razão de difusão dos íons lítio aumenta devido ao aumento da área da superfície, o que melhora o contato entre a partícula ativa e a solução eletrolítica.

Em 2006, NEEDHAM et al. sintetizaram nanotubos de NiO para aplicação em eletrodos negativos nas baterias de íon lítio. O ânodo da bateria foi preparado pela combinação de 82% de NiO, 8% de negro de acetileno e 12% de fluoreto de polivinilideno. Após o preparo do ânodo, as células foram montadas em uma caixa seca em atmosfera de argônio. O cátodo constituído por lítio foi separado do ânodo pela membrana separadora (Celgard 2400), a qual foi imersa na solução eletrolítica composta por LiClO_4 e carbonato de etileno/dietil carbonato (1:1 v/v). As medidas eletroquímicas indicaram uma perda na capacidade de descarga das baterias com o aumento do número de ciclos ilustrada na Figura 2.13.

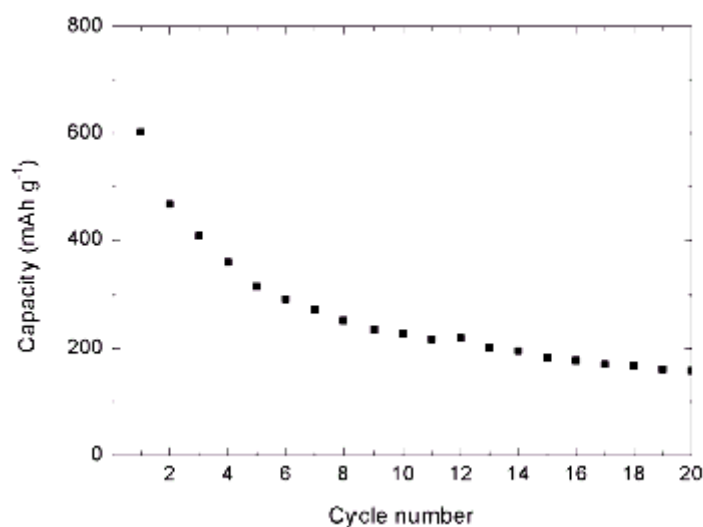


Figura 2.13: Curva da capacidade de descarga x número de ciclos (NEEDHAM, 2006).

Ao iniciar a medida, observaram que a capacidade do eletrodo de NiO diminuiu acentuadamente logo nos primeiros ciclos. Isso representa uma perda irreversível da capacidade que limita, portanto o uso do NiO em baterias de lítio.

Em 2007, NG et al. sintetizaram nanopartículas de SnO₂ e testaram o material como ânodo em baterias de lítio. O material sintetizado apresentou estabilidade cíclica com capacidade de descarga de 400 mAhg⁻¹ em aproximadamente 100 ciclos.

Em 2007, HUANG et al. sintetizaram NiO-C e NiO para aplicação em baterias de lítio. Eles testaram a eficiência desses compostos, quando utilizados como ânodo. A Figura 2.14 representa as curvas da capacidade de descarga em função do aumento do número de ciclos.

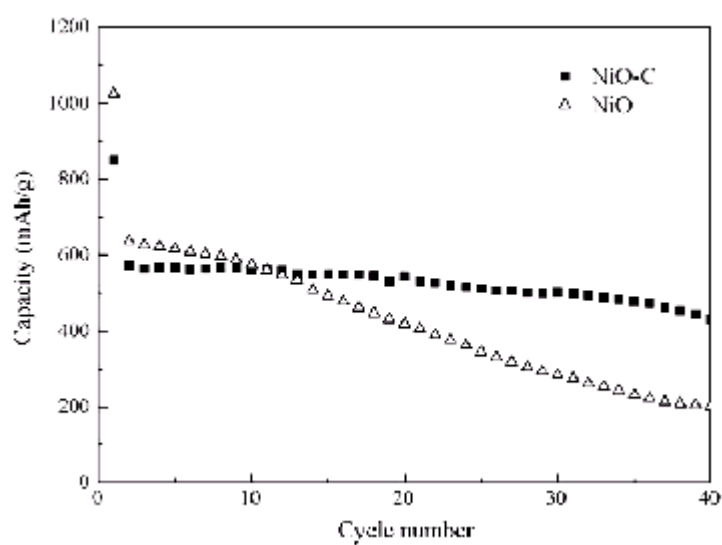


Figura 2.14: Curva da capacidade de descarga em função do número de ciclos (HUANG, 2007).

A capacidade específica após vários ciclos para o eletrodo NiO-C foi maior (430mAhg^{-1}) quando comparada ao eletrodo de NiO (200mAhg^{-1}). O eletrodo de NiO-C apresentou também maior eficiência e melhor performance cíclica, devido a condutividade do carbono.

3 OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a eletroatividade das nanopartículas de ZnO, com a finalidade de aplicação como materiais catódicos em baterias recarregáveis de lítio.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Caracterização Física

4.1.1 Difração de Raios X

4.1.1.1 Notas históricas

Em 1894, o físico alemão Wilhelm Conrad Rontgen começou a estudar o fluxo de elétrons gerado em um tubo catódico feito de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos para gerar uma corrente elétrica (BLEICHER, 2000).

Em 1895, na universidade de Wurzburg, na Bavária, ele construiu um tubo de raios catódicos, fechou com uma caixa e em alguns dias observou que a tela de cristal de platino cianeto de Bário, distante do tubo, brilhava em fluorescência e que os raios provenientes do tubo viajavam em linha reta. No final do século XIX, foi estabelecido que os raios provenientes do cátodo eram absorvidos pela matéria e que ao incidir essa radiação em alguns cristais, provocava a emissão de luz visível. A radiação passou a ser estudada e dessa forma descobriram suas principais propriedades como a alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. Sua descoberta espalhou-se rapidamente e a sua principal aplicação, a radiografia passou a ser utilizada pelos hospitais e indústrias (BLEICHER, 2000).

Em 1912, Laue começou o estudo da difração de raios X em cristais e conseguiu obter o primeiro difratograma utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos da teoria de difração da luz, em 1914 ganhou o prêmio Nobel (BLEICHER, 2000).

4.1.1.2 Produção de Raios X

Os Raios X podem ser gerados através da desaceleração de elétrons quando esses atingem o núcleo de um alvo metálico ou pela interação do feixe de elétrons com os elétrons da camada mais interna do átomo (SKOOG, 2002). Estas radiações dão origem a um componente característico que identifica os átomos presentes na interação e um componente contínuo, não específico o qual forma o “background” (MALISKA, 2005).

4.1.1.3 Espectro característico

Um feixe de elétrons gerado no cátodo do tubo catódico pode colidir com elétrons da camada mais interna do alvo metálico (ânodo) (I) liberando um fotoelétron da camada atingida de um átomo do material, com a formação de uma vacância (II). Para efeito de estabilidade, um elétron de uma camada mais externa faz uma transição para a camada do elétron ejetado (III), liberando um fóton de Raios X (IV) (BLEICHER, 2000). A Figura 4.1, mostra a produção de Raios X a nível atômico.

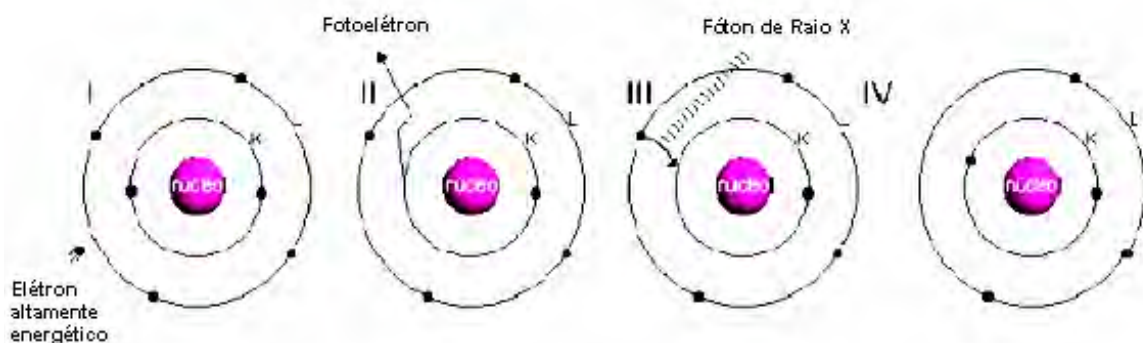


Figura 4.1: Produção de Raios X a nível atômico (BLEICHER, 2000).

A diferença de energia entre a transição de um elétron de uma camada mais externa para uma mais interna é característica de cada átomo e pode ser liberada pelo processo Auger, no qual a diferença de energia entre as camadas pode ser transmitida para um elétron de uma camada mais externa causando a emissão de um elétron com energia cinética específica ou pelo processo de raios X característico em que a diferença de energia é expressa como um fóton de radiação eletromagnética com energia altamente específica que contém as informações sobre a composição química de cada espécie (MALISKA, 2005). A Figura 4.2 ilustra o espectro característico para um alvo de molibdênio.

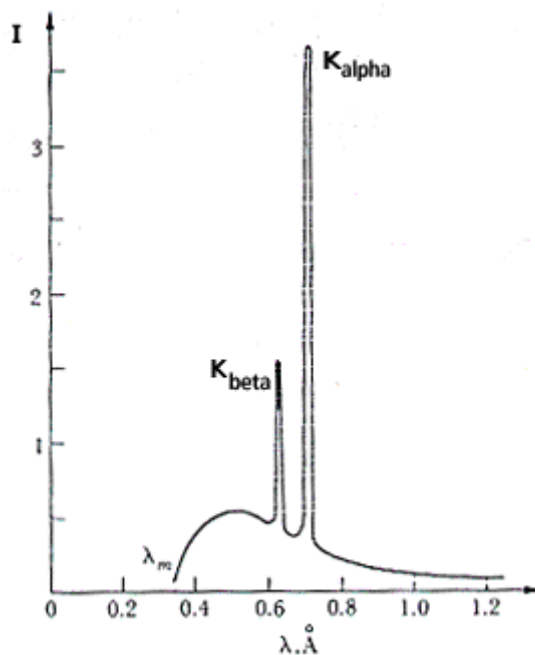


Figura 4.2: Espectro característico de um alvo de molibdênio (SANTOS, 2004).

4.1.1.4 Espectro contínuo

A desaceleração dos elétrons devido à colisão do feixe de elétrons com o núcleo do alvo metálico causa a emissão de radiação como um fóton de raios X. Os elétrons do feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia nessas colisões e em geral um elétron chegará a um repouso apenas depois de uma ou mais colisões (MALISKA, 2005).

O espectro contínuo mostrado na Figura 4.3 é caracterizado por um limite de comprimento de onda curto bem definido, dependente da voltagem de aceleração, mas independente do material do alvo (SKOOG, 2002).

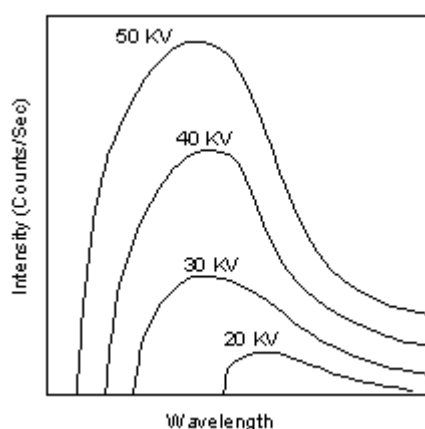


Figura 4.3: Distribuição da radiação contínua produzida em um tubo de raios X (SANTOS, 2004).

Outra maneira de gerar raios X é com a utilização das fontes de radiação síncrotron as quais produzem uma maior intensidade e uma redução no tempo de análise conseguida com um tubo de raios X com alvo rotativo. Um acelerador circular formado por um tubo metálico com alto vácuo em seu interior acelera os elétrons a grandes velocidades, próximas à da luz, por campos magnéticos e ao serem desacelerados produzem raios X em vários comprimentos de onda que

dependem da velocidade desses elétrons e do raio da curvatura da trajetória (RODRIGUES, 2005).

4.1.1.5 Lei de Bragg

A interação entre radiação e a matéria ocorre quando um feixe de raios X é lançado sobre um cristal, constituído por um conjunto ordenado de átomos formados por núcleos positivos e elétrons negativos. Se os arranjos desses átomos forem periódicos, ou seja, cristalino, parte da energia do feixe incidente será desviada para uma única direção, chamada feixe difratado (RODRIGUES, 2005).

Para que esses feixes difratados sofram interferência construtiva é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios X seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, obedecendo à lei de Bragg (BLEICHER, 2000).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (9)$$

Onde n é um número inteiro, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios X. A Figura 4.4 ilustra a lei de Bragg.

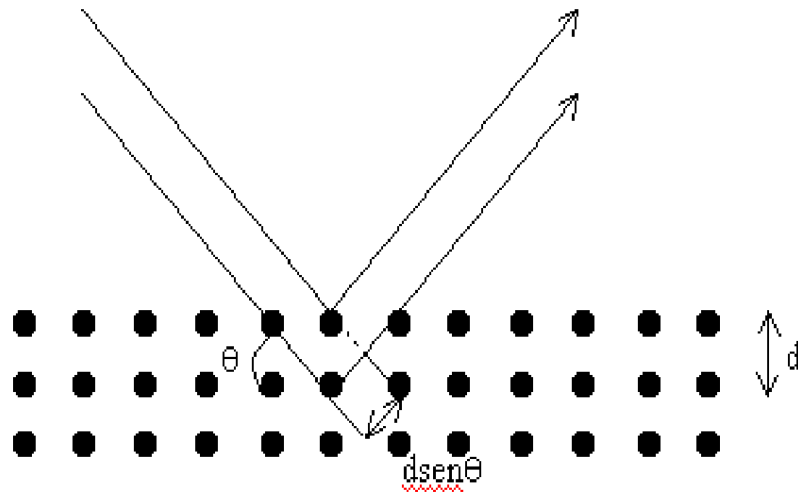


Figura 4.4: Lei de Bragg.

A lei de Bragg é usada na determinação do espaçamento entre os planos da rede do cristal, pois a distância d pode ser facilmente calculada quando o ângulo θ é determinado experimentalmente (ATKINS, 2002).

4.1.1.6 Método do pó

Peter Debye, Paul Scherrer e Albert Hull desenvolveram a técnica de difração de pó utilizando radiação monocromática e amostra reduzida a pó.

Essa técnica é usada para identificar a amostra de uma substância sólida por comparação das posições das linhas de difração e de suas respectivas intensidades com padrões de difração existentes em bancos de dados (ATKINS, 2002).

Além da identificação das fases presentes no material em forma de pó, pode-se também obter uma estimativa do tamanho médio do cristalito utilizando a equação de Scherrer, baseada na largura a meia altura dos picos do difratograma correspondente, conforme a equação (10).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito ($\text{\AA}$), k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9), λ é o comprimento de onda da radiação ($\text{\AA}$) e β é a largura a meia altura do pico (radianos).

4.1.2 Análises Térmicas

A análise térmica foi definida por Mackenzie como sendo um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura (BERNAL, 2002).

As técnicas termoanalíticas como a Análise Térmica Diferencial (DTA – Differential Thermal Analysis) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - Differential Scanning Calorimetry) são as mais utilizadas. A nomenclatura e as abreviaturas seguem o padrão sugerido por Ionashiro & Giolito, segundo recomendação da associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria-ABRATEC (BERNAL, 2002).

4.1.2.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria mede a mudança da massa de uma substância em função da temperatura submetida a uma programação controlada.

Geralmente a ordenada é apresentada em percentual de massa, proporcionando uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada.

O equipamento utilizado na análise ilustrado na Figura 4.5 é composto basicamente por uma microbalança, forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

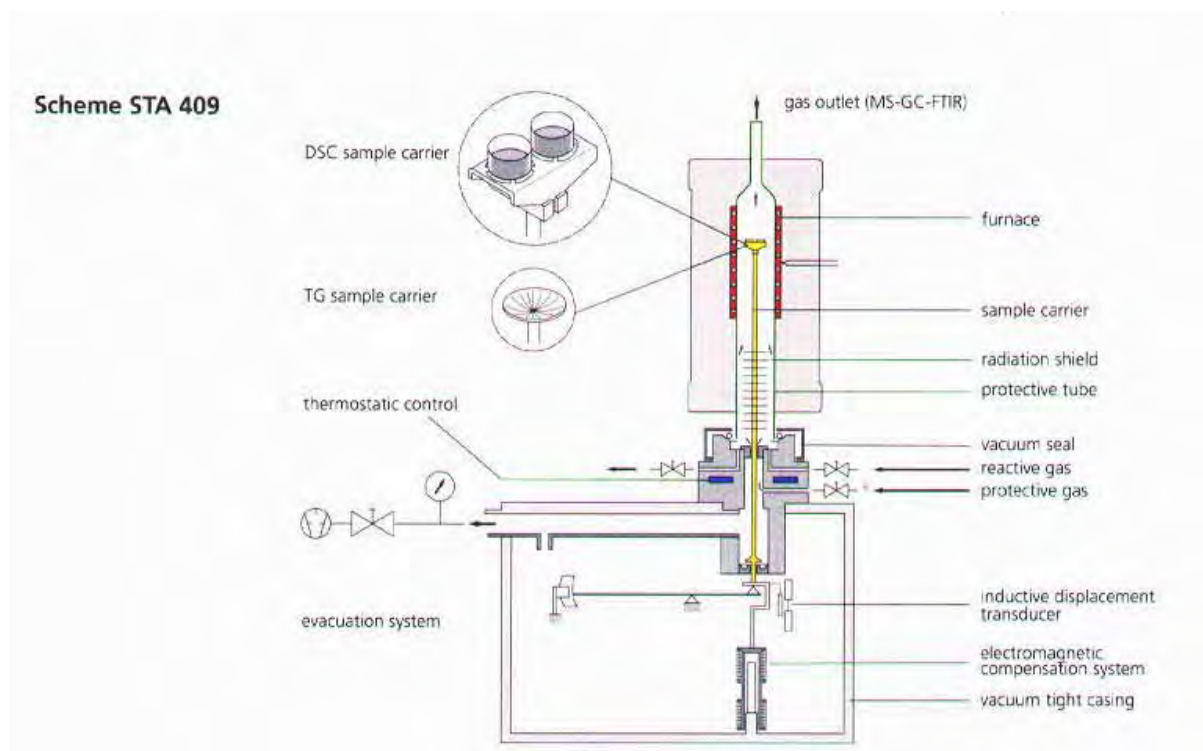


Figura 4.5: Equipamento de termogravimetria (Manual NETZSCH STA 409).

O forno opera em determinadas faixas de temperatura que depende dos materiais constituintes do forno e dos demais componentes, sendo que estes podem estar localizados acima, abaixo ou paralelos à balança (RODRIGUES, 2004).

O termopar é um dispositivo constituído de dois condutores elétricos tendo duas junções, uma em ponto cuja temperatura deve ser medida e outra a uma temperatura conhecida. A temperatura entre as duas junções é determinada pelas características do material e o potencial elétrico estabelecido (RODRIGUES, 2004).

No procedimento analítico os posicionamentos a que o termopar pode ser submetido são: no forno, próximo a amostra e na amostra (RODRIGUES, 2004).

A balança é um instrumento que permite medidas contínuas da massa da amostra enquanto a temperatura e/ou o tempo mudam (RODRIGUES, 2004).

Os cadinhos utilizados podem ser de platina, alumina, quartzo ou vidro, os quais dependem da temperatura máxima de exposição, da natureza química da amostra, da quantidade e reatividade (RODRIGUES, 2004).

4.1.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial é definida pela variação na propriedade física temperatura da amostra em relação a um material que não apresenta absorção ou liberação de calor (termicamente inerte), a referência. A diferença de temperatura é dada pela temperatura da amostra menos a temperatura da referência (BERNAL, 2002).

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra (RODRIGUES, 2004). Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

Caso não ocorra nenhum fenômeno físico ou químico com a amostra observa-se uma reta para a variação de temperatura em relação ao tempo, como ilustrado na Figura 4.6 a. Quando há liberação de calor, processo exotérmico verifica-se um aumento na temperatura durante o processo, representada por uma inflexão no perfil temperatura - tempo mostrada na Figura 4.6 b,c. Para um processo endotérmico, com absorção de calor, ocorre a diminuição na temperatura da amostra e a inflexão da curva pode ser representada pela Figura 4.6 d,e (BERNAL, 2002).

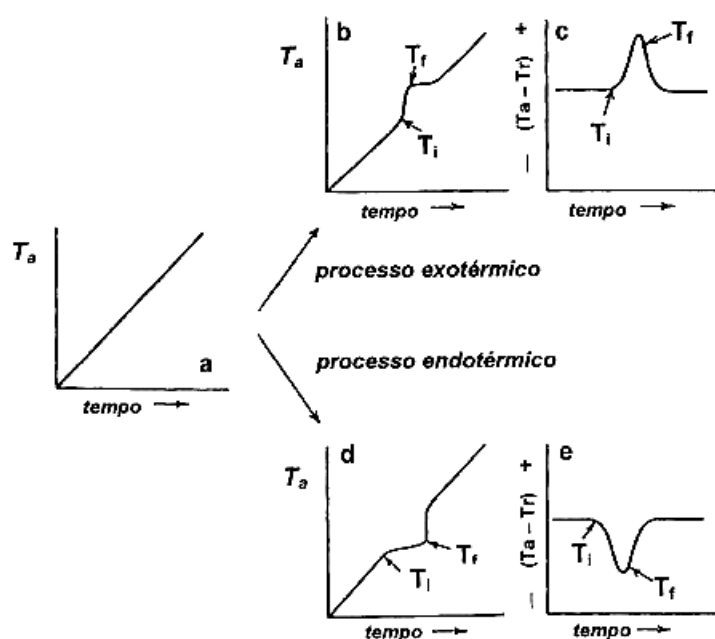


Figura 4.6: Curvas de aquecimento: a) nenhum evento térmico; b, c) processo exotérmico; d, e) processo endotérmico (BERNAL, 2002).

O uso da técnica de DTA caracteriza qualitativamente os processos térmicos como endotérmicos e exotérmicos, reversível e irreversível, transição de primeira ou de segunda ordem (RODRIGUES, 2004).

O cadinho utilizado na DTA é geralmente produzido de alumina sendo encaixado em uma haste bifurcada, separando assim o cadinho que contém a referência do cadinho da amostra. Os termopares são colocados logo abaixo de cada cadinho, através dos orifícios constituintes da haste (RODRIGUES, 2004).

4.1.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O termo DSC foi primeiramente utilizado em 1963 para definir um sistema desenvolvido pela empresa norte-americana Perkin Elmer e foi definido pela medida da variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento (BERNAL, 2002).

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a DSC, o primeiro é denominado de DSC de compensação de potência no qual a amostra e a referência são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico. O segundo é denominado de DSC de fluxo de calor no qual é utilizado apenas um forno onde os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia (BERNAL, 2002) (RODRIGUES, 2004).

As curvas de DSC e DTA são apresentadas de forma semelhante, mas quando ocorre um processo de absorção de calor, endotérmico, surge um pico positivo devido à dissipação de calor do aquecedor da amostra para manter a temperatura igual à referência, enquanto no processo de emissão de calor, exotérmico, o pico é negativo. Portanto, torna-se necessário marcar o sentido dos processos no gráfico resultante (BERNAL, 2002).

A área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo permitindo determinações quantitativas, devendo-se considerar que a forma da curva é função de parâmetros da amostra e do equipamento, tal como a capacidade calorífica (BERNAL, 2002).

A Figura 4.7 ilustra uma curva típica de um experimento de DSC que pode ser afetada por fatores instrumentais e por característica da amostra.

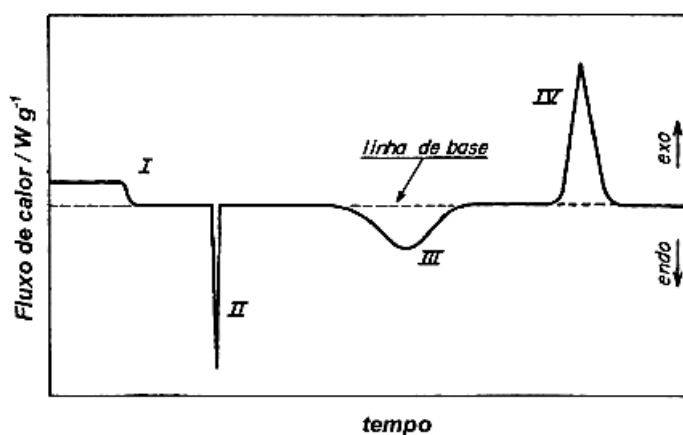


Figura 4.7: Curva para um experimento DSC/DTA (BERNAL, 2002).

A transição que ocorre no evento I não envolve nenhuma absorção ou liberação de calor. Logo não há pico endo ou exotérmico. Porém, devido à diferença de capacidade calorífica entre a fase vítrea e a fase elástica a linha base se desloca. No evento II o pico endotérmico pode estar associado com a fusão do material. O evento III pode estar relacionado com o processo de decomposição. O pico IV pode estar relacionado com o processo de oxidação do material (BERNAL, 2002).

A forma, posição e números de picos são úteis para análise qualitativa, enquanto a área é de interesse quantitativo no caso de curvas DSC e, portanto, torna-se importante conhecer como fatores externos podem afetar estas características para análise adequada dos resultados e sua reprodutibilidade (BERNAL, 2002).

4.1.3 Método de caracterização através de adsorção de N₂ a 77K

4.1.3.1 Isotermas de adsorção e histerese

Um material sólido geralmente exibe em sua superfície uma distribuição heterogênea de energia. Quando esse sólido finamente dividido é colocado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre a diminuição da pressão parcial deste gás e um aumento do peso do sólido (RODELLA, 2001). Este fato é justificado pelo fenômeno de adsorção que resulta da retenção de moléculas gasosas ou líquidas junto à superfície de um sólido. As forças de atração relativamente fracas, chamadas de forças de Van Der Waals, que ocorrem nesse processo compensam o desbalanceamento das forças existentes entre as moléculas no interior do sólido com as da superfície. Sendo essas forças fracas, a molécula adsorvida é facilmente liberada da superfície, processo chamado de dessorção. A quantidade dessas moléculas na superfície está relacionada com a temperatura, pressão, distribuição da energia na superfície, área e porosidade do sólido (RODELLA, 2001).

O volume total (V) das moléculas adsorvidas em um sólido de composição e texturas definidas e submetido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P).

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right) T \quad (11)$$

Onde P_0 é a pressão de saturação do gás.

A equação (11) representa a isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente, medindo a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação. A Figura 4.8 ilustra os 5 tipos de isotermas propostas por BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller) que associam as formas das curvas com as características dos poros presentes no sólido.

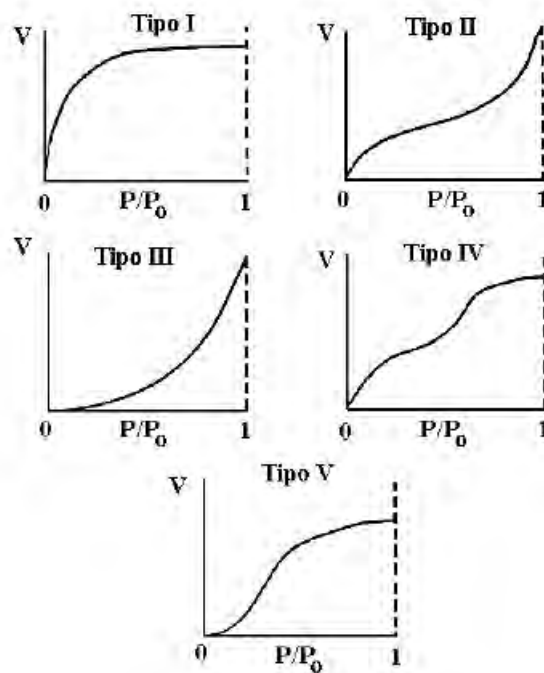


Figura 4.8: Isotermas propostas por BDDT (RODELLA, 2001).

A configuração do tipo I é característica de sistemas que apresentam microporos, os quais não são maiores que o diâmetro molecular dos adsorventes (para o $N_2 = 3,86\text{\AA}$) e ocorrem quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Sólidos não porosos ou macroporosos que apresentam interações fracas exibem

isotermas do tipo II e IV. Isotermas do tipo III e V ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor que o calor de liquifação, dessa forma existe uma maior afinidade entre as moléculas do gás que com a superfície do sólido o que prejudica as análises da área superficial e da porosidade (RODELLA, 2001) (FREITAS, 2005).

A isoterma de dessorção é obtida partindo de P_0 com a evaporação do gás adsorvido. A diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação resulta no fenômeno da histerese e sua forma é determinada pela geometria dos poros. Segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) os tipos mais frequentes de histereses observadas nos sólidos podem ser classificadas em 4 tipos representadas na Figura 4.9 (RODELLA, 2001).

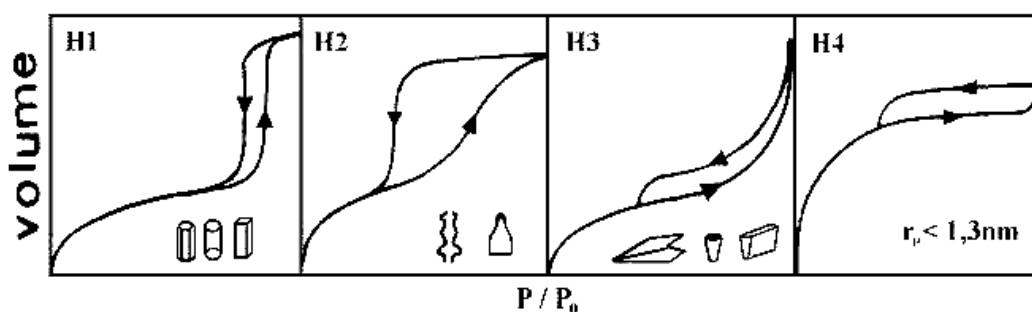


Figura 4.9: Curvas de histereses em isotermas de adsorção (RODELLA, 2001).

A do tipo H1 é encontrada em materiais com poros regulares de formato cilíndrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado por poros cilíndricos em formato de garrafa. A histerese H3 apresenta poros em formato de cunhas. No tipo H4 a morfologia dos poros não é definida (RODELLA, 2001).

4.1.3.2 Área superficial

A área superficial total em sistemas porosos pode ser calculada pelo método de adsorção gasosa que envolve a quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície.

O modelo proposto por BET (Brunauer, Emmet e Teller) relaciona as isotermas de adsorção obtida com a área específica de um sólido considerando o volume de gás adsorvido a uma determinada pressão conforme a equação (12). (CLAUDINO, 2003).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0} \quad (12)$$

Onde V é o volume do gás adsorvido à pressão P, P₀ é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada pela equação (13).

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (13)$$

Onde E1 é o calor de adsorção, E2 é o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante dos gases e T, a temperatura em Kelvin.

A equação (14) é válida somente para valores de pressão relativa no intervalo entre 0,05 a 0,35 a qual permite determinar os valores de V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta obtida (RODELLA, 2001).

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad C = \frac{a}{b} + 1 \quad (14)$$

A área superficial S_{BET} é geralmente expressa em metros quadrados por grama e pode ser representada pela equação (15).

$$S_{\text{BET}} = 4,35. V_m \quad (15)$$

Considerando que o valor de V_m está em condições normais de temperatura e pressão e admitindo a adsorção do nitrogênio a 77K.

4.1.3.3 Distribuição do tamanho de poros

O principal estudo de adsorção para medidas de tamanhos e distribuição dos poros faz uso da equação de Kelvin, que relaciona a pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (CLAUDINO, 2003).

O aumento da adsorção em sólidos mesoporosos está relacionado com o fenômeno de condensação capilar definido como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa menor que a unidade (CLAUDINO, 2003). A relação utilizada para representar esse fenômeno está representada pela equação (16).

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{(2.\gamma.VL.\cos\theta)}{r.R.T} \quad (16)$$

Onde V_L é o volume molar do líquido, γ a tensão superficial, θ representa o ângulo sólido, R a constante universal dos gases e T , a temperatura absoluta.

A aplicação da equação de Kelvin somente é utilizada para valores de diâmetros entre 10 – 250 Å, devido à dificuldade de medir experimentalmente decréscimos pequenos de vapor (GREGG, 1982).

O método proposto por BJH (Barret, Joyner e Halenda) utiliza a equação de Kelvin para determinar a distribuição de tamanho de poros assumindo o esvaziamento do líquido contido nos poros com decréscimo da pressão (BARRET, JOYNER, HALENDA, 1951).

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.1.4.1 Componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado para a análise da microestrutura de materiais sólidos, o qual fornece resultados de fácil interpretação, relativamente alta resolução, elevada profundidade e, em alguns casos, possibilita a combinação da análise microestrutural com a microanálise química.

O MEV consiste de uma coluna ótico-eletrônica, unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem, ilustrado na Figura 4.10.

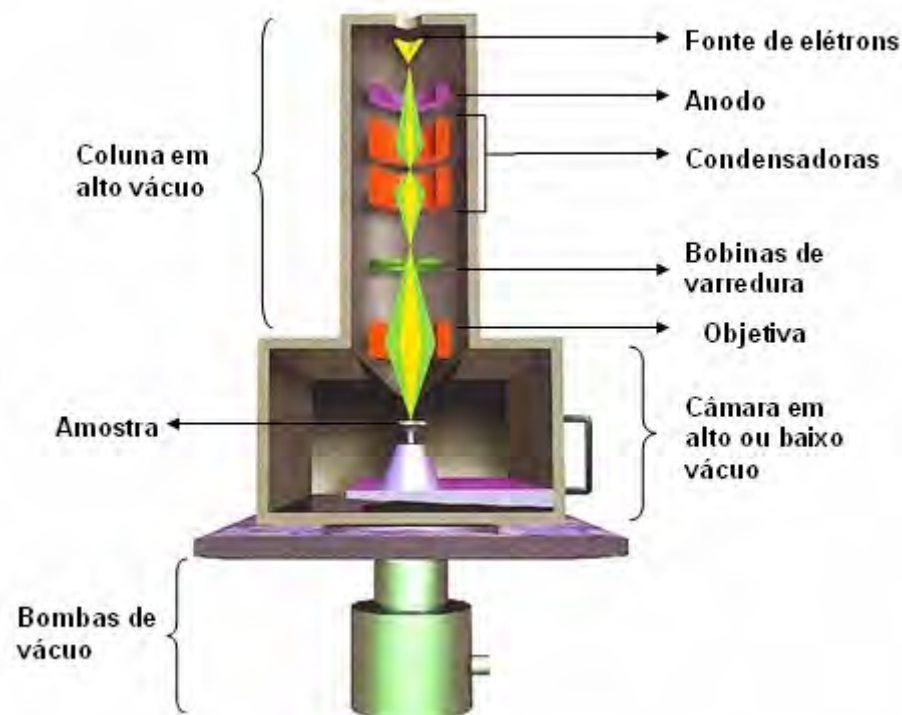


Figura 4.10: Componentes da coluna do MEV (<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev>).

Na coluna ótico-eletrônica ficam localizados o canhão de elétrons formado pelo filamento de tungstênio, cilindro de Wehnelt e o ânodo, lentes condensadoras para a redução do diâmetro dos feixes produzidos, bobinas para a deflexão do feixe de elétrons primários e as bobinas que corrigem o astigmatismo.

O filamento quando aquecido pela passagem da corrente elétrica, emite elétrons que são repelidos pela polarização negativa da grade catódica e são acelerados para dentro da coluna do microscópio.

Após a demagnificação o feixe de elétrons é defletido sobre a amostra na direção x e y por um par de bobinas eletromagnéticas localizadas dentro da lente objetiva. Essas bobinas também são responsáveis pela deflexão de sua imagem no vídeo e pelo aumento da amostra.

4.1.4.2 Interação amostra - elétrons

O elétron do feixe ao atingir a amostra pode interagir com os átomos elasticamente ou inelasticamente (MALISKA, 2005).

Essas interações podem resultar em elétrons retroespalhados, elétrons secundários ou em quantum de raios X. A Figura 4.11 ilustra o resultado da interação do feixe de elétrons com a amostra (MALISKA, 2005).

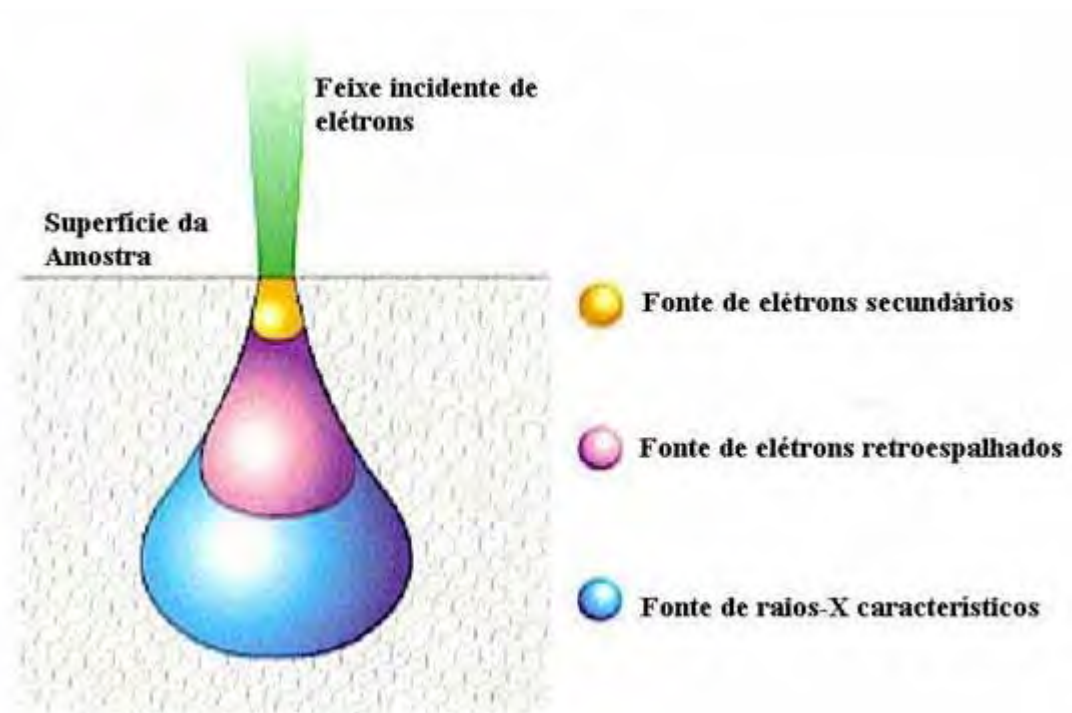


Figura 4.11: Resultado da interação do feixe de elétrons com a amostra (<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev>).

Os elétrons retroespalhados são de alta energia e resultam de uma simples colisão elástica da camada mais superficial da amostra. Portanto, se somente os elétrons retroespalhados forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão inferiores aos da profundidade de penetração do feixe (MALISKA, 2005).

O sinal que fornece a imagem de maior resolução no MEV é a dos elétrons secundários. Esses sinais quando são provenientes de regiões mais superficiais das

amostras apresentam melhores resoluções devido à área da seção transversal se aproximar do diâmetro do feixe (MALISKA, 2005).

O detector mais utilizado na microscopia eletrônica de varredura é o do tipo Everhart-Thornley (ET). Ele é constituído pelo cintilador, tubo de luz e fotomultiplicadora e se encontra isolado eletricamente do microscópio. Possuem uma grade com potencial de + 300 eV que atraem os elétrons secundários com energia inferior a 50 eV e uma pequena fração de elétrons retroespalhados. Esse sistema permite coletar com eficiência os elétrons secundários provenientes da amostra (MALISKA, 2005).

Todos os elétrons que atingem o detector são acelerados em direção ao cintilador com uma voltagem de + 10 kV aplicada a um filme de alumínio depositado sobre o mesmo. Esse potencial permite que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons de luz quando atingirem o cintilador. Esses fótons são conduzidos a uma fotomultiplicadora e transformados em um sinal elétrico. A luz ao atingir a fotomultiplicadora produz uma cascata de elétrons gerando um sinal que é amplificado até 10^8 vezes com pouco ruído (MALISKA, 2005).

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com campo aplicado (MEV-FEG)

A operação do FEG se baseia no princípio de emissão de campo, o qual em alto vácuo os elétrons são extraídos de uma fina ponta de tungstênio curvada com um campo aplicado. A voltagem de aceleração para esse injetor é a voltagem entre o cristal de tungstênio e o ânodo secundário (FLEGLER, 1993). A Figura 4.12 ilustra o injetor de elétrons no FEG.

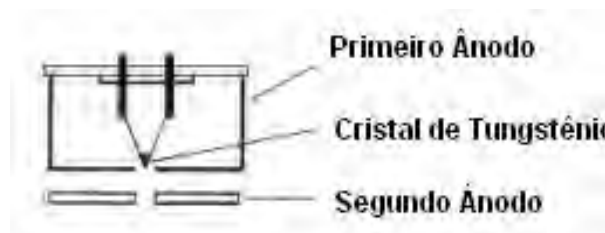


Figura 4.12: Injetor de elétrons (FLEGLER, 1993).

O FEG apresenta diversas vantagens, tais como maior brilho, maior resolução e maior tempo de vida, quando comparo aos injetores de tungstênio e LaB_6 (FLEGLER,1993).

Algumas desvantagens do FEG, tais como a necessidade de ultra-vácuo e a pouca estabilidade do feixe de elétrons limita o uso desse injetor de elétrons (FLEGLER,1993).

4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é uma medida eletroquímica que resulta no potencial gerado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, o qual é monitorado por meio da aplicação de uma corrente controlada.

Durante o registro do potencial em função do tempo a concentração da espécie eletroativa aumenta ou diminui na vizinhança do eletrodo. Essa espécie se aproxima ou se afasta da interface do eletrodo por difusão, na ausência de agitação e na presença de um eletrólito suporte (MARTINS, 1988).

A Figura 4.13 ilustra uma curva de cronopotenciometria típica obtida por meio desta técnica.

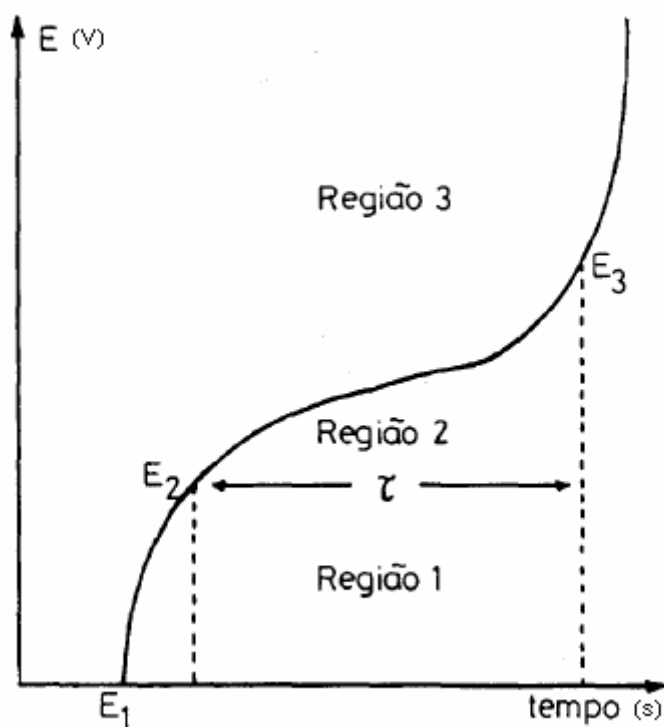


Figura 4.13: Curva cronopotenciométrica (MARTINS, 1988).

A Região 1 corresponde ao estado do eletrodo no momento inicial a sua polarização. O potencial assumido pelo eletrodo na ausência de polarização (E_1) é substituído pelo potencial (E_2) quando se inicia a reação eletroquímica por meio da aplicação da corrente.

Na Região 2 a variação do potencial (E_2) para (E_3) está relacionada ainda com a reação eletroquímica. No potencial (E_3) a concentração da espécie eletroativa junto ao eletrodo é anulada.

Na Região 3 a variação do potencial que se segue a (E_3) é resultado da descarga de uma espécie dissolvida ou da decomposição eletrolítica do solvente ou do eletrólito suporte.

O tempo de transição (τ) que ocorre entre (E_2) e (E_3) representa o tempo em que a concentração da espécie eletroativa é anulada junto à superfície do eletrodo (MARTINS, 1988).

A técnica de cronopotenciometria permite obter informação qualitativa e quantitativa da qualidade da bateria preparada com um determinado material catódico.

A informação qualitativa se refere à ciclabilidade e o tipo de reação do processo de inserção/desinserção obtidas ao se apreciar visualmente a forma das curvas carga/descarga após repetidos ciclos. (CRISTIAN, 2000) (JULIEN, 2000).

A informação quantitativa é obtida pelo valor do grau de inserção (x), o qual é calculado mediante a Lei de Faraday, equação (17) (CRISTIAN, 1994) (JULIEN, 2000).

$$I.t = \frac{x.m.F}{M} \quad (17)$$

Onde (I) é a corrente aplicada, (t) o tempo de carga/descarga, (m) a massa do material ativo e (M) o peso molecular, assumindo que ao inserir/desinserir um íon Li^+ há somente um elétron transferido e (F) é a constante de Faraday.

5 EXPERIMENTAL

5.1 Síntese do ZnO

A influência do precursor metálico na síntese do ZnO por meio do processo poliol foi estudada utilizando 4 diferentes sais de zinco, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acetato de zinco dihidratado (ECIBRA, 99-99.5%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de zinco hexahidratado (ECIBRA, 99-100%), $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, sulfato de zinco monohidratado (ECIBRA, 99-100%) e ZnCl_2 , cloreto de zinco (ECIBRA, 99-100%). As sínteses foram realizadas por meio da adição dos sais precursores em etilenoglicol (SYNTH) e cada erlenmeyer foi adaptado a um sistema de refluxo e aquecido a 198°C sob agitação magnética. As soluções após as sínteses foram resfriadas a temperatura ambiente, diluídas com acetona e centrifugadas para a obtenção do precipitado. A solução sobrenadante foi retirada e o precipitado, quando formado, foi seco em estufa por 4 horas a 70°C . As condições tais como, tempo de refluxo e tempo de permanência da solução final antes da diluição com acetona foram testados em diferentes sínteses. Os itens seguintes ilustram os procedimentos para obtenção do pó, quando esses são formados, utilizando os diferentes precursores metálicos.

5.1.1 Acetato de zinco dihidratado

O uso do acetato de zinco dihidratado como precursor para a síntese do ZnO foi testado para 3 diferentes tempos de refluxo: 2h, 4h e 8h.

A Figura 5.1 ilustra o procedimento para síntese com refluxo de 2 h e 8 h (x horas).

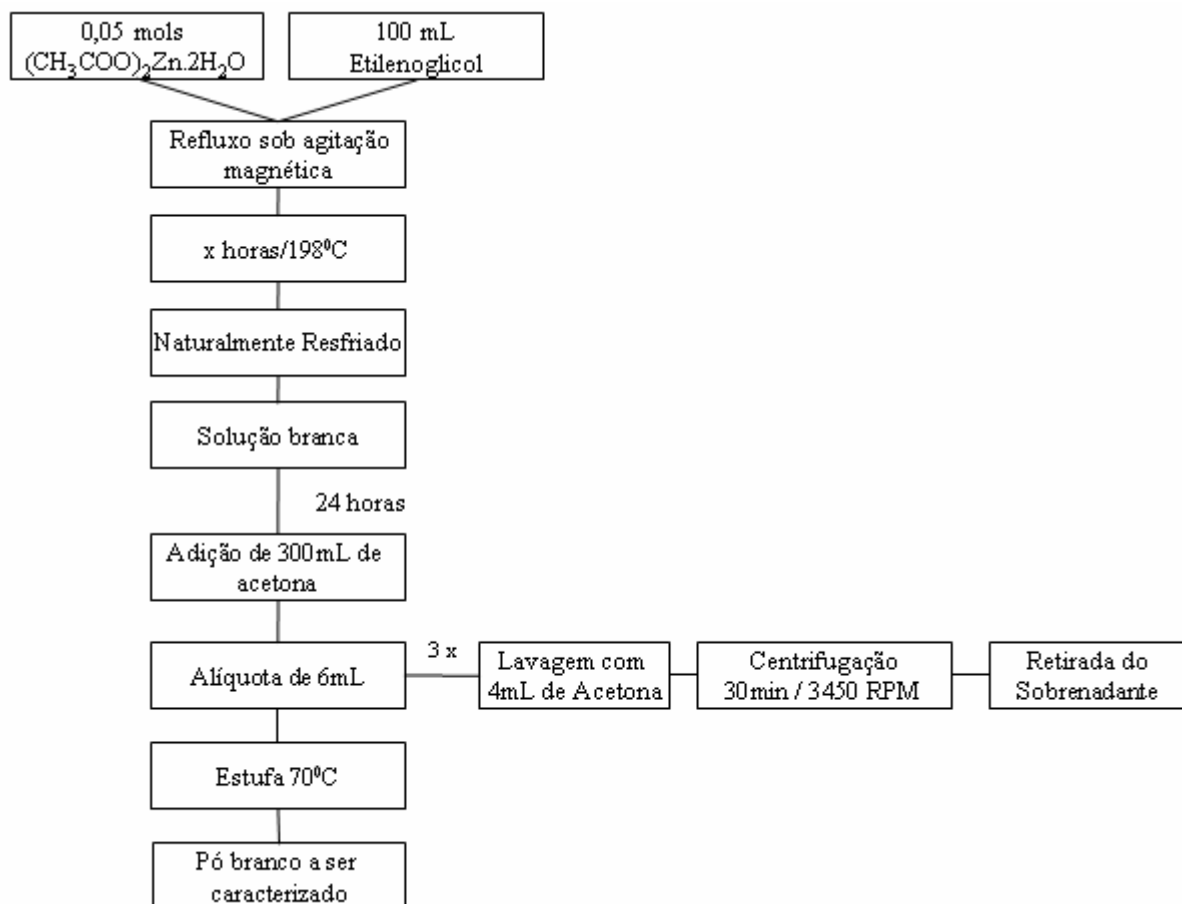


Figura 5.1: Fluxograma que descreve a obtenção do ZnO a partir do acetato de zinco dihidratado após 2h e 8h (x horas) de refluxo.

A solução resultante da síntese com tempo de refluxo de 4h foi separada em dois béquers diferentes. No primeiro, a solução foi diluída com acetona após 24 horas de resfriamento. No segundo, a solução permaneceu em temperatura ambiente por 5 meses antes da diluição a fim de verificar uma possível mudança na morfologia do material. O fluxograma 5.2 ilustra o procedimento para a obtenção do pó nas condições de “envelhecimento” por 5 meses.

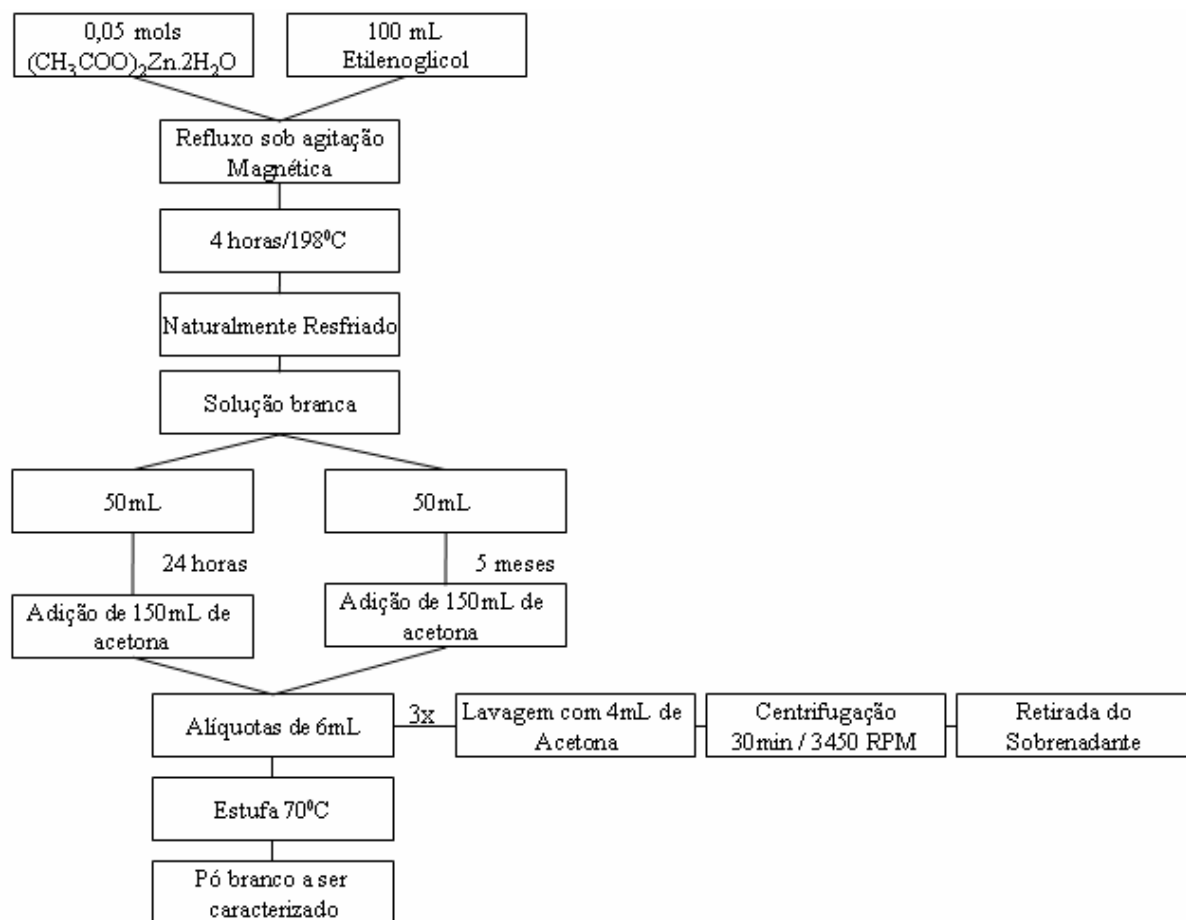


Figura 5.2: Fluxograma que descreve a obtenção do ZnO a partir do acetato de zinco dihidratado após 4h de refluxo.

O envelhecimento da solução por 5 meses foi somente realizado para o material sintetizado utilizando o acetato de zinco como precursor metálico, devido ao fato deste ser o único obtido de forma direta pelo método poliol. Este assunto será melhor detalhado no Capítulo 6.

5.1.2 Nitrato de zinco hexahidratado

O uso do nitrato de zinco hexahidratado como precursor para a síntese do ZnO foi testado para tempo de refluxo de 4h. A Figura 5.3 ilustra o procedimento utilizado nesta síntese.

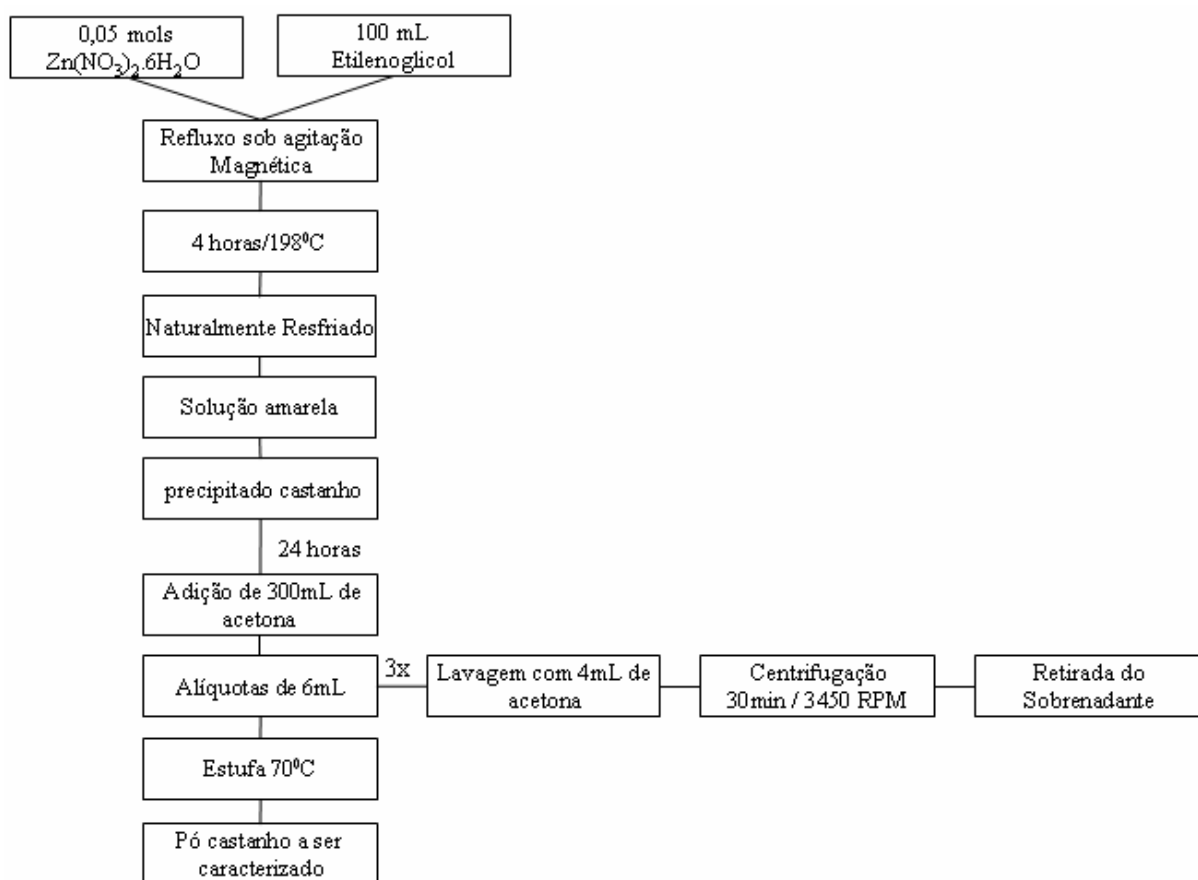


Figura 5.3: Fluxograma que descreve a obtenção do material a partir do nitrato de zinco hexahidratado.

5.1.3 Sulfato de zinco monohidratado

O uso do sulfato de zinco monohidratado como precursor para a síntese do ZnO foi testado para tempo de refluxo de 4h, conforme ilustrado na Figura 5.4.

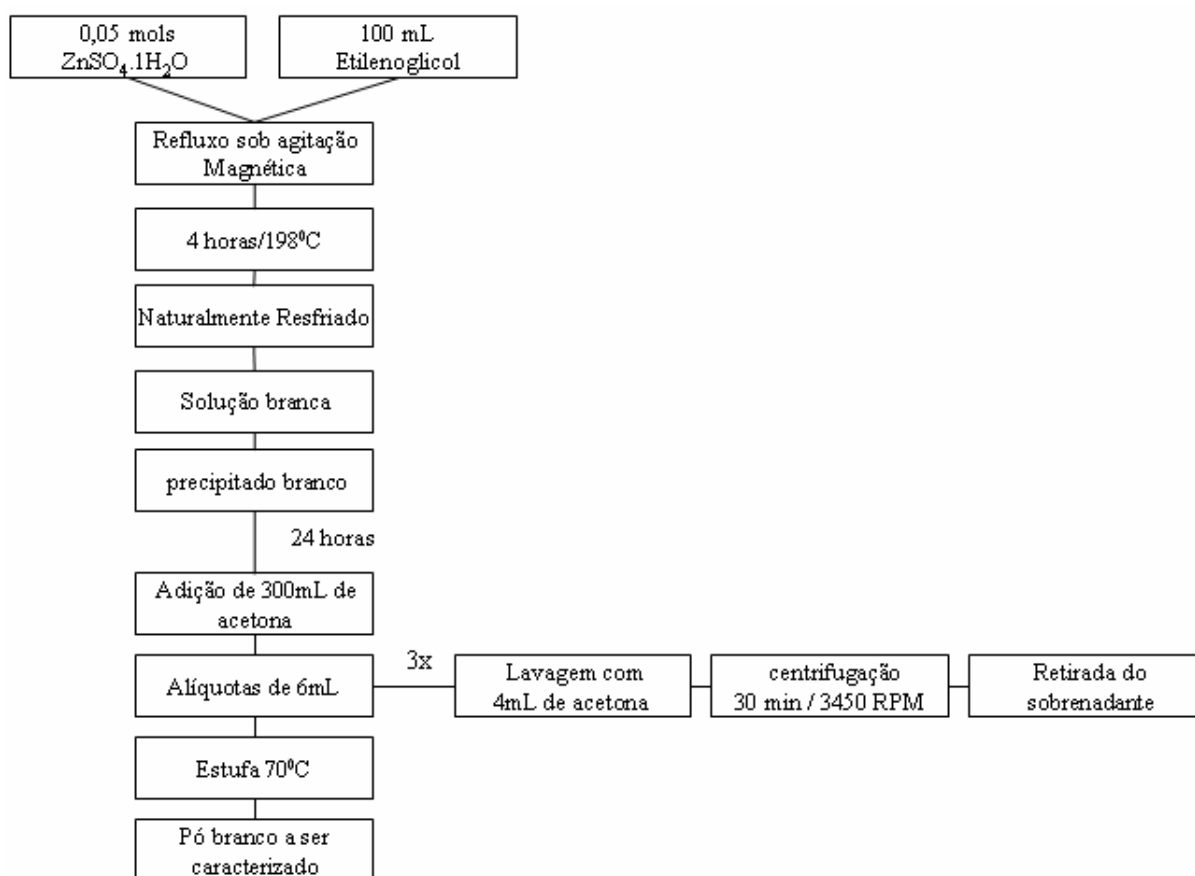


Figura 5.4: Fluxograma que descreve a obtenção do material a partir do sulfato de zinco monohidratado.

5.1.4. Cloreto de zinco anidro

O uso do cloreto de zinco anidro como precursor para a síntese do ZnO foi testado para tempo de refluxo de 4h, sem entretanto produzir partículas detectáveis após a centrifugação. Na Figura 5.5 é apresentado o fluxograma que descreve o procedimento utilizado.

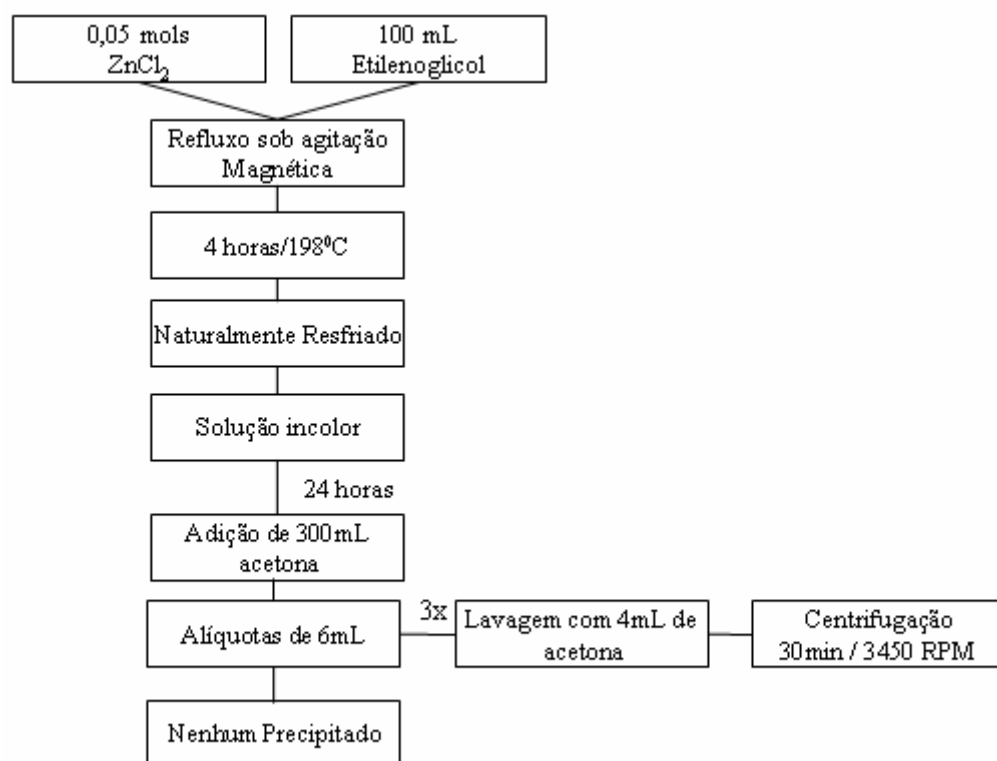


Figura 5.5: Fluxograma que descreve o procedimento utilizado para a síntese a partir do cloreto de zinco anidro, sem obtenção de partículas precipitadas.

5.2 Métodos Físicos de Caracterização

5.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas na UNESP de Bauru, à temperatura ambiente ($\sim 22^{\circ}\text{C}$), utilizando um difratômetro de raios X RIGAKU DMAX-PC, fenda para pó, voltagem e corrente no filamento de 40 kV e 20 mA, respectivamente. O passo foi de 0,02 graus, a velocidade angular do feixe de raios X de 2 graus/min no modo contínuo e o intervalo angular (2θ) em que foram realizadas todas as medidas foi de 10-90 graus. A radiação utilizada foi o da linha $K\alpha_1$ do cobre que possui comprimento de onda de aproximadamente 1,5406 Å.

Após as medidas, os resultados foram tratados utilizando o programa específico da Rigaku, o qual executa a suavização da curva ("smoothing"), para diminuir os erros das contagens estatísticas, a subtração do ruído de fundo ("background") e, por fim, modifica a intensidade dos picos de difração eliminando a intensidade devido aos raios $K\alpha_2$ do Cu. Neste mesmo programa utilizou-se o comando "peak search" a fim de determinar a posição 2θ de cada pico e suas respectivas características. Os arquivos foram convertidos para o formato "TXT" e plotados novamente utilizando o programa Origin 6.0.

5.2.2 Análises Térmicas

As medidas de análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados do Departamento de Física - UNESP Bauru, utilizando o equipamento STA 409 da NETZSCH, utilizando-se fluxo de nitrogênio (40 ml/min) na câmara da balança, e fluxo de ar sintético (30 ml/min) no ambiente da amostra em análise, sendo a taxa de aquecimento de 10°C/min .

5.2.3 Medidas da Área Superficial

A área superficial dos pós foi determinada no Instituto de Química e Bioquímica de Botucatu - UNESP, utilizando o equipamento ASAP Micrometrics, modelo 2010, usando a técnica de adsorção de N₂ e método BET de análise.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos pós foi investigada no Centro de Microscopia da UNESP Campus Botucatu, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo Quanta-200.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

O tamanho e a forma dos pós foram avaliados utilizando-se elétrons secundários, por meio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FEG-VP Zeiss modelo Supra 35 (LIEC – UFSCar).

5.3 Preparação da célula eletroquímica

O material produzido foi testado na função de eletrodo por meio de dois tipos de montagem de célula: primeiro utilizando somente o óxido como cátodo, e em seguida utilizando um compósito formado do óxido misturado a outros aditivos, os quais proporcionam maior flexibilidade ao eletrodo. A razão para utilização destes dois procedimentos será discutida em capítulo mais adiante no qual descreve os resultados.

5.3.1 Utilização do ZnO como cátodo

O pó sintetizado a partir do acetato de zinco (4 horas de refluxo e centrifugado após 24 horas) foi desaglomerado em um almofariz com auxílio de um pistilo, e prensado uniaxialmente na forma de pastilha. Essa pastilha (0,1892 g) foi utilizada para a preparação da célula eletroquímica tipo “Swagelok” em uma caixa seca Mbraun modelo LABmaster 130, com atmosfera controlada de argônio.

A pastilha foi utilizada como cátodo, a qual foi envolvida por uma membrana separadora “Celgard” imersa em uma solução de perclorato de lítio anidro (LiClO_4), carbonato de etileno e dimetilcarbonato, usada como eletrólito. Uma lâmina delgada de lítio metálico foi usada como ânodo. A união foi fechada em suas extremidades por meio de cilindros de aço inox que atuaram como coletores de correntes. Após a sua preparação, a célula foi completamente envolvida com “Parafilm”, a fim de evitar contaminações indesejadas.

5.3.2 Utilização do compósito como cátodo

Um compósito foi preparado por meio da solubilização de PVDF no solvente N,N-dimetilformamida (DMF) em temperatura ambiente e sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados à solução negro de acetileno e o pó obtido da síntese utilizando o acetato como precursor, mantida em refluxo por 4 h e centrifugado após 24 horas.

Na preparação de 0,250 g do compósito foram necessários:

- 0,0125g de PVDF
- 0,025g de negro de acetileno, e
- 0,2125g de ZnO

homogeneizados em 2mL de DMF.

A solução foi submetida à ponta ultrassônica por 10 minutos, sendo o solvente evaporado posteriormente a 120° C por 24 horas.

A confecção da célula eletroquímica utilizando a pastilha do compósito (0,0407 g) formado como cátodo foi realizada da mesma forma descrita no item 5.3.1.

5.4 Método Eletroquímico de Caracterização

5.4.1 Cronopotenciometria

A técnica de cronopotenciometria foi utilizada para os ensaios de carga-descarga da célula eletroquímica. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Novos

Materiais e Dispositivos da UNESP Campus Bauru, utilizando um Potenciostato Autolab PGSTAT30.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de síntese, caracterização física e eletroquímica dos pós de ZnO obtidos pelo método poliol partindo de diferentes sais de zinco.

Para uma melhor apresentação e compreensão dos resultados, o Capítulo será dividido em itens. Nos itens 6.1 serão descritos os resultados correspondentes ao material sintetizado a partir do acetato de zinco dihidratado como precursor metálico. Nos itens 6.2 serão apresentados os dados correspondentes aos materiais sintetizados utilizando os outros sais como o nitrato de zinco hexahidratado, sulfato de zinco monohidratado e cloreto de zinco.

6.1 ZnO a partir de acetato de zinco dihidratado

A síntese de ZnO utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor metálico e etilenoglicol como solvente foi feita, conforme citado no Capítulo 2, pelo método poliol. A Figura 6.1 ilustra as etapas no processo de síntese do ZnO.



Figura 6.1: Etapas durante o refluxo na síntese do ZnO.

Na Etapa A, a solução contendo o sal permanece incolor enquanto se encontra em baixa temperatura (100°C). A coloração da solução é alterada durante a Etapa B,

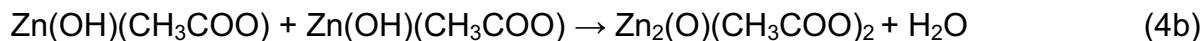
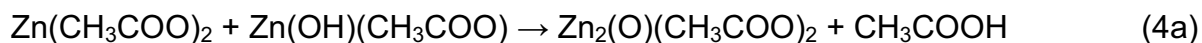
se tornando turva devido ao início do processo de nucleação do ZnO (LEE, 2008), quando a temperatura é elevada a aproximadamente 150°C. Ao atingir a temperatura de ebulição do etilenoglicol (Etapa C) a solução adquire uma coloração branca mais intensa e opaca.

No presente trabalho os experimentos foram realizados submetendo as soluções ao refluxo durante 2, 4 e 8 horas com objetivo de investigar as possíveis variações na formação do ZnO, tal como a morfologia dos cristais precipitados. Além destas amostras, analisou-se também o pó resultante do refluxo por 4 horas após 5 meses de armazenamento em temperatura ambiente no próprio meio reacional (“envelhecimento”). Para melhor compreensão, as amostras obtidas da síntese sob diferentes tempos de refluxo serão citadas no texto conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Notação das amostras preparadas com tempos de refluxo diferentes.

AMOSTRA PREPARADA	NOTAÇÃO
Tempo de refluxo de 2 horas	R2
Tempo de refluxo de 4 horas	R4
Tempo de refluxo de 4 horas seguido de envelhecimento no meio reacional por 5 meses	R4-5M
Tempo de refluxo de 8 horas	R8

Na síntese deste óxido através do método poliol, LEE et al. utilizaram razões diferentes de água para verificar possíveis modificações na morfologia e no tamanho do composto. Neste caso foi suposto que as reações ocorridas no meio seriam de hidrólise e condensação, que por sua vez seriam influenciadas pela presença de água na solução. Este fato foi verificado por meio de um procedimento de adição da água após a ebulição do álcool ao longo do refluxo. De acordo com estes experimentos as reações (3) e (4a e 4b) descritas no item 2.2.1 caracterizam as reações de hidrólise e condensação.



Segundo LEE et al., o acetato de zinco não pode ser completamente dissociado em solução na ausência de água devido à forte ligação entre os íons acetatos e zinco. Na presença de água ocorre uma reação de hidrólise com a obtenção do $\text{Zn}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})$ como intermediário ilustrado na reação (3).

A reação de condensação pode ocorrer entre a espécie hidrolisada e o acetato de zinco (reação 4a) ou somente entre dois compostos da espécie hidrolisada representada na reação (4b). A nucleação do ZnO ocorre após sucessivas reações de hidrólise e condensação.

6.1.1 Caracterização por Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos estão apresentados nas Figuras 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5.

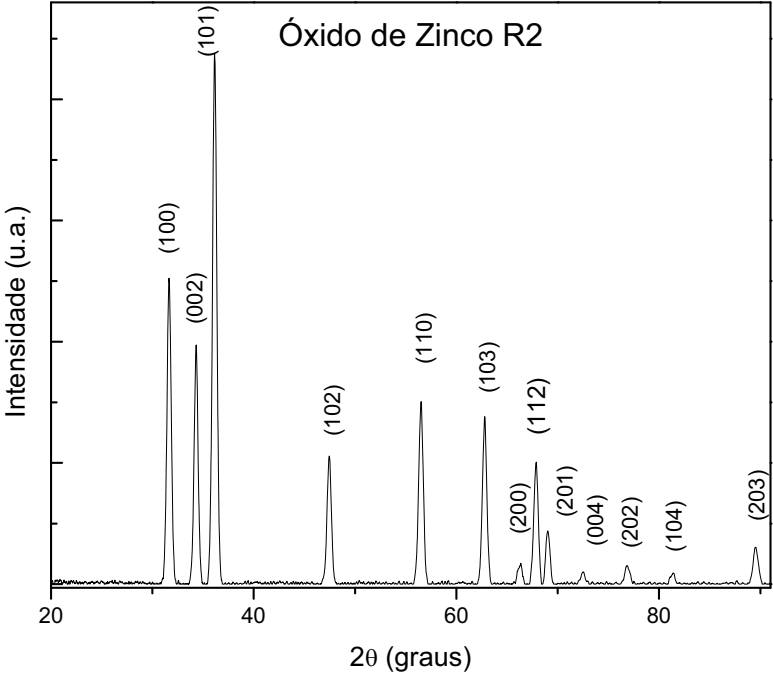


Figura 6.2: Difratoograma da amostra R2.

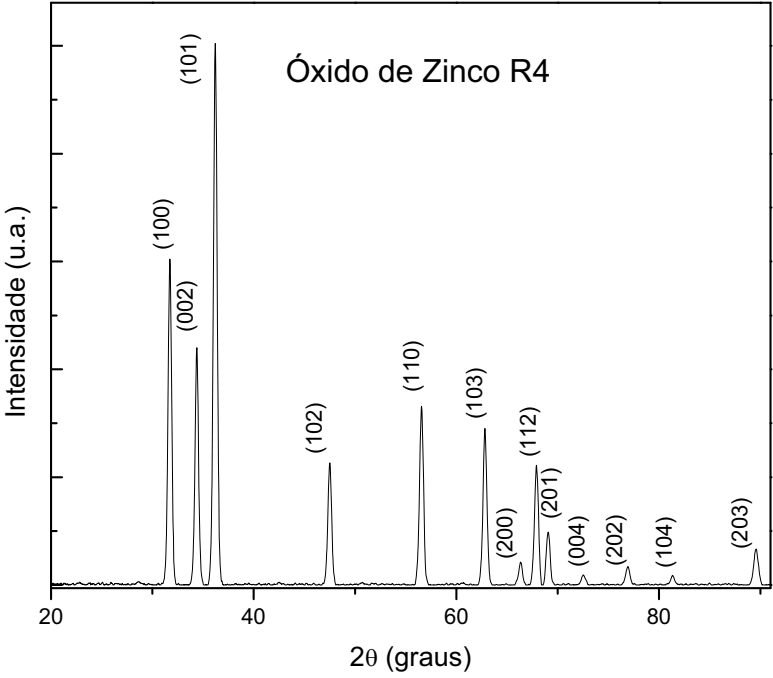


Figura 6.3: Difratoograma da amostra R4.

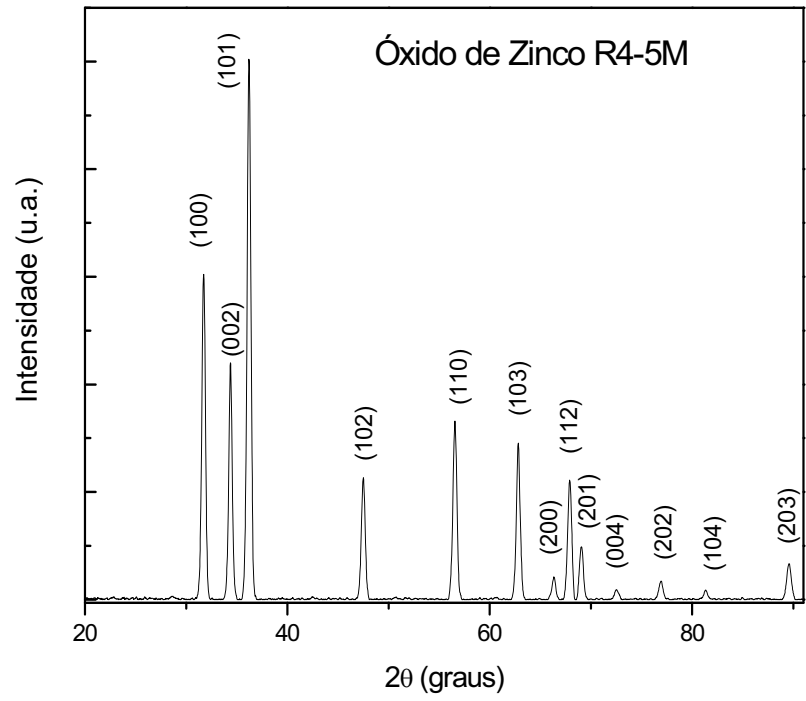


Figura 6.4: Difratoograma da amostra R4-5M.

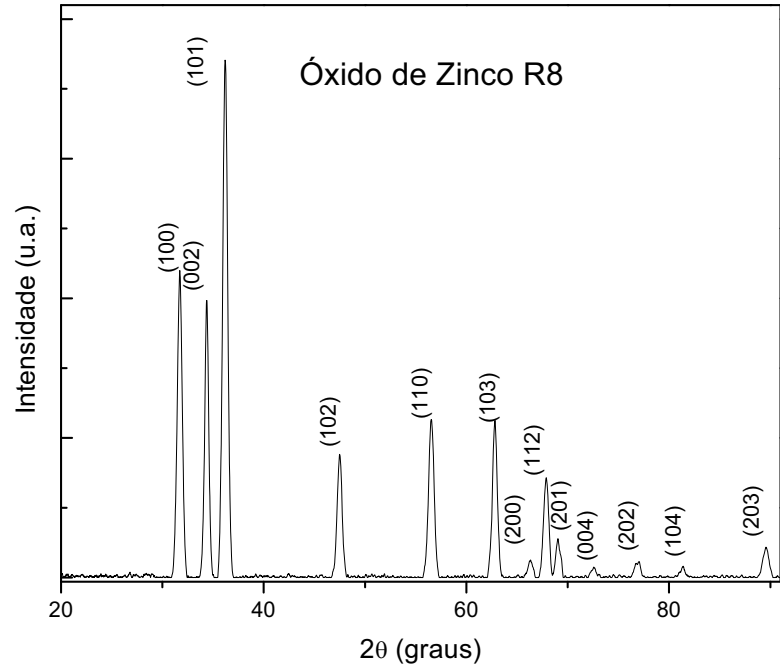


Figura 6.5: Difratoograma da amostra R8.

Os difratogramas encontrados para os pós resultantes de 2, 4 e 8 horas foram praticamente idênticos quando consideramos a posição e a proporção da intensidade dos picos, independente do tempo de refluxo ou de envelhecimento. Todos os picos foram indexados e caracterizam a formação da fase cristalina do ZnO de estrutura denominada wurzita, conforme comparado com a ficha cristalográfica (PDF 65-3411) ilustrada na Figura 6.6 e encontrada na literatura (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cristalográficos da wurzita fornecidos na ficha cristalográfica PDF: 65-3411.

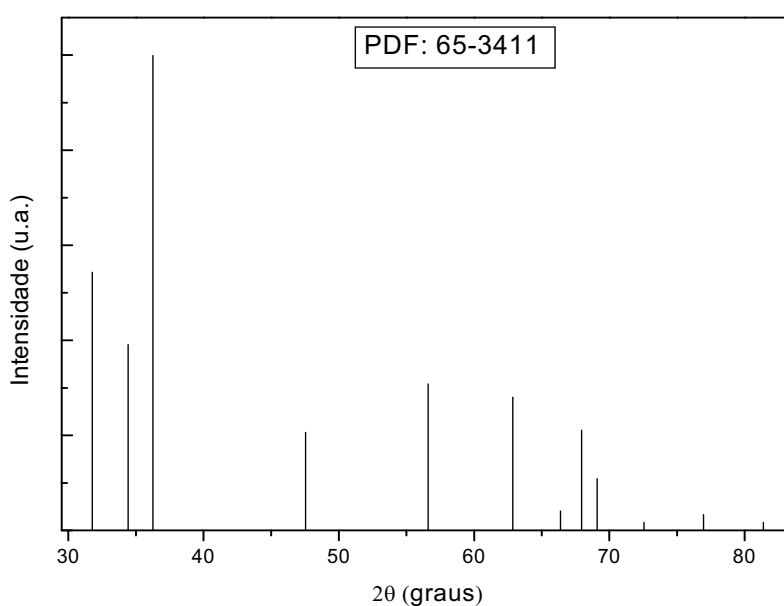


Figura 6.6: Ficha cristalográfica PDF 65-3411 (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD).

Tabela 3: Parâmetros cristalográficos da Wurzita (PDF: 65-3411).

MATERIAL	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO PONTUAL	PARÂMETROS DE REDE (Å)
ZnO	Hexagonal	P63mc (186)	a = 3,249 c = 5,206

A fim de comparar estes parâmetros cristalográficos com aqueles obtidos para as amostras preparadas, aplicou-se o método analítico (CULLITY, 2001) para determiná-los por meio da indexação dos picos dos difratogramas experimentais. A Tabela 4 ilustra os valores encontrados na ficha cristalográfica, os obtidos experimentalmente e a porcentagem de erro.

Tabela 4: Comparação entre os parâmetros de rede do ZnO sintetizado com os encontrados para a wurzita.

Material	Parâmetros de rede (Å)								
	Wurzita			ZnO - Método Analítico			(%) Desvio		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
ZnO-R2	3,249	-	5,206	3,255	-	5,214	0,18	-	0,15
ZnO-R4	3,249	-	5,206	3,251	-	5,208	0,06	-	0,04
ZnO R4-5M	3,249	-	5,206	3,252	-	5,209	0,09	-	0,06
ZnO-R8	3,249	-	5,206	3,253	-	5,209	0,12	-	0,06

Os valores obtidos por meio da indexação estão próximos dos valores esperados contidos na ficha PDF 65-3411, apresentando desvio igual ou menor que 0,18%. A amostra R4 apresentou os parâmetros de rede mais próximos da wurzita.

O tamanho médio do cristalito foi verificado pela equação de Scherrer descrita no Capítulo 4. A largura a meia altura do pico referente ao plano (101) foi utilizada para este cálculo, visto ser o de maior intensidade nos difratogramas.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

Onde D é o diâmetro médio do cristalito em (Å), K é a constante de proporcionalidade, assumida como tendo o valor 0.9 (partícula esférica), λ é o comprimento de radiação do Cu $K\alpha_1$, ($\lambda = 1,5406$ Å), β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (radianos) e θ o ângulo de Bragg (radianos). A Tabela 5 ilustra os valores do tamanho médio do cristalito para os materiais R2, R4, R4-5M e R8. O tamanho médio do cristalito não está relacionado com o tempo de refluxo dos materiais.

Tabela 5: Diâmetro médio do cristalito para os materiais R2, R4, R4-5M e R8.

AMOSTRAS	DIÂMETRO MÉDIO DO CRISTALITO (nm)
R2	16,87
R4	12,98
R4-5M	18,74
R8	14,68

6.1.2 Caracterização por Análises Térmicas (TG/DTA)

As análises foram realizadas nos pós conforme obtidos após separação e secagem a 70°C. A massa utilizada para cada análise foi mantida em cerca de 100 mg. As curvas de (TG/DTA) realizadas simultaneamente para os materiais sintetizados são apresentadas nas Figuras 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10.

As curvas de DTA encontradas para todas as amostras obtidas a partir do acetato podem ser interpretadas como constituídas de dois eventos endotérmicos e três eventos exotérmicos, conforme descritos abaixo.

O primeiro pico endotérmico (1) está relacionado com a perda de umidade e álcool ainda presentes nas amostras. Após este evento, os dois picos exotérmicos (2) e (3), sendo o primeiro pouco pronunciado nas Figuras 6.7 e 6.9, podem ser atribuídos à eliminação de compostos orgânicos (combustão) ainda presentes no final da síntese, correspondendo à decomposição de produtos intermediários como o oxiacetato e o hidroxiacetato, os quais podem ter sua origem justificada pelas reações 3 e 4 citadas no item 2.2.1, e propostas por LEE et al. como existentes durante o refluxo.

O próximo evento (4), sendo endotérmico, pode indicar um rearranjo cristalino promovido pela eliminação ocorrida na etapa anterior, seguido de um processo de avanço na cristalização caracterizada pelo terceiro pico exotérmico (5).

Apenas na curva da amostra R8 (Figura 6.10) pode-se sugerir a existência de um pico endotérmico extra, o pico (6), o qual associou-se a um processo ainda mais tardio de cristalização do ZnO.

Os patamares das curvas de TG relacionados com as perdas de massas para os materiais R2, R4, R4-5M e R8 foram representados pelos números (1), (2), (3), (4) e (5). Somente para o material R8 observa-se um patamar extra (6). Estes patamares estão relacionados com os eventos endotérmicos e exotérmicos representados nas curvas de DTA.

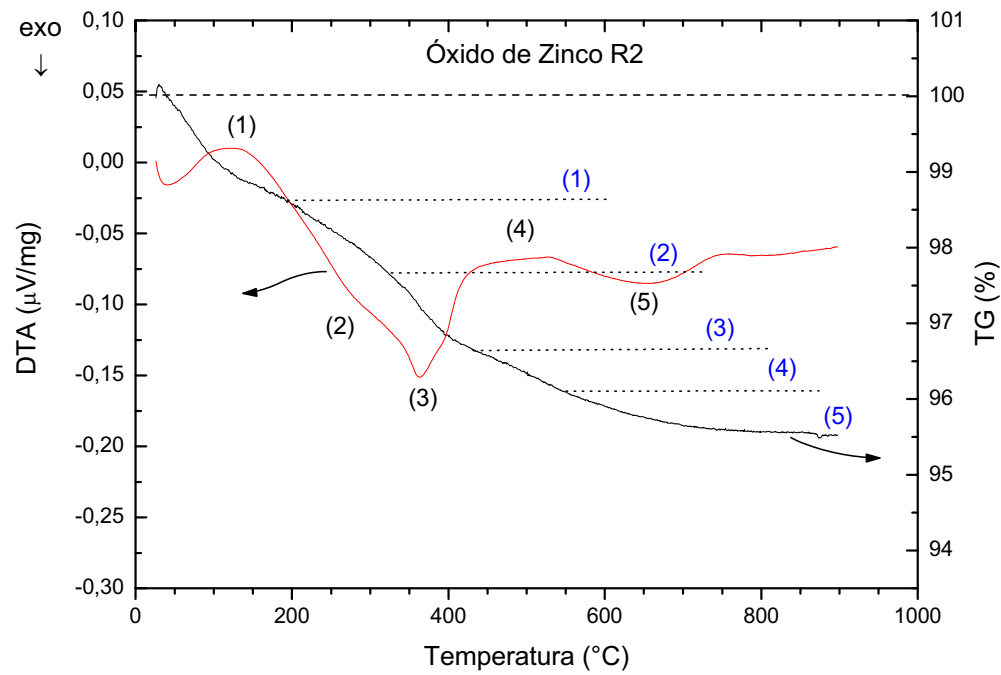


Figura 6.7: Curvas TG/DTA do material R2.

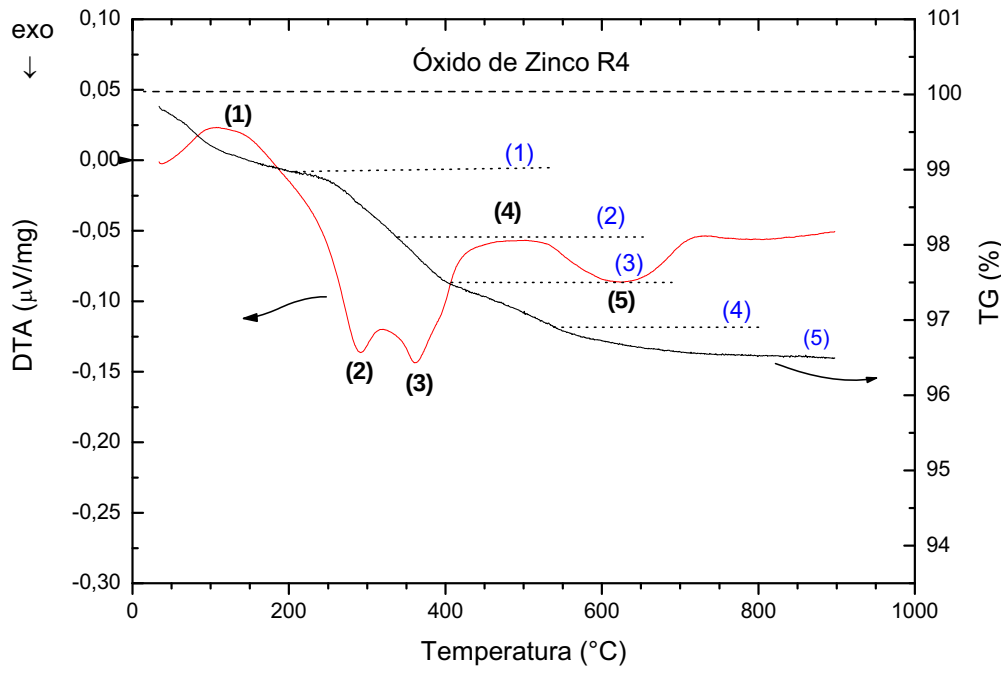


Figura 6.8: Curvas TG/DTA do material R4.

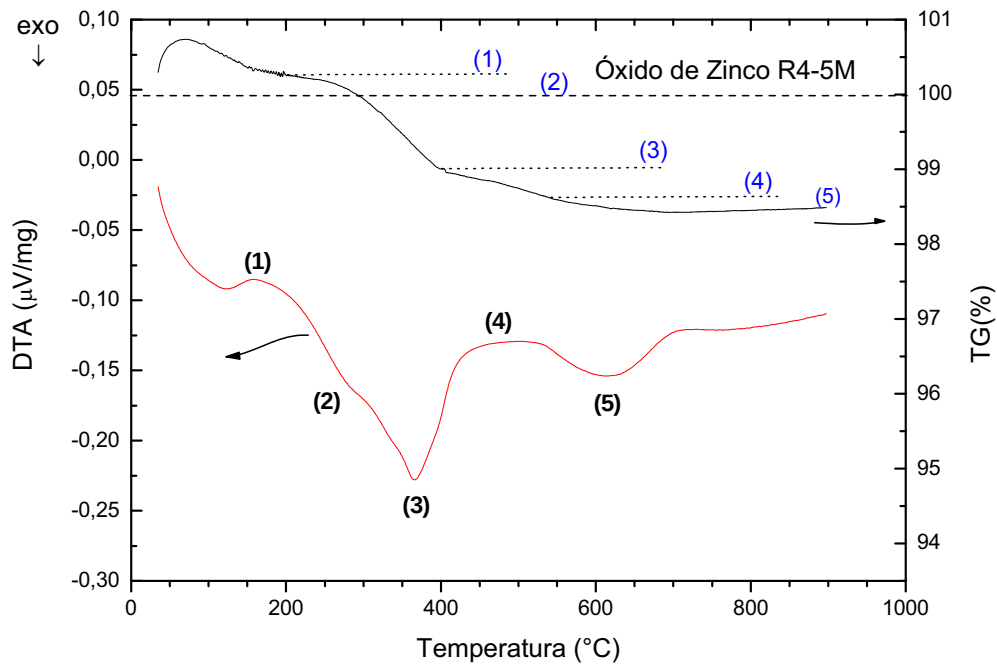


Figura 6.9: Curvas TG/DTA do material R4-5M.

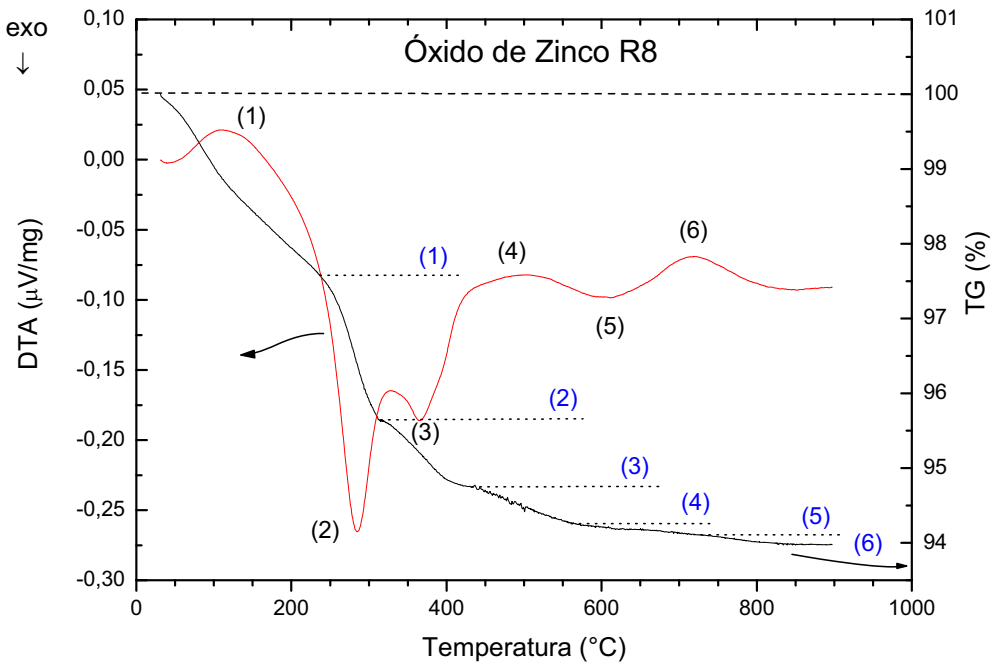


Figura 6.10: Curvas TG/DTA do material R8.

Os valores da perda de massa de todos os materiais (R2, R4, R4-5M e R8) verificadas por meio da curva de TG são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores da perda de massa (%) dos materiais R2, R4, R4-5M e R8 ao longo das análises térmicas.

	R2 (%)	R4 (%)	R4-5M (%)	R8 (%)
(1)	1,4	1,0	0,4	2,4
(2)	0,8	0,9	0,3	1,8
(3)	1,2	0,6	1,0	1,0
(4)	0,4	0,6	0,4	0,4
(5)	0,7	0,4	0,1	0,2
(6)	-	-	-	0,2
TOTAL	4,5	3,5	2,2	6,0

Com relação aos valores de perda de massa mostrados na Tabela 6, observa-se que a menor perda, 2,2 % da massa inicial, é proveniente da amostra R4-5M. Provavelmente, parte dos produtos intermediários que surgem durante o refluxo e que normalmente ainda permanecem no material isolado por centrifugação, sofreu volatilização durante o tempo de armazenamento feito sem vedação do recipiente.

No caso da maior perda, verificada para o material preparado com 8 horas de refluxo, R8, de 6%, pode-se observar nas primeiras linhas da Tabela 6 que este material apresentava inicialmente maior quantidade de água, hidroxilas e álcool, correspondente à perda de massa (1), e também apresentava maior quantidade do composto intermediário eliminado na região (2). Embora não saibamos a que compostos intermediários correspondam aos picos (2) e (3), a não ser pelo indicativo de LEE et al., podemos afirmar que estes estão sempre presentes durante o refluxo. Nas Figuras 6.11 e 6.12 as curvas de TG e DTA de todos os materiais sintetizados a partir do acetato são ilustradas de maneira comparativa.

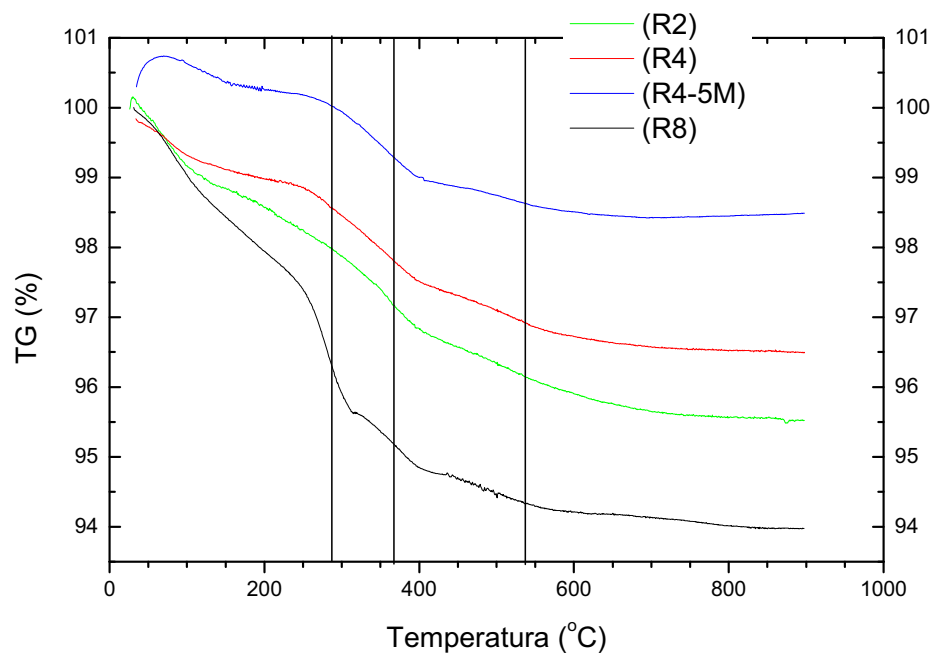


Figura 6.11: Curva de TG dos materiais R2, R4, R4-5M e R8.

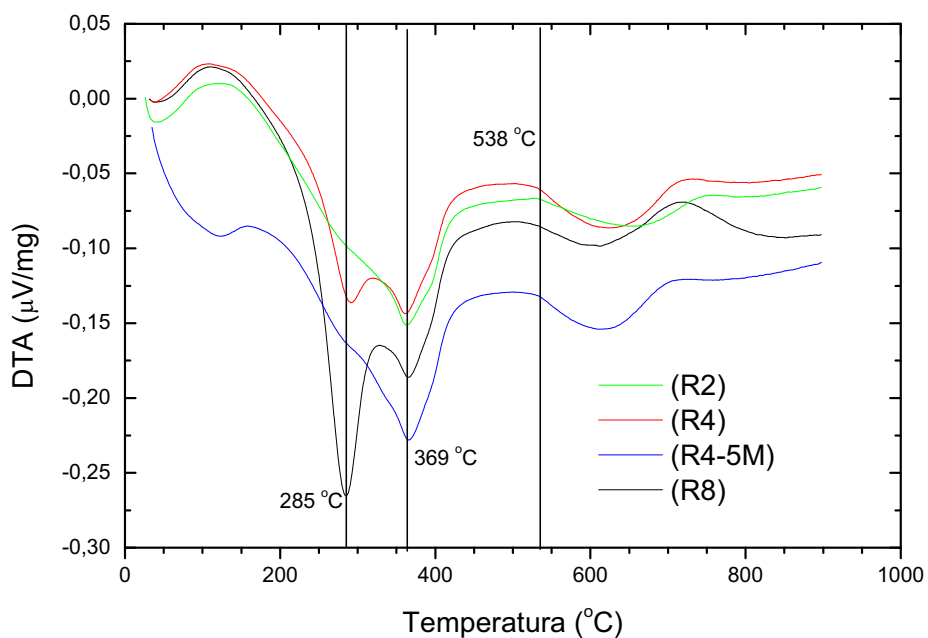


Figura 6.12: Curva de DTA dos materiais R2, R4, R4-5M e R8.

Através destas curvas não foi possível observar uma tendência de deslocamento dos picos em função das horas de refluxo. No entanto, foi possível notar que um dos

compostos intermediários aumenta sistematicamente com o aumento do número de horas de refluxo. Este é o composto eliminado na região (2).

Contudo, devemos considerar que os compostos intermediários são formados de maneira cíclica ao longo do tempo e dependem da dinâmica de formação e decomposição dos compostos iniciais ao longo do processo de refluxo.

A Figura 6.12 indica que os citados compostos intermediários têm sua eliminação máxima nas duas mesmas temperaturas para todos os casos, quais sejam, 285°C e 369°C. Ainda neste gráfico observamos que o processo de rearranjo e o avanço na cristalização do óxido de zinco, iniciado após 400°C em todas as amostras, ocorre mais lentamente na amostra R2, a qual coincidentemente apresenta um baixo teor do composto intermediário menos estável referente ao pico exotérmico a 285°C e um alto teor do composto aparentemente mais estável, correspondente ao pico a 369°C.

6.1.3 Caracterização por meio de Adsorção de N₂

A Figura 6.13 apresenta as curvas de histerese do ZnO sintetizado (R2, R4, R4-5M, R8).

De acordo com a classificação IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) as isotermas são do tipo II com histerese H1, as quais caracterizam materiais não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos (2-50 nm) ou macroporos (> 50 nm) com formato regular do tipo cilíndrico ou poliédrico.

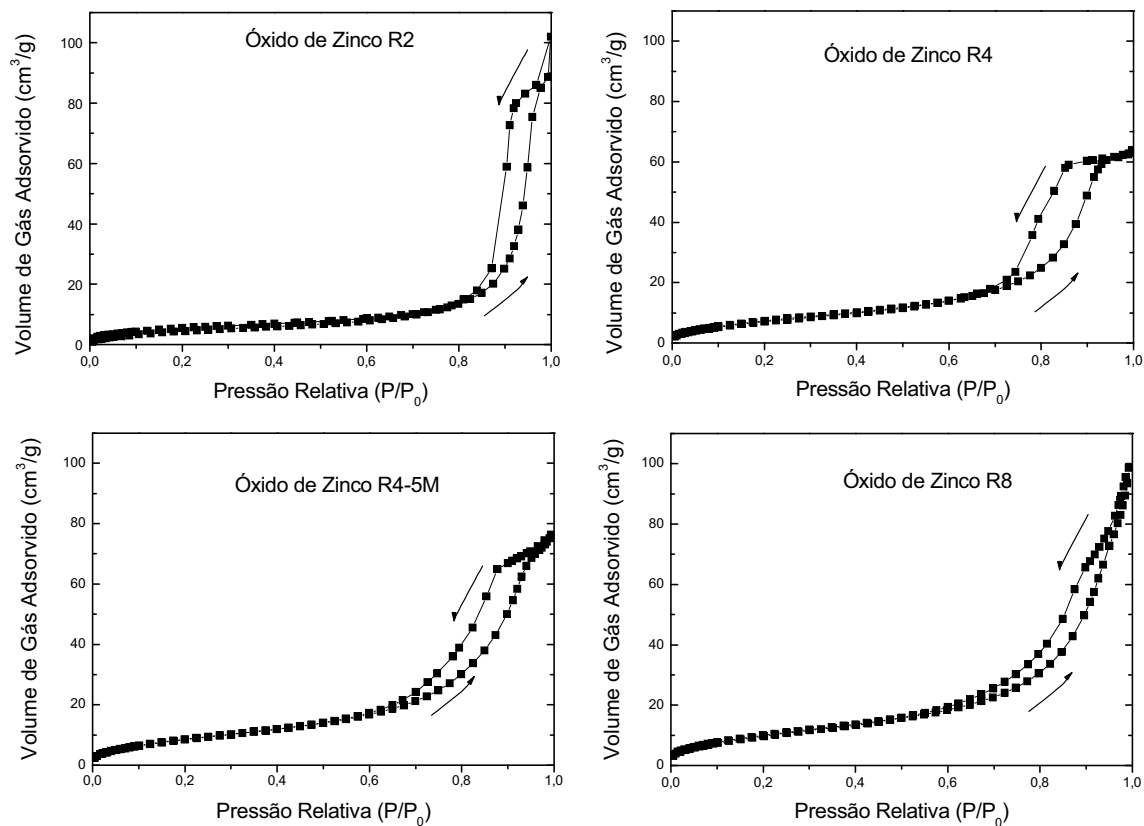


Figura 6.13: Curvas de histereses dos materiais R2, R4, R4-5M e R8.

Comparando as curvas, observa-se que a amostra R8 apresenta maior regularidade na forma dos poros em relação às outras amostras, visto que no início do processo de dessorção a queda do volume é rápida indicando que as moléculas de N₂ adsorvidas no interior dos poros são facilmente removidas.

A Figura 6.14 mostra as curvas da distribuição do tamanho dos poros.

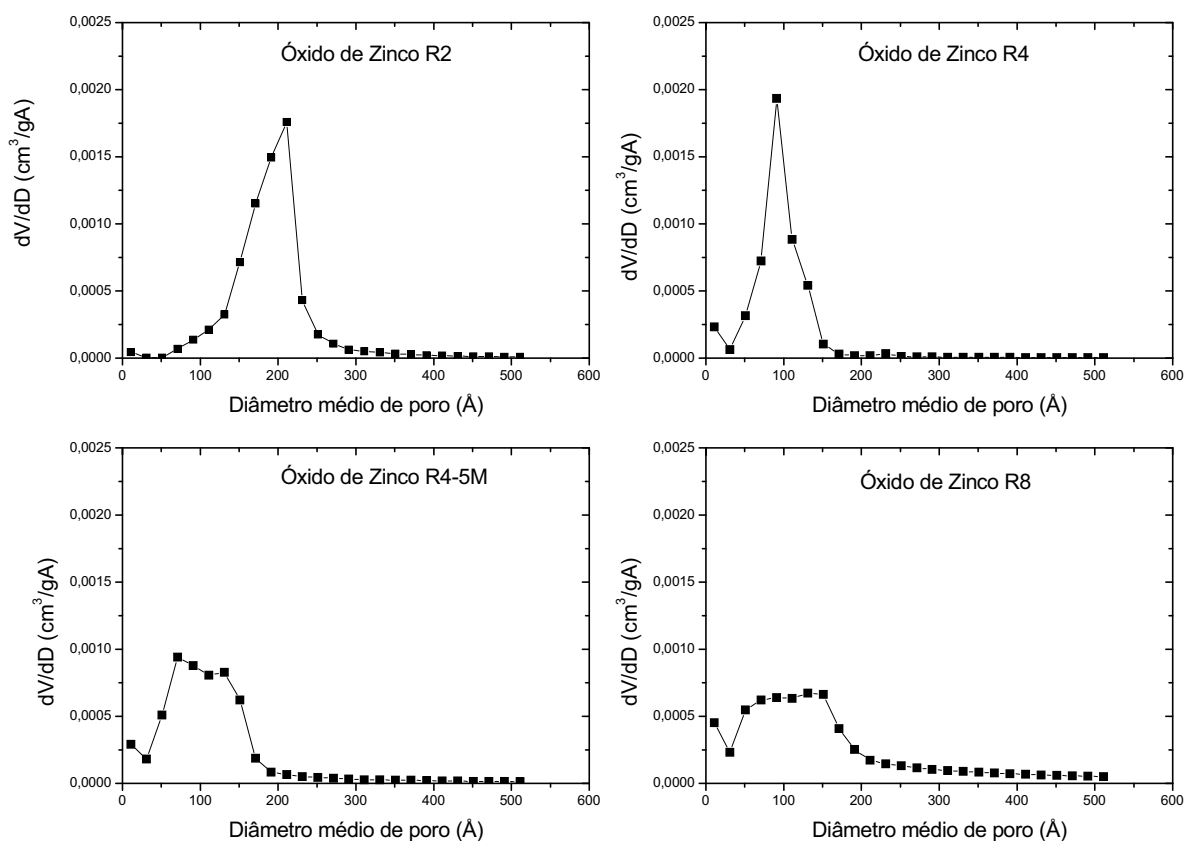


Figura 6.14: Curvas de distribuição do tamanho de poros dos materiais R2, R4, R4-5M e R8.

A classificação das curvas de histerese como do tipo II corresponde perfeitamente à faixa de tamanho de poros encontradas para estes materiais, de 50 a 250 Å.

As curvas de distribuição de tamanhos de poros apresentadas na Figura 6.14 ilustraram uma distribuição monomodal para as amostras R2 e R4 e uma distribuição bimodal para as amostras R4-5M e R8. Com relação ao tamanho dos poros, somente o material R2 apresentou uma distribuição maior de tamanho de poros, entre 150 e 250 Å. As amostras R4, R4-5M e R8 apresentaram poros na mesma faixa entre 50 e 150 Å. A razão de tal diferença na distribuição de tamanho de poros não pode ser explicada senão através do fato da microestrutura ser influenciada pela presença de compostos intermediários dos tipos eliminados na região (2) e (3) dos gráficos de TG.

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos por adsorção de nitrogênio para as amostras R2, R4, R4-5M e R8.

Tabela 7: Valores obtidos para o volume de poros, área superficial e tamanho de poros das amostras R2, R4, R4-5M e R8.

ZnO obtido a partir do acetato	Volume Máximo de Gás Adsorvido (cm^3/g)	Área Superficial BET ($\text{cm}^2 \times 10^4 / \text{g}$)	Tamanho Médio de Poros (Å)
R2	89	21	247
R4	63	29	133
R4-5M	76	34	131
R8	98	39	132

O volume máximo de gás adsorvido por cada grama do material está relacionado com o volume de poros presente em um grama da amostra. A amostra que apresenta o maior volume de poros pode não corresponder à amostra que possui o maior número de poros, posto que o diâmetro do poro seja um fator importante para este cálculo. Por outro lado, a amostra que possui o maior volume de poros sendo estes de menor diâmetro, apresenta maior número de poros e, conseqüentemente, maior área superficial específica. Logo os valores da Tabela 7 são consistente com 3 tipos de microestruturas: A microestrutura encontrada para o material R2 é formada de aglomerados bastante porosos, porém com baixa superfície específica, pois apresenta macroporos (247 Å). A microestrutura encontrada para o material R8 possui grande volume poroso correspondendo a uma distribuição de tamanho de poros menores (132 Å) e, conseqüentemente, a um número maior de poros e a uma área superficial maior. As microestruturas das amostras R4 e R4-5M são estruturas intermediárias formadas de pequenos poros, porém em pequeno número, pois os volumes finais de gás adsorvido são menores quando comparados com as amostras

R2 e R8. Logo estes últimos aglomerados possuem uma microestrutura mais fina que aquela do material R2.

A microestrutura mais fina encontrada para o material R8 pode ser justificada pela presença de maior proporção de compostos intermediários, os quais envolvem as estruturas cristalinas do ZnO formando aglomerados mais regulares conforme mostrados nas micrografias dos próximos parágrafos.

6.1.4 Caracterização por MEV

As Figuras 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18 ilustram as micrografias das amostras R2, R4, R4-5M e R8, respectivamente, todas observadas após a secagem a 70 °C.

Nas micrografias pode-se observar 3 tipos de microestrutura:

1. microestrutura de partículas irregulares aglomeradas formando estruturas porosas maiores, como a observada para o material R2 – Figura 6.15),
2. nanoestrutura de agulhas de comprimento da ordem de unidades de micrometros, aglomeradas e inseridas em estruturas micrométricas, encontradas para R4 e R8 – Figura 6.16 e 6.18), e
3. microestrutura de cristais crescidos com planos expandidos e com dimensões de diversas dezenas de micrometros (R4-5M – Figura 6.17).

Segundo LEE, o formato e o tamanho das partículas dependem da adição de um agente passivante, razão de adição de água no sistema e quantidade utilizada de precursor na síntese. Em seu experimento, comparou as micrografias obtidas quando utilizou diferentes concentrações do precursor (0,1 e 0,4 mol/L) e observou que houve aglomeração das partículas em baixa concentração.

Todas as amostras ilustradas nas figuras abaixo apresentaram partículas aglomeradas que podem estar associadas à baixa concentração do precursor (acetato de zinco) utilizada (0,05 mol/L) e também por falta de um agente

passivante, por exemplo, PVP, muito utilizado pelos pesquisadores para evitar aglomerações durante a síntese.

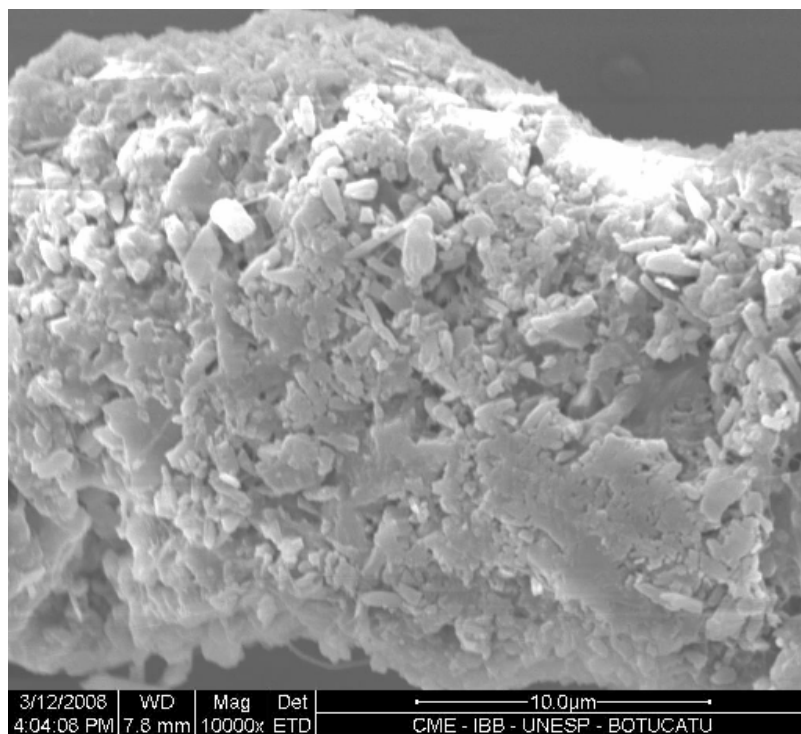
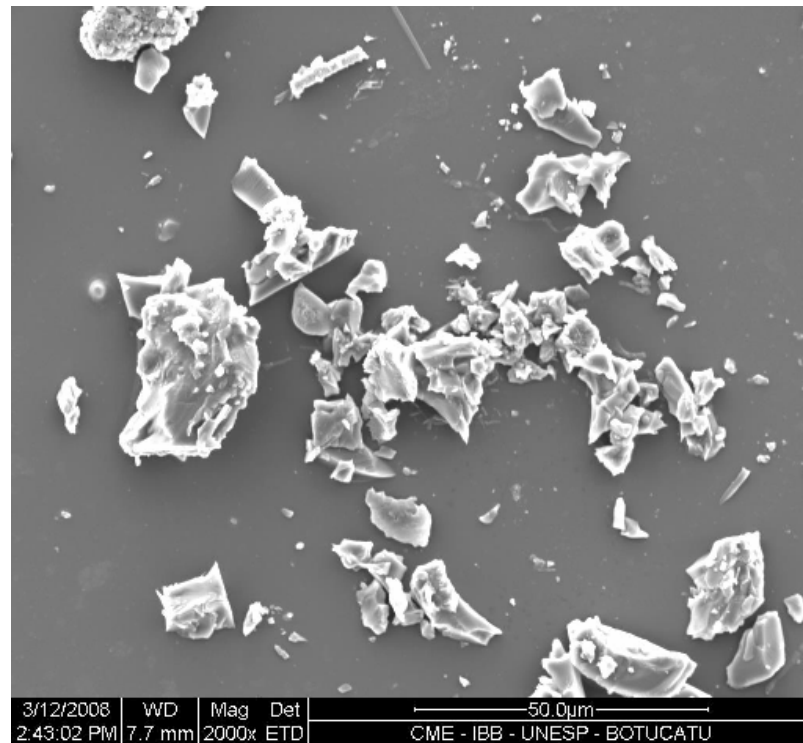


Figura 6.15: Micrografia da amostra R2 (10.000x).



Figura 6.16: Micrografia da amostra R4 (10.000x).

(a)



(b)

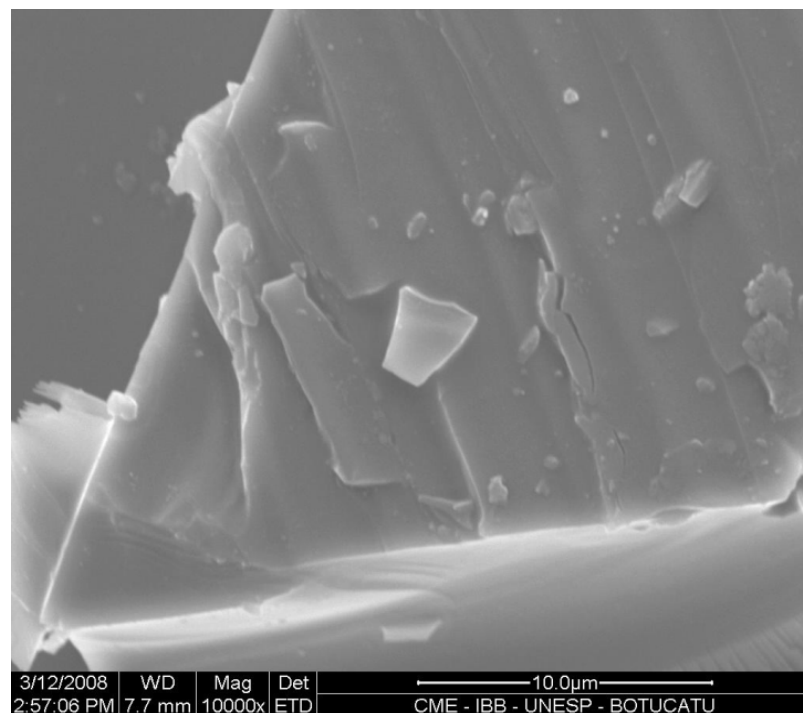


Figura 6.17: Micrografias da amostra R4-5M (a) 2.000x e (b) 10.000x.

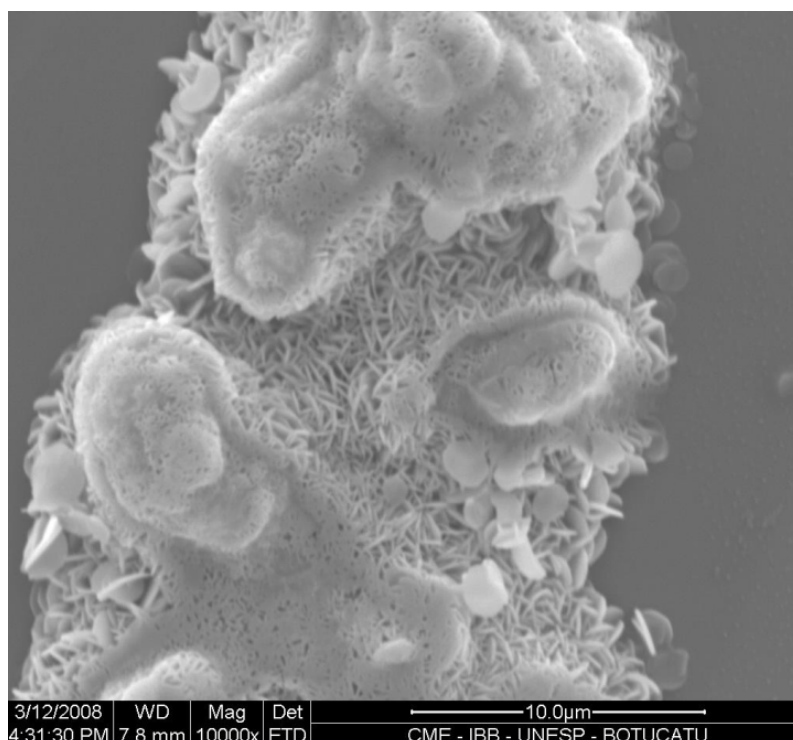


Figura 6.18: Micrografia da amostra R8 (10.000x).

6.1.5 Caracterização por FEG

Nas Figuras 6.19 e 6.20 são apresentadas as micrografias das amostras R4 e R8, respectivamente.

As imagens obtidas pelo FEG mostraram partículas com dimensão de aproximadamente 25 nm e formato poliédrico. A mudança na morfologia das amostras obtidas por FEG comparada com as partículas observadas no MEV pode estar associada ao processo de sonicação realizado durante a preparação das amostras para observação no microscópio (FEG).

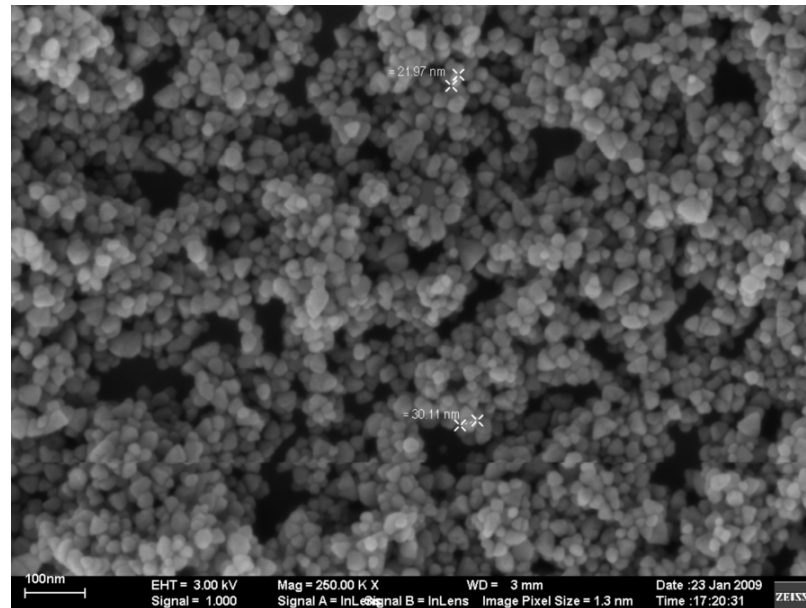


Figura 6.19: Micrografia da amostra R4 (250kx).

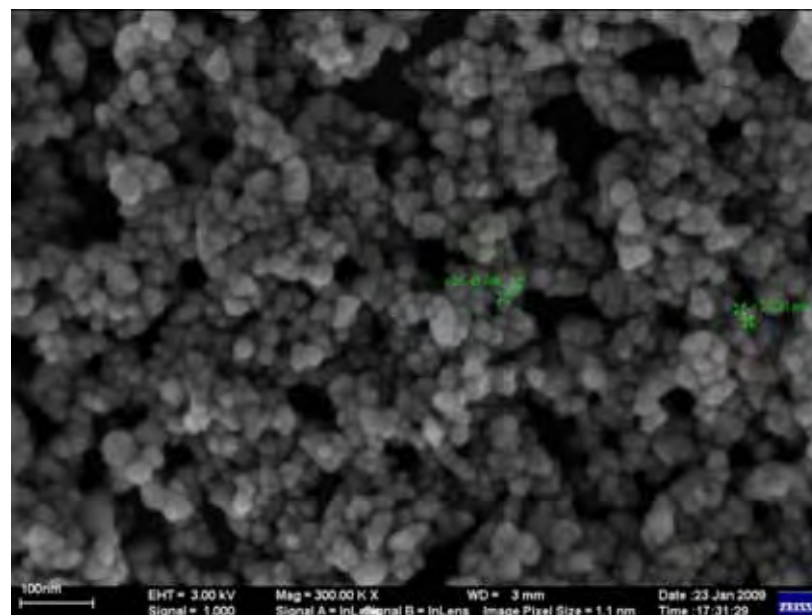


Figura 6.20: Micrografia da amostra R8 (300kx).

6.1.6 Caracterização Eletroquímica

6.1.6.1 Utilização do ZnO como cátodo

O ensaio de carga-descarga foi realizado utilizando 0,1892 g da amostra R4 como cátodo, conforme o procedimento citado no item 5.3.1. A avaliação do desempenho do material foi feita por meio da técnica de cronopotenciometria, na qual aplicou-se, alternadamente, corrente positiva e negativa de intensidade de 50 nA, durante um intervalo de tempo de 900 segundos para carga e de 900 segundos para descarga, e monitorou-se o potencial gerado.

As curvas apresentadas na Figura 6.21 ilustram a variação do potencial em função do tempo, após 1, 10 e 20 ciclos de carga-descarga da célula.

No processo de carga da célula, o potencial variou entre 4,04 V e 6,40 V vs Li⁺/Li. Os potenciais máximos de carga após 1, 10 e 20 ciclos foram 5,39 V; 6,40 V e 6,15 V, respectivamente. Da mesma forma, os potenciais máximos de descarga estabelecidos foram 1,81 V após o 1º ciclo, 1,29 V após o 10º ciclo e 1,44 V após o 20º ciclo.

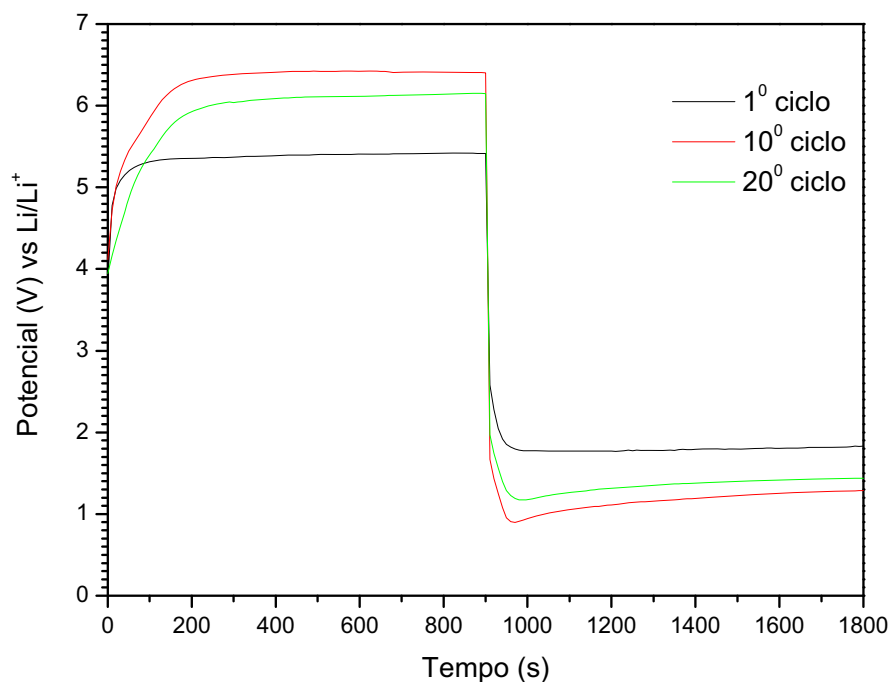


Figura 6.21: Cronopotenciometria com corrente de 50 nA para a célula ZnO/Li para 1, 10 e 20 ciclos de carga/descarga.

Ao longo dos ciclos realizados, observou-se que as curvas apresentaram boa reversibilidade para uma corrente de 50 nA. Isto indica que durante a realização do experimento foi possível reinserir às suas posições de origem, o total de íons Li^+ extraídos durante o processo de carga sem o desordenamento da estrutura do cátodo.

Posteriormente foi realizado o teste de carga e descarga aplicando-se, alternadamente, correntes positivas e negativas de 100 nA, utilizando 900 segundos para a carga e 900 segundos para a descarga. Em seu 1º ciclo foi verificado não haver reversibilidade em seu comportamento, o que indicou desestruturação do eletrodo de ZnO. De fato, ao abrir a célula testada verificou-se a quebra do cátodo, o que pode ser explicado pela falta de flexibilidade do material, necessário ao processo de inserção/desinserção de íons Li^+ durante a carga/descarga.

6.1.6.2 Utilização do compósito como cátodo

O ensaio de carga/descarga foi realizado utilizando o compósito como cátodo, conforme o procedimento citado no item 5.3.2. A avaliação do desempenho do material foi feita por meio da técnica de cronopotenciometria.

Primeiramente, foram aplicadas correntes de baixa intensidade (20, 50, 80, 100 e 500 nA) para evitar um elevado aumento do potencial, proporcionando uma desestruturação da célula. Estas correntes foram aplicadas para um tempo de 100 segundos para a carga e 100 segundos para a descarga.

Após as medidas, verificou-se que o potencial variou entre 1,93 V a 2,39V durante a aplicação de correntes de 20, 50, 80, 100 e 500 nA respectivamente. Este pequeno aumento no potencial possibilitou a aplicação de correntes mais elevadas.

Posteriormente, foi aplicada corrente de 3 μ A durante um intervalo de tempo de 900 segundos para carga e 900 segundos para a descarga e monitorou-se o potencial gerado.

As curvas apresentadas na Figura 6.22 ilustram a variação do potencial em função do tempo, após 1, 10 e 20 ciclos de carga/descarga da célula.

No processo de carga da célula o potencial variou entre 3,6 e 4,2 V vs Li^+/Li . Os potenciais máximos de carga após 1, 10 e 20 ciclos foram 3,6 V; 3,8 V e 4,2 V respectivamente. Todos os potenciais máximos de descarga estabelecidos após 1, 10 e 20 ciclos foram de 2,8 V.

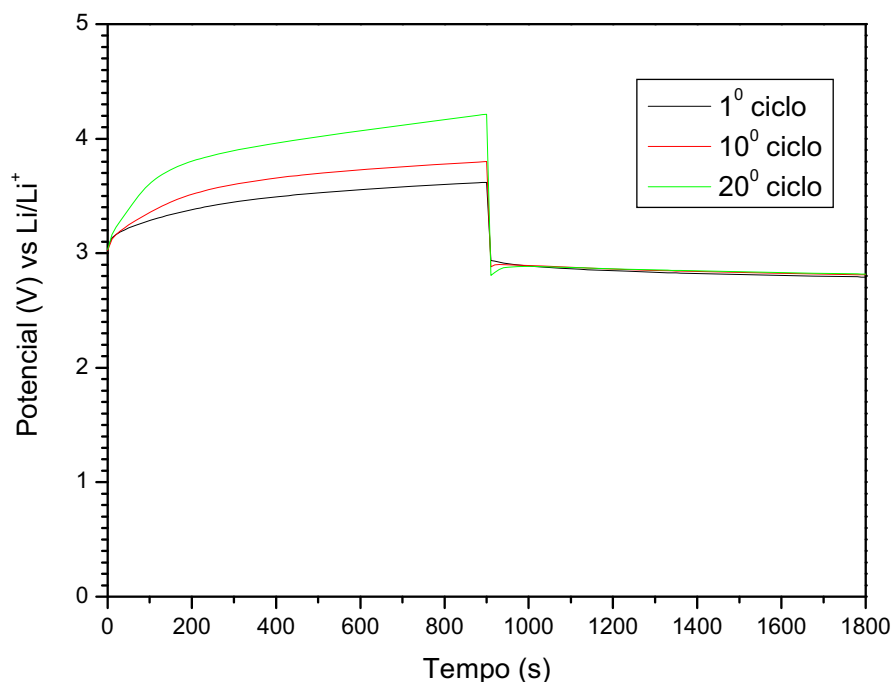


Figura 6.22: Cronopotenciometria com corrente de $3 \mu\text{A}$ para a célula compósito/Li para 1, 10 e 20 ciclos de carga/descarga.

As curvas ilustradas na Figura 6.22 apresentaram boa reversibilidade para uma corrente de $3 \mu\text{A}$. Isto indica que durante a realização do experimento foi possível reinserir às suas posições de origem, o total de íons Li^+ extraídos durante o processo de carga sem o desordenamento da estrutura do cátodo.

O uso da pastilha do compósito de menor espessura como cátodo na bateria de lítio proporcionou a aplicação de correntes mais elevadas durante os testes de carga/descarga. Este fato está relacionado com a melhora das propriedades estruturais desse material, a qual evitou possíveis variações dimensionais na matriz hospedeira provocada pela inserção/desinserção de solventes e íons durante os processos de carga/descarga.

Considerados alguns aspectos estruturais e eletroquímicos, foi realizada a análise de capacidade específica para o eletrodo. A Figura 6.23 apresenta a curva do potencial vs capacidade específica do compósito utilizado como cátodo.

A curva ilustrada na Figura 6.23 apresentou baixa capacidade específica para o material utilizado como cátodo, quando comparado aos materiais citados na revisão da literatura no Capítulo 2. Embora o uso do compósito tenha melhorado as propriedades deste material como cátodo, esse não apresentou boa capacidade específica para a aplicação em baterias de lítio, devido à necessidade de aplicação de correntes da ordem de unidades de miliampère. A adição de uma estabilizante durante a síntese do material (ZnO) poderia desaglomerar as partículas e melhorar as propriedades eletroquímicas do material utilizado como cátodo nas baterias secundárias de lítio.

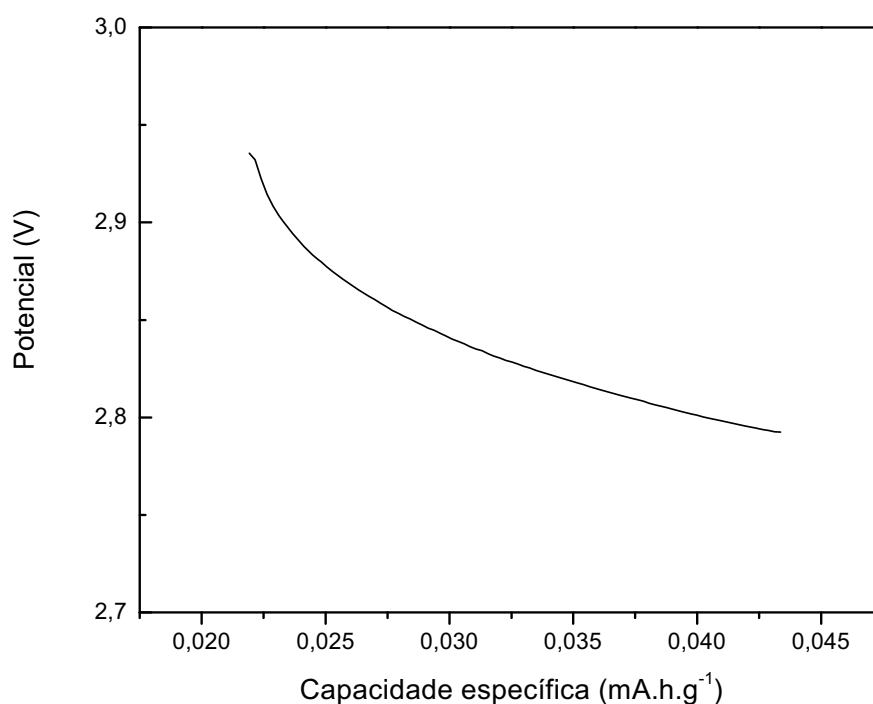


Figura 6.23: Curva do potencial vs capacidade específica para o compósito utilizado como cátodo.

6.2 Utilização de outros sais precursores

Além do acetato de zinco foram testados também outros sais deste metal. Nestes casos o procedimento adotado foi o mesmo da amostra R4, ou seja, conforme descrito pelo fluxograma da Figura 5.2, onde manteve-se o refluxo por apenas 4 horas e iniciou-se a separação 24 horas após o resfriamento.

Os precursores utilizados foram:

- o nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
- o sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- o cloreto de zinco (ZnCl_2).

Embora Poul et al. tenham tentado obter o óxido de zinco a partir do nitrato de zinco e o sulfato de zinco utilizando o método poliol, segundo estes pesquisadores o ZnO não foi obtido em nenhuma das suas sínteses. Como justificativa citou-se que as propriedades do ânion nitrato interferem nas propriedades redutoras do etilenoglicol. Para o caso do uso do sulfato de zinco como precursor não ocorreu sequer a formação de precipitado.

Em nossos experimentos obtivemos resultados diferenciados para cada precursor citado acima, sendo que a solução preparada a partir do cloreto de zinco não apresentou precipitação após o seu resfriamento. Os dados referentes a estes experimentos serão expostos nos próximos itens conforme a técnica de caracterização e a sequência das análises realizadas.

Com a finalidade de facilitar a compreensão dos dados que seguem, apresentou-se o quadro abaixo (Tabela 8) com um resumo dos fatos.

Tabela 8: Resumo dos resultados encontrados para as sínteses com outros precursores.

PRECURSOR	apresentou	DRX do precipitado	APÓS 600°C (DTA/TG)	após 900°C , 1H
Nitrato	precipitado	-hidroxinitrato de zinco hidratado - α nitrato de zinco hexahidratado - β hidróxido de zinco	- ZnO (Wurzita) - 50% perda de massa	-
Sulfato	precipitado	- sulfato de zinco monohidratado	-	- oxisulfato de zinco
Cloreto	Não houve precipitado	-	-	-

6.2.1 Caracterização por Difração de Raios X

Os materiais obtidos das sínteses esquematizadas nos itens 5.1.2 e 5.1.3 foram caracterizados por difração de raios X. Os difratogramas correspondentes estão ilustrados nas Figuras 6.24 e 6.25.

Não foi verificada a presença do óxido de zinco, na forma de nenhuma de suas fases, nos difratogramas abaixo.

Por meio da comparação destes dados com as fichas cristalográficas de compostos de zinco, pode-se identificar diversos compostos para cada caso.

Na Figura 6.24, difratograma do composto iniciado do nitrato, os picos localizados nos ângulos $10,96^\circ$; $16,02^\circ$ e $25,34^\circ$ são característicos dos compostos hidroxinitrato de zinco hidratado ($\text{Zn(OH)(NO}_3\text{)(H}_2\text{O)}$) (PDF: 84-1907), α nitrato de zinco hexahidratado ($\alpha \text{ Zn(NO}_3\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (PDF: 25-1231) e β hidróxido de zinco ($\beta \text{ Zn(OH)}_2$) (PDF: 20-1435) respectivamente. Os picos localizados entre os ângulos de 18 a 25° e 27 a 80° são característicos destes compostos, porém superpostos entre si.

Após a caracterização por DRX, o material foi analisado termicamente até 600°C , conforme apresentado no próximo item (6.2.2).

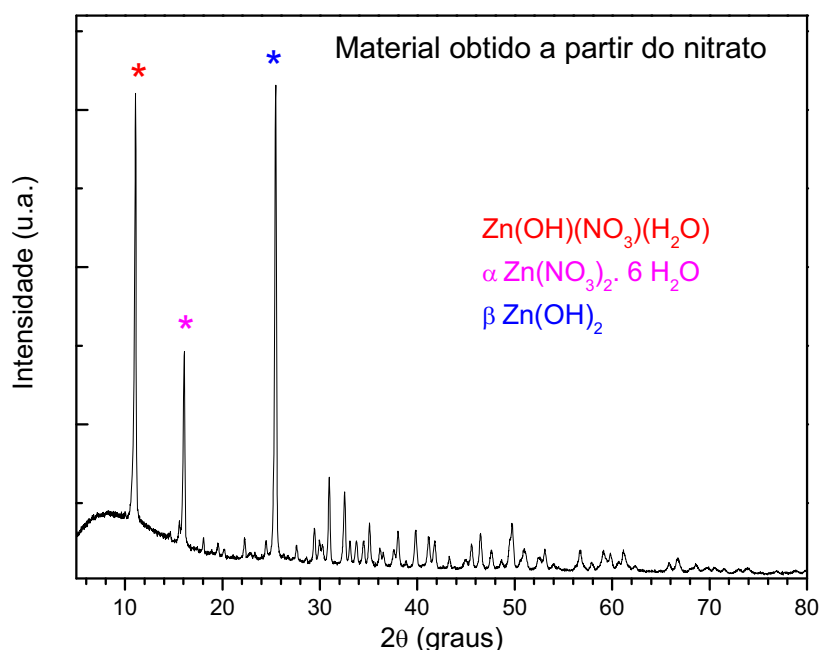


Figura 6.24: Difratograma característico da amostra sintetizada sob refluxo por 4h utilizando nitrato de zinco hexahidratado como precursor metálico.

O difratograma da Figura 6.25, obtido do material preparado a partir do sulfato, foi de difícil identificação das fases resultantes devido à grande quantidade de picos apresentados. Porém, por meio do programa Search Match (OXFORD CRYOSYSTEMS, 1999), o espectro foi analisado e comparado com as fichas cristalográficas disponíveis na literatura. A Figura 6.26 ilustra o tratamento comparativo do material obtido. A análise apresentou como principal fase, o

composto sulfato de zinco monohidratado (PDF: 01-0621), o qual foi utilizado no experimento como precursor metálico. Esse fato ocorreu, devido ao sulfato de zinco se decompor somente em temperaturas superiores a 500°C (CARVALHO, 2007).

Neste caso, após a sintetização das partículas, foi realizado um tratamento térmico adicional até 900°C , por 1 hora, a fim de investigar a sua conversão em óxido de zinco. Estes resultados são apresentados no item 6.2.3.

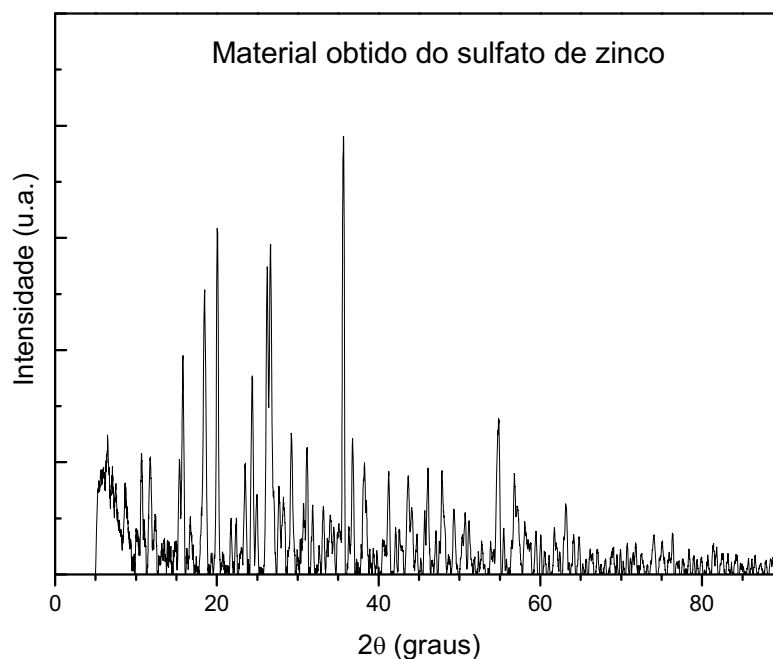


Figura 6.25: Difratoograma característico da amostra sintetizada sob refluxo por 4h utilizando sulfato de zinco monohidratado como precursor metálico.

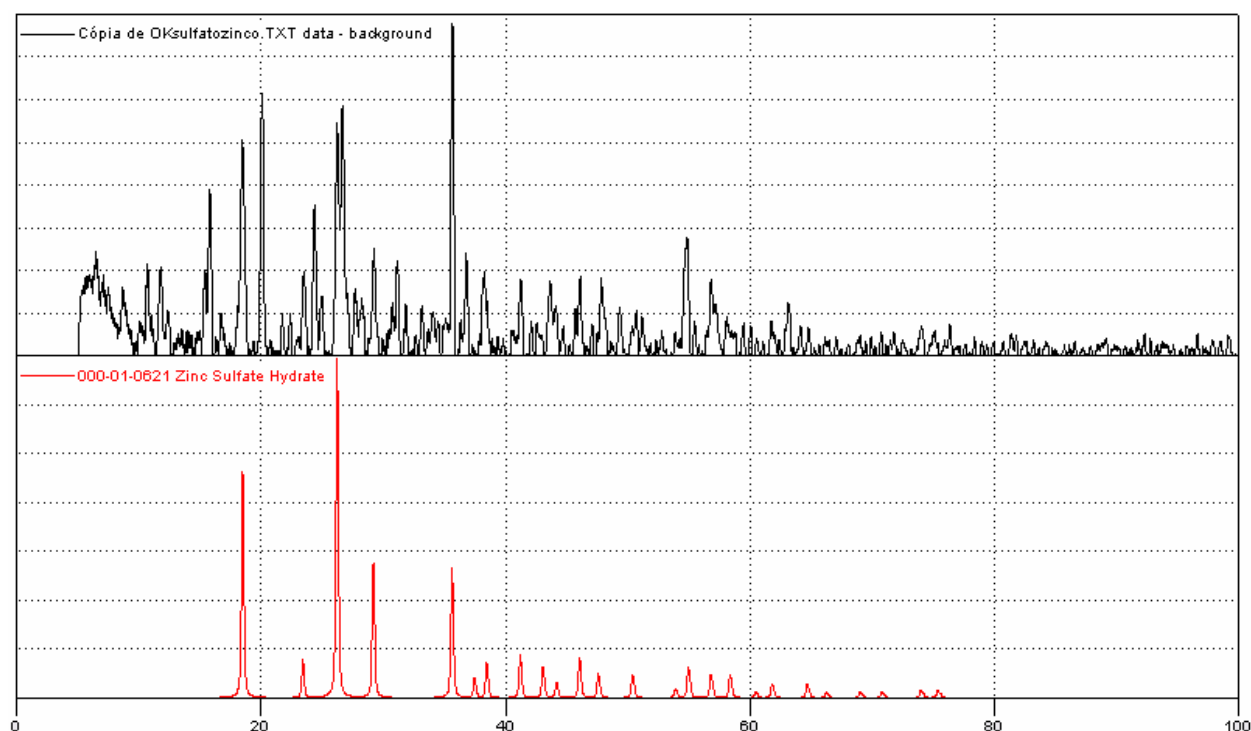


Figura 6.26: Tratamento comparativo entre o espectro de difração da amostra (Linha preta) com a ficha cristalográfica PDF: 01-0621 (linha vermelha).

6.2.2 Análises Térmicas (TG/DTA) da amostra obtida a partir de nitrato de zinco e posterior caracterização por DRX.

A amostra obtida a partir do nitrato de zinco foi submetida à análise térmica até 600°C em atmosfera dinâmica de ar sintético e com taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de TG/DTA do material sintetizado sob refluxo estão ilustradas na Figura 6.27. A curva de DTA apresenta cinco eventos endotérmicos e um evento exotérmico. O primeiro pico endotérmico foi associado à eliminação de água e álcool. Esse evento ocorre com perda de massa de aproximadamente 0,3% verificada por meio da curva de TG. O segundo evento endotérmico pode estar relacionado com o processo de desidroxilação ou decomposição de um possível intermediário formado durante o refluxo e ainda presente no material coletado. Esse evento ocorre com perda de massa de aproximadamente 0,7%, verificada na curva de TG. O terceiro pico endotérmico em aproximadamente 272°C pode ser associado ao início da decomposição de outro composto presente também em pequena quantidade (0,2%). O pico exotérmico em aproximadamente 400°C está relacionado

ainda à decomposição de compostos presentes e ao início da formação do ZnO. O quarto e o quinto evento endotérmico estão relacionados com a eliminação do composto ainda presente no início da formação do ZnO e ao rearranjo cristalino promovido pela eliminação deste composto, respectivamente. A perda total de massa verificada até a temperatura de 600°C foi cerca de 50%.

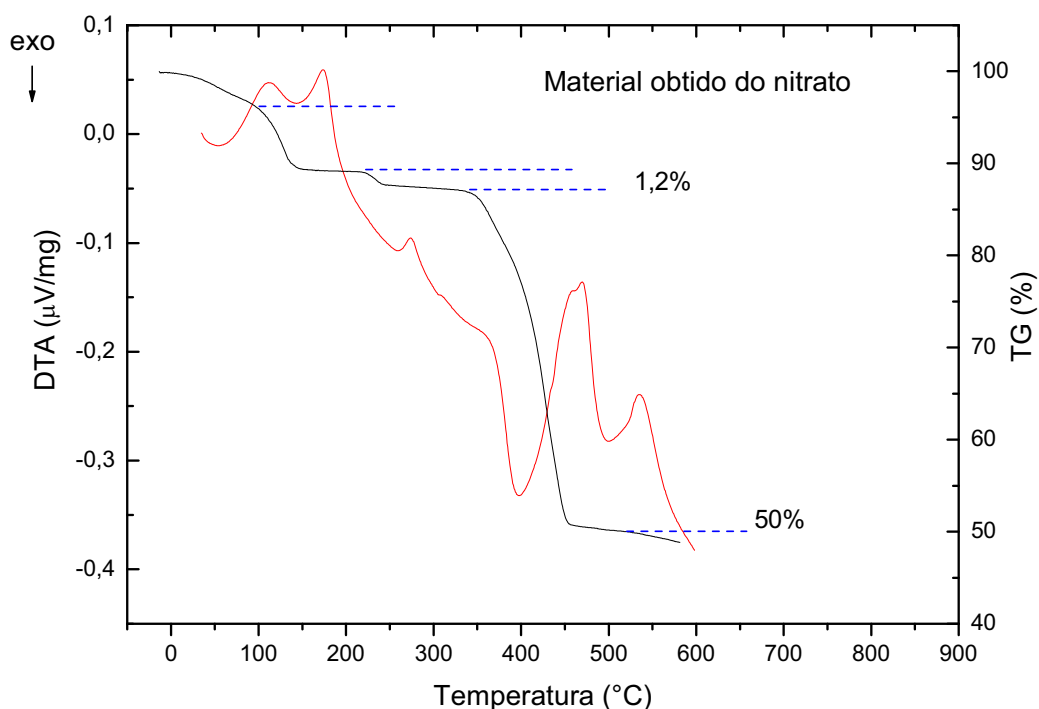


Figura 6.27: Curvas TG/DTA da amostra sintetizada sob refluxo por 4h.

Após a análise térmica, submeteu-se o material restante à difração de raios X, cujo difratograma é apresentado na Figura 6.28.

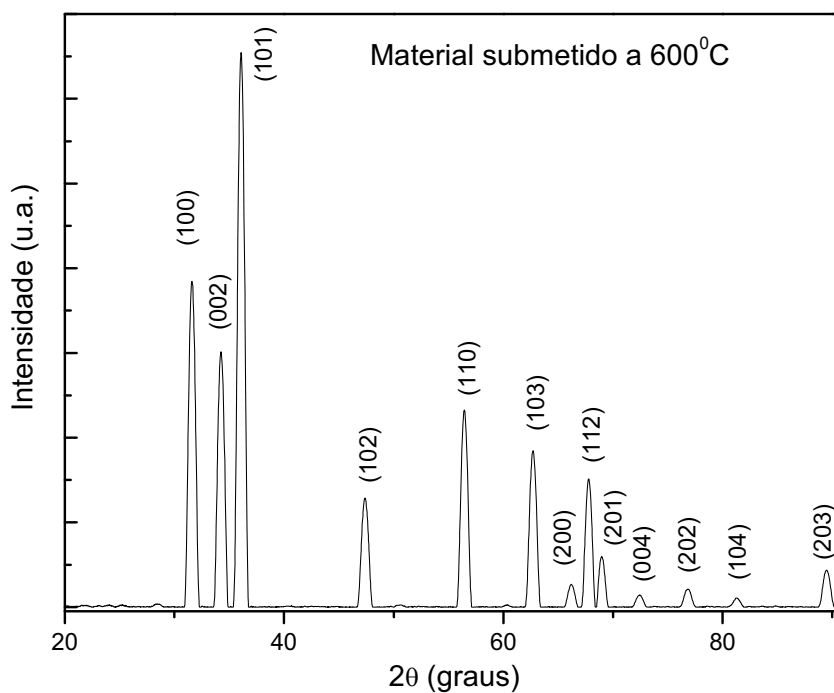


Figura 6.28: Difratoograma do material após as análises térmicas até 600°C.

Todos os picos foram indexados e caracterizam a formação de um sistema monofásico do ZnO (Wurzita) quando comparados com a ficha cristalográfica (PDF 65-3411).

6.2.3 Caracterização por DRX da amostra obtida a partir de sulfato de zinco calcinada a 900°C

A Figura 6.29 ilustra o difratograma do pó após tratamento térmico em forno cilíndrico, sem controle de atmosfera, permanecendo a 900°C por 1 hora.

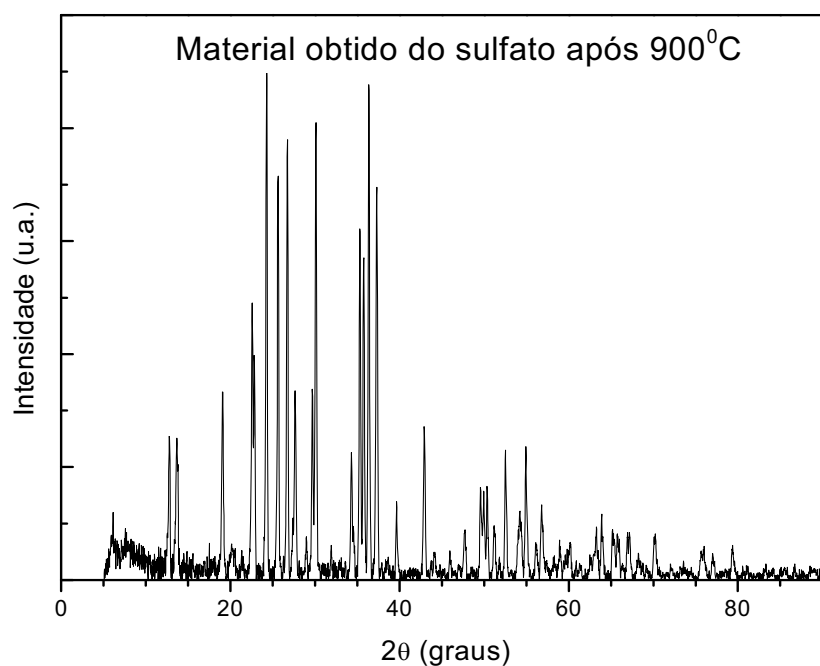


Figura 6.29: Difratoograma do material após tratamento térmico a 900°C.

Estes dados foram comparados com as fichas cristalográficas, utilizando o programa Search Match. A análise comparativa está ilustrada na Figura 6.30, onde verificou-se que o tratamento aplicado promoveu a decomposição do composto inicial em oxisulfato de zinco ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$) (PDF: 71-2475).

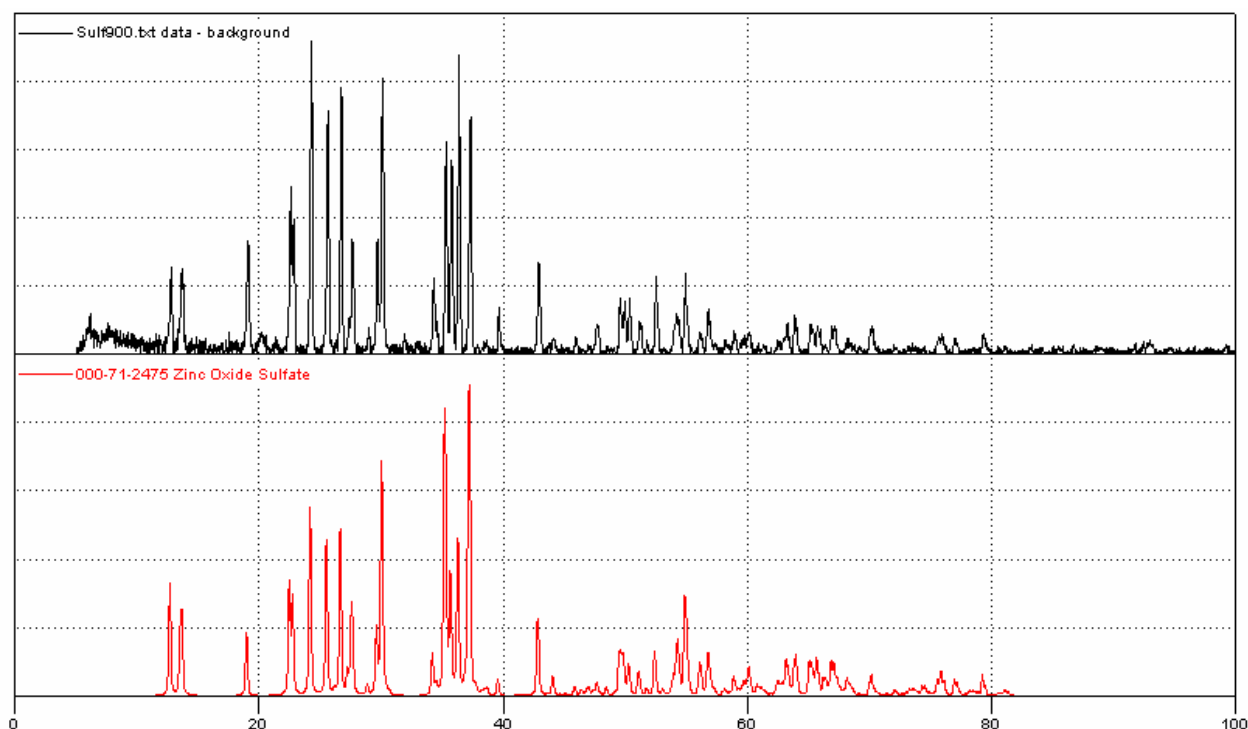
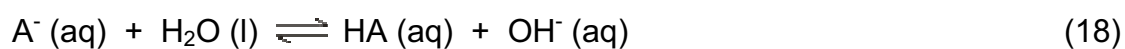


Figura 6.30: Tratamento comparativo entre o espectro de difração da amostra (Linha preta) com a ficha cristalográfica PDF: 71-2475 (linha vermelha).

6.3 Considerações finais

O ZnO somente foi obtido de forma direta pelo método poliol utilizando o acetato de zinco como precursor metálico. Como discutido no início do Capítulo 6, as reações que ocorrem durante o refluxo são de hidrólise e condensação. A hidrólise é uma reação entre o ânion ou um cátion e a água, com fornecimento de íons H^+ ou OH^- para a solução. Para que ocorra a hidrólise do ânion é necessário a formação de um ácido fraco e íons OH^- de acordo com a equação (18).



Um ácido fraco de Arrhenius é o produto da hidrólise de um ânion. Quanto mais fraco for esse ácido maior o grau de hidrólise do ânion.

Neste trabalho utilizamos os sais de acetato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de zinco e cloreto de zinco como precursores. Segundo a explicação acima, podemos afirmar que somente o sal de acetato de zinco sofreu hidrólise, devido ao ânion acetato ser proveniente de um ácido fraco (CH_3COOH) conforme a equação (19).



Os demais ânions dos sais utilizados (nitrato, sulfato e cloreto) são provenientes de ácidos fortes (HNO_3 , H_2SO_4 e HCl), portanto durante o refluxo não ocorreu a reação de hidrólise destes ânions, ou seja praticamente 100% de suas moléculas foram dissociadas em íons.

7 CONCLUSÕES

O método poliol foi utilizado para a obtenção de óxido de zinco nanoestruturado. Diversos sais precursores foram utilizados para a síntese do óxido por meio do refluxo em etilenoglicol. Porém, somente o acetato de zinco produziu o óxido de zinco de maneira direta e nanoestruturada, embora com bastante aglomeração das nanopartículas. A ocorrência da aglomeração destas partículas pode ter “mascarado” algumas das informações provenientes da técnica de adsorção de N_2 , refletindo nos valores relativamente baixos de área superficial.

Em imagens obtidas no microscópio de varredura observaram-se nanoestruturas de agulhas aglomeradas provenientes dos refluxos de 4 horas e 8 horas de soluções contendo acetato de zinco dihidratado dissolvido em etilenoglicol. Estas mesmas amostras foram submetidas ao microscópio de emissão de campo (FEG) após sonicação de alta potência, onde foi possível observar partículas de formato de poliedros com dimensões de cerca de 25 nm.

O material coletado a partir do refluxo de nitrato de zinco somente foi convertido totalmente em óxido após um tratamento a 600°C , durante o qual eliminou-se diversos compostos formados durante o refluxo. Sua microestrutura não foi observada ao microscópio eletrônico de varredura, porém não se espera uma estrutura muito fina, uma vez que tratamentos térmicos, em geral, favorecem o crescimento de cristais e, conseqüentemente, o aumento das partículas.

Não foi possível converter o sulfato de zinco em óxido através do procedimento utilizado. O precipitado foi identificado como oxissulfato de zinco, e sua decomposição não ocorreu nem mesmo após tratamento térmico até 900°C .

No caso do cloreto de zinco, o método e as condições utilizadas não favoreceram a obtenção de partículas a partir do refluxo.

Nas medidas de cronopotenciometria utilizou-se inicialmente o óxido de zinco conforme sintetizado (4 horas de refluxo) como eletrodo da célula de bateria de lítio. No entanto a desestruturação e quebra da pastilha ocorreu com a aplicação de correntes da ordem de 100 nA, ou seja, muito baixas. Em experimento posterior preparou-se o eletrodo formado por um compósito, o qual apresentou maior

estabilidade estrutural comparado ao eletrodo de ZnO puro, suportando correntes de até 3 μA .

Entretanto, a capacidade específica encontrada, 0,04 mAhg^{-1} , para este material ainda não foi alta suficiente, para permitir seu emprego em aplicações atuais da bateria de íon lítio.

As possibilidades de aperfeiçoar as propriedades deste material a fim de utilizá-lo como eletrodo em tais baterias estão associadas a um procedimento de síntese que envolva a adição de um agente estabilizante, evitando a aglomeração das nanopartículas.

8 REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico química**, sétima edição, Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 2002.

BAHNEMANN, D. W.; KORMANN, C.; HOFFMANN, M. R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: A detailed spectroscopic study, **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 3789-3798, 1987.

BARBOSA, J. F.; ARAÚJO, G. N. F.; GOMES, A. **Estudo sobre o impacto de baterias de telefones celular no meio ambiente**, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 1999.

BARBOSA, R.; COSTA, E. G.; VIEIRA, L. G. F.; SILVA, A. E. D. **Efeito do ZnO obtido pelo método sol-gel na microestrutura e nas propriedades elétricas dos varistores**, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais, Campina Grande, Paraíba, 2001.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. Characterization of solids in general and catalysts in particular, **American chemical society journal**, v. 73, 1951.

BERA, D.; QIAN, L.; SABUI, S.; SANTRA, S.; HOLLOWAY, P. H. Photoluminescence of ZnO Quantum dots produced by a sol-gel process, **Optical Materials**, v. 30, p. 1233-1239, 2008.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC, **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.

BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E.; PODOBINSKI, J. The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ and $ZnOHNO_3 \cdot H_2O$, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 1171-1179, 2007.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução a difração de raios X em cristais**. Disponível: <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf> .Acesso em janeiro de 2008.

BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; SANTOS, M. R. C.; LONGO, E.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Varistores à base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas, **Cerâmica**, v. 46, p. 124-130, 2000.

CAMPOS, L. C. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor**. Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2006.

CARVALHO, M.M. **Estudo de equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por poli(etileno glicol) 6000, sulfato de cobre ou sulfato de zinco e água, em função da temperatura**. Dissertação de mestrado em tecnologia de alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de mestrado em engenharia química, Universidade federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini, **revista eletrônica de materiais e processos**, v. 2.3, p. 14-19, 2007.

COUTO, G. G. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado em química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2006.

COUTO, G. G.; KLEIN, J. J.; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. H.; OLIVEIRA, A. J. A.; ZARBIN, A. J. G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 461-468, 2007.

CRISTIAN, J.; GHOLAM, N. **Solid State Batteries: Materials Design and Optimization**. Boston: Kluwer, 1994.

CRISTIAN, J.; STOYANOV, Z. **Materials for lithium batteries**. Boston: Kluwer, 2000.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**, third edition, New Jersey: Prentice Hall, 2001.

DELL, R. M. Batteries fifty years of materials development, **Solid State Ionics**, v. 134, p. 139-158, 2000.

EIRAS, J. A. **Sensores: tecnologias e aplicações**. Vol 1. Disponível br.geocities.com/gildernader/capitulos/Capitulo2_Materiais_Piezoeletricos.pdf. Acesso em agosto de 2008.

ELECTRONICSCHANNEL. Disponível: <http://electronics.howstuffworks.com/lithium-ion-battery1.htm>. Acesso em Dezembro de 2008.

FAN, Z; LU, J. G. **Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties**, University of California, USA, 2005.

FELDMANN, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials, **Solid State Sciences**, v. 7, p. 868-873, 2005.

FLEGLER, S. L.; HECKMAN, J. W. Jr.; KLOMPARENS, K. L. **Scanning and Transmission electron microscopy an Introduction**, New York: Oxford University Press, 1993.

FREITAS, A. F. **Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes**, Dissertação de mestrado em engenharia química, Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface and porosity**, Second edition, London: academic press, 1982.

GUO, L.; YANG, S.; YANG, C.; YU, P.; WANG, J.; GE, W.; WONG, G. K. L. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties, **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 2901-2903, 2000.

HOSONO, E.; FUJIHARA, S.; KIMURA, T.; IMAI, H. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles, **Journal of Sol-Gel Science and technology**, v. 29, p. 71-79, 2004.

HUANG, X. H.; TU, J. P.; ZHANG, C. Q.; CHEN, X. T.; YUAN, Y. F.; WU, H. M. Spherical NiO-C composite for anode material of lithium ion batteries, **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4177-4181, 2007.

INSTITUT LAUE-LANGEVIN. Disponível:
<http://wwwold.ill.fr/dif/3Dcrystals/salt.html>. Acesso em setembro de 2008.

JIANG, X.; WANG, Y.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires, **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 695-703, 2004.

JING, L.; XU, Z.; SUN, X.; SHANG, J.; CAI, W. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles, **Applied Surface Science**, v. 180, p. 308-314, 2001.

JOSEYPHUS, R. J.; SHINODA, K.; SATO, Y.; TOHJI, K.; JEYADEVAN, B. Composition controlled synthesis of fcc-FePt nanoparticles using a modified polyol process, **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 2402-2406, 2008.

JULIEN, C.; STOYNOV, Z. **Materials for Lithium-Ion Batteries**, in **3. High Technology**. London: Nato Science Series, 2000.

KANDJANI, A. E.; TABRIZ, M. F.; POURABBAS, B. Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: The effect of temperature and sonication power, **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 645-654, 2008.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications, **Physica Status Solidi**, v. 76, p. 3027-3073, 2007.

KOIKE, S.; FUJIEDA, T.; SAKAI, T.; HIGUCHI, S. Characterization of sputtered vanadium oxide films for lithium batteries, **Journal of Power Sources**, v. 81-82, p. 581-584, 1999.

LEE, J.; EASTEAL, A. J.; PAL, U.; BHATTACHARYYA, D. Evolution of ZnO nanostructures in sol-gel synthesis, **Current Applied Physics**, v. 9, p. 792-796, 2009.

LEE, S.; JEONG, S.; KIM, D.; HWANG, S.; JEON, M.; MOON, J. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis, **Superlattices and Microstructures**, v. 43, p. 330-339, 2008.

LI, N.; MARTIN, C. R.; SCROSATI, B. Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes, **Journal of Power Sources**, v. 97-98, p. 240-243, 2001.

LIN, C. C.; LI, Y. Y. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate, **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 334-337, 2009.

LOURENCO, A.; MASETTI, E.; DECKER, F. Electrochemical and optical characterization of RF-sputtered thin films of vanadium-nickel mixed oxides, **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2257-2262, 2001.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Disponível: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.html. Acesso em janeiro de 2008.

MARTINS, J. B. L.; SAMBRANO, J. R.; VASCONCELLOS, L. A. S.; LONGO, E.; TAFT, C. A. Análise teórica da interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZnO, **Química Nova**, v. 27, p. 10-16, 2004.

MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C.A.C. Aspectos relevantes de cronopotenciometria, **Química Nova**, v. 11, p. 464-478, 1988.

MULLER, A.; HEIM, O.; PANNEERSELVAM, M.; PORADA, M. W. Polyol method for the preparation of nanosized Gd_2O_3 boehmite and other oxides, **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 2153-2169, 2005.

NAGAVENI, K.; GAYEN, A.; SUBBANNA, G. N.; HEGDE, M. S. Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an efficient hydrogenation catalyst, **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3147-3151, 2002.

NAVALE, S. C.; GOSAVI, S. W.; MULLA, I. S. Controlled synthesis of ZnO from nanospheres to micro-rods and its gas sensing studies, **Talanta**, v. 75, p. 1315-1319, 2008.

NEEDHAM, S. A.; WANG, G. X.; LIU, H. K. Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries, **Journal of Power Sources**, v. 159, p. 254-257, 2006.

NG, S. H.; SANTOS, D. I.; CHEW, S. Y.; WEXLER, D.; WANG, J.; DOU, S. X.; LIU, H. K. Polyol-mediated synthesis of ultrafine tin oxide nanoparticles for reversible Li-ion storage, **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 915-919, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**, Universidade de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo, 1997.

OXFORD CRYOSYSTEMS. New commercial products-crystallographica Search-Match, **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 379-380, 1999.

PANERO, S.; SCROSATI, B.; WACHTLER, M.; CROCE, F. Nanotechnology for the progress of lithium batteries R&D, **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 90-95, 2004.

PAULINO, J. F.; BUSNARDO, N. G.; AFONSO, J. C. Processamento de pilhas Li/MnO₂ usadas, **Química Nova**, v. 30, p. 718-722, 2007.

PESQUERO, N. C.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio, **cerâmica**, v. 54, p. 233-244, 2008.

POUL, L.; AMMAR, S.; JOUINI, N.; FIÉVET, F. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: A versatile route related to the sol-gel process, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 261-265, 2003.

POUL, L.; JOUINI, N.; FIÉVET, F. Layered hydroxide metal acetates (metal = zinc, cobalt, and nickel): Elaboration via hydrolysis in polyol medium and comparative study, **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 3123-3132, 2000.

PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Hydrolysis in polyol: New route for hybrid-layered double hydroxides preparation, **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 6695-6701, 2005.

RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2** , Tese de doutorado em ciência e engenharia de materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2001.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**, Santa Catarina. Disponível: <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>. Acesso em fevereiro de 2008.

RODRIGUES, J. A. **Raios X: Difração e espectroscopia**, São Paulo: Edufscar, 2005.

SANTIAGO, E. I. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de eletrodos de Li_xCoO_2 obtidos por reação de combustão e método de Pechini**. Tese de doutorado em química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2001.

SANTOS, C. A. **Eletricidade, magnetismo & física moderna**. Disponível: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/>. Acesso em janeiro de 2008.

SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização**. Tese de doutorado em química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, São Paulo, 2002.

SILVERT, P. Y.; ELHSISSEN, K. T. Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process, **Solid State Ionics**, v. 82, p. 53-60, 1995.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**, quinta edição, São Paulo: editora oficial da sociedade brasileira de química, 2002.

SUN, Y.; MAYERS, B.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence, **Nano Letters**, v. 3, p. 955-960, 2003.

TARASCON, J. M.; ARMAND, M. **Nature**, v. 414, p. 359-367, 2001

Universidade de São Paulo, instituto de física, Laboratório de filmes finos. Disponível: <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>. Acesso em julho de 2008.

VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio, **Química Nova**, v. 25, p. 287-299, 2002.

VIAU, G.; VINCENT, F. F.; FIÉVET, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols, **Solid State Ionics**, v. 84, p. 259-270, 1996.

XIE, J.; ZHAO, X. B.; CAO, G. S.; ZHONG, Y. D.; ZHAO, M. J.; TU, J. P. Solvothermal synthesis of nanosized CoSb₂ alloy anode for Li-ion batteries, **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 1903-1907, 2005.

YANG, L.; HNG, H. H.; CHENG, H.; SUN, T.; MA, J. Synthesis of CoSb₃ by a modified polyol process, **Materials Letters**, v. 62, p. 2483-2485, 2008.

APÊNDICE A – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE SONICAÇÃO NA MICROESTRUTURA DO ZnO

Após observar, para a mesma amostra, a diferença entre a microestrutura encontrada através do microscópio eletrônico de varredura e aquela obtida pelo FEG, e comparar os resultados de área superficial específica para cada um destes casos, concluiu-se que era necessário refazer algumas das caracterizações estruturais dos materiais sintetizados com a finalidade de investigar a influência do processo de preparação das amostras para a sua caracterização.

Para os casos acima, é importante salientar que o procedimento de preparação da amostra para o MEV envolveu dispersão rápida em álcool etílico no interior de banho de ultrassom (baixa potência); enquanto a preparação das amostras para o FEG envolveu a dispersão do pó no mesmo tipo de álcool, porém seguido de sonicação por 1 minuto a 90% da potência de 800W.

Para realizar este estudo, duas novas sínteses de ZnO foram realizadas: 4 horas e 8 horas de refluxo. Os procedimentos adotados foram idênticos às sínteses realizadas na obtenção das amostras R4 e R8, descrito anteriormente. Após a coleta e secagem de cada material, as partículas foram dispersas em álcool etílico e uma porção de cada amostra foi submetida ao processo de sonicação durante 1 minuto com potência de 40 % de 700 W e de 90% de 700 W. Após a sonicação as amostras foram secas (100⁰C) e caracterizadas por adsorção de nitrogênio.

Para melhor compreensão, as amostras obtidas das novas sínteses e submetidas ao processo de sonicação serão citadas no texto conforme descrito na Tabela A1.

Tabela A1: Notação das amostras preparadas com tempos de refluxo e potências diferentes.

Tempo de refluxo	Potência da ponta ultrassônica	Notação
4 horas	40 % 700 W	S4-40
	90 % 700 W	S4-90
8 horas	40 % 700 W	S8-40
	90 % 700 W	S8-90

A1. Caracterização por adsorção de N₂

A Figura A1 ilustra as curvas de histereses dos materiais S4-40, S4-90, S8-40 e S8-90.

As isotermas são do tipo II com histerese H1, as quais caracterizam materiais não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos (2-50 nm) ou macroporos (> 50 nm) com formato regular do tipo cilíndrico ou poliédrico.

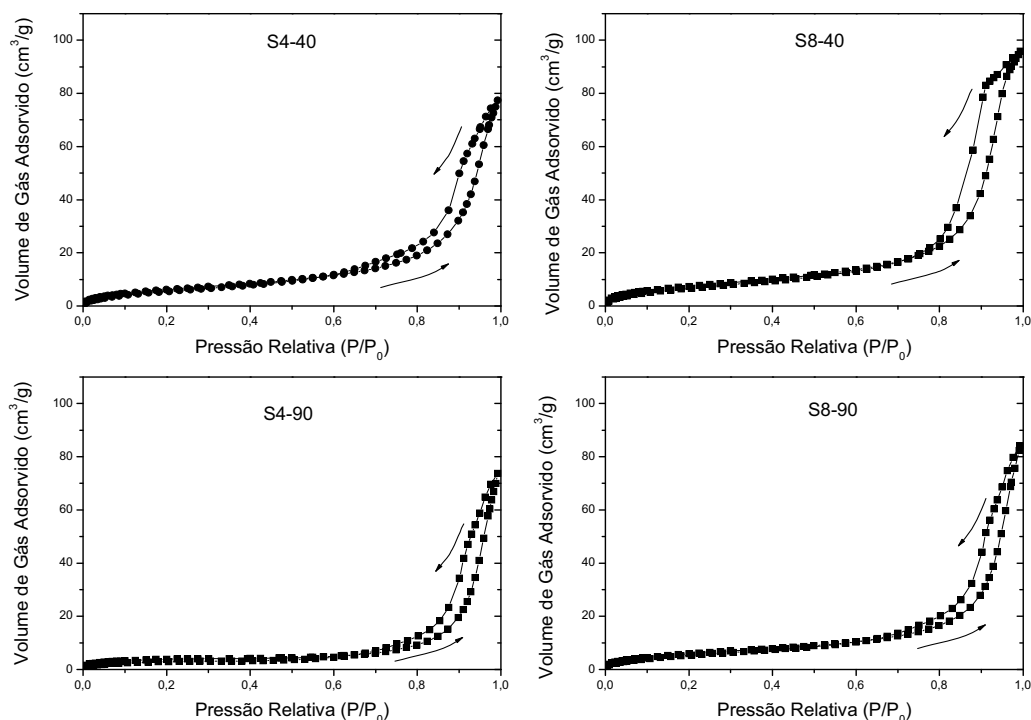


Figura A1: Curvas de histereses dos materiais S4-40, S4-90, S8-40 e S8-90.

Comparando as curvas, observa-se que as curvas das amostras sonicadas com 90% da potência apresentam o processo de dessorção com rápida queda do volume, o que indica maior regularidade na forma dos poros, com relação às amostras preparadas a 40%. Além disto, as amostras sonicadas com maior potência apresentam mais baixos volumes porosos (volume máximo de gás adsorvido). Estas verificações fornecem indícios de que a potência (ou intensidade) do ultrassom determina o grau de desaglomeração ou quebra das partículas testadas.

A Figura A2 ilustra a distribuição do tamanho dos poros para as amostras S4-40, S4-90, S8-40 e S8-90.

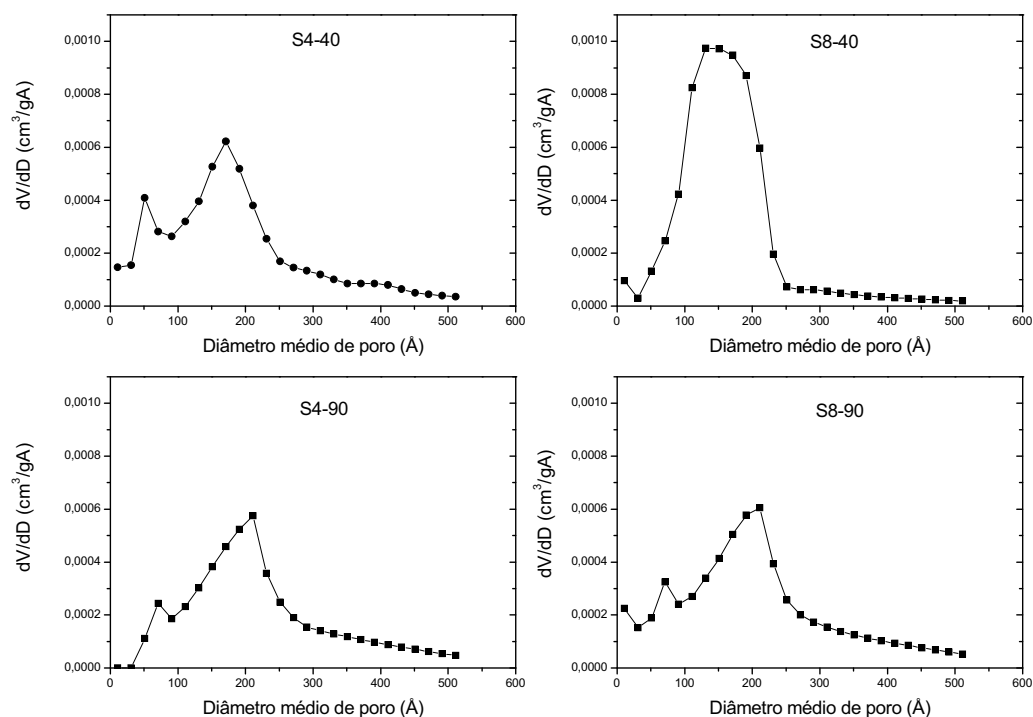


Figura A2: Curvas de distribuição do tamanho de poros dos materiais S4-40, S8-40, S4-90 e S8-90.

A classificação das curvas de histerese como do tipo II corresponde perfeitamente à faixa de tamanho de poros encontradas para estes materiais, de 50 a 250 Å.

As curvas de distribuição de tamanhos de poros apresentadas na Figura A2 ilustraram uma distribuição monomodal para a amostra S8-40 e uma distribuição bimodal para as amostras S4-40, S4-90 e S8-90. Por outro lado, observando estas distribuições e também os valores de tamanho médio dos poros (Tabela A2), foi possível observar que as amostras submetidas ao procedimento de sonicação com maior potência, S4-90 e S8-90, apresentam a maior parte do seu volume poroso relacionado a poros com maior diâmetro do que os poros das amostras sonicadas a 40%. O aumento do diâmetro dos poros após a sonicação mais potente pode ser justificado pelo rompimento dos estreitos poros presentes inicialmente.

Os dados obtidos da curva de histerese e das curvas de distribuição de poros comentados acima justificam a obtenção de valores maiores de área superficial para as amostras sonicadas com 40% da potência da ponta de ultrassom

comparativamente com as amostras sonicadas com 90% da potência. Isto porque as amostras sonicadas com menor potência, além de possuir maior volume de poros, apresentam poros de dimensões menores.

Na Tabela A2, observamos que as amostras submetidas a 40% de potência, S4-40 e S8-40, possuem área superficial igual ou ligeiramente maior que as amostras S4-90 e S8-90, o que está próximo da conclusão dos comentários acima, porém bastante abaixo do esperado.

Tabela A2: Valores obtidos para o volume de poros, área superficial e tamanho de poros das amostras S4-40, S8-40, S4-90 e S8-90.

Materiais obtidos após o processo de sonicação	Volume Máximo de Gás Adsorvido (cm ³ /g)	Área Superficial BET (cm ² x 10 ⁴ /g)	Tamanho Médio de Poros (Å)
S4-40	78	21	175
S4-90	74	21	248
S8-40	96	26	194
S8-90	85	24	216

Baseado nas considerações acima e nos resultados obtidos para a área superficial, conclui-se que apenas a variação da área superficial específica de um conjunto de partículas não define a microestrutura presente neste material.