



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.29.08.09 -TDI

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE
CARBONO, FIBRAS DE CARBONO E POLIANILINA
COMO ELETRODOS EM DISPOSITIVOS DE
CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Dalva Alves de Lima Almeida

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 28 de agosto de 2013.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F5EJKL>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.29.08.09 -TDI

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE
CARBONO, FIBRAS DE CARBONO E POLIANILINA
COMO ELETRODOS EM DISPOSITIVOS DE
CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Dalva Alves de Lima Almeida

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 28 de agosto de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F5EJKL>>

INPE
São José dos Campos
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Almeida, Dalva Alves de Lima.

Al64e Estudo de compósitos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia / Dalva Alves de Lima Almeida. – São José dos Campos : INPE, 2013.

xxxii + 181 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.29.08.09 -TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientadora : Dra. Neidenêi Gomes Ferreira.

1. fibra de carbono. 2. nanotubos de carbono. 3. polianilina.
4. compósitos 5. supercapacitores I.Título.

CDU 621.456.4



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Neidenei Gomes Ferreira



Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Jorge Tadao Matsushima



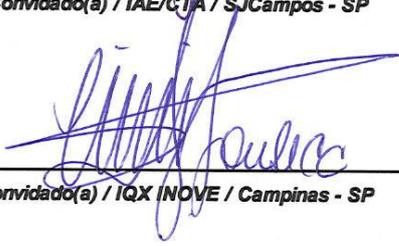
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Mirabel Cerqueira Rezende



Convidado(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dra. Carla Maria Nascimento Polo da
Fonseca



Convidado(a) / IQX INOVE / Campinas - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Dalva Alves de Lima Almeida**

São José dos Campos, 28 de Agosto de 2013

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que elas acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.

Fernando Pessoa

À minha família, em especial a meu pai Domingos Alves de Lima (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos-LABEMAC e Laboratório de Pesquisa Ambiental em Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias - LAQUATEC e pelo suporte e infraestrutura oferecidos para realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo auxílio financeiro de três anos e meio de bolsa de doutorado e pela reserva técnica que possibilitou as viagens a congressos nacionais e internacionais e compras de materiais de consumo para a execução da tese.

Aos professores do LAS/INPE pela acolhida e amizade.

Agradeço imensamente a Deus, pela força, perseverança e conforto nas horas difíceis, a minha família pelo apoio e compreensão, em especial ao Adriano A. L Almeida pelo apoio incondicional e ao Jó Ribeiro, pelo apoio e incentivo nos momentos de aflições. Enfim, a todas as pessoas, que muito colaboraram para a realização deste trabalho:

- ✓ À Prof^a Dra. Neidenêi, pela amizade, orientação e discussões científicas, que viabilizaram a realização deste trabalho, além da dedicação e paciência durante a execução desta tese.
- ✓ À Prof^a Dra. Carla pela amizade, incentivo, colaboração e discussões científicas, companhia de laboratório, que foram de suma importância para a execução deste projeto;
- ✓ À Prof^a Dra. Silmara, pela colaboração e disponibilização das instalações do Laboratório de Caracterização e Aplicação de Materiais-LCAM, durante a fase inicial deste trabalho.

- ✓ Ao Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan, pelo incentivo, amizade e discussões científicas durante a realização desta tese.
- ✓ Ao Prof. Dr. Evaldo José Corat pela colaboração e à Prof^a Dra. Érica Freire Antunes pelo auxílio e discussões dos resultados. Ao Hudson Zanin, Viviane Silva e Vagner Marques pela colaboração e crescimento de amostras.
- ✓ Ao Prof. Dr. José Augusto Rodrigues, aos alunos Pedro e Sayuri, do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão- LCP, pela colaboração e ajuda.
- ✓ Ao Prof. Dr. Elilton Rodrigues Edwards da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / Universidade Estadual Paulista (FEG/UNESP) - Guaratinguetá/SP, pelas medidas de FTIR.
- ✓ À Prof^a Dra. Elaine Marques, pela amizade e apoio durante a fase inicial deste projeto.
- ✓ À Maria Lúcia Brizon pelas imagens de MEV realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS/INPE.
- ✓ À Prof^a. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende da Divisão de Materiais – CTA/IAE/AMR, pelo fornecimento das fibras de carbono utilizadas nesta tese.
- ✓ À Mayara C. D. Oliveira, pela ajuda, amizade e discussões científicas e ao Alexandre Augusto pela ajuda nas atividades de laboratório.
- ✓ À Wanderlene e Roberta, pelo suporte no laboratório;
- ✓ Aos companheiros de trabalhos e/ou da sala: Andrea, Fernanda, Kenya, Adriana, Divani, Raonei, Marta, Diego, Leonardo, entre outros e a todos aqueles que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para a finalização deste trabalho.

RESUMO

Os resultados da preparação, caracterização e aplicação de compósitos binários e ternários constituídos de fibras de carbono (FC), polianilina (PAni) e nanotubos de carbono (NTC) são apresentados e discutidos. Para otimizar o processo de obtenção dos compósitos binários (PAni/FC) foram estudados diferentes tempos de deposição da PAni sobre a FC, visando atingir o "tempo limitante" de exposição da FC no meio reacional contendo monômero de anilina. Esse processo permitiu obter um compósito com propriedades eletroquímicas superiores às de seus materiais constituintes, em termos de estabilidade eletroquímica. Neste trabalho, para a obtenção dos compósitos ternários foram utilizados dois tipos de NTC, o comercial da Aldrich denominado PAni/NTC_A/FC e os produzidos por *Chemical Vapour Deposition* (CVD), designado PAni/NTC_{CVD}/FC. Para preparação dos compósitos PAni/NTC_A/FC, os NTC_A foram dispersos no meio reacional, enquanto que para os compósitos PAni/NTC_{CVD}/FC, a PAni foi depositada nos compósitos binários NTC_{CVD}/FC previamente obtidos por CVD, no qual o NTC_{CVD} foi crescido sobre a FC. Considerando-se a importância das interfaces para a eletroquímica, esta tese apresenta uma minuciosa caracterização morfológica e estrutural dos compósitos, utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Espectroscopia de Espalhamento Raman e a Espectroscopia de Infra-Vermelho (IV). Os materiais compósitos foram também caracterizados por análise Termogravimétrica (TGA), enquanto suas respectivas áreas superficiais foram analisadas pelo método BET (desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller). A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi estudada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Voltametria Cíclica e testes de Carga/Descarga. Esta sistemática caracterização permitiu estabelecer correlações entre os parâmetros de síntese do polímero e as propriedades dos compósitos, visando a aplicação destes como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia. A etapa final consistiu na montagem e na caracterização de um supercapacitor do tipo I, com dois eletrodos iguais do mesmo material ativo, produzidos nas condições otimizadas tanto para os compósitos binários como para os ternários. Todos os compósitos estudados apresentaram grande potencial para aplicação em supercapacitores. Particularmente, o supercapacitor montado com os eletrodos ternários PAni/NTC_A/FC foi o que apresentou melhor desempenho, tanto em termos de estabilidade estrutural quanto de eficiência do dispositivo.

STUDY OF THE COMPOSITE CARBON NANOTUBES, CARBON FIBER AND POLYANILINE AS ELECTRODES IN CONVERSION AND STORAGE ENERGY DEVICES

ABSTRACT

The results of synthesis, characterization and application of binary and ternary composites produced from carbon fiber (CF), polyaniline (PAni) and carbon nanotubes (CNT) are presented and discussed. To optimize the binary composite (PAni/CF) achievement different deposition times to deposit the polyaniline on CF were studied in order to find the exposure "time limiting" of CF in the reaction medium containing aniline monomer. This process permitted to obtain the composite with superior electrochemical properties compared to those of its constituent material, mainly considering its electrochemical stability. In this work, to obtain the ternary composites it was used two types of CNT, the commercial from Aldrich called PAni/CNT_A/CF and another produced by Chemical Vapor Deposition (CVD), designated PAni /CNT_{CVD}/CF. For the PAni/CNT_A/CF composites, the CNT_A were dispersed in the reaction medium whereas the PAni /CNT_{CVD}/CF composites were obtained by the PAni deposition on the binary CNT_{CVD}/FC obtained from the CVD growth. Considering the importance of the electrochemical interfaces, this thesis presents a detailed characterization of composites, including the morphological, structural and electrochemical properties by using Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Scattering Spectroscopy, and Infra-Red (IR) Spectroscopy techniques. The composites were also characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA) as well as their respective surface areas were analyzed by the BET method (developed by Brunauer, Emmett and Teller). The electrochemical characterization of the electrodes was studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cyclic Voltammetry, and Charge/Discharge Curves. This systematic characterization allowed us to establish correlations between the polymer synthesis parameters and the composite properties aiming their application as electrodes in energy conversion and storage devices. The final step consisted of assembly and characterization of a supercapacitor type I, with two identical electrodes of the same active material produced under optimized conditions for both binary and ternary composites. All composites used showed great potential for application in supercapacitors. Particularly, the supercapacitor assembled with the ternary PAni/CNT_A/CF electrodes showed the best performance in terms of its morphological stability in addition to its device efficiency.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Representação esquemática de um supercapacitor de dupla camada.	7
Figura 2.2 - Diagramas esquemáticos de um supercapacitor durante o processo de carga e descarga.	8
Figura 2.3 - Características genéricas esperadas para um supercapacitor do tipo I; compostos por dois eletrodos simétricos, constituídos pelo mesmo material polimérico ativo e mesma dopagem: (a) voltamograma genérico para o material ativo com dopagem tipo- <i>p</i> e (b) a linha sólida apresenta o decaimento do potencial durante a descarga, em corrente constante.	10
Figura 2.4 - Características genéricas esperadas para um supercapacitor do tipo II; um sistema assimétrico baseado em dois polímeros condutores diferentes dopados do tipo <i>-p</i> : a) voltamograma e b) curva de descarga do capacitor.	11
Figura 2.5 - Características esperadas para um supercapacitor do tipo III; um sistema simétrico baseado em um polímero condutor, com ambas as dopagem (<i>p</i> e <i>n</i>): a) voltamograma cíclico para um único eletrodo e b) curva de descarga.	11
Figura 2.6 - Valores de condutividade elétrica, σ ($S\ cm^{-1}$), de polímeros condutores dopados comparados aos de alguns materiais convencionais.	18
Figura 2.7 - Estrutura da polianilina com seus respectivos estados de oxidação.	20
Figura 2.8 - Representação esquemática de um voltamograma cíclico de um filme de polianilina.	21
Figura 2.9 - Nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.	24
Figura 2.10 - Nanotubos de carbono com diferentes simetrias.	25
Figura 2.11 - Exemplos e classificação dos tipos de matrizes hospedeiras.	29
Figura 2.12 - Representação ilustrativa de compósitos de nanotubos de carbono com polímeros, conforme o tipo de interação existe entre os NTCs e as moléculas do monômero.	30
Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema montado para preparar os compósitos.	36
Figura 3.2 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos.	45
Figura 3.3 - Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino com propriedades redox.	48
Figura 4.1 - Micrografias da FC (a) e da PANi na forma de pó (b).	51
Figura 4.2 - Micrografias dos compósitos binários PANi/FC obtidos em tempo de deposição de 30 min, (a-c).	52
Figura 4.3 - Micrografias dos compósitos binários PANi/FC obtidos em tempo de deposição de 60 min, (a-c).	53
Figura 4.4 - Micrografias dos compósitos binários PANi/FC obtidos em tempo de deposição de 90 min, (a-c).	53
Figura 4.5 - Micrografias dos compósitos binários PANi/FC obtidos em tempo de deposição de 120 min (a-c).	54

Figura 4.6 - Micrografias dos compósitos binários PAni/FC obtidos em tempos de deposição de 150 min (a-c).....	55
Figura 4.7 – Curvas termogravimétricas comparativas entre a FC e os dois tempos de deposição, sob atmosfera de Ar.....	57
Figura 4.8 - Espectroscopia Raman da FC, PAni e dos compósitos binários PAni/FC em diferentes tempos de deposição.	59
Figura 4.9 - Espectros de FTIR-ATR da FC e PAni.....	61
Figura 4.10 - Espectros de FTIR-ATR da FC, da PAni e dos compósitos binários obtidos em diferentes tempos de deposição.	63
Figura 4.11 - DRX da FC, PAni e dos compósitos binários PAni/FC em diferentes tempos de deposição 30, 60, 90, 120 e 150 min respectivamente (a); Comparação do espectro da PAni com os compósitos obtidos com 30, 60 e 90 min de deposição (b).....	65
Figura 4.12 - Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura estabilizadas, após 3 ciclos, para FC, PAni/Pt.	67
Figura 4.13 - Voltamogramas cíclicos obtidos para os compósitos binários de PAni/FC preparados em diferentes tempos de deposição em 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ com velocidades de varredura de 10 mV s ⁻¹	68
Figura 4.14 - Voltametria cíclica dos compósitos de PAni/FC obtidas com tempo de deposição de 30 min.	69
Figura 4.15 - Voltametria cíclica dos compósitos de PAni/FC obtidas com tempo de deposição de 60 min.	69
Figura 4.16 - Voltametria cíclica dos compósitos de PAni/FC obtidas com tempo de deposição de 90 min.	70
Figura 4.17 - Voltametria cíclica dos compósitos de PAni/FC obtidas com tempo de deposição de 120 min.	70
Figura 4.18 - Voltametria cíclica dos compósitos de PAni/FC obtidas com tempo de deposição de 150 min.	71
Figura 4.19 - Curvas de C/D da FC, PAni e dos compósitos PAni/FC em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ e potenciais de corte definidos em -0,1 e 0,75 V vs Ag/AgCl.	73
Figura 4.20 - Capacitância específica dos compósitos PAni/FC obtidas em diferentes tempos de deposição.	74
Figura 4.21 - Diagramas de Nyquist da PAni, dos eletrodos compósitos PAni/FC em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ , obtidos em potencial de circuito aberto em toda a faixa de frequências estudada.	76
Figura 4.22 - Região ampliada do Diagramas de Nyquist para a FC, a PAni, e os eletrodos compósitos PAni/FC no intervalo de altas e médias frequências investigado (a); e ampliação do Diagrama da PAni na região de altas frequências (b).	77

Figura 5.1 - Imagens obtidas por MEV da FC (a), PANi (b), NTC _A (c) e dos compósitos de PANi/NTC _A /FC preparados em tempo de deposição de 30 min (d-f), em diferentes aumentos.	80
Figura 5.2 - Imagens obtidas por MEV dos compósitos de PANi/NTC _A /FC obtidos com tempo de deposição de 60 e 90 min (a-f), em diferentes aumentos.	81
Figura 5.3 - Curvas termogravimétrica dos compósitos com diferentes tempos de deposição 30 min, 60 min e 90 min	83
Figura 5.4 - Espectro Raman dos compósitos PANi/NTC/FC com diferentes tempos de deposição.	86
Figura 5.5 - Espectro Raman da região com os picos mais representativo do compósito PANi/NTC _A /FC preparado em tempo de 90min.	86
Figura 5.6 - Espectros de FTIR-ATR da FC, da PANi e do NTC comercial.	87
Figura 5.7 - Espectros de FTIR-ATR da FC, da PANi e dos compósitos PANi/NTC _A /FC preparados em diferentes tempos de deposição.	88
Figura 5.8 - Difratoogramas de raio x da FC, NTC _A , PANi e PANi/NTC _A /FC.	90
Figura 5.9 - Voltametrias cíclicas, obtidas em diferentes velocidades de varredura estabilizadas a partir do 3º ciclo, dos compósitos PANi/NTC _A /FC 30 min em meio H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	91
Figura 5.10 - Voltametrias cíclicas, obtidas em diferentes velocidades de varredura estabilizadas a partir do 3º ciclo, dos compósitos PANi/NTC _A /FC 60 min.	92
Figura 5.11 - Voltametrias cíclicas, obtidas em diferentes velocidades de varredura estabilizadas a partir do 3º ciclo, dos compósitos PANi/NTC _A /FC 90 min.	92
Figura 5.12 - Voltametria cíclica comparativa da FC, PANi e dos eletrodos compósitos PANi/NTC _A /FC nos tempos de deposição de 30, 60 e 90 min em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	94
Figura 5.13 - Curvas de carga/descarga dos compósitos PANi/NTC/FC em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ com densidade de corrente 1mA cm ⁻² e potenciais de corte definidos em -0,1 e 0,75 V vs Ag/AgCl.	95
Figura 5.14 - Capacitância específica de descarga calculada a partir do 3º. ciclo C/D da dos compósitos PANi/NTC/FC em diferentes tempos de deposição, em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ e densidade de corrente de ± 1 mA cm ⁻²	97
Figura 5.15 - Diagramas de Nyquist da FC, PANi e PANi/NTC _A /FC.	99
Figura 5.16 - NTC crescido em FC sem o recobrimento de SiO ₂ (a) e (b) imagem ampliada.	100
Figura 5.17 - Imagens MEV dos eletrodos de FC revestimento com barreira de difusão de SiO ₂ , obtida pela hidrólise do TEOS (a) e (b); e após o crescimento do NTC _{CVD} sobre SiO ₂ /FC (c) e (d).	101
Figura 5.18 - Imagens MEV dos eletrodos de NTC _{CVD} /FC produzidos pela impregnação direta da FC em TEOS (a-b), e as imagens MEV ampliadas dos NTC _{CVD} s verticalmente alinhados (c-d).	102

Figura 5.19 - Voltametria cíclica dos eletrodos de FC (a) e NTC _{CVD} /FC (b) sem pré-tratamento em 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , a avaliação dos picos redox do Fe em diferentes tempos de tratamento com v de 10 mV s ⁻¹ (c), e (d) Voltametria cíclica do eletrodo de NTC _{CVD} /FC em velocidades de varredura diferentes após o tratamento eletroquímico.	104
Figura 5.20 - Espectros Raman da FC, dos compósitos binários NTC _{CVD} /FC sem tratamento (ST), NTC _{CVD} /FC oxidado (OX) e NTC _{CVD} /FC tratamento térmico (TT).	106
Figura 5.21 - Voltametria cíclica de eletrodos de FC e dos compósitos binários NTC _{CVD} /FC ST, NTC _{CVD} /FC OX e NTC _{CVD} /FC TT, em velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	108
Figura 5.22 - Curvas de carga-descarga dos eletrodos de FC e dos compósitos binários NTC _{CVD} /FC ST, NTC _{CVD} /FC OX e NTC _{CVD} /FC TT no intervalo de potencial de -0,1 a 0,75 V em 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	109
Figura 5.23 - Capacitância específica dos eletrodos de FC, NTC _{CVD} /FC ST, NTC _{CVD} /FC OX e NTC _{CVD} /FC TT.	109
Figura 5.24 - Diagramas de Nyquist obtidos para a FC e os compósitos NTC _{CVD} /FC ST, NTC _{CVD} /FC OX e NTC _{CVD} /FC TT, obtidos na faixa de frequências de 10 ⁵ a 10 ³ Hz com amplitude de perturbação de 10 mV.	110
Figura 5.25 - Ampliação da região de altas frequências Diagramas de Nyquist obtidos para a FC e os compósitos NTC _{CVD} /FC ST, NTC _{CVD} /FC OX e NTC _{CVD} /FC TT, obtidos na faixa de frequências de 10 ⁵ a 10 ³ Hz com amplitude de perturbação de 10 mV.	112
Figura 5.26 - Imagens MEV da FC (a), dos compósitos NTC _{CVD} /FC (b) em aumento de 1000x, dos compósitos PANi/NTC _{CVD} /FC em aumentos de 100x (c) e de 1000x (d).	113
Figura 5.27 - Espectros Raman da FC, da PANi, do NTC _{CVD} /FC e do compósito e PANi/NTC _{CVD} /FC.	114
Figura 5.28 - Espectros Raman dos dois compósitos ternários PANi/NTC _A /FC e PANi/NTC _{CVD} /FC.	115
Figura 5.29 - Difratoformas de raios x das amostras de FC, PANi, NTC _{CVD} /FC e FC/NTC _{CVD} /PANi.	116
Figura 5.30 - Difratoformas de raios x comparativos dos compósitos ternários PANi/NTC _A /FC e PANi/NTC _{CVD} /FC, ambos com tempo de deposição de 90 min.	117
Figura 5.31 - Voltametria cíclica dos eletrodos compósitos PANi/NTC _{CVD} /FC com tempo de deposição de 90 min em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	118
Figura 5.32 - Voltametria cíclica da FC, PANi e dos eletrodos compósitos NTC _{CVD} /FC e PANi/NTC _A /FC obtido com 90 min de deposição em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	119
Figura 5.33 - Voltamogramas cíclicos comparativos dos compósitos ternários PANi/NTC _A /FC e o FC/NTC _{CVD} /PANi, ambos com tempo de deposição de 90 min em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	120
Figura 5.34 - Capacitância específica de descarga dos materiais FC, PANi, NTC _{CVD} /FC e do compósitos ternários FC/NTC _{CVD} /PANi com tempo de deposição de 90 min calculada a partir do 3º ciclo C/D em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	121

Figura 5.35 - Valores comparativos de capacitância específica de descarga entre os dois compósitos ternários PANi/NTC _A /FC e o FC/NTC _{CVD} /PANi, ambos com tempo de deposição de 90 min calculada a partir do 3º. ciclo C/D em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	122
Figura 5.36 - Diagramas de Nyquist dos materiais FC, PANi, NTC _{CVD} /FC e do compósitos ternários FC/NTC _{CVD} /PANi com tempo de deposição de 90 min em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ ... 123	123
Figura 5.37 - Diagramas de Nyquist comparativo dos materiais entre os dois compósitos ternários PANi/NTC _A /FC e o FC/NTC _{CVD} /PANi, ambos com tempo de deposição de 90 min em solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	124
Figura 6. 1 - Micrografias dos eletrodos de FC 1000 antes da CD (a) e depois da CD.	126
Figura 6.2 - Micrografias dos eletrodos de PANi/FC 60 min antes da CD (a) e após a CD (b).	127
Figura 6.3 - Micrografias dos eletrodos de PANi/NTC _A /FC 90 min antes da CD (a) e após a CD (b).	128
Figura 6.4 - Micrografias dos eletrodos de PANi/NTC _{CVD} /FC 90 min antes da CD (a) e após a CD (b).	129
Figura 6.5 - Espectroscopia Raman dos eletrodos de PANi/FC 60 min, antes e após a ciclagem.	130
Figura 6.6 - Espectroscopia Raman dos eletrodos de PANi/NTC _A /FC 60 min antes e após a ciclagem... 131	131
Figura 6.7 - Espectroscopia Raman dos eletrodos de PANi/NTC _{CVD} /FC 60 min antes e após a ciclagem.	132
Figura 6.8 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos E1 e E2 de FC a 10 mV s ⁻¹ em meio H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	133
Figura 6.9 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos E1 e E2 de FC em meio H ₂ SO ₄ obtidos em diferentes velocidades de varredura.	134
Figura 6.10 - Curva de carga e descarga do dispositivo de FC com diferentes densidades de correntes (a) e capacitância específica de descarga (b) em meio 1 mol L ⁻¹	135
Figura 6.11 - Diagramas de Nyquist dos eletrodos de FC utilizados no dispositivo em potencial de circuito aberto, em todo intervalo de frequências investigado.....	136
Figura 6.12 - Ampliação Diagramas de Nyquist dos eletrodos de FC no intervalo de altas e médias frequências investigado para os eletrodos virgens e após serem submetidos aos testes de carga/descarga, respectivamente.	136
Figura 6.13 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos compósitos PANi/FC E1 e E2 a 10 mV s ⁻¹ vs. Ag/AgCl (E1 e E2) utilizados na montagem do supercapacitor tipo I.	138
Figura 6.14 - Voltamogramas estabilizados do dispositivo montado com os eletrodos E1 e E2, PANi/FC H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ PANi/FC, em diferentes velocidades de varredura.	138
Figura 6.15 - Curvas de carga e descarga do supercapacitor tipo I em função do tempo em meio H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ com densidades de corrente de 1, 5 e 10 mA cm ⁻²	139
Figura 6.16 - Capacitância específica do supercapacitor tipo I em função do número de ciclos em meio H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ (a) e Eficiência coulômbica(b), ambos calculados com densidade de corrente de 1 mA cm ⁻²	140

Figura 6.17 - Diagramas de Nyquist dos eletrodos de PAni/FC 60 min utilizados no supercapacitor tipo I em potencial de circuito aberto em todo intervalo de frequências investigado.	141
Figura 6.18 - Ampliação dos Diagramas de Nyquist dos eletrodos de PAni/FC 60 min utilizados no supercapacitor tipo I no intervalo de altas e médias frequências para os eletrodos virgens e após serem submetidos aos testes de carga/descarga, respectivamente em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1}	142
Figura 6.19 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos compósitos PAni/NTC _A /FC E1 e E2 a 10 mV s^{-1} vs. Ag/AgCl (E1 e E2) que foram utilizados na montagem do supercapacitor tipo I.	143
Figura 6.20 - Voltamogramas estabilizados do dispositivo montado com os eletrodos E1 e E2, PAni/NTC _A /FC H_2SO_4 1 mol L^{-1} PAni/NTC _A /FC, em diferentes velocidades de varredura.	144
Figura 6.21 - Curvas de carga e descarga do supercapacitor tipo I, montado com os eletrodos dos compósitos PAni/NTC _A /FC (E1 e E2), em função do tempo em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} com densidades de corrente de 1, 5 e 10 mA cm^{-2}	145
Figura 6.22 - Capacitância específica do supercapacitor tipo I, montado com os eletrodos dos compósitos PAni/NTC _A /FC (E1 e E2) em função do número de ciclos de C/D (a) e Eficiência coulômbica (b), ambos calculados com densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1}	145
Figura 6.23 - Diagramas de Nyquist dos eletrodos de PAni/NTC _A /FC utilizados no supercapacitor tipo I em potencial de circuito aberto em todo intervalo de frequência investigado.	146
Figura 6.24 - Ampliação Diagramas de Nyquist dos eletrodos de PAni/NTC _A /FC no intervalo de altas e médias frequências investigado para os eletrodos virgens e após serem submetidos aos testes de carga/descarga, respectivamente em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1}	147
Figura 6.25 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos compósitos PAni/NTC _{CVD} /FC a 10 mV s^{-1} vs. Ag/AgCl (E1 e E2) utilizados na montagem do supercapacitor tipo I.	148
Figura 6.26 - Voltamogramas estabilizados do dispositivo montado com os eletrodos E1 e E2, do dispositivo PAni/NTC _{CVD} /FC H_2SO_4 1 mol L^{-1} PAni/NTC _{CVD} /FC, em diferentes velocidades de varredura.	149
Figura 6.27 - Curvas de carga e descarga do supercapacitor tipo I, montado com os eletrodos de PAni/NTC _{CVD} /FC (E1 e E2), em função do tempo em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} com densidades de corrente de 1, 5 e 10 mA cm^{-2}	150
Figura 6.28 - Capacitância específica do supercapacitor tipo I, montado com os eletrodos de PAni/NTC _{CVD} /FC (E1 e E2), em função do número de ciclos de C/D em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} e Eficiência coulômbica (b), ambos calculados com densidade de corrente de 1 mA cm^{-2}	150

Figura 6.29 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de PANi/NTC _{CVD} /FC utilizado no supercapacitor tipo I em potencial de circuito aberto, em todo intervalo de frequência investigado, em meio H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	152
Figura 6.30 - Ampliação dos Diagramas de Nyquist do eletrodo de PANi/NTC _{CVD} /FC, no intervalo de altas e médias frequências investigado para os eletrodos virgens e após serem submetidos aos testes de carga/descarga, respectivamente.	152

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 - Valores de área superficial obtidos por BET, utilizando N ₂ como adsorvato.....	58
Tabela 4.2 - Atribuições das bandas encontradas, para os compósitos binários obtidos com diferentes tempos de deposição, por espectroscopia Raman.	60
Tabela 4.3 - Valores de carga anódica e catódica dos compósitos PAni/FC a 10 mV s ⁻¹	71
Tabela 4.4 - Valores de Capacitância Específica obtidos para os compósitos PAni/FC em diferentes tempos de deposição em meio H ₂ SO ₄ 1mol L ⁻¹ vs. Ag/AgCl.	75
Tabela 5.1 - Valores de área superficial dos compósitos ternários PAni/NTC _A /FC obtidos por BET.	84
Tabela 5.2 - Dados obtidos do fitting dos espectros Raman para as amostras de FC, NTC _{CVD} /FC ST, NTC _{CVD} /FC OX e NTC _{CVD} /FC TT.	106

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

FC - Fibras de Carbono

PAni - Polianilina

NTC - Nanotubos de Carbono

NTC_A - Nanotubos de Carbono da Aldrich

CVD - *Chemical Vapor Deposition* - Deposição química a partir da Fase Vapor

NTC_{CVD} - Nanotubos de Carbono obtidos por CVD

NTC_{CVD}/FC - Nanotubos de Carbono obtidos por CVD/ Fibra de Carbono

PAni/FC - Polianilina/Fibra de carbono

PAni/NTC_A/FC - Polianilina/ Nanotubos de Carbono da Aldrich/Fibra de carbono

PAni/NTC_{CVD}/FC - Polianilina/Nanotubos de Carbono obtido por CVD/Fibra de carbono

PAN - Poliacrilonitrila

PVDF - poli fluoreto de vinilideno

TEOS - Tetraetilortosilicato

DMA - dimetilacetamida

C_{esp} - Capacitância específica

CDCE - Capacitor de dupla camada elétrica

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

ATR- Refletância total atenuada

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

VC - Voltametria Cíclica

CD - Carga e descarga

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

TGA - Análise termogravimétrica

BET - Brunauer, Emmett e Teller – Iniciais dos criadores da técnica.

DRX - Difração de raios-X

ID - Intensidade da banda D

IG - Intensidade da banda G

I_{pa} - Corrente de pico anódica

I_{pc} - Corrente de pico catódica

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

LISTA DE SÍMBOLOS

Å - Angstrom

Ω - ohm

ρ - Resistividade elétrica

μ - Micro

eV - Elétron Volt

g - Gramas

h - Horas

GPa - Giga Pascal

K - Kelvin

LiCoO₂ - Óxido de cobalto litiado

F g⁻¹ - Faraday por grama-Capacidade energética de supercapacitores

min - Minuto

°C - Graus Celsius

V - Voltagem em Volts

kg - Kilograma

Wh/kg - Densidade de energia gravimétrica

Wh/L - Densidade de energia volumétrica

Ag/AgCl - Prata/ Cloreto de Prata

H₂SO₄ - Ácido sulfúrico

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - persulfato de amônio

NaCl - Cloreto de Sódio

HCl - Ácido Clorídrico

KCl - Cloreto de Potássio

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Breve descrição dos supercapacitores	5
2.2. Fibras de carbono	13
2.3. Polímeros Condutores	16
2.3.1. Polianilina e seus derivados	18
2.4. Nanotubos de carbono.....	22
2.4.1. <i>Obtenção dos nanotubos de carbono pelo método CVD</i>	26
2.5. Compósitos.....	27
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1. Obtenção dos compósitos binários PANi/FC.....	35
3.1.1. <i>Síntese da PANi em FC em diferentes tempos de deposição</i>	35
3.1.2. <i>Síntese da PANi na forma de pó (eletrodo comparativo PANi/Pt)</i>	36
3.2. Obtenção dos compósitos ternários PANi/NTC _A /FC pela síntese química da anilina	37
3.3. Produção de nanotubos de carbono sobre FC pelo método CVD térmico - NTC _{CVD}	37
3.3.1. <i>Purificação dos eletrodos NTC_{CVD}/FC por tratamento térmico e eletroquímico</i>	38
3.4. Síntese dos compósitos PANi/NTC _{CVD} /FC obtidos pela síntese química da anilina, utilizando NTCs produzidos por CVD térmico:	38
3.5. Caracterização	39
3.5.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	39
3.5.2. <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	40
3.5.3. <i>Análise pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)</i>	40
3.5.4. <i>Espectroscopia de Raman</i>	41
3.5.5. <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)</i>	42

3.5.6.	<i>Difração de raio x (DRX)</i>	43
3.5.7.	<i>Caracterização eletroquímica</i>	44
3.5.7.1.	<i>Voltametria cíclica</i>	45
3.5.7.2.	<i>Testes de carga e descarga</i>	46
3.5.7.3.	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	47
3.6.	Montagem dos dispositivos utilizando os eletrodos dos compósitos binários de PANi/FC 60 min de deposição e dos ternários PANi/NTC _A /FC e PANi/NTC _{CVD} /FC com 90 min de deposição.	48
4 ANÁLISE MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS PANI/FC		
51		
4.1.	MEV dos compósitos PANi/FC preparados em diferentes tempos de deposição	51
4.2.	Análise termogravimétrica (TGA)	55
4.3.	Análise da área superficial específica por BET	57
4.4.	Espectroscopia Raman dos compósitos PANi/FC	58
4.5.	Análise de FTIR-ATR dos compósitos binários PANi/FC	60
4.6.	Difratometria de raios x dos compósitos PANi/FC.....	63
4.7.	Caracterização eletroquímica dos compósitos PANi/FC com diferentes tempos de deposição	66
4.7.1.	<i>Voltametria cíclica: estudo da reversibilidade</i>	66
4.7.2.	<i>Análise cronopotenciométrica</i>	72
4.7.3.	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i>	75
5 ANÁLISE MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS TERNÁRIOS PANI/NTC/FC PREPARADO EM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO.....		
79		
5.1.	Análises dos compósitos ternários de PANi/NTC _A /FC utilizando NTC comercial	79
5.1.1.	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	79
5.1.2.	<i>Análise termogravimétrica</i>	81
5.1.3.	Análise da área superficial por BET	83
5.1.4.	<i>Espectroscopia Raman</i>	84

5.1.5.	<i>Análise por FTIR-ATR</i>	87
5.1.6.	<i>Difratometria de raios x do compósito PAni/NTC_A/FC</i>	89
5.1.7.	<i>Caracterização eletroquímica dos compósitos PAni/NTC_A/FC com diferentes tempos de deposição</i>	90
5.1.7.1.	<i>Voltametria cíclica</i>	90
5.1.7.2.	<i>Análise cronopotenciométrica</i>	95
5.1.7.3.	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	97
5.2.	<i>Análise dos compósitos ternários PAni/NTC_{CVD}/FC utilizando NTC crescido diretamente na FC por CVD térmico</i>	99
5.2.1.	<i>Produção de nanotubos de carbono sobre a fibra de carbono pelo método CVD térmico</i>	100
5.2.1.1.	<i>Purificação dos eletrodos NTC_{CVD}/FC por tratamento térmico e eletroquímico</i>	103
5.2.1.2.	<i>Caracterização eletroquímica dos eletrodos NTC_{CVD}/FC</i>	107
5.2.2.	<i>Compósitos PAni/NTC_{CVD}/FC obtidos pela síntese química da anilina</i> ..	112
5.2.2.1.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	113
5.2.2.2.	<i>Espectroscopia Raman</i>	114
5.2.2.3.	<i>Difração de raio-x</i>	115
5.2.2.4.	<i>Caracterização eletroquímica</i>	117
5.2.2.5.	<i>Voltametria cíclica</i>	117
5.2.2.6.	<i>Cronopotenciométrica</i>	120
5.2.2.7.	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	122
6	MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS UTILIZANDO COMO ELETRODOS OS COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS	125
6.1.	<i>Análise comparativa da morfológica e estrutura dos eletrodos antes e após os testes de carga e descarga</i>	126
6.1.1.	<i>MEV</i>	126
6.1.2.	<i>Espectroscopia Raman</i>	129
6.2.	<i>Montagem de um supercapacitor utilizando eletrodos de FC</i>	132
6.3.	<i>Montagem do supercapacitor utilizando eletrodos de compósitos binários PAni/FC 60 min</i>	137

6.4.	Montagem do supercapacitor com os eletrodos de compósito ternário PA _{ni} /NTC _A /FC 90 min.....	142
6.5.	Montagem do supercapacitor utilizando como eletrodos o compósito ternário PA _{ni} /NTC _{CVD} /FC 90 min	147
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	153
8	CONCLUSÕES	157
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	159
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
	APÊNDICE A - Publicações.....	179

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes alternativas para o armazenamento e a conversão de energia tem sido de grande interesse mundial, principalmente, devido ao possível esgotamento de combustíveis fósseis e à questão ambiental. É neste contexto que os supercapacitores, também conhecidos como capacitores eletroquímicos, são susceptíveis de desempenhar um papel importante no futuro em sistemas de armazenamento de energia, com significativas vantagens, que incluem a grande densidade de potência, o ciclo de vida longo e com segurança operacional [1].

Normalmente as pesquisas relacionadas ao estudo de supercapacitores são divididas em duas grandes áreas, que levam em consideração a forma de armazenamento de energia destes dispositivos, que são os supercapacitores eletroquímicos de dupla camada e os supercapacitores redox ou *pseudo*-capacitores [2]. No caso dos supercapacitores de dupla camada, um dos materiais que tem sido extensamente estudado é o carbono em suas várias formas alotrópicas, cujo foco principal é obter eletrodos de elevada área superficial com matriz de baixa resistividade elétrica. Há muito tempo os materiais carbonosos têm sido incorporados em eletrodos de dispositivos de conversão e armazenamento de energia, com vários propósitos. Dentre eles podem ser citados suportes para materiais ativos, catalisadores de transferência de elétrons, hospedeiros de intercalação, substratos para ligações de corrente, e como agentes para o controle de transferência de calor, de porosidade, de área superficial e capacitância, e dentre outros [3]. O grande interesse por materiais à base de carbono para eletrodos de supercapacitores é decorrente de uma combinação única de propriedades físicas e químicas que atendem a muitos requisitos implícitos nestes dispositivos. Além disso, estes materiais apresentam boa resistência à corrosão, estrutura de poros controlada, processabilidade e custo relativamente baixo [3]. Com relação aos supercapacitores redox, os materiais *pseudo*-capacitivos mais estudados para aplicação como eletrodos são os óxidos de metais de transição, particularmente, o óxido de rutênio e os polímeros condutores, tais como o polipirrol, politiofeno e a polianilina [4]. Considerando que nesses dispositivos a carga armazenada é proveniente de processos redox, este tipo de supercapacitor apresenta um comportamento similar ao de baterias [5].

Diante do que foi exposto, o objetivo deste trabalho consiste em desenvolver eletrodos utilizando materiais à base de carbono associados ao polímero condutor (polianilina). Para tal propósito, foram preparados compósitos binários e ternários, utilizando como materiais, fibras de carbono, nanotubos de carbono e polianilina, com o intuito de utilizá-los como eletrodos em supercapacitores redox.

No primeiro Capítulo desta tese apresenta uma breve introdução do trabalho realizado e os tópicos que abordados nos demais capítulos.

No segundo Capítulo está apresentada a revisão bibliográfica, que contém uma breve descrição dos supercapacitores e dos materiais que são foram utilizados nestes dispositivos.

No Capítulo 3 está apresentada a descrição detalhada da síntese dos eletrodos e suas várias formas de caracterização, ou seja, será descrito a síntese da PANi sobre FC, formando um novo compósito binário, com maior área eletroquímica ativa.

O Capítulo 4 apresenta os resultados de síntese e as caracterizações morfológica, estrutural e eletroquímica dos compósitos binários, constituídos de polianilina (PANi) depositada sobre fibras de carbono (FC). Este capítulo apresenta a análise da morfologia, da estrutura e das propriedades eletroquímicas do compósito PANi/FC. Além disso, serão apresentados os detalhes da obtenção de compósitos em diferentes tempos de deposição, levando-se em consideração a melhor condição experimental de síntese química da PANi. Para isso, será apresentado o estudo comparativo considerando cinco tempos de desposição (30, 60, 90, 120 e 150 min). Baseado na literatura, o tempo para cessar a reação de polimerização da anilina é em torno de 2 h [6]. Desta forma, determinou-se o "tempo limitante" de exposição da FC no meio reacional contendo o monômero anilina, com o intuito de otimizar as condições de síntese da PANi sobre a FC, de forma a obter um compósito binários com propriedades eletroquímicas superiores às de seus materiais constituintes. Este estudo foi acompanhado por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), por voltametria cíclica e por curvas de carga e descarga. Este capítulo também apresenta a caracterização estrutural por espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia no infravermelho por

transformada de Fourier com Refletância total atenuada (FTIR-ATR), difração de Raios X; e eletroquímica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) dos compósitos binários obtidos nas condições otimizadas.

No Capítulo 5 estão apresentados os resultados referentes aos compósitos ternários de PANi/NTC/FC utilizando dois tipos de nanotubos de carbono: NTC_A, da Aldrich e o NTC_{CVD}, obtido por crescimento CVD (*Chemical Vapour Deposition*) diretamente na FC. Particularmente, os compósitos (PANi/NTC_A/FC) foram obtidos pelo crescimento de PANi sobre FC, imersa em uma solução contendo NTC comercial, previamente dispersos e funcionalizados no meio reacional, formando um novo material compósito ternário, com o intuito de se obter eletrodos com maior área eletroquímica ativa. Os compósitos foram obtidos em diferentes tempos de deposição de 30, 60 e 90 min e a caracterização morfológica e estrutural foram realizadas por MEV, espectroscopia de espalhamento Raman, difração de Raios X e FTIR-ATR. Além disso, é apresentada a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica, curvas de carga/descarga e EIE. Utilizando o NTC_{CVD} foram obtidos os compósitos PANi/NTC_{CVD}/FC. Nesta etapa, primeiramente, foram obtidos os compósitos binários NTC_{CVD}/FC, pela pirólise da cânfora com ferroceno. Nesse processo, foi necessário, primeiramente, estudar o processo de purificação os compósitos NTC_{CVD}/FC por tratamento térmico e por tratamento eletroquímico anódico, para minimizar o efeito do Fe antes do crescimento da PANi. Após essa etapa, os compósitos ternários PANi/NTC_{CVD}/FC foram formados depositando-se a PANi em um tempo otimizado de 90 min e analisados por MEV, Raman, FTIR-ATR, difração de Raios X e caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica, curvas de carga/descarga e EIE.

No Capítulo 6 é apresentado a montagem dos dispositivos de bancada, ou seja, os supercapacitores do tipo I, com dopagem p. Para a montagem dos supercapacitores foram selecionados, para compor os eletrodos, os compósitos binários PANi/FC obtidos com 60 min de deposição, os compósitos ternários PANi/NTC_A/FC e PANi/NTC_{CVD}/FC, ambos com tempo de deposição de 90 min. Também foi montado um dispositivo somente com a FC, de forma a avaliar sua contribuição no desempenho dos supercapacitores. Foram feitas as caracterizações eletroquímicas dos eletrodos

individuais e dos dispositivos, por meio de voltametria cíclica com diferentes velocidades de varredura, curvas de carga/descarga com diferentes densidades de correntes e EIE. O tempo de vida foi avaliado por curvas de carga/descarga e medidas de EIE.

No Capítulo 7 estão as principais conclusões deste trabalho, considerando todos os compósitos estudados, finalizando com algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, o desenvolvimento de novos materiais para a produção de dispositivos modernos, que possibilitem soluções para o problema energético mundial, tem sido alvo de intensa pesquisa. Este interesse não está apenas relacionado com a escassez de energia, mas também com a obtenção de outras fontes de energia, que causem menos impacto ambiental. Os supercapacitores têm desempenhado um papel de destaque nos grupos de investigação energética, com o desenvolvimento de novos estudos visando reduzir os problemas energéticos e ambientais. O número de publicações relacionado com a área de dispositivos eletroquímicos como, por exemplo, baterias e supercapacitores redox têm crescido exponencialmente nesta década [7]. Nas próximas seções será apresentada uma breve descrição dos supercapacitores e dos tipos de materiais que são utilizados como eletrodos para esses dispositivos.

2.1. Breve descrição dos supercapacitores

A diferença básica entre supercapacitores e capacitores dielétricos convencionais está relacionada com as densidades de energia e de potência, que cada tipo pode armazenar. Os capacitores eletrolíticos convencionais, com capacitâncias superiores a 10 000 μF , são comuns em nossos dias e são utilizados em microprocessadores, microcontroladores, memórias RAM, etc., com baixo consumo energético. Já os supercapacitores apresentam uma capacidade de armazenamento de carga extremamente elevada que se aproxima de uma bateria, e podem alimentar aparelhos de baixo consumo por horas, dias ou mesmo semanas [8].

Os supercapacitores e baterias são dispositivos muito semelhantes, diferenciando-se somente com relação ao armazenamento de carga. No caso de supercapacitores, o armazenamento de carga é de origem capacitiva e faradáica, enquanto que em baterias o armazenamento ocorre apenas por processos faradáicos, os quais estão associados com as reações redox ocorridas durante o processo de carga e descarga [9,10]. Esta diferença faz com que o processo operacional destes dispositivos seja diferente quando fornecem energia a um circuito externo, mas no final, ambos podem fornecer energia a este circuito.

Ao contrário das baterias, os supercapacitores são capazes de liberar grandes quantidades de energia, instantaneamente. Isso os tornam promissores em várias aplicações, inclusive para o uso em veículos elétricos e para o armazenamento da energia gerada pelos ventos ou por células solares, liberando-a em momentos de picos de consumo sem depender dos elementos naturais [11]. A aplicação mais promissora para os novos supercapacitores está vinculada aos veículos híbridos, embora sua combinação com energias limpas, como a solar e a eólica, possa transformá-los numa solução viável até mesmo para o abastecimento residencial em áreas não atendidas pela rede tradicional de distribuição. A energia gerada nos momentos de sol ou quando há vento, poderia ser armazenada em capacitores e liberada quando necessária. Atualmente, este princípio já está em funcionamento, porém, a utilização envolve baterias de chumbo-ácidas, com pequena capacidade de retenção de energia e vida útil curta [12].

Nos últimos anos, os supercapacitores, por serem dispositivos de alta densidade de energia, têm desempenhado um papel cada vez mais importante em aplicações como fonte auxiliar de energia. Além de sua combinação com baterias elétricas e veículos híbridos [13], têm sido também muito utilizados como fonte de alimentação de *backup* para a memória do computador, telefone celular, etc., [14, 15,16].

Para estes dispositivos, existem dois mecanismos de armazenamento de energia: de dupla camada elétrica e os *pseudos* capacitores [17]. No supercapacitores de dupla camada elétrica, os eletrodos são constituídos por um material de alta porosidade, geralmente, carbono ativado com alta área específica. Sua estrutura é formada por um conjunto de placas do capacitor que estão separadas entre si por um material poroso impregnado em um eletrólito (responsável pela condutividade iônica do meio) e que permite a formação da dupla camada elétrica. O acúmulo de carga se dá de forma eletrostática ocorrendo somente sobre a superfície do eletrodo, sendo, portanto, baseado na separação de carga interfacial eletrodo/eletrólito ao redor de partículas de carbono dispersas no eletrodo [18]. Neste caso, não há transporte de carga por reações redox ou são praticamente desprezíveis. Geralmente, estes dispositivos possuem um tempo de vida mais longo, quando comparado ao de uma bateria convencional, ou seja, maior que

10^5 ciclos de carga e descarga [19] capazes de atingir uma capacidade específica superior a 7000 F kg^{-1} , com base na acomodação de carga eletrostática. A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática de um supercapacitor de dupla camada.

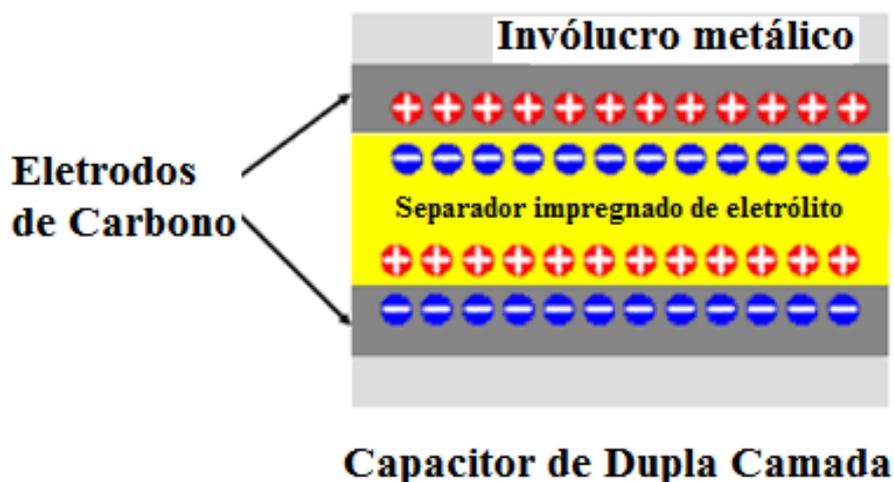


Figura 2.1 - Representação esquemática de um supercapacitor de dupla camada.

Fonte: adaptada de [20].

Com relação aos *pseudos* capacitores, a capacitância é resultado de reações redox rápidas e reversíveis (reações faradáticas) que ocorrem perto e na superfície do eletrodo [21]. Neste mecanismo os elétrons são retirados do eletrodo, no processo de oxidação, o que resulta em uma densidade de carga positiva fazendo com que os íons de carga negativa presentes no eletrólito se incorporem instantaneamente ao material para eletroneutralizar as mesmas. Por outro lado, no processo de redução, os elétrons são recebidos pelo eletrodo tornando-o com uma densidade de carga negativa e promovendo a inserção de cátions presentes no eletrólito, eletroneutralizando o sistema. Este mecanismo dá origem ao que se chama *pseudo*-capacitância, que é a formação momentânea da dupla camada elétrica, em todo o volume do eletrodo [21]. O armazenamento de energia em supercapacitores redox tem como vantagens: uma baixa voltagem de operação, elevada reversibilidade eletroquímica e variação da capacitância com a voltagem. Em muitas situações, os dispositivos redox apresentam uma capacitância maior quando comparado a um capacitor de dupla camada elétrica [22]. A Figura 2.2 mostra um desenho ilustrativo de um supercapacitor redox.

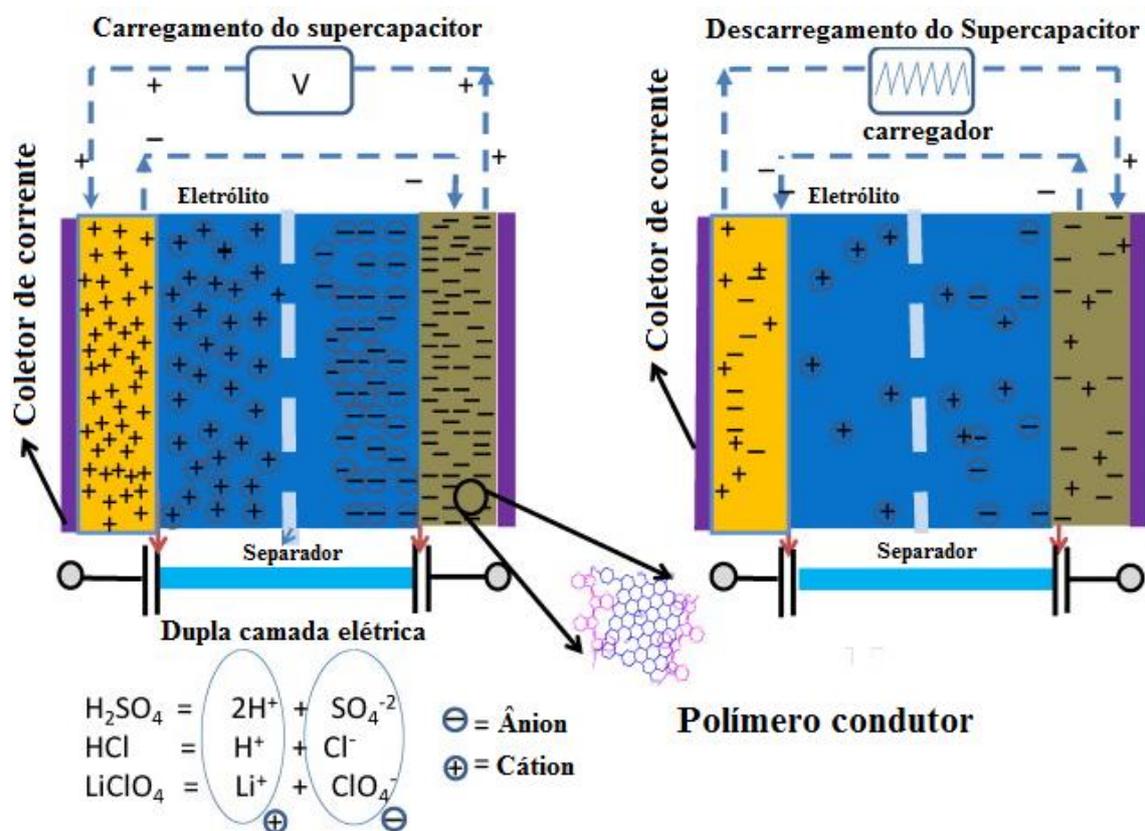


Figura 2.2 - Diagramas esquemáticos de um supercapacitor durante o processo de carga e descarga.

Fonte: adaptado de [23].

Os eletrodos que compõem estes dispositivos são, geralmente, compostos de óxidos de metais de transição, nitritos e os polímeros condutores, que possui área superficial relativamente elevada ($1500\text{-}2400\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), tais como RuO_2 hidratado, Fe_3O_4 , NiO_x poroso, CoO_x , MnO_2 [24]. Espera-se que a capacitância de um supercapacitor redox constituído por materiais eletroativos com vários estados de oxidação ou estruturas (por exemplo, óxidos de metais de transição e polímeros condutores) seja maior que a de um capacitor de dupla camada. Dentre os óxidos metálicos disponíveis, o RuO_2 é o que apresenta o melhor desempenho, porém, seu custo elevado inibe sua aplicação comercial. Assim, os polímeros condutores têm propriedades vantajosas no que diz respeito ao baixo custo, facilidade de síntese, boa estabilidade no ar e condutividade relativamente alta (na ordem de 10^2 S cm^{-1} após serem dopados) [25,26,27].

Os polímeros condutores, frequentemente, citados na literatura para aplicação em eletrodos de supercapacitores são o polipirrol, o politiofeno, o poli (etilenodioxítiofeno) e a polianilina (PAni) [28]. O polímero PAni é o candidato mais promissor para aplicações práticas, devido ao controle reversível de suas propriedades elétricas, à boa processabilidade, à estabilidade ambiental e ao baixo custo. De acordo com a referência [29], os materiais obtidos com dimensões nanométricas podem apresentar maior área ativa, conseqüentemente, promove o aumento da área de interface no eletrodo/eletrólito e diminuição do comprimento de difusão de cátions no interior destes materiais, que resulta em melhor desempenho eletroquímico. Segundo a literatura [29], a PAni sintetizada em escala nanométrica apresenta propriedades condutoras excepcionais, associadas ao uso de carbono poroso, nanotubos de carbono, ou mesmo grafeno como um modelo nano-arquitetônico. Nos compósitos resultantes foi observado não somente o aumento da capacidade específica de 233 a 1220 F g⁻¹, mas também a minimização dos problemas de degradação durante a ciclagem, causada por tensão mecânica. Esta tensão proveniente da dilatação e contração decorrente da inserção e deinservação de contra íons, na estrutura do polímero, durante os processos redox [30]. Nas aplicações reais, os valores de capacitância com área normalizada (F cm⁻²) são bons indicadores do desempenho de supercapacitores, embora os valores de capacitância gravimétrica (F g⁻¹) têm sido usada na literatura para a comparação do desempenho de supercapacitores. Normalmente, a maioria dos eletrodos com baixa quantidade de PAni pode atingir valores muito altos de capacitância gravimétrica, porém, com valores baixos de capacitância de área normalizada, que restringem sua utilidade em aplicações práticas. A referência [29] reporta que altos valores de capacitância gravimétrica, acima de 100 F g⁻¹, associados aos valores de capacitância de área normalizada para os eletrodos são cruciais para o sucesso comercial.

A versatilidade dos polímeros condutores permite obter diferentes configurações de supercapacitores redox. Essa característica faz com que esses materiais possam ser submetidos a uma dopagem do tipo p quando oxidados, com a inserção de ânions nas cadeias poliméricas, ou do tipo n quando são reduzidos, com a inserção de cátions em sua estrutura, de forma a contrabalançar as cargas [31]. De acordo com a literatura, a

capacidade de armazenamento de carga e a faixa de potencial de aplicação variam de acordo com os diferentes tipos de dispositivos [30]. Com relação aos supercapacitores do tipo I, esses são compostos por dois eletrodos simétricos, constituídos pelo mesmo material polimérico ativo e mesma dopagem. Assim, quando o capacitor está totalmente carregado, um dos eletrodos está 50 % dopado, enquanto que o outro está 50 % desdopado, como mostra a Figura 2.3. Durante o processo de descarga, o eletrodo desdopado se oxida, enquanto que o dopado se reduz, até que ambos atinjam uma diferença de potencial igual a zero. Desta forma, a carga liberada na descarga do dispositivo é metade da carga do eletrodo totalmente dopado.

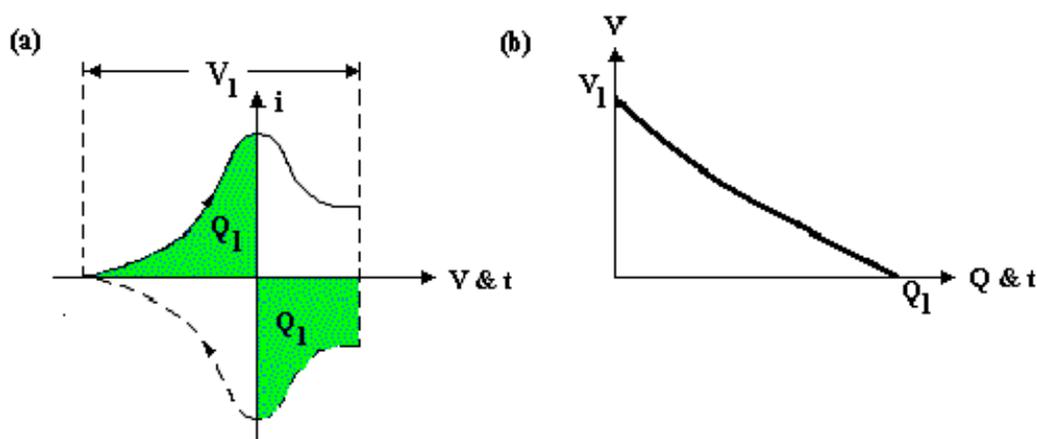


Figura 2.3 - Características genéricas esperadas para um supercapacitor do tipo I; compostos por dois eletrodos simétricos, constituídos pelo mesmo material polimérico ativo e mesma dopagem: (a) voltamograma genérico para o material ativo com dopagem tipo- p e (b) a linha sólida apresenta o decaimento do potencial durante a descarga, em corrente constante.

Fonte: Adaptado de [32]

No caso dos supercapacitores do tipo II, cada eletrodo é constituído por um material polimérico diferente, ou seja, formado por dois diferentes polímeros condutores com dopagem p [30]. O comportamento esperado para estes dispositivos é apresentado na Figura 2.4.

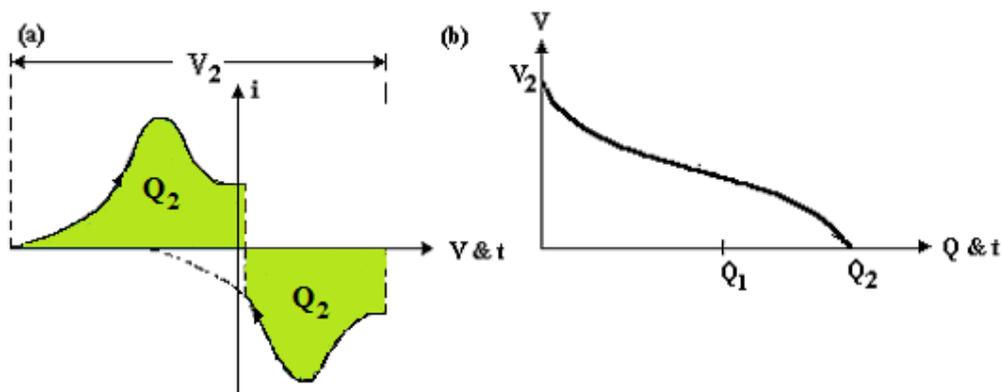


Figura 2.4 - Características genéricas esperadas para um supercapacitor do tipo II; um sistema assimétrico baseado em dois polímeros condutores diferentes dopados do tipo $-p$: a) voltamograma e b) curva de descarga do capacitor.

Fonte: Adaptado de [32].

A terceira configuração, ou seja, o supercapacitor do tipo III é constituído por dois eletrodos do mesmo material polimérico ativo, com diferentes dopagens, isto é, um eletrodo com dopagem do tipo p e o outro com n . [33], como ilustra a Figura 2.5. Estes dispositivos apresentam diferentes faixas de potencial de operação, que são usados para classificar os diferentes tipos de capacitores eletroquímicos apresentados.

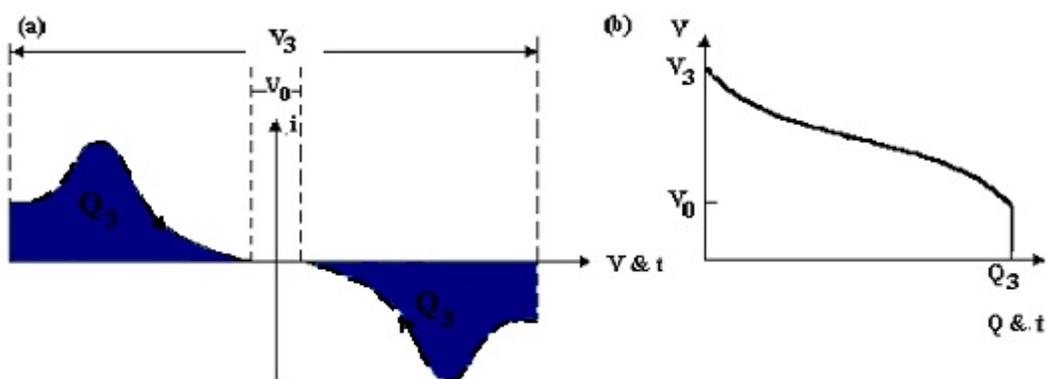


Figura 2.5 - Características esperadas para um supercapacitor do tipo III; um sistema simétrico baseado em um polímero condutor, com ambas as dopagem (p e n): a) voltamograma cíclico para um único eletrodo e b) curva de descarga.

Fonte: Adaptada de [32].

Um dos maiores inconvenientes encontrado na aplicação dos polímeros condutores como eletrodos em dispositivos de energia está relacionado com a sua baixa estabilidade durante a ciclagem, devido às alterações no volume desses filmes com o processo de dopagem/desdopagem. Esse processo provoca a dilatação/redução no volume do filme polimérico, alterando sua morfologia e comprometendo suas propriedades condutoras. Estas alterações, que ocorrem durante o processo de carga/descarga no polímero condutor são decorrentes do processo de síntese que, de acordo com a literatura [16], ocorrem principalmente quando a polimerização acontece de forma aleatória, com a incidência de uma grande quantidade de ligações cruzadas. Uma forma de reduzir este efeito consiste em utilizar uma matriz que serve como molde para o crescimento do polímero. Para tal finalidade, os materiais carbonosos, como nanotubos de carbono (NTC), fibras de carbono (FC) entre outros, têm demonstrado serem excelentes materiais para a orientação das cadeias de polímeros condutores, durante o processo de síntese [34]. Recentemente, reportando por alguns autores [28, 30], que a utilização de folhas de grafeno, como *template* de nano arquitetura para a síntese de PANi em escala nanométrica, tem sido uma forma de preparar materiais com excepcionais propriedades condutoras, além de minimizar a questão da degradação causada por problemas mecânicos.

Segundo a Referência [35], o crescimento de nanotubos de carbono (NTC), em tecidos de carbono ativado, baseados em poliacrilonitrila (PAN), tem sido apresentado como uma nova técnica utilizada para obter-se compósitos. Esses compósitos com dimensões micro e nanométrica podem servir como excelentes material de eletrodo de capacitores de dupla camada elétrica (CDCE).

Nanotubos presentes na composição de materiais compósitos podem desempenhar duas importantes funções na performance de CDCE. A primeira função está associada a sua excelente condutividade, que pode promover a transferência eletrônica ou menor resistência de contato entre coletor de corrente e o compósito de carbono. A segunda função é proporciona uma área de superfície exterior adicional para a formação da dupla camada, como também a mudança da distribuição de tamanho dos poros, que passam de micro para meso (com tamanho de poros que variam de 2 a 50 nm) e que pode reduzir a

resistência à transferência iônica e melhorar a capacidade de descarga [36]. Desta forma, os canais mesoporosos provenientes dos NTCs, pode proporcionar maior porosidade disponível tornando-se mais acessível o transporte iônico e o armazenamento de energia. Por outro lado, os nanoporos resultantes na estrutura de carbono limita a taxa de transporte molecular ou iônico, restringindo sua aplicação do carbono como adsorvente ou como eletrodos em sistemas eletroquímicos, como por exemplo, em capacitores de dupla camada elétrica.

A produção de compósitos baseados em polímeros condutores e materiais carbonosos têm sido citada na literatura por vários autores, onde relatam um aumento na condutividade elétrica, bem como nas propriedades mecânicas da matriz do polímero original [37, 38, 39, 40, 41].

Portanto, materiais carbonosos condutores, como por exemplo, FC e/ou NTC, têm se mostrado ideal como suporte para os sítios ativos eletroquímicos de polímeros condutores [42]. Além disso, esses materiais apresentam outras propriedades atrativas como elevadas áreas de superfície e condutividade, além de estabilidades térmica e química. Além disso, na FC, o custo é relativamente baixo. Nesses materiais, o armazenamento de carga elétrica é puramente capacitivo, com ocorrência de acúmulo de cargas iônicas na interface eletrodo/eletrólito [43]. Este comportamento capacitivo pode ainda ser melhorado incorporando-se espécies ativas, como por exemplo, polímeros condutores, que contribuem para o aumento na capacitância específica total [44, 45, 46, 47]. Baseado no que foi exposto, segue uma breve descrição dos materiais citados como eletrodos em supercapacitores.

2.2. Fibras de carbono

Atualmente, os eletrodos metálicos, tais como platina ou ouro, apresentam custo muito elevado, o que inviabiliza o seu uso em diversas aplicações tecnológicas. Isso tem motivado às inúmeras pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais com características adequadas para tais aplicações, ou seja, materiais que suportem uma ampla faixa de potencial e baixa taxa de absorção de moléculas orgânicas e de formação de óxidos [48]. Os materiais carbonosos, incluindo as mais variadas formas, tais como:

o carbono vítreo, o grafite pirolítico, a FC, o NTC, etc., têm sido extensivamente estudados para substituir os eletrodos metálicos, uma vez que, possuem características importantes em razão da combinação de suas propriedades químicas e físicas. Essas propriedades são: elevada condutividade e área superficial, podendo variar de 1 a 2000 m² g⁻¹, boa resistência à corrosão, estabilidade em alta temperatura, estrutura controlada de poros, processabilidade e compatibilidade para a formação de compósitos e custo relativamente baixo [49]. Particularmente, as fibras de carbono têm recebido considerável atenção, por que são materiais que apresentam elevada área superficial, capazes de proporcionar excelentes compósitos para aplicação como eletrodos em capacitores eletroquímicos de dupla camada, e também pelo fato de serem comercialmente disponíveis e baratos [48].

De acordo com a literatura [50], as FCs pertencem à classe dos materiais carbonosos, com elevada resistência mecânica. Para serem classificadas como FCs é necessário ter em sua composição pelo menos 90% de carbono, que podem ser obtidas pela carbonização controlada de precursores apropriados. A produção de FCs tornou-se mais significativa na década de 50. Estas fibras apresentavam um valor de resistência à tração específica 30 vezes maior comparado aos materiais produzidos a partir de metais, como o aço, alumínio ou titânio, que possibilitou a produção de materiais mais leves e com melhor desempenho mecânico, que eram pré-requisitos fundamentais para a indústria aeronáutica.

FCs são obtidas pela carbonização de precursores numa faixa de temperatura final que pode variar entre 1000 e 2000 °C e apresentam de 90 a 95% de carbono elementar em sua composição. Geralmente são produzidas a partir de materiais orgânicos termofixos tais como celulose (ou rayon®), resinas fenólicas, poliacrilonitrila e materiais à base de piche. O processo de obtenção dessas fibras consiste basicamente na preparação da solução precursora fundida, seguido de um processo de extrusão através de uma matriz ou fieira, resultando na forma de uma fibra fina [51].

A poliacrilonitrila (PAN) é um tipo de precursor polimérico que origina fibras de carbono com alto módulo. A conversão do precursor PAN em fibra ocorre em três

estágios sucessivos. O início do processo ocorre com a estabilização oxidativa do precursor PAN, que é estirado (90-190 °C) e, simultaneamente oxidado a uma faixa de temperaturas entre 180-300 °C. Nesta etapa, a fibra PAN termoplástica é convertida em uma cadeia termorrígida cíclica, com a incorporação de oxigênio em sua estrutura, denominada de PANox. Após este estágio, a fibra pode resistir a tratamentos térmicos em temperaturas na faixa entre 800-1700 °C em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio), cuja etapa é denominada de carbonização. Após passar pelo segundo estágio, outros elementos presentes, tais como: metano, CO, cianeto de hidrogênio, etc., são removidos como voláteis, dando origem a um material cujo rendimento é de 50 % em relação a massa inicial do polímero PAN. O controle do processo de carbonização é de fundamental importância, já que este interfere diretamente nas propriedades das fibras [52]. A última etapa é a grafitação, onde as fibras são submetidas ao tratamento térmico em atmosfera inerte. Nesta etapa, a faixa de temperaturas é o que define sua classificação, quanto ao tipo de FC originada. FCs do tipo I originadas em temperatura de tratamento térmico acima de 2000 °C é classificada como material com alto módulo. FCs tratadas em temperaturas intermediárias, em torno de 1500°C, são classificadas como as do tipo II e geralmente apresentam alta resistência à tração. Por fim, FCs do tipo III são aquelas tratadas em temperaturas menores e/ou iguais a 1000 °C e, normalmente, apresentam baixo módulo e baixa resistência à tração.

Nos últimos anos, FC obtida a partir da PAN, na forma de tecidos de carbono ativado (TCAs), tem sido usado como material promissor para ser aplicado como eletrodo poroso em CDCE. [53]. Uma das vantagens dos TCAs sobre os materiais na forma de pó é que não necessita a utilização de um ligante na fabricação dos eletrodos, tais como: politetrafluoretileno ou fluoreto de polivinilideno. Geralmente, estes materiais são de alto custo e também podem bloquear algumas entradas de poros nos carbonos porosos, resultando em uma diminuição da capacitância de dupla camada. Sabe-se que a estrutura de poros em materiais de carbono para aplicação em eletrodos afeta significativamente o desempenho dos capacitores. A área superficial do TCA, obtida a partir da PAN, é formada por microporos (poros <2 nm) que são apropriadas para a

adsorção de contaminantes na forma de líquido ou gás, em decorrência de uma maior sobreposição de potencial ocorrida na superfície interna dos microporos.

A FC obtida a partir da PAN, que é um polímero atático e linear, que tem em sua estrutura grupos nitrilas polares [50]. Geralmente as FCs originadas da PAN são obtidas usando-se duas metodologias. O método a seco, no qual a solução precursora fundida é pressionada através de uma fieira (um tipo de chapa, normalmente de metal, com pequenos furos interconectados com determinado número de pequenos capilares, que possibilitam a passagem do material fundido, que é expelido na forma de fios). Após a saída da fieira, as fibras de polímero resfriam e se solidificam. No caso do procedimento via úmida, é feita a diluição da solução polimérica concentrada em um solvente adequado até atingir a viscosidade ideal ao processo de fiação. Na sequência é feita a compressão desta solução através da fieira imersa no banho de coagulação e ao deixar os capilares, o material na forma de fibras poliméricas é precipitado. Cada um destes processos a seco e a úmido geram fibras PAN com morfologias diferentes [54].

Outra consideração importante com relação às FCs é o fato de possuírem diâmetros típicos de $\sim 10 \mu\text{m}$ e distribuição de tamanho de poros muito estreita, ou seja, na ordem de microporos ($< 2 \text{ nm}$). Devido às dimensões limitadas da fibra, a porosidade das FCs é em grande parte situada em sua superfície e, portanto, fornece boa acessibilidade a sítios ativos. Ao contrário da forma particulada do carbono ativo, na FC o diâmetro e o comprimento dos poros podem ser facilmente controlados, além das vantagens de possuírem alta área de superfície, boa condutividade elétrica, e facilidade de formação de eletrodos [55].

2.3. Polímeros Condutores

Por volta dos anos 50, surgiu a possibilidade de tornar os polímeros convencionais condutores elétricos, pela introdução de cargas condutoras (fibras metálicas, negro de fumo, entre outros), na estrutura desses materiais, dando origem aos denominados polímeros condutores extrínsecos [6].

Outra classe de materiais condutores, os polímeros condutores eletrônicos intrínsecos (PCEs), que conduzem corrente elétrica, sem a incorporação de cargas condutoras, foram descobertos em 1976, de forma acidental, no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio [56]. Este fato ocorreu quando um estudante orientado pelo pesquisador Shirakawa [57], na tentativa de sintetizar o poliacetileno (pó preto), obteve ao contrário, produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Ao rever a metodologia, foi constatado que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária [58].

Depois da descoberta, Shirakawa trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger [59], na Universidade da Pensilvânia, onde descobriram que a condutividade elétrica do poliacetileno poderia ser aumentada cerca de 10 ordens de grandeza por meio de sua oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo. Trabalhos posteriores [6,60] relataram que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, com aumento significativo na condutividade elétrica.

O processo de transformação de um polímero isolante para sua forma condutora, através da oxidação da ou da redução, é denominado “dopagem” [61]. Este termo é utilizado em analogia com os semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com a dos polímeros intrinsecamente condutores. Em ambos os casos, a dopagem é aleatória e não altera-se a estrutura do material. No caso dos polímeros, as dopantes não são introduzidas nas cadeias, e sim nas suas “vizinhanças”, cuja interação dopante-cadeia causa deformações e “defeitos carregados” localizados, que são responsáveis pelo aumento da condutividade.

Atualmente, os polímeros representam uma nova classe de materiais de grande interesse científico e tecnológico dos “metais sintéticos”, devido ao fato de possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, alto nível de dopagem e rápida reversibilidade eletroquímica [62]. A Figura 2.6 apresenta a faixa de condutividade de alguns polímeros condutores, comparada à de alguns materiais convencionais.

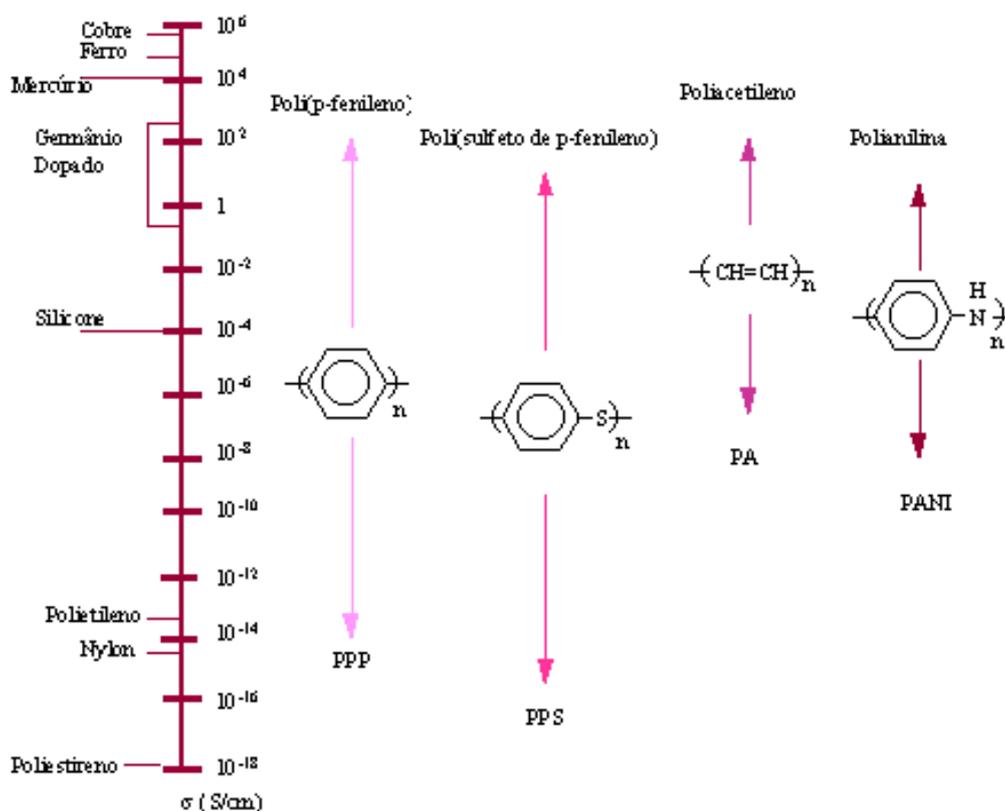


Figura 2.6 - Valores de condutividade elétrica, σ ($S\ cm^{-1}$), de polímeros condutores dopados comparados aos de alguns materiais convencionais.

Fonte: adaptada de [63].

2.3.1. Polianilina e seus derivados

Os primeiros relatos da polianilina ocorreram por volta de 1862, quando a partir do monômero anilina, foi obtida a denominada *black aniline* [64]. Apesar de a polianilina ser utilizada como corante, também foram feitos estudos do eletrocromismo deste polímero nesta mesma época, mas não foram efetuadas medidas de condutividade. Os estudos das propriedades elétricas ocorreram somente na década de 1980. Inicialmente, a polianilina era utilizada apenas na forma de pó [64]. Porém, à medida que avançaram os conhecimentos relacionados às suas propriedades, possibilitou a sua solubilização em alguns solventes levando a diversas aplicações. Dentre elas, a eliminação de carga eletrostática em coberturas anticorrosivas para ligas metálicas, eletrodos para *displays* de emissores de luz, eletrodos para capacitores e baterias, e outros [65].

Nos últimos anos, essa classe de polímeros condutores tem recebido grande atenção em razão de sua estabilidade química em condição ambiental, sua processabilidade e sua facilidade de polimerização [66]. Normalmente, a polianilina é referida como um dos polímeros mais promissores dentre os polímeros condutores, por causa de sua solubilidade, em diversos solventes orgânicos. Além disso, pode ser facilmente obtida em sua forma condutora e estável através de um processo de dopagem do tipo não redox, com a protonação da cadeia polimérica. A PANi e seus derivados formam outra classe de polímeros condutores diferente devido ao processo de dopagem [60]. Quanto ao processamento, a PANi pode ser dopada sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associado à cadeia polimérica. Pode-se apresentar em diferentes estados de oxidação, dos quais a forma esmeraldina, que possui 50% da sua unidade repetitiva oxidada e 50% reduzida, que é a mais estável. A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento no valor da condutividade cerca de 10 ordens de grandeza, em relação à polianilina desdopada. Sendo assim, a PANi no seu estado parcialmente oxidado, ou seja, a esmeraldina é a forma na qual, após dopagem, alcança os maiores valores de condutividade [61].

A PANi é composta por unidades de repetição que consiste em uma porção que contém dois anéis aromáticos benzenóides (porção reduzida) e uma porção que possui um anel benzenóide e um quinóide (porção oxidada), na qual o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema e responsável pela variação de carga nas cadeias por protonação, como mostra a Figura 2.7.

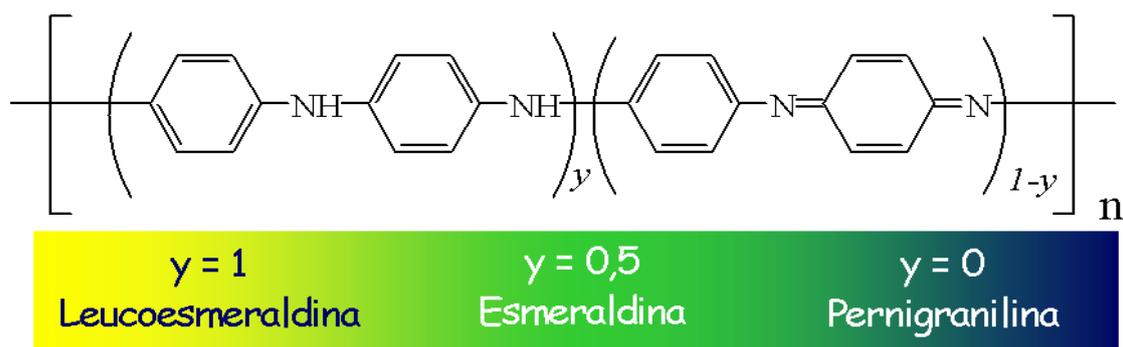


Figura 2.7 - Estrutura da polianilina com seus respectivos estados de oxidação.

Fonte: adaptada de [67].

A proporção de unidades reduzidas e oxidadas resulta em três estados de oxidação distintos, claramente observados pela voltametria cíclica e por suas propriedades electrocrômicas. A fase leucoesmeraldina (cor amarela), é o estado mais reduzido, a fase esmeraldina (cor verde) é o estado intermediário e fase pernigranilina (cor violeta), é o estado mais oxidado [68]. A Figura 2.8 apresenta um perfil voltamétrico característico da PANi, destacando-se as diferentes colorações adquiridas com a ocorrência dos processos redox.

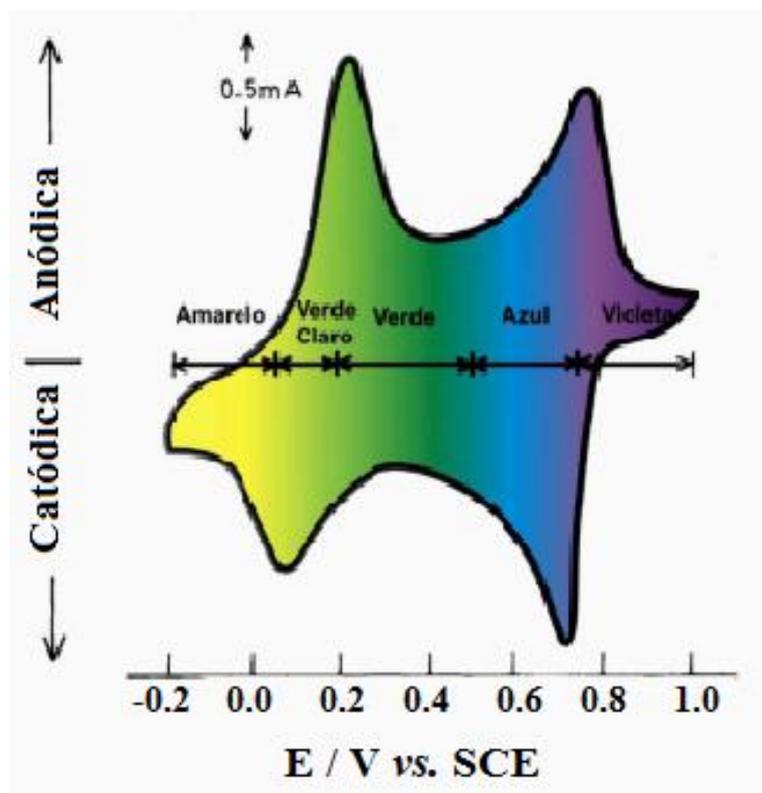


Figura 2.8 - Representação esquemática de um voltamograma cíclico de um filme de polianilina.

Fonte: adaptada de [55].

Todas as estruturas podem ser protonadas em menor ou maior grau, e são denominadas sais, enquanto as formas que não estão protonadas são chamadas bases. A PANi pode ser dopada por diversos ácidos através de uma reação redox interna, ou seja, o número de elétrons π do polímero não é alterado, proporcionando a vantagem de ser reversivelmente desprotonada.

O sal esmeraldina, a forma condutora da PANi, é obtida somente com a protonação da base esmeraldina, o que promove um aumento da condutividade de aproximadamente $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ para valores acima de 1 S.cm^{-1} , valor análogo ao encontrado em semicondutores [18]. O efeito das condições experimentais nas propriedades do material é um fator determinante, pois de acordo a literatura, através da polimerização em dispersão autoestabilizada foram obtidos valores de condutividade de 10^3 S.cm^{-1} , o que

a torna um material bastante vantajoso para inúmeras aplicações, tais como, eletrodos, dispositivos eletrocromicos, músculos artificiais, anticorrosivos, entre outras [69].

2.4. Nanotubos de carbono

Em geral, as propriedades dos nanomateriais, diferenciam extremamente de seus precursores. Essas propriedades são determinadas pela estrutura e morfologia, originando uma fascinante sintonia em suas propriedades físico-químicas. Com relação aos materiais carbonosos, talvez, os exemplos mais claros e ilustrativos, podem ser verificados após a descoberta dos fulerenos e dos nanotubos de carbono [70,71].

Um dos primeiros relatos de nanomateriais de carbono aconteceu em 1985, quando Kroto e colaboradores [72] sintetizaram os *fulerenos*, cuja arquitetura é formada por carbono sp^2 e defeitos topológicos que fornecem condições necessárias para que as camadas de grafite planas sejam fechadas. A partir da síntese dos *fulerenos*, investiu-se na busca por outras estruturas fechadas de carbono, de forma que em 1991 foi apresentado um novo tipo de estrutura finita de carbono, obtido por Sumio Iijima [73], cujo processo envolveu a pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio [74]. O material proveniente desse processo foi denominado de nanotubos de carbono (NTC), devido às suas dimensões nanométricas e morfologia tubular.

Os NTCs são nanoestruturas cilíndricas com diâmetro da ordem de poucos nanômetros e comprimento na ordem de micron. A constituição básica do retículo do NTC é as ligações covalentes C-C, como nas camadas de grafite, ou seja, sua hibridização nominal também é sp^2 . Desde sua descoberta, houve um crescimento exponencial do número de publicações científicas anuais, relacionadas com estas nanoestruturas, devido às suas características únicas responsáveis por muitas propriedades interessantes como elevada área superficial, baixa resistência elétrica, e entre outras, que apontam para diversas aplicações no futuro, tais como: sensores, compósitos com polímeros, cerâmicas ou metais, eletrodos para bateria, supercapacitores, etc. [75, 76, 77].

Em razão das inúmeras aplicações envolvendo NTC, abriu-se uma nova perspectiva de estudos químicos e físicos do carbono. Isto deixa evidente a necessidade de se pesquisar

novas rotas de síntese, de forma a aprimorar o processamento e a qualidade destes materiais, a fim de se obter materiais com características morfológicas e estruturais apropriadas para diversas aplicações.

O carbono pode adquirir várias formas alotrópicas, de acordo com os tipos de ligações químicas, que depende do tipo de hibridização, sp , sp^2 e sp^3 , [78-, 80]. Os NTCs foram identificados como tendo estruturas de ligação similar à do grafite. A estrutura desses materiais pode ser imaginada como folhas estreitas de milhões de átomos de carbono ligados entre si em anéis de seis membros similares aos de benzeno, lembrando telas de galinheiro e enroladas em cilindros muito compridos de apenas 1-3 nm de diâmetro. Este material conduz eletricidade devido do sistema estendido de ligações π deslocalizadas, que vão de uma extremidade a outra do NTC. Ao longo do eixo do tubo sua condutividade suficientemente alta para ser considerada metálica. Os tubos são muito fortes, e paralelo ao seu eixo, sua resistência à tração é a mais alta já medida em qualquer material. Portanto, os nanotubos são formados por arranjos hexagonais de carbono, que dão origem a pequenos cilindros, que possuem um faixa de diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros, e comprimentos acima de vários micrometros [81].

De acordo com a literatura [80], os dois tipos de nanotubos mais conhecidos, são os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM). O NTCPS é formado por uma única folha de grafeno enrolada, que dependendo da direção como isso ocorre, pode-se formar uma material condutor ou semicondutor. Já as propriedades eletrônicas dos NTCPMs são bastante semelhantes às dos NTCs de paredes simples, uma vez que a junção entre os cilindros é fraca. Através da estrutura eletrônica quase unidimensional, o transporte eletrônico dos NTCPS e dos NTCPMs ocorre ao longo de sua superfície, sendo que essa interpretação se torna ainda mais complexa, pois ocorre uma interação entre as paredes dos tubos, sendo que estudos indicam tanto transporte difusional como balístico. O NTCPS pode ser considerado como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar tubo cilíndrico, e os NTCPMs compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos. O diâmetro do NTC pode variar de nanômetros para os de paredes múltiplas e só alguns

nanômetros no caso dos de parede única. Os diâmetros dos tubos normalmente estão na faixa de nanômetros, variando de 0,4 a 3,0 nm para o NTCPS e de 1,4 a 100 nm para os NTCPMs. As dimensões reduzidas, a alta condutividade e as propriedades físico-químicas ímpares dos NTCs são responsáveis pelo aumento do desempenho eletroanalítico dos sensores, por exemplo. A possibilidade de sua modificação da superfície dos NTCs é outra característica importante, pois aumenta a aplicabilidade desses materiais em diversas áreas de interesse [82,83,84]. A Figura 2.9 ilustra os dois tipos de nanotubos de carbono.

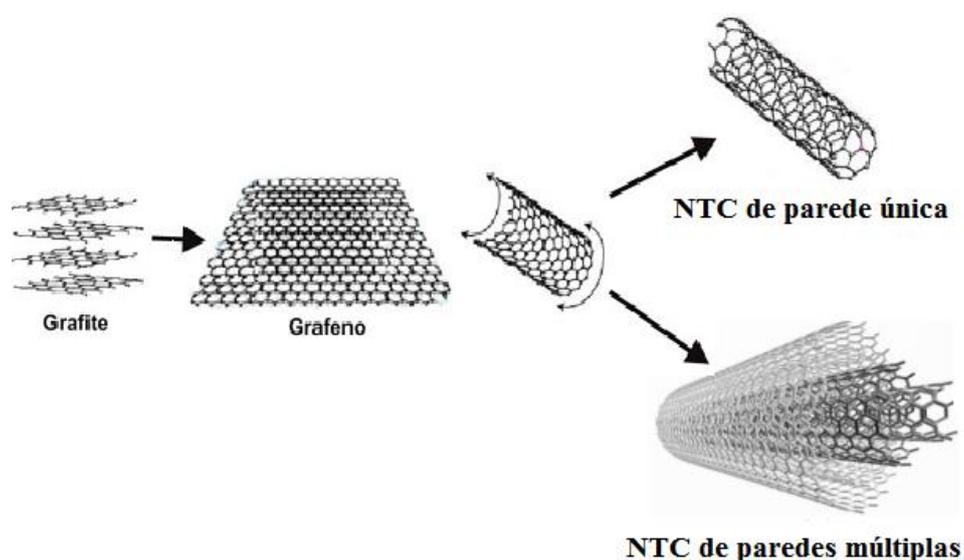


Figura 2.9 - Nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.

Fonte: adaptada de [68].

O NTCPS é formado a partir de uma folha de grafite enrolada, de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. A quiralidade do NTCPS está relacionada ao ângulo em que a folha de grafite está enrolada, ou seja, com o alinhamento dos orbitais π . Dependendo dos índices de Hamada [85], os NTCPS podem ser *cadeira* ($n=m$), *zig-zag* ($n, m=0$), ou *chiral* ($n \neq m \neq 0$) e estão definidos pelo ângulo de helicidade, Φ . Quando Φ varia de 0 a 30° podem ser gerados tubos partindo do tipo *zig-zag* até o *cadeira*. De acordo com os índices de Hamada (n, m), um nanotubo é metálico quando $n-m$ é múltiplo de 3, em caso contrário

é semicondutor. Todos os nanotubos do tipo *cadeira* são metálicos, enquanto que os *zig-zag* e *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores [86]. A Figura 2.10 ilustra as diferentes simetrias que os nanotubos de carbono podem apresentar.

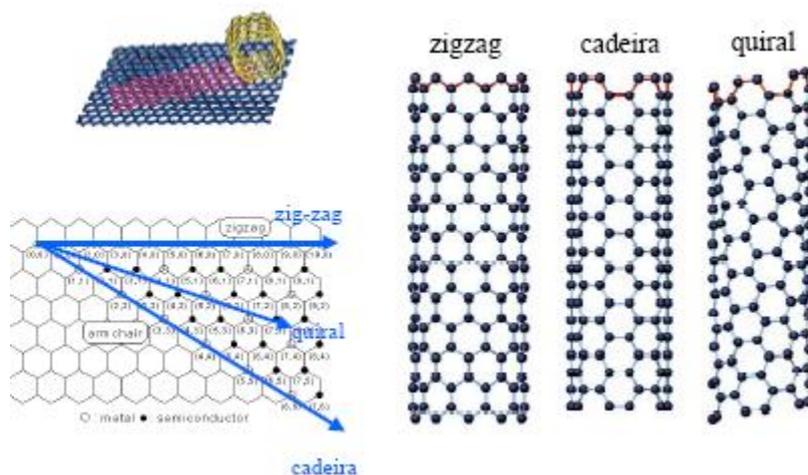


Figura 2.10 - Nanotubos de carbono com diferentes simetrias.

Fonte: adaptada de [79].

As propriedades excepcionais dos nanotubos têm motivado muitas pesquisas acerca das propriedades mecânicas de compósitos à base de nanotubos. Essa nova classe de alótropos do carbono possui propriedades importantes, como elevada resistência mecânica e capilaridade, além de apresentar estrutura eletrônica única, apontando para diversas aplicações tais como sensores, compósitos com polímeros, cerâmicas ou metais, eletrodos para bateria, supercapacitores, etc. [77, 87, 88].

O NTC associado com polímeros condutores tem sido extensamente estudado para aplicação em supercapacitores, principalmente os NTCs funcionalizados, devido às suas excelentes propriedades, tais como alta resistência mecânica, alta condutividade eletrônica, uma estrutura com porosidade única e a utilização eficiente de sua alta área superficial específica [89].

O NTC pode ser obtido por diversos métodos, tais como descarga por arco, *ablação por laser* e deposição química de vapor (CVD) [90]. No caso dos métodos de descarga por

arco e *ablação* por laser ocorre a condensação de átomos de carbono que são gerados pela evaporação e/ou sublimação do carbono, no qual é utilizado um precursor sólido, geralmente grafite de alta pureza [71]. Nesses processos, a temperatura de evaporação envolvida aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, ou seja, na faixa de 3000 a 4000 °C. Já no método por CVD, ocorre a decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto e um metal, sobre um metal catalisador. Geralmente, esta decomposição é realizada em temperaturas abaixo de 1000 °C.

2.4.1. Obtenção dos nanotubos de carbono pelo método CVD

O método de deposição química de vapor (CVD) vem sendo amplamente utilizado na obtenção de NTC. Este método oferece rotas envolvendo parâmetros que são mais fáceis de serem controlados. O processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Os NTCS são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor. O catalisador é fundamental para a obtenção dos NTCS [91], que pode ser gerado *in situ* no processo ou ser suportado sobre um substrato.

Os procedimentos que utilizam a geração de catalisador *in situ*, geralmente empregam metallocenos ou $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com fontes de metais. De acordo com a literatura, é possível obter NTCPM pela decomposição de uma mistura de metalloceno (ferroceno, cobaltoceno e níquelceno)/benzeno [92], por exemplo, neste procedimento, a decomposição pode ser realizada em forno tubular de dois estágios contendo um tubo de quartzo.

Utilizando-se a decomposição catalítica de hidrocarbonetos, também é possível obter nanotubos de paredes simples ou múltiplas utilizando um catalisador suportado em sílica, alumina, zeólitos, entre outros [93]. Outra consideração importante é que resultados experimentais, descritos na literatura, apontam que a microestrutura dos NTCs produzidos por CVD são dependentes dos parâmetros do processo, como por

exemplo, temperatura, pressão, quantidade do precursor, forma e diâmetro das partículas do catalisador.

2.5. Compósitos

A definição de um compósito, em concordância com a literatura [94], é qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa de propriedades de ambas as fases que o constituem. É esperado que a combinação dos materiais e as faixas de suas propriedades resultem numa melhoria nas propriedades do produto final, apresentando propriedades que não são possíveis de se obter a partir de seus constituintes individuais, ou seja, um efeito sinérgico.

Vários materiais compósitos são compostos por apenas duas fases: uma denominada matriz, que é contínua e envolve a outra fase designada comumente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, isto é, da forma das partículas e seu tamanho, sua distribuição e orientação [95].

De acordo com a literatura [6, 96], têm sido desenvolvidos novos sistemas à base de nanocompósitos, os quais são caracterizados pelas dimensões das partículas e/ou da distância entre os seus constituintes em uma escala nanométrica. Algumas características físico-químicas de materiais compósitos apresentam certa singularidade em razão das interações entre as fases dos seus componentes, podem ser otimizadas pelo uso da nanociência. Considerando-se a importância das interfaces para a eletroquímica, o desenho desses materiais pode maximizar as interações de curto alcance entre os componentes, gerando efeitos sinérgicos nas propriedades do sistema.

Além disso, um nanocompósito constitui uma nova fase de materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Logo, as propriedades não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase. Diversos autores [6, 96, 97] têm reportado a utilização dos espaços vazios de espécies hospedeiras para a formação de nanocompósitos, como por exemplo, o uso de uma

matriz vítrea na obtenção de nanocompósitos formados entre esta matriz e polímeros condutores, tais como polipirrol e polianilina.

Levando-se em consideração os procedimentos para a preparação de materiais compósitos a síntese *template*, descrito pela primeira vez por Dickey em 1949, tem sido a mais explorada nos últimos, de acordo com o que foi reportado na literatura [97]. Essa denominação deve-se ao fato dos espaços vazios da matriz ser utilizados como molde, de maneira a determinar a forma e em alguns casos, o tamanho do material sintetizado no seu interior. Desta forma, o método *template* consiste em reações do tipo hospedeiro/convidado, onde o convidado (*guest*) é sintetizado em um hospedeiro (*host*) com tamanho e forma de poros controlados, possibilitando a organização e estabilização de materiais, em micro e nanoescala, sem provocar modificações substanciais na estrutura do hospedeiro. O emprego deste método envolve uma seleção cuidadosa do hospedeiro ou da matriz, bem como a seleção adequada do material a ser sintetizado no seu interior. Existe uma ampla classe de materiais que podem ser usadas como matriz hospedeira, tais como os inorgânicos, os orgânicos ou os organometálicos, com estruturas unidimensionais (filamentos: grafite, zeólitas, etc.), bidimensional (lamelas: grafite, camada de óxidos, haletos, etc) ou tridimensional (vidros porosos, zeólitas, membranas porosas, etc). Os hospedeiros podem ainda ser do tipo isolante, semicondutor, metálico ou supercondutor, ou podem adquirir tais comportamento após a inclusão do convidado [6, 97]. Alguns tipos de materiais que podem ser utilizados como matrizes, tais como uni, bi e tridimensionais estão ilustradas na Figura 2.11.

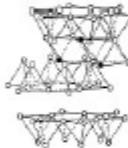
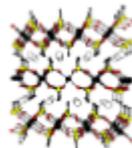
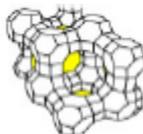
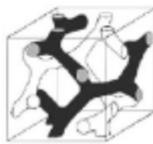
Estrutura da matriz hospedeira	<u>Tipo de Material</u> /Exemplo	Tamanho do poro /nm	Estrutura
1D	<u>Zeólitas</u> Mordenita	0,68	
	<u>Sílica mesoporosa</u> MCM-41	1,5 - 10	
2D	<u>Argilas</u> Montmorillonita	*	
	<u>Fosfatos metálicos</u>	*	
3D	<u>Zeólitas</u> Zeólita Y	0,8	
	<u>Sílica mesoporosa</u> MCM-48	3,5	

Figura 2.11 - Exemplos e classificação dos tipos de matrizes hospedeiras.

Fonte: adaptada de [69].

A síntese *template* tem possibilitado obter materiais em escala nanométrica, tais como polímeros condutores, metais, semicondutores, e outros. No caso em que a matriz não é dissolvida, compósitos ou nanocompósitos são obtidos, dependendo dos espaços vazios disponíveis para o crescimento do material “convidado”. Este é um dos métodos mais promissores na obtenção de polímeros condutores, com orientação preferencial e um baixo número de defeitos estruturais, tais como reticulações [98,99].

Os nanocompósitos são particularmente importantes, pois podem apresentar propriedades que diferem de seus componentes individuais, ou seja, um efeito sinérgico resultante da combinação adequada de materiais. As nanoestruturas de polímero condutor podem ser obtidas utilizando a síntese *template* com matrizes macia ou dura. Neste contexto, a polimerização usando microemulsões é considerada a rota mais promissora, devido ao fato de ser a maneira mais fácil e rápida de se obter polímeros nanoestruturados. Além disso, o método apresenta a vantagem de possibilitar a produção em larga escala e ser de baixo custo quando comparada aos métodos eletroquímicos convencionais [100].

De acordo com a literatura [33], é possível vencer o problema de estabilidade dos polímeros condutores eletrônicos durante a ciclagem, através da utilização de seus compósitos com nanotubos de carbono, como um sistema mesoporoso condutor capaz de se adaptar a todas as tensões mecânicas, conforme ilustração apresentada na Figura 2.12.

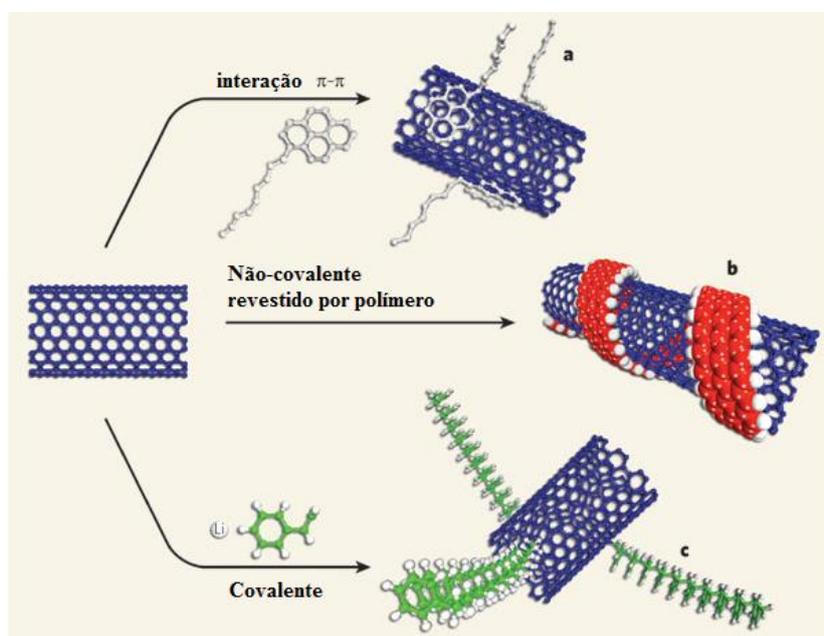


Figura 2.12 - Representação ilustrativa de compósitos de nanotubos de carbono com polímeros, conforme o tipo de interação existe entre os NTCs e as moléculas do monômero.

Fonte: adaptada de [101]

Neste contexto, o interesse pela nanotecnologia é um dos principais fatores que estimularam novas pesquisas abrangendo materiais carbonos, tais como os fulerenos e nanotubos de carbono. Dentre as possíveis aplicações envolvendo nanotubos de carbono, é possível citar sua utilização desde os sistemas mais simples aos mais complexos dispositivos eletrônicos, como por exemplo, capacitores de múltiplas camadas [102].

O NTC é um dos materiais mais promissor para aplicação como eletrodos em supercapacitores devido a sua elevada área superficial, excelentes propriedades mecânica e elétrica. Outra característica importante dos NTCs é que quando são associados a outros materiais para originar compósitos, devido a sua alta razão de aspecto, com comprimento acima de 10 μm , se comportam como fios condutores. Esses fios por sua vez, entrelaçam uns nos outros formando uma rede condutora interligada. Devido a esta particularidade, tanto os NTCPS como os NTCPM são estudados para aplicação em CDCE e supercapacitores redox [103]. De acordo com a literatura [104], os NTCs pelo fato de serem condutores quando são associados a outros materiais carbonosos, originam eletrodos com melhor desempenho eletroquímico, em termos de capacitância. Isso ocorre devido a diminuição da resistência de contato entre as nanopartículas de carbono. Segundo relatado da literatura [105], a resistência específica de um eletrodo compósito, constituído de carbono ativado e NTC, diminuem significativamente quando o mesmo é constituído de cerca de 15 % (m/m) de NTC, conseqüentemente, ocorre o aumento de sua capacitância específica.

Neste caso, a condutividade eletrônica aumenta com o início da percolação, ou seja, por volta 1% (m/m) de NTC. A resistência específica da célula vai diminuindo até que a massa total do eletrodo tenha cerca de 30% (m/m) de NTC. A partir deste valor a resistência específica tende a se estabilizar. Este comportamento pode ser explicado considerando-se a contribuição eletrônica e a iônica, no entanto a contribuição mais importante para a resistência específica, em supercapacitores de eletrodos porosos, é a resistência iônica do eletrólito no separador e nos poros do eletrodo. Sendo assim, com o aumento percentual de NTCs, gera uma diminuição em ambas as resistências. Isso indica que o NTC modifica a estrutura porosa do eletrodo e permite uma rápida

transferência iônica dentro da estrutura porosa e torna viável sua aplicação em dispositivos de armazenamento e conversão de energia.

Com relação ao desenvolvimento de compósitos constituídos por NTC e polímeros condutores, ambos os tipos têm sido utilizados, ou seja, os de paredes simples e os de paredes múltiplas. No entanto, os NTCPS são mais vantajosos do que os NTCPM, quando a aplicação é voltada para supercapacitores, pois possuem alta área superficial, alta condutividade e interconectividade. Contudo, seu custo ainda é muito elevado, o que faz com que os NTCPM sejam os mais utilizados. No caso de compósitos constituídos por NTC e polímeros condutores, que resultam em um material condutor, apresentam os dois tipos de armazenamento de carga, o capacitivo e o faradáico. Esta característica torna estes materiais bastante promissores para aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento e conversão de energia, tais como: supercapacitores e baterias [106, 107].

O desenvolvimento de materiais compósitos à base de polímeros condutores e nanotubos de carbono é hoje um dos principais interesses de pesquisa devido às diferentes propriedades que podem ser aplicadas em diversos dispositivos [103]. O desenvolvimento de nanoestruturas utilizando-se polímeros eletroativos, tais como: PANi e Polipirrol e dentre outros, inclui a preparação dos nanotubos e nanofibras, bem como o revestimento de vários substratos com um filme polimérico fino. A combinação de ambos os tipos de materiais em um tamanho em nível nanométrico é um dos grandes desafios da ciência [108]. Foi reportado na literatura [42], que a PANi sintetizada com dimensões nanométrica apresentam valores de C_{esp} que pode variar de 200 a 2000 $F g^{-1}$, enquanto que quando obtida pela síntese química, com dimensões convencionais, apresentam valores de C_{esp} que variam de 36 a 70 $F g^{-1}$ [109]. As nanoestruturas poliméricas mostram um melhor desempenho em aplicações tecnológicas, devido às suas características únicas, derivadas do tamanho em nanoescala, dentre outros fatores, responsáveis pela elevada condutividade elétrica e alta área superficial específica, que proporcionam uma alta capacidade específica de descarga de alta em relação à sua massa.

Para a obtenção dos compósitos, os polímeros condutores têm sido depositados por diferentes métodos, isto é, pela síntese química e eletroquímica. Neste contexto, as técnicas electroquímicas são aplicadas para obter as amostras de polímero com elevado grau de pureza, ao passo que as vias químicas oferecem a possibilidade de produzir facilmente uma grande quantidade de material polimérico [110]. De acordo com a literatura [111], a presença dos NTCs no meio reacional acelera a taxa de oxidação da anilina. Foi reportado que cerca de 1 % (m/m) de NTC (relativo à quantidade de anilina) reduz o tempo de reação para um quarto do tempo total que levaria uma reação de polimerização processada em condições normais. Foram propostas duas teorias para explicar este fato. A primeira foi baseada na catálise heterogênea, na qual o oligômero de anilina, adsorvido no substrato, com grande área superficial, gera fibras, iniciando o crescimento das cadeias poliméricas mais facilmente. A segunda explicação é a rápida oxidação da anilina, na qual os cátions radicais formados se fixam na superfície dos NTCs, resultando em uma morfologia *core-shell*, ou seja, núcleo-concha. Esta segunda explicação é baseada no fato dos NTCs serem condutores. Assim, como a oxidação da anilina é uma típica reação redox, na qual os elétrons são retirados da molécula do monômero e recebidos por um oxidante, os NTCs facilitariam este processo. De acordo com a literatura [111], a forte interação entre os anéis aromáticos presentes na PANi e as estruturas de grafite de nanotubos de carbono pode facilitar muito a interação de transferência de carga entre os esses dois materiais. Isto implica que os compósitos PANi/NTC com estrutura *core-shell* uniforme pode apresentar inúmeras vantagens, tais como melhoria das propriedades mecânicas e elétricas do polianilina. A partir dessa teoria, tem sido proposto que os materiais condutores podem mediar à transferência de elétrons, o que torna os NTCs promissores neste caso [112].

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Obtenção dos compósitos binários PANi/FC

3.1.1. Síntese da PANi em FC em diferentes tempos de deposição

As fibras de carbono utilizada neste trabalho foram obtidas na forma de manta (sem a presença de epóxi na superfície), a partir do precursor poliacrilonitrila (PAN), desenvolvida no DCTA/AMR. Esse tipo de fibra, conhecida como PANox, recebeu tratamento térmico até 1000 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio. Os compósitos PANi/FC foram preparados, mergulhando-se as FCs em uma solução contendo 3 mol L⁻¹ NaCl e 1 mol L⁻¹ HCl. Após homogeneização e termostatização do meio a -10 °C, adicionou-se 0,1 mol L⁻¹ de anilina destilada. Utilizou-se como oxidante, uma solução aquosa 0,035 mol L⁻¹ de (NH₄)₂S₂O₈ em NaCl 3 mol L⁻¹, HCl 1 mol L⁻¹, que foi adicionada lentamente. As amostras foram obtidas com diferentes tempos de deposição de imersão da FC no meio reacional contendo o monômero de anilina, ou seja, 30, 60, 90, 120 e 150 min. Após o término da reação, o material obtido foi lavado com solução ácida e secado a vácuo. A Figura 3.1 ilustra o esquema montado para a preparação dos compósitos.

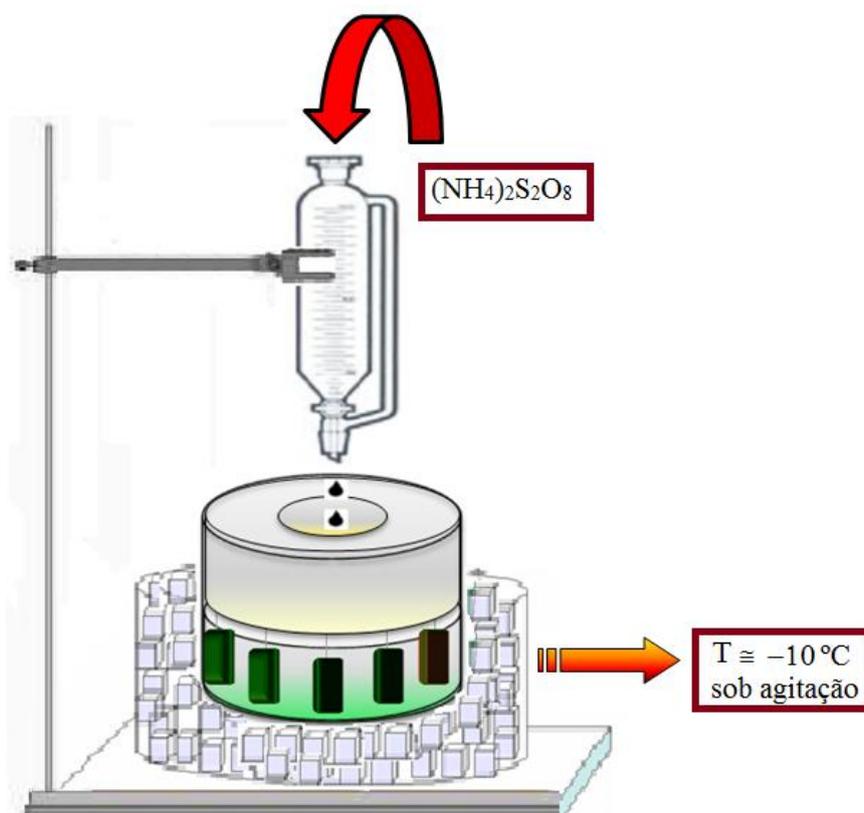


Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema montado para preparar os compósitos.

Fonte: Arquivo da autora (2012)

3.1.2. Síntese da PANi na forma de pó (eletrodo comparativo PANi/Pt)

Para analisar a influência do substrato no desempenho eletroquímico dos filmes de PANi, foi feita a síntese deste polímero na forma de pó, nas mesmas condições mencionadas no item anterior, porém, na ausência da FC. Para a produção dos eletrodos, PANi na forma de pó foi misturada com 10% de poli fluoreto de vinilideno (PVDF) previamente dissolvido em dimetilacetamida (DMA), que atuou como ligante. Na sequência foram adicionados 15% de negro do fumo para o aumento da condutividade eletrônica. Após a homogeneização da mistura, a mesma foi depositada em substrato de Pt. Os eletrodos foram secos a vácuo e submetidos aos testes eletroquímicos, de forma a comparar seu desempenho com o da PANi depositada na FC.

3.2. Obtenção dos compósitos ternários PAni/NTC_A/FC pela síntese química da anilina

Para obtenção dos compósitos ternários PAni/NTC_A/FC foi utilizado o mesmo substrato dos compósitos binários, ou seja, a FC com temperatura de carbonização de 1000 °C. Os nanotubos de carbono utilizados foram os comerciais de paredes múltiplas (Aldrich®) com, aproximadamente, 90% de pureza, diâmetro variando entre 110 e 170 nm e comprimento entre 5 e 9 µm. Os NTCs foram tratados previamente com H₂SO₄ e HNO₃ na proporção 3:1 por 24 h, sendo 2 h em um banho de ultrassom. Na sequência foram filtrados e secos. Foram adicionadas 100 mg dos NTCs funcionalizados em solução aquosa contendo 0,1 mol L⁻¹ do surfactante dodecilsulfato de sódio. Para a preparação dos compósitos PAni/NTC_A/FC, mergulhou-se as FCs em solução contendo 100 mL de uma solução de NaCl 3 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹ juntamente com a solução de NTC e surfactante, e seguiu o mesmo procedimento experimental descrito no item 3.1. As amostras foram obtidas com diferentes tempos de deposição, ou seja, 30, 60 e 90 min. Após o término da reação, o material obtido foi lavado com solução ácida e secado a vácuo.

3.3. Produção de nanotubos de carbono sobre FC pelo método CVD térmico - NTC_{CVD}

Neste trabalho, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram depositados em FC tratadas a 1000 °C em um reator de quartzo utilizando uma mistura preparada com 84 % de C₁₀H₁₆O (cânfora) e 16 % de C₁₀H₁₀Fe (ferroceno), na qual a cânfora atuou como fonte de carbono.

Os NTCs foram depositados sobre a FC a partir do processo pirolítico, utilizando-se uma mistura de cânfora e ferroceno a 850 °C, usando SiO₂ como uma intercamada. A intercamada de SiO₂ atua como uma barreira, que impede a difusão de ferro na FC e contribui para melhor formação de nanopartículas catalisadoras. A deposição da intercamada de SiO₂ sobre a FC foi feita por duas metodologias: 1) pela impregnação direta da FC em Tetraetilortossilicato (TEOS) concentrado; e 2) pela imersão da FC em solução de TEOS hidrolisada, formada por TEOS diluído 1:1 em água. Os eletrodos

impregnados foram inseridos na zona de reação do forno e tratado a 850 °C por 30 min em atmosfera de N₂, para posterior crescimento dos NTCs. Na sequência, preparou-se uma mistura de cânfora e ferroceno, na forma de pó, na proporção de 84:16. Estes materiais após serem misturados foram vaporizados a 200 °C e carregados para a zona de reação, de um reator tubular de quartzo, por um fluxo de gás inerte (N₂) de 2 LPM (litros por minuto). Os compósitos obtidos foram denominados NTC_{CVD}/FC. Estas amostras foram submetidas a dois pré-tratamentos, sendo um térmico e outro eletroquímico, de forma a avaliar qual deles seria mais eficiente em termos de remoção dos resíduos do catalisador (íons Fe), ao mesmo tempo em que traria contribuição com relação ao desempenho eletroquímico dos eletrodos. Serão nomeados, neste trabalho, como NTC_{CVD}.

3.3.1. Purificação dos eletrodos NTC_{CVD}/FC por tratamento térmico e eletroquímico

Os compósitos binários NTC_{CVD}/FC, foram submetidos a dois pré-tratamentos, o térmico e o eletroquímico, para eliminar e/ou minimizar o resíduo de Fe remanescentes nos mesmos. Para o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à temperatura de 1800 °C, em atmosfera inerte (N₂) sob vácuo (10⁻⁷ Torr), durante um período de 2 h. O tratamento eletroquímico foi realizado em um potenciostato 302 Autolab. As amostras foram polarizadas a 1 V em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, no qual manteve o potencial constante por 4 h. Após os tratamentos térmico e eletroquímico, as amostras foram analisadas por voltametria cíclica, testes de carga e descarga e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, à temperatura ambiente.

3.4. Síntese dos compósitos PANi/NTC_{CVD}/FC obtidos pela síntese química da anilina, utilizando NTCs produzidos por CVD térmico:

Para a obtenção deste compósito foi utilizada a metodologia 3.1.1, na qual mergulhou-se os compósitos NTC_{CVD}/FC, após ser submetido ao tratamento catódico de 1 V por 4 h, em solução contendo 100 mL de uma solução de NaCl 3 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹. Na sequência foi feito o mesmo procedimento experimental descrito no item 3.1.1. As amostras de PANi/NTC_{CVD}/FC foram depositadas com 90 min, que foi o tempo que apresentou melhor desempenho no compósito ternário PANi/NTC_A/FC utilizando NTC

comercial. Após o término da reação, o material obtido foi lavado com solução ácida e secado a vácuo.

3.5. Caracterização

3.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV (microscópio eletrônico de varredura) é um equipamento altamente versátil, podendo realizar análises de diversos tipos. Na área de materiais, ele é utilizado principalmente para o estudo de elementos microestruturais, como precipitados, fases, defeitos, etc.. As imagens obtidas por MEV são adquiridas basicamente de duas maneiras: Modo Normal (elétrons secundários) – um feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra. Parte desses elétrons é refletida e captada por um detector que envia o sinal para o processamento da imagem, fornecendo uma imagem topográfica da superfície de análise. Na imagem deste tipo de detector é representada pela sigla SE1; e Modo BSE (elétrons retroespalhados) – os elétrons de mais alta energia penetram na superfície de análise. Da interação que surge entre ambos, elétrons são absorvidos ou gerados de acordo com o peso atômico do elemento em questão. Parte dos elétrons emergem da superfície em direção a um detector específico. Dessa forma, as imagens assim obtidas fornecem uma imagem por contraste de peso atômico. Nas análises, este tipo de detector é representado pela sigla QBSD

Para a realização de uma microscopia eletrônica de varredura, podemos utilizar, a princípio qualquer interação entre um estímulo e a matéria, que resulte em uma resposta que podemos captar por um sensor. Um feixe de elétrons com cerca de 20 keV é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra e, mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais é emitida, dos quais destacamos inicialmente elétrons secundários com cerca de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com um feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área

varrida sobre a amostra e a área da tela do tubo. O tamanho e a definição do feixe são importantes, e considerações de aberrações das lentes condensadoras, apesar de menos críticas, devem ser levadas em conta.

Devemos também considerar a penetração do feixe na amostra, e a emergência dos sinais no interior da mesma, sendo que a resolução depende do sinal utilizado. De todos, os mais comuns são os elétrons secundários, que oferecem melhor resolução espacial e também melhor visão da topografia da amostra. Os elétrons retrorrefletidos, de energia praticamente igual à do feixe incidente, oferecem alguma informação sobre o número atômico do elemento considerado. Esta técnica foi utilizada para analisar a morfologia de todos os materiais compósitos preparados neste trabalho. As micrografias foram registradas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 5310, no INPE de São José dos Campos-SP.

3.5.2. *Análise termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica consiste no monitoramento da variação de massa em função da temperatura. Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais compósitos, determinar as temperaturas de degradação, conteúdo de umidade absorvida e temperatura de início de decomposição. A análise foi feita numa faixa de temperatura de 25 a 900 °C, utilizando-se Ar com fluxo de 80 mL min⁻¹ e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As medidas foram realizadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão- LCP, na unidade de INPE de Cachoeira Paulista-SP.

3.5.3. *Análise pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)*

A teoria de adsorção desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, comumente conhecida com a teoria BET, tem um importante papel nos estudos de adsorção. O modelo da teoria é baseado na cinética do processo de adsorção desenvolvido por Langmuir, no qual considera-se que a superfície do sólido tem sítios de adsorção [113]. Um estado de equilíbrio dinâmico é postulado em razão da ordenação das moléculas na fase gasosa e considerando que os sítios vazios são iguais à razão de moléculas evaporadas a partir dos sítios ocupados. De acordo com a literatura, um dos métodos

mais comuns de determinação da área específica de um sólido está baseado na determinação da quantidade de um adsorvato necessário para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção. Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos, que possibilitou relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada V_m através do volume de gás adsorvido V , normalmente o nitrogênio, a uma determinada pressão [112].

Para realizar as medidas de BET, inicialmente as amostras dos compósitos foram submetidas a um tratamento térmico de 200 °C, por 2 h, para eliminar umidades e gases adsorvidos na superfície. A massa das amostras foram medidas antes e após o tratamento térmico. Na sequência, as mesmas foram analisadas pelo método de BET, em um instrumento Quantachrome NovaWin versão 10.01, com adsorção de N_2 , para estimar a área superficial específica. As medidas foram realizadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão- LCP, na unidade de INPE de Cachoeira Paulista-SP.

3.5.4. Espectroscopia de Raman

Uma das técnicas mais utilizadas no estudo de nanotubos de carbono e que permitiu um grande avanço no entendimento das propriedades eletrônicas é a espectroscopia Raman ressonante. A versatilidade dessa técnica permite o estudo dos mais variados tipos de amostras de nanotubos de carbono (feixes de NTCPS e MTCPM, nanotubos em solução, nanotubos isolados, dispersos em compósitos etc.) [70]. O espectro Raman é caracterizado por vários picos, sendo que associado a cada um deles existe uma grande riqueza de fenômenos agregados à estrutura eletrônica e vibracional do nanotubo. Os modos vibracionais mais estudados são: (a) modo radial de respiração (ocorre na região de baixo número de onda), (b) a banda G, que ocorre entre 1400 e 1650 cm^{-1} e fornece informações sobre o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo; (c) a banda D é o modo proveniente da desordem estrutural e só aparece devido à quebra de simetria

translacional do nanotubo, a qual pode ser originada pela presença de um defeito ou de uma ligação com alguma molécula. O deslocamento em número de onda da banda G e a intensidade da banda D fornecem informações importantes sobre as mudanças na estrutura eletrônica dos nanotubos, quando interagem com espécies químicas [111]. As frequências desses modos são também bastante sensíveis ao processo de transferência de carga entre os nanotubos e espécies químicas ligadas aos nanotubos ou intercaladas entre os tubos.

Na espectroscopia de Raman, a radiação pode interagir com a matéria em nível molecular, por processos de absorção ou de espalhamento; este último pode ser elástico e inelástico. O espalhamento inelástico (chamado de Rayleigh) não fornece informações vibracionais da molécula, enquanto no espalhamento inelástico de luz (chamado de espalhamento Raman) o campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula. Essa perturbação pode ser entendida como um processo de excitação para um estado de energia “virtual”, ou seja, a molécula se encontra em algum estado vibracional e absorve um fóton de energia, que a excita para um estado intermediário (virtual). Sendo assim, imediatamente há a transição para um estado de energia mais alta emitindo um fóton de energia (espalhamento) [114]. Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos utilizando-se um equipamento Renishaw Microscopy System modelo 2000, no LAS/INPE, em São José dos Campos-SP. A energia de excitação do laser de Ar⁺ utilizada foi de 2,41 eV, e corresponde ao comprimento de onda de 514,5 nm, com profundidade de penetração da ordem de 5 µm. O feixe do laser foi focado com o auxílio do microscópio com um aumento de 500 vezes. Através da espectroscopia de Raman é possível verificar as bandas características da polianilina, bem como observar uma possível interação entre os componentes em questão.

3.5.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A Espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica extremamente confiável e bem reconhecida. Diversas substâncias podem ser caracterizadas, identificadas e também quantificadas. As amostras podem estar na forma de sólido, líquido ou gás. A técnica de

Refletância Total Atenuada (ATR) tem revolucionado a análise de sólidos e líquidos nos últimos anos, pois minimiza os aspectos mais desafiadores de análises de infravermelho, ou seja, a preparação da amostra e reprodutibilidade espectral. O princípio da técnica consiste em um acessório de reflexão total atenuada, que opera medindo as mudanças que ocorrem internamente em um raio infravermelho totalmente refletido, quando o mesmo entra em contato com superfície de uma amostra a ser investigada. Neste equipamento não é necessário a preparação das amostras para a análise. Utiliza um cristal com elevado índice de refração (superior ao da amostra) e de baixa absorção na região do infravermelho. A profundidade de penetração depende de diversos fatores, entre os quais o ângulo de incidência do feixe e o índice de refração da amostra, mas é aproximadamente igual ao comprimento de onda da radiação IV. Esta técnica também apresenta algumas limitações, tais com a difícil reprodução da pressão exercida sobre a amostra, variando a área de contato entre a amostra e o cristal. O sinal obtido não varia linearmente com a concentração, de modo que é necessário ter certos cuidados com relação à obtenção de dados quantitativos. Os cristais normalmente utilizados são de seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge) ou diamante [115].

No caso de amostras sólidas as são medidas são feitas na superfície e é uma técnica de contato muito usada para caracterização de polímeros. Os compósitos foram investigados por FTIR-ATR, cujas análises foram feitas em um equipamento PerkinElmer Spectrum 100FT-IR e FT-NIR Spectrometers, com ATR localizado na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / Universidade Estadual Paulista (FEG/UNESP) - Guaratinguetá-SP.

3.5.6. Difração de raio x (DRX)

Os difratogramas de raios x são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma d.d.p e atingem um alvo metálico que pode ser de cromo, ferro, cobalto, cobre, molibdênio, etc., que está dentro de uma cápsula em alto vácuo. Os comprimentos de onda, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos, ocorrendo interferência e diferentes padrões de

difração [116]. Com a técnica de difração de raios x é possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva. Os difratogramas desta tese foram obtidos usando-se um sistema Philips, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação $\text{CuK}\alpha$, localizado no LAS do INPE. No experimento foi utilizado um feixe de raios x produzido por um alvo de cobre, com comprimento de onda $1,54 \cdot 10^{-10}$ m. Foi utilizada uma tensão de 45 kV e uma corrente de 40 mA. A amostra foi varrida de 20° a 90° (2θ), com tempo de exposição equivalente a 10 s por passo, sendo cada passo de 2 centésimos de grau ($0,02^\circ$).

3.5.7. Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram feitas em um potenciostato PGSTAT 302 com módulo FRA (AUTOLAB–EcoChemie). Todas as caracterizações foram realizadas em uma célula eletroquímica de três compartimentos, onde foram acopladas com uma tela de Pt que funcionou como contra-eletródo e Ag/AgCl (3M KCl) como eletródo de referência. Os materiais FC, PAni/FC, PAni/Pt, PAni/NTC_A/FC e PAni/NTC_{CVD}/FC foram utilizados como eletródo de trabalho em uma solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , utilizada como eletrólito.

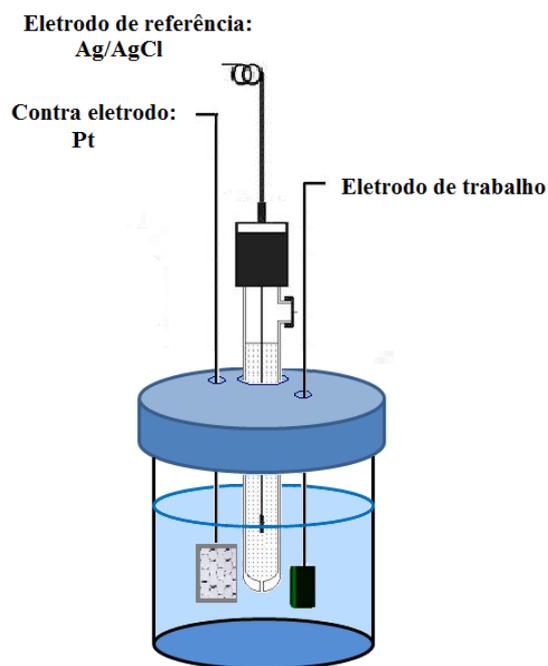


Figura 3.2 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos.

Fonte: Arquivo da autora (2013)

3.5.7.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma ferramenta fundamental nos estudos e diagnósticos de processos eletroquímicos em condições variáveis. Mesmo quando não é utilizada em análises quantitativas rotineiras, é importante para o estudo de mecanismos e velocidades de processos redox e frequentemente evidencia a presença de intermediários nestas reações. Em geral é a primeira técnica a ser utilizada na investigação de um sistema eletroquímico, pois fornece informações a respeito de parâmetros relacionados à eletroatividade do material. Quando utilizada na caracterização de polímeros condutores, essa técnica fornece informações a respeito dos seguintes parâmetros, relacionados à eletroatividade do material: corrente e potencial dos picos anódicos e catódicos; a quantidade de carga Q trocada reversivelmente nos processos de oxidação e redução e a dependência das correntes de pico (faradaicas) e capacitivas com a velocidade de varredura[117]. Normalmente a voltametria cíclica (VC) é a primeira técnica a ser utilizada na investigação de um sistema eletroquímico. A

eletroatividade das amostras foi caracterizada por voltametria cíclica no intervalo de potencial de -0.1 a 0.78 V *vs* Ag/AgCl, com diferentes velocidades de varredura (1, 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV s⁻¹).

3.5.7.2. *Testes de carga e descarga*

A cronopotenciometria cíclica (testes galvanostáticos de carga/descarga) é uma técnica que se aproxima muito das condições de uso dos dispositivos de armazenamento e conversão de energia, tais como baterias e supercapacitores. Esta técnica permite obter a capacidade de carga específica, densidade de potência e ciclabilidade dos eletrodos avaliados. A técnica consiste em se aplicar uma corrente constante na cela eletroquímica registrando-se o potencial dentro de limites pré-estabelecidos, promovendo deste modo processos cíclicos de oxidação e redução dos eletrodos. Desta forma são obtidas as curvas de carga e descarga, as quais são utilizadas para calcular a capacitância específica, de acordo com a Equação 3.1 [118]:

$$C_{esp} = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (3.1)$$

Onde: C_{esp} é a capacitância específica (F g⁻¹), i é a corrente aplicada (A), Δt é a variação de tempo (s), ΔV é igual a variação de potencial (V), referente ao segmento linear da curva de descarga, m é a massa dos materiais (g), previamente medida.

A partir das curvas de carga e descarga também é possível calcular a eficiência coulômbica, que é um dos parâmetros para avaliar a reversibilidade dos processos que ocorrem a carga e descarga dos eletrodos, como mostra a Equação 3.2:

$$\eta = \frac{tD}{tC} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde tD é o tempo de descarga em segundos e tC é o tempo de carga.

As amostras foram caracterizadas quanto à sua capacitância específica por meio de testes galvanostáticos, os quais foram conduzidos aplicando-se diferentes densidades de

corrente (0,50; 0,75 e $1 \pm 1 \text{ mA cm}^{-2}$), sendo que para os cálculos de capacitância utilizou-se a densidade de corrente de $\pm 1 \text{ mA cm}^{-2}$. O potenciais de corte foram definido a partir das curvas voltamétricas em -0,1 e 0,75 V vs. Ag/AgCl visando não degradar o polímero em potenciais muito próximos do estado pernigranilina.

3.5.7.3. *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) oferece informações a respeito das diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos do eletrodo, sendo possível relacioná-las aos componentes de um circuito elétrico, como resistores, capacitores ou indutores. O princípio da técnica envolve a aplicação de uma pequena perturbação ao sistema eletroquímico em equilíbrio. Esta perturbação pode ser do potencial ou da corrente aplicada. Um dos modos mais utilizados para representar os resultados de impedância é através do gráfico de Nyquist onde, pode-se observar os valores da parte imaginária da impedância (Z''), representada no eixo y em função dos valores da parte real (Z') representada pelo eixo x. Se os experimentos são feitos em uma ampla faixa de frequência, é possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ($\omega \geq 10^4 \text{ Hz}$), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ($\omega < 10^{-1} \text{ Hz}$), como mostra a Figura 3.3 [119]. Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo onde pode-se obter os valores de R_e , R_{tc} e C_{dc} . R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira intersecção do semicírculo com o eixo real. Na segunda intersecção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de $R_e + R_{tc}$, que representa a resistência de transferência de carga associada à interface polímero/eletrólito e C_{dc} é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface [120].

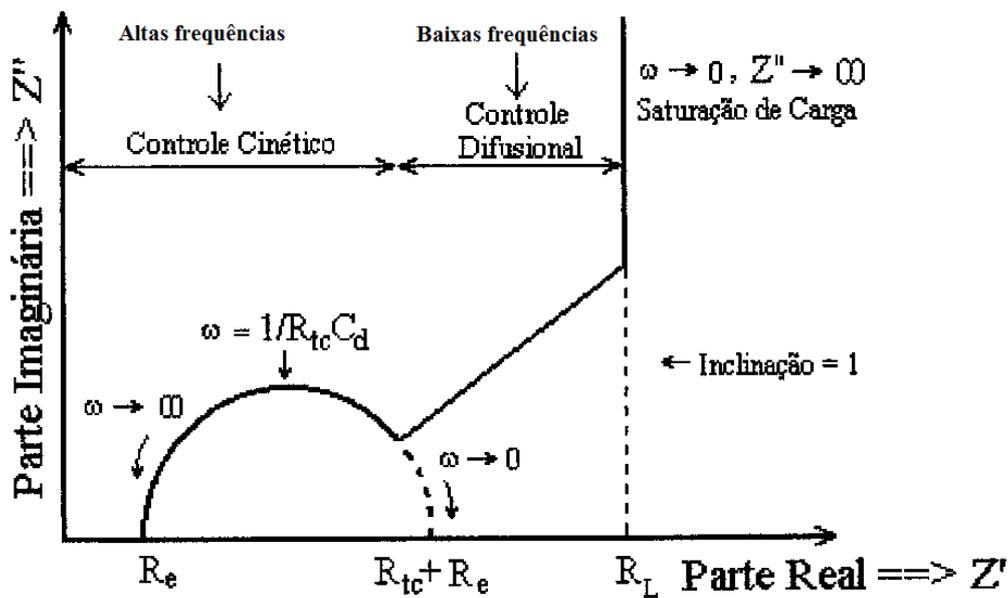


Figura 3.3 - Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino com propriedades redox.
 Fonte: adaptada de [122].

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para investigar os processos cinéticos e difusionais das amostras. Perturbações senoidais foram aplicadas com amplitudes de $\pm 0,010$ V no intervalo de frequências entre 10^{-2} e 10^5 Hz, em potencial de circuito aberto.

3.6. Montagem dos dispositivos utilizando os eletrodos dos compósitos binários de PAni/FC 60 min de deposição e dos ternários PAni/NTCA/FC e PAni/NTCCVD/FC com 90 min de deposição.

No caso deste trabalho, o tipo de supercapacitor estudado foi o I, ou seja, quando o capacitor está totalmente carregado, um dos eletrodos está 50 % dopado enquanto que o outro está 50 % desdopado. Durante o processo de descarga, o eletrodo desdopado se oxida enquanto que o dopado se reduz, até que ambos atinjam uma diferença de potencial igual à zero, desta forma, a carga liberada na descarga é metade da carga do eletrodo totalmente dopado.

Foram utilizados dois eletrodos dos compósitos PANi/FC 60 min, com área de 1 cm^2 , cada. Um eletrodo foi polarizado a $-0,1 \text{ V}$ e o outro a $0,78 \text{ V}$ em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , de forma a estabelecer uma diferença de potencial entre eles. O mesmo procedimento foi adotado para os eletrodos de PANi/NTC_A/FC 90min e PANi/NTC_{CVD}/FC 90 min. Também foi montado um dispositivo somente com as FCs, de forma a avaliar sua contribuição no desempenho eletroquímico dos dispositivos, totalizando portanto, quatro dispositivos avaliados que serão discutidos no Capítulo 6. Após terem sido montados os supercapacitores, foram feitas as medidas de voltametria na faixa de potencial de $-0,44$ a $0,44 \text{ V}$, com velocidades de varreduras de $10, 25, 50, 75$ e 100 mV s^{-1} .

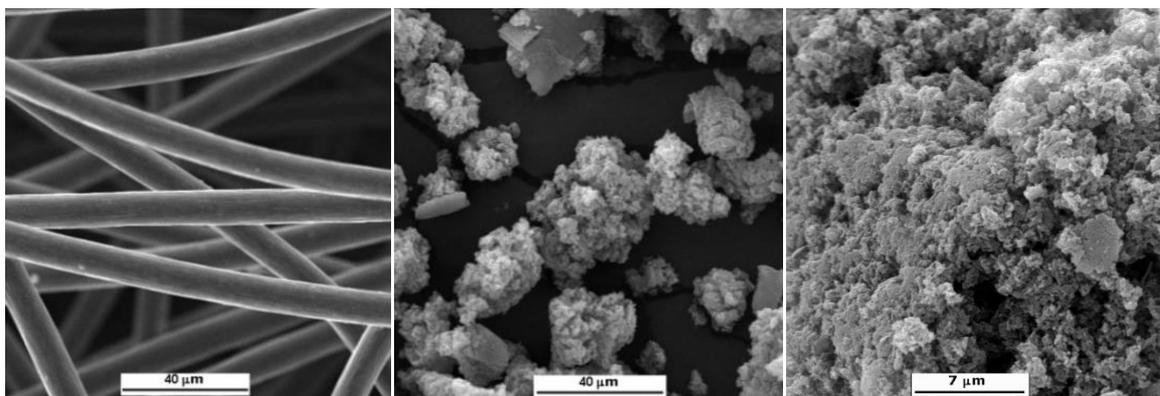
Os dispositivos foram caracterizados quanto à sua capacitância específica através de testes galvanostáticos, os quais foram conduzidos aplicando-se diferentes densidades de corrente ($1, 5$ e $10 \pm 1 \text{ mA cm}^{-2}$) até 100 ciclos de carga e descarga. Para avaliar o tempo de vida e fazer os cálculos de capacitância em função do número de ciclos, os dispositivos foram submetidos a 3200 ciclos de carga e descarga com densidade de corrente de $\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$. Os potenciais de corte foram definidos a partir das curvas voltamétricas em $-0,44$ e $0,44 \text{ V}$.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para investigar os processos cinéticos e difusionais nos eletrodos antes e após os testes de carga e descarga. Perturbações senoidais foram aplicadas com amplitudes de $\pm 0,010 \text{ V}$ no intervalo de frequências entre 10^{-2} e 10^5 Hz , em potencial de circuito aberto.

4 ANÁLISE MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS PANI/FC

4.1. MEV dos compósitos PANi/FC preparados em diferentes tempos de deposição

Primeiramente, foi feita análise por MEV da FC e da PANi, com o propósito de analisar a morfologia destes materiais isoladamente, e na sequência compará-las com a morfologia dos compósitos binários. A Figura 4.1 (a) e (b) mostra as morfologias características da FC e PANi na forma de pó, respectivamente. A FC apresenta uma morfologia com formato tubular entrelaçado que se repete ao longo da estrutura, conforme ilustra a Figura 4.1 (a). No caso da PANi na forma de pó é observada uma morfologia na forma de pequenas placas globulares aglomeradas com aspecto de “esponja”, de acordo com a Figura 4.1 (b-c).



(a) FC

(b) PANi

(c)

Figura 4.1 - Micrografias da FC (a) e da PANi na forma de pó (b).

As morfologias dos compósitos binários foram analisadas por MEV, nas quais foi possível observar detalhes tais como aderência, presença de fissuras, homogeneidade e em alguns casos, estimar a espessura da camada de polímero depositada na superfície da FC. A Figura 4.2 (a-c) mostra as imagens MEV para os compósitos obtidos com tempo de deposição de 30 min, nas quais pode ser observado que a FC está completamente

revestida por camadas pela polianilina e também formação de pequenos aglomerados de PANi.

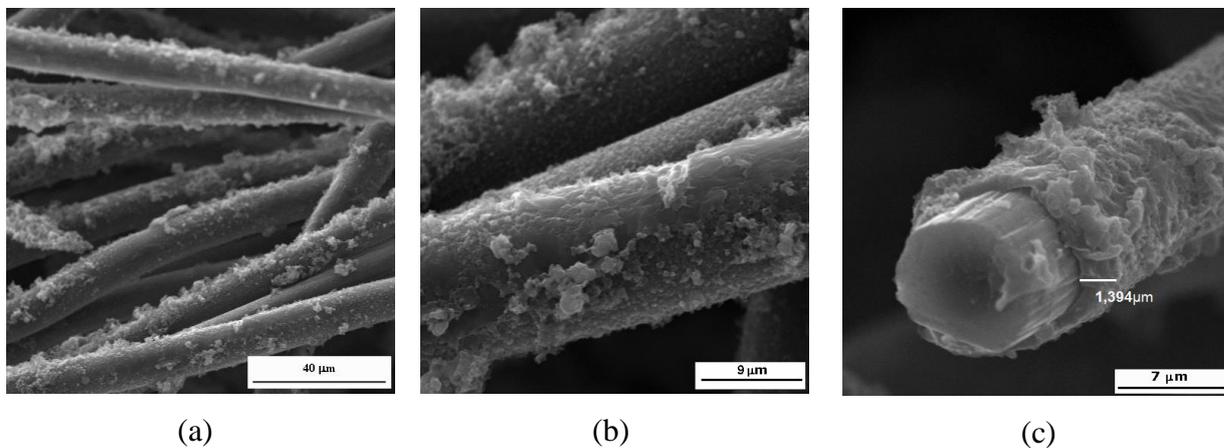


Figura 4.2 - Micrografias dos compósitos binários PANi/FC obtidos em tempo de deposição de 30 min, (a-c).

A Figura 4.3 (a-c) apresenta as imagens MEV para os compósitos obtidos com tempo de deposição de 60 min. Também foi possível verificar que a FC está totalmente revestida por camadas pela polianilina, similar ao que foi observado nas imagens dos compósitos obtidos com 30 min. No entanto, para algumas regiões das extremidades da FC, foi feita uma estimativa da espessura da PANi depositada sobre a mesma. Para as amostras obtidas com 30 e 60 min de deposição, observa-se o pequeno aumento na espessura do polímero de 1,40 e 1,86 μm, respectivamente.

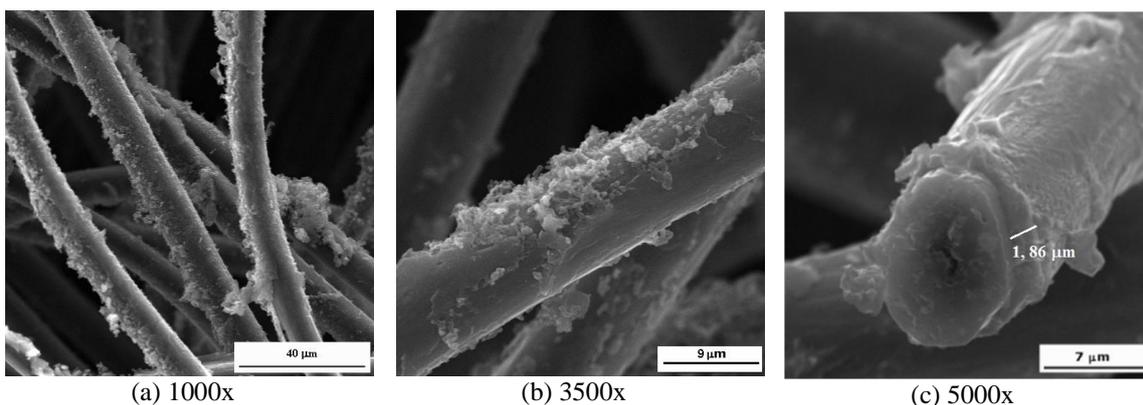


Figura 4.3 - Micrografias dos compostos binários PANi/FC obtidos em tempo de deposição de 60 min, (a-c).

A Figura 4.4 (a-c) mostra que para os compostos obtidos com 90 min de deposição, a camada de PANi aparentemente estava mais espessa e com mais aglomerados em sua superfície, o que dificultou fazer uma estimativa de sua espessura. Observa-se também em algumas partes, o desprendimento da camada de polímero, dando indício que este seja o tempo limitante para a deposição da PANi sobre a FC, ou seja, as camadas se tornam tão espessas que começam a se desprender das fibras.

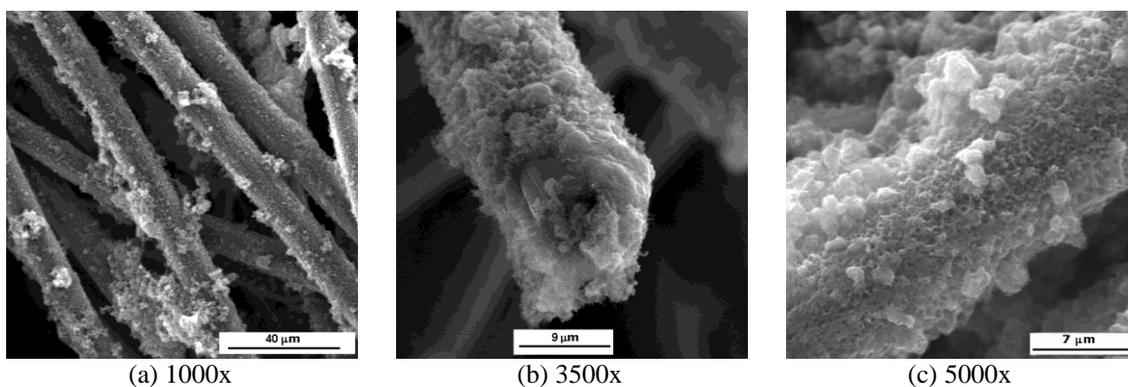


Figura 4.4 - Micrografias dos compostos binários PANi/FC obtidos em tempo de deposição de 90 min, (a-c).

Nas Figuras 4.5 (a) e Figura 4.5 (b) podem ser observadas as imagens MEV dos compostos binários preparados com tempo de 120 min de deposição. Essas imagens mostram que esses compostos apresentaram muitas rachaduras e desprendimento de

boa parte de polímero depositado, restando uma camada de 1,46 μm , aproximadamente, quase solta da superfície da FC, de acordo com Figura 4.5 (c).

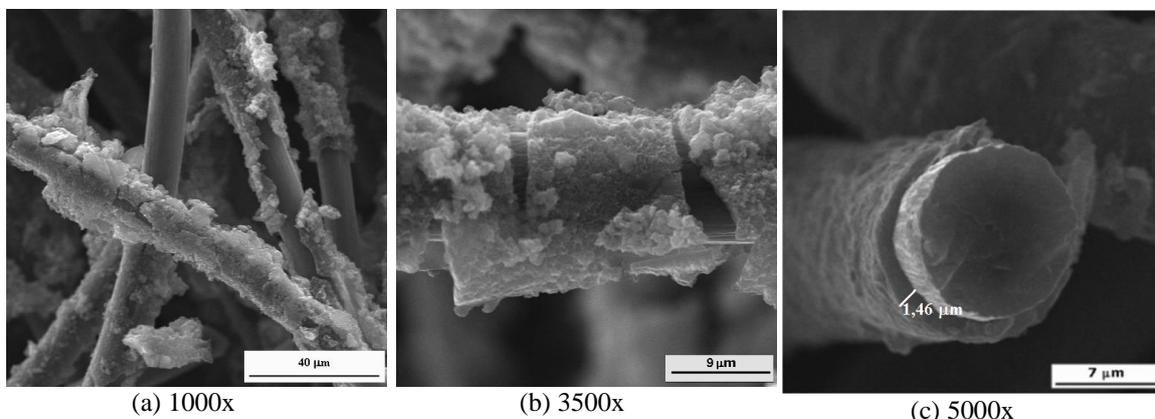


Figura 4.5 - Micrografias dos compostos binários PANi/FC obtidos em tempo de deposição de 120 min (a-c).

As imagens MEV dos compostos binários preparados com tempo de 150 min de deposição são mostradas nas Figuras 4.6 (a) e 4.6 (b). É possível observar que essas amostras apresentaram características morfológicas similares aos dos compostos obtidos com 120 min de deposição, com camadas remanescentes de PANi sobre a FC em torno de 2,31 μm (Fig. 4.4 (c)). Portanto, à medida que foi aumentando o tempo deposição da PANi, as camadas de polímero se tornaram mais espessas e quebradiças, ocasionando o desprendimento do mesmo da superfície da FC, como mostram as imagens obtidas para os compostos com tempo de síntese de 120 (Fig. 4.5 (a-c) e 150 min (Fig. 4.6 (a-c)), dando indícios que isto poderá comprometer o desempenho eletroquímico destes eletrodos.

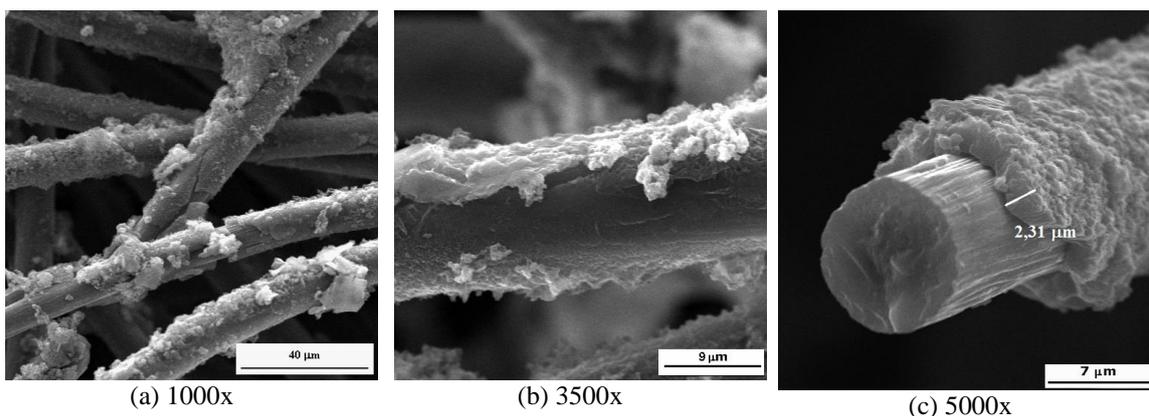


Figura 4.6 - Micrografias dos compósitos binários PANi/FC obtidos em tempos de deposição de 150 min (a-c).

4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Para a análise térmica foram selecionados apenas os compósitos de 30 e 60 min, que foram os que apresentaram uma morfologia mais homogênea, conforme descrito no item anterior. Também foram analisadas amostras de FC sem o polímero. Na Figura 4.7 são apresentadas as curvas termogravimétricas dos materiais analisados. A região de perda de massa analisada foi no intervalo de 35 a 900°C, que é a temperatura inicial e final do evento térmico (T_i e T_f), respectivamente. Como o perfil das medidas de TGA dos compósitos foram bem similares com o que é descrito na literatura [121], para a PANi na forma de pó. Não foi feita a caracterização deste polímero, nesta etapa do trabalho.

A curva TGA da amostra de FC apresenta dois estágios de perda de massa, o primeiro ocorre entre os pontos 1 e 2, com máximo por volta de 80 °C. Esta perda de massa inicial de, aproximadamente, 5 % no intervalo em torno de 40 °C e 180 °C pode estar relacionada à perda de água, proveniente de umidade remanescente. No segundo estágio, que ocorre entre 2 e 3, no intervalo de 180 a 900 °C ocorre uma perda em torno de 2,6 %, com uma taxa de composição mais reduzida, provavelmente devido à redução de grupos contendo oxigênio, para formar CO_2 .

De acordo com a literatura [121], a curva termogravimétrica da polianilina normalmente apresenta três estágios relacionados a perdas de massa. Para os compósitos de PANi/FC, a perda de massa entre 39 e 140 °C , pontos 1 e 2, é atribuída à presença de umidade e resíduos voláteis, que não foram totalmente retirados durante o processo de lavagem, devido ao fato das amostras serem porosas, há uma dificuldade maior de eliminar os resíduos desses materiais. No segundo estágio, a perda de massa pode estar relacionada com a decomposição dos dopantes e oligômeros e é observada no intervalo entre 140 e 320 °C (pontos 2 e 3), aproximadamente. O terceiro estágio está relacionado com a degradação da PANi, que ocorre em temperaturas maiores que 360 °C (pontos 3 e 4). Pode ser observado que o compósito obtido com tempo de 30 min deposição teve uma perda de massa em torno de 2,2 % na região de entre 360 e 600 °C, enquanto que o compósito obtido com 60 min teve uma perda em torno de 2,7 %. Porém, de acordo com a Figura 4.7 é possível verificar que para o compósito obtido com 60 min a decomposição do polímero ocorreu em uma temperatura maior. Isto deve estar relacionado com a estrutura e morfologia deste material, pois com este tempo de deposição teve-se um melhor recobrimento da FC pela PANi, originando um compósito mais homogêneo, com melhor estabilidade térmica.

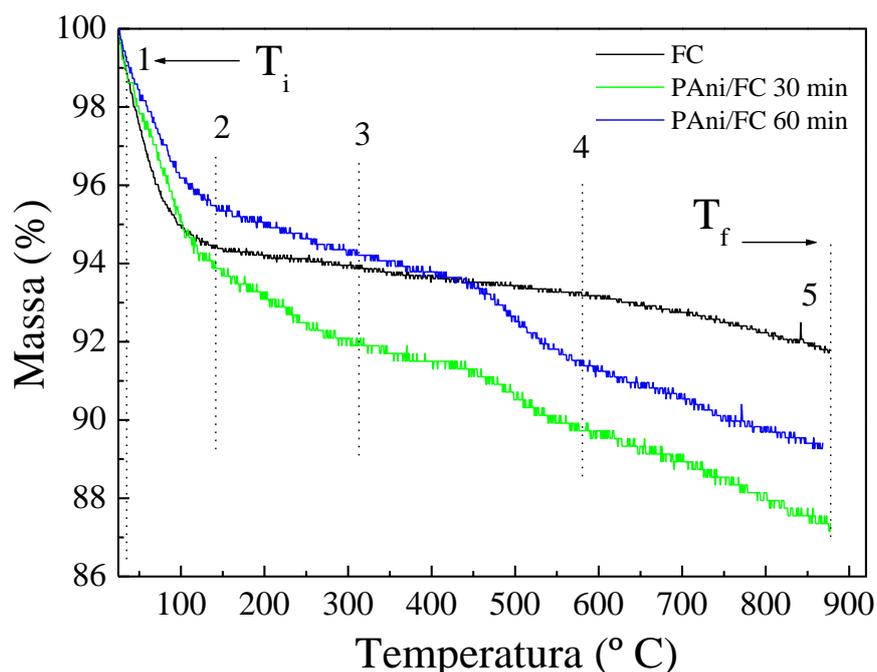


Figura 4.7 – Curvas termogravimétricas comparativas entre a FC e os dois tempos de deposição, sob atmosfera de Ar.

4.3. Análise da área superficial específica por BET

A Tabela 4.1 apresenta os valores de área superficial para a FC, a PANi e para os materiais compostos binários PANi/FC. O equipamento utilizado para fazer as medidas consegue medir poros na faixa de 20 a 200 Å, com adsorção de N₂. De acordo a referência [112], os poros com diâmetro ≤ 20 Å são classificados como microporos, os que tem diâmetro variando entre 20 e 500 Å são chamados de mesoporos, aqueles com diâmetros maiores que 500 Å são denominados de macroporos. Portanto, a área superficial obtida está relacionada com a quantidade de mesoporos presentes nos materiais. Foram encontrados na literatura valores em torno de 2 m² g⁻¹ para FC [122], e 27 m² g⁻¹ para a PANi [1]. Levando em consideração os valores da literatura, a FC utilizada neste trabalho apresentou uma maior área superficial, que está relacionado com a maior quantidade de mesoporos disponíveis. Enquanto que para a PANi na forma de pó, os valores ficaram dentro do esperado. É possível observar ainda que com o aumento do tempo de deposição da PANi sobre a FC, aumenta a área específica do

compósito, chegando a $20,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em 60 min. Com 90 min de deposição, ocorre a diminuição da área superficial, o que indica uma menor quantidade de mesoporos disponíveis. Isto pode estar relacionado com a mudança na morfologia, ou seja, acredita-se que a partir de 60 min de deposição os poros presentes nos compósitos se tornaram macro, conseqüentemente, não foram quantificados pelo equipamento.

Tabela 4.1 - Valores de área superficial obtidos por BET, utilizando N_2 como adsorvato.

FC	PAni	PAni/FC 30 min	PAni/FC 60 min	PAni/FC 90 min
$14,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$28,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$5,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$20,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$3,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

4.4. Espectroscopia Raman dos compósitos PAni/FC

A Figura 4.8 apresenta os espectros Raman que revelam informações importantes a respeito da interação entre os componentes dos compósitos. Pela análise dos espectros é possível observar a banda G (1578 cm^{-1}), referente à estrutura ordenada e D (1345 cm^{-1}), relacionada à desordem, ambas atribuídas aos sítios sp^2 da estrutura de C na FC e no NTC, bem como a banda em 2700 cm^{-1} , referente à banda G', cuja intensidade aumenta com a temperatura do tratamento térmico da estrutura de carbono. A FC utilizada neste trabalho foi tratada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, ainda apresentava certa desordem estrutura, pois de acordo com o que é portado em alguns trabalhos, de caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman [123, 124], a banda D localizada entre $1355\text{-}1360 \text{ cm}^{-1}$, é referente à desorganização na estrutura cristalina. A máxima intensidade da banda G ocorre na região de $1585\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ e corresponde à organização estrutural. Estas mesmas bandas são observadas no espectro da FC, como mostra a Figura 4.7.

Após a FC ser revestida por PAni, dando origem ao material compósito PAni/FC, a banda D sofre um considerável decréscimo, enquanto que a banda G é mascarada devido ao fato da PAni apresentar picos nesta mesma região, ou seja, entre $1585\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$. No caso da PAni, as bandas em 1166 e 1192 cm^{-1} servem como marcadores que indicam o

estado de oxidação global do polímero ou o tipo de portador (pôlarons ou bipôlarons) presente.

Para a radiação de 514,5 nm, é possível verificar que a PANi presente nos compósitos está na forma sal esmeraldina (SE), comprovada com a banda em 1485 cm^{-1} , referente ao estiramento C = N e 1578 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C=C e C-C da unidade quinóide. O SE também apresenta bandas próximas de 1319 e 1339 cm^{-1} , que se referem ao estiramento C~N⁺ (pôlarons deslocalizados). Outra característica da forma condutora é a vibração encontrada em 1210 cm^{-1} , atribuída ao retículo polarônico (anéis benzenóides) e 1166 cm^{-1} à forma bipolarônica (anéis quinóides) [125]. Também pode ser observado que a partir de 90 min ocorre o aumento da intensidade relativa das bandas localizadas 1345, 1575 e 2700 cm^{-1} , referente às bandas D, G e G', ou seja, com o desprendimento do polímero, esta banda que é característica da FC se torna mais pronunciada.

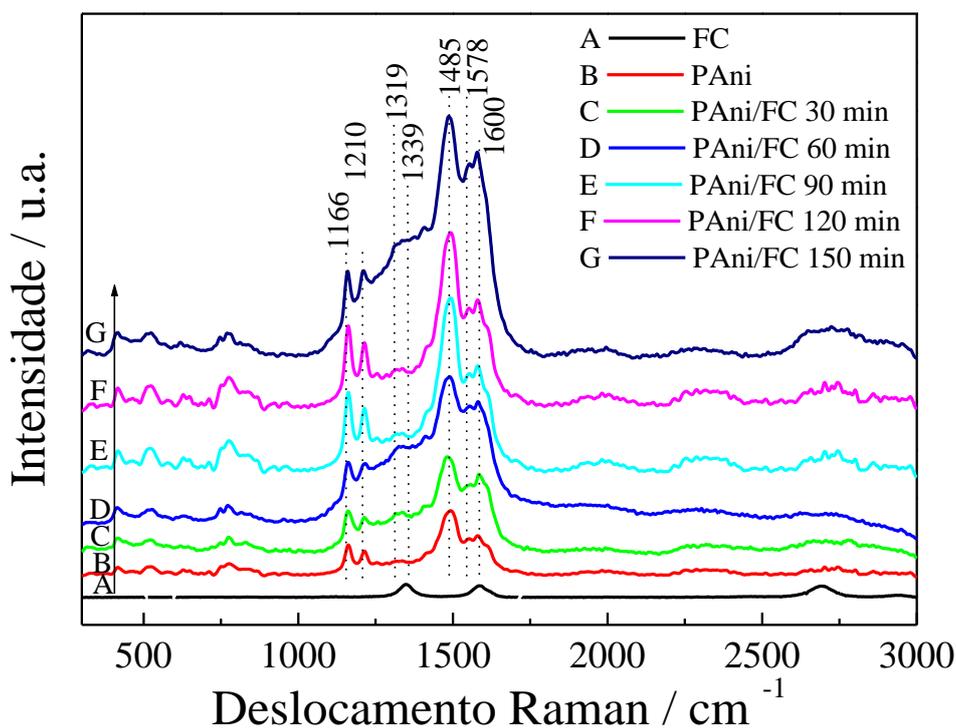


Figura 4.8 - Espectroscopia Raman da FC, PANi e dos compósitos binários PANi/FC em diferentes tempos de deposição.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as bandas encontradas para o compósito binário PANi/FC com diferentes tempos de deposição.

Tabela 4.2 - Atribuições das bandas encontradas, para os compósitos binários obtidos com diferentes tempos de deposição, por espectroscopia Raman.

Bandas / cm^{-1}	Atribuições
1644	Ligações cruzadas na base esmeraldina [126]
1597	Modos de estiramento C-C da unidade semiquinóide [126]
1566	Estiramento C-C da estrutura intermediária entre quinona e semiquinona [126]
1559	Estiramento C=N [126]
1407	Contribuição dos estiramentos C-C de ambas as unidades quinóides e estiramento vibracional dos anéis de estrutura do tipo fenazina [126]
1339	Estiramento vibracional C-N ⁺ (radical semiquinóide) [127]
1247	Estiramento C-N da unidade polarônica
1213	Ligação C-H da unidade benzenóide [126]
1166 a 1189	Ligação C-H da unidade quinônica da cadeia de polianilina [125]
775	Deformação quinóide [98]
748	Deformação imina da unidade quinóide [98]
817	Ligação C-N-C (deformação da amina) [98]

4.5. Análise de FTIR-ATR dos compósitos binários PANi/FC

Com o intuito de comprovar que os filmes de PANi obtidos em diferentes tempos de deposição estava no estado esmeraldina, foi feita análise por FTIR-ATR. A Figura 4.9 mostra os espectros obtidos para a FC e para a PANi na forma de pó. O espectro da FC mostra as bandas características de estrutura de carbono, com grupos CH, CH₂ e CH₃, e

uma pequena banda na região de 1039, que pode ser atribuído à presença de oxigênio, ou seja, grupos C-O. Acredita-se que isso ocorreu apenas pela presença de oxigênio adsorvido na superfície, pois o tipo de fibra que foi utilizada neste trabalho não contém resina epóxi [128], o que justificaria a presença destas bandas. De acordo com a literatura [129], nas análises de FTIR-ATR, os picos correspondentes para a polianilina na forma de sal aparecem na região de 1612, 1440, 1378, 1175 e 800 cm^{-1} . Os picos da PANi na forma de base ou de sal aparecem na mesma região e com intensidades similares. No entanto, as vibrações em torno de 2923 e 2928 cm^{-1} [130] são obtidas na fase esmeraldina, que corresponde ao estado parcialmente oxidado da polianilina.

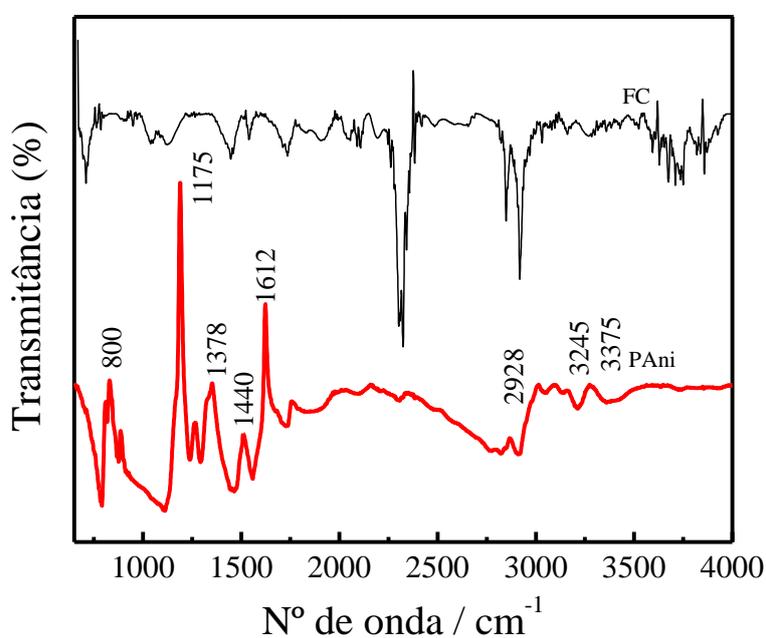


Figura 4.9 - Espectros de FTIR-ATR da FC e PANi.

A Figura 4.10 apresenta os espectros dos compósitos binários preparados em diferentes tempos de deposição. Verifica-se que as bandas entre 3245 e 3375 cm^{-1} observadas no espectro da PANi também aparecem nos compósitos binários pode ser atribuídas à vibração NH, que ocorre devido à protonação da PANi. Ao correlacionar estes dados com as bandas obtidas na espectroscopia Raman que mostram as bandas próximas de 1319 e 1340 cm^{-1} , referentes ao estiramento $\text{C}\sim\text{N}^+$ dos pólarons deslocalizados, foi possível verificar que a PANi crescida na superfície da FC, independentemente do

tempo de deposição, estava no estado condutor como o esperado, para o propósito da aplicação.

Analisando conjuntamente os espectros na Figura 4.10, é possível fazer uma comparação entre os espectros da PANi e da FC com os filmes deste polímero crescido sobre a FC em diferentes tempos de deposição, na região entre 3000-3500 cm^{-1} . Observou-se o surgimento de uma grande banda nessa região acompanhado de um forte estiramento na região de 1060 e 1260 cm^{-1} , referentes às ligações N-H^+ , e C-N^+ , respectivamente, ligadas ao anel aromático [126]. Outra observação pertinente foi a presença de uma banda intensa na região de 3375 cm^{-1} para o compósito PANi/FC 90 min, atribuída a vibração NH, que a mesma se sobrepôs com a banda em 3245. É possível notar que algumas bandas sofreram pequenos deslocamentos, à medida que foi aumentado o tempo de deposição. Acredita-se que isso esteja relacionado ao fato os compósitos obtidos em maiores tempos de deposição apresentaram uma morfologia mais heterogênea diferentes tipos de interações nas regiões de análise.

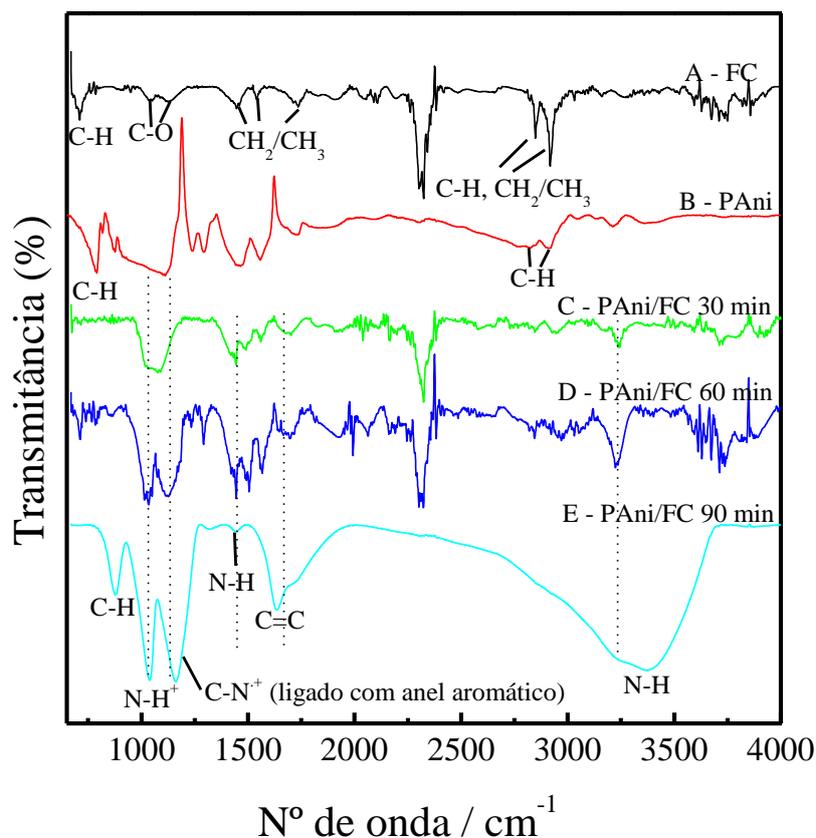


Figura 4.10 - Espectros de FTIR-ATR da FC, da PANi e dos compósitos binários obtidos em diferentes tempos de deposição.

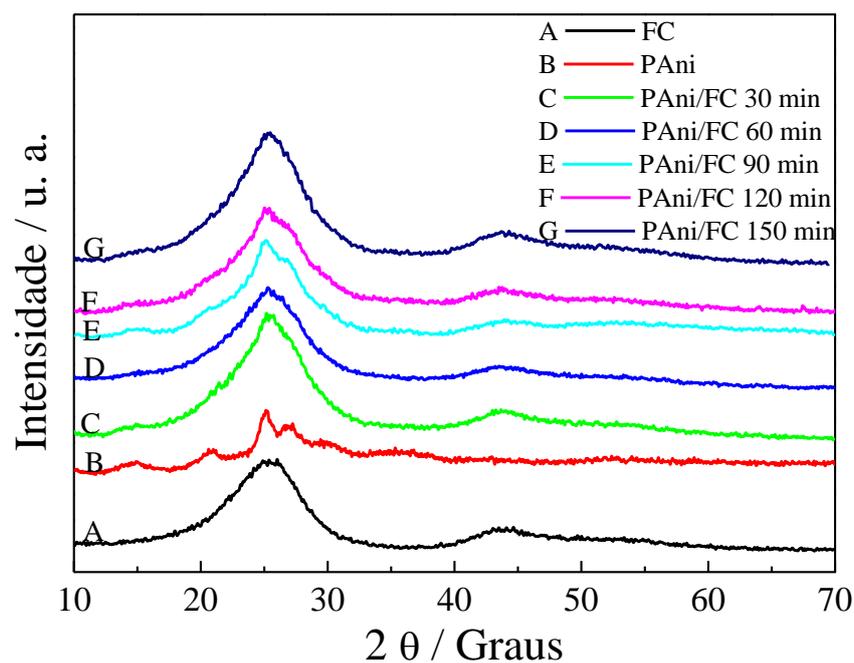
4.6. Difratometria de raios x dos compósitos PANi/FC

A Figura 4.11 (a) apresenta os espectros de difração de raios-x obtido para a FC e todos os compósitos binários obtidos com diferentes tempos de deposição. No caso da FC, foram observados picos de difração em 25,4° e 42,8°, que são atribuídos à estrutura hexagonal gráfitica da estrutura de carbono [131, 132]. Com relação da PANi, os picos presentes no difratograma estão localizados em 15°, 21°, 25° e 26,9°, que de acordo com a literatura [133, 134], é característico deste polímero quando o mesmo apresenta uma estrutura ortorrômbica. O pico de difração em 21° é característico da PANi no estado amorfo e o pico em 25,2° é referente ao estado semi cristalino típico do sal esmeraldina (SE), de acordo com literatura [1]. No entanto, normalmente são observados três característicos picos de difração centrados em 15,3°, 20,3° e 25,2° para a PANi na forma

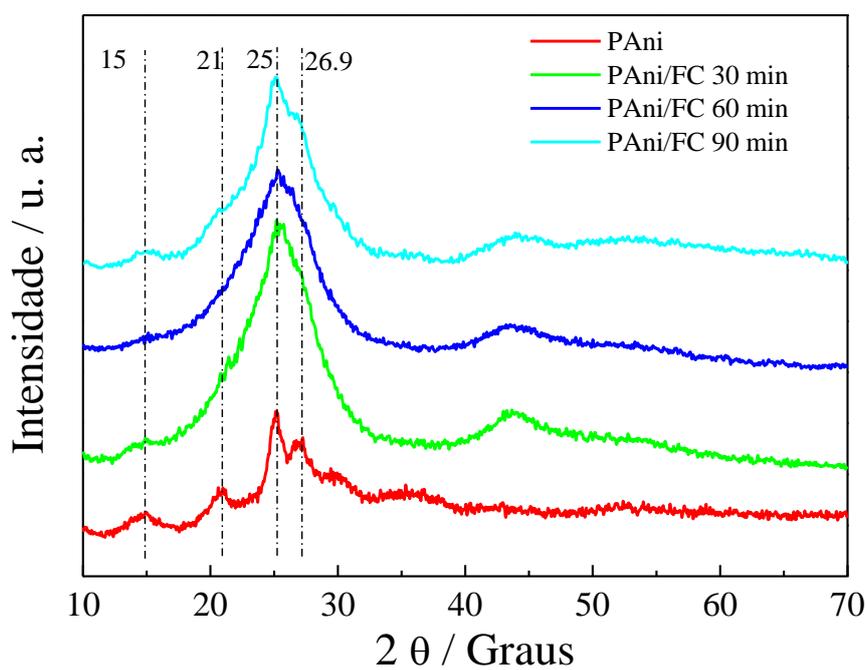
SE [135]. Nos compósitos PANi/FC foi possível observar uma banda larga em 15° e 21°, referente à polianilina. Em 25°, os picos da PANi coincidem com os da FC, dando indícios da sobreposição, devido ao aumento da intensidade relativa.

Analisando a Figura 4.11 (b), observa-se que uma banda que pode ser atribuída à presença da PANi é evidente em todos os compósitos binários. No entanto, a banda localizada em 42,8° é menos pronunciada nos compósitos obtidos com 60 e 90 min, indicando que a FC foi revestida pela PANi de forma mais efetiva nestes materiais, conforme descrito na referência [130]. A partir de 120 min de deposição a banda em 42,8° fica mais evidente, devido ao desprendimento das camadas de PANi, conforme discutido na seção 4.1.

Portanto, com a técnica de DRX foi possível fazer uma análise qualitativa com relação à cristalinidade dos materiais, por meio de análise dos perfis dos espectros, foi possível correlacionar as bandas características da PANi e também observar o estreitamento das bandas e intensificação dos picos, principalmente nas amostras obtidas com 30 min de deposição, dando indícios que este material compósito apresentou maior grau de cristalinidade em concordância com a literatura [1].



(a)



(b)

Figura 4.11 - DRX da FC, PAni e dos compósitos binários PAni/FC em diferentes tempos de deposição 30, 60, 90, 120 e 150 min respectivamente (a); Comparação do espectro da PAni com os compósitos obtidos com 30, 60 e 90 min de deposição (b).

4.7. Caracterização eletroquímica dos compósitos PAni/FC com diferentes tempos de deposição

Os eletrodos compósitos PAni/FC preparados em diferentes tempos de deposição foram avaliados por voltametria cíclica e por testes de carga e descarga.

4.7.1. Voltametria cíclica: estudo da reversibilidade

Normalmente, emprega-se a voltametria cíclica (VC) para investigar sistemas eletroquímicos compostos por polímeros condutores, uma vez que fornece informações a respeito de parâmetros relacionados à eletroatividade do material. Neste trabalho utilizou-se a VC para avaliar e comparar a eletroatividade dos materiais investigados. As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam os voltamogramas cíclicos da FC, da PAni/Pt e dos compósitos binários PAni/FC, obtidos em diferentes tempos de deposição, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , indo de $-0,1 \text{ V}$ a $0,78 \text{ V}$.

A FC apresenta um perfil puramente capacitivo, atribuído somente ao carregamento da dupla camada. Em potenciais mais negativos observa-se o processo de redução da água (Figura 4.12 (a)). Em relação à voltametria cíclica da PAni/Pt, verifica-se que o par redox relacionado à transição leucoesmeraldina/esmeraldina em $0,250 \text{ mV}$ não estavam tão pronunciados como nos compósitos binários, porém, com perfil mais capacitivo em potenciais mais positivos (Fig. 4.12 (b)). Provavelmente durante a formação do eletrodo de PAni, os aglomerados de PAni não foram totalmente separados, dificultando a visualização dos outros processos redox. Apesar de a PAni ter sido sintetizada nas mesmas condições experimentais dos compósitos, para aderi-la na Pt, foi necessário o uso do aglutinante PVDF, e esses por sua vez, favorece a formação de aglomerados, que pode dificultar os processos redox.

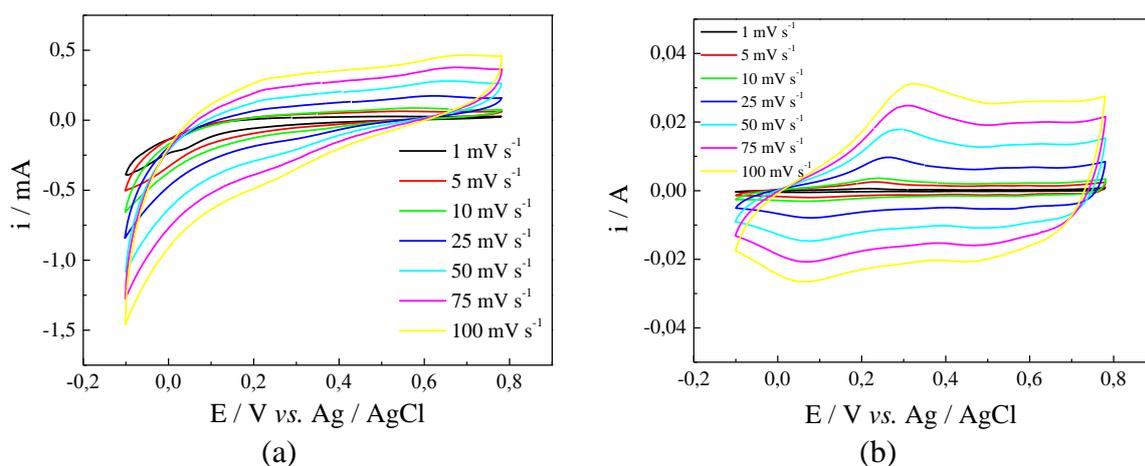


Figura 4.12 - Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura estabilizadas, após 3 ciclos, para FC, PANi/Pt.

A voltametria cíclica do compósito de PANi/FC 30 min apresentou claramente um par de picos redox relacionados com a transição entre os estados leucoesmeraldina/esmeraldina (faixa de 0,30 - 0,10 V) e um segundo processo relacionado à transição esmeraldina/vernigranilina (faixa de 0,55 - 0,50 V). Com o aumento do tempo de deposição, 60 e 90 min, é possível observar que os eletrodos apresentam um comportamento capacitivo, que pode ser verificado através da aparência quase retangular dos voltamogramas. Este fato pode ser atribuído ao aumento de massa. Nestes voltamogramas, apesar de estarem mais capacitivos, os valores da densidade de corrente são bem maiores que os da FC, como mostra a Figura 4.13, o que indica que os processos redox continuam ocorrendo. No entanto, os picos são mascarados, devido à predominância do caráter capacitivo. Também foi possível verificar que os compósitos obtidos com 60 min de deposição foram os que apresentaram maiores densidades de corrente, indicando que este seja o tempo limitante de exposição das FCs no meio reacional. Após este tempo, devido ao desprendimento das camadas, o contato entre o polímero e a FC se torna menos eficiente, além do fato de que os processos de oxidações e redução geram stress nas cadeias poliméricas, portanto, os compósitos em que a PANi não está totalmente aderida sobre a FC tendem a ter cargas menores e o desempenho eletroquímico fica comprometido. Cabe ainda ressaltar, que a densidade de corrente foi bem maior para a PANi depositada sobre FC quando comparada com a

mesma depositada sobre Pt, sintetizada nas mesmas condições. O que indica que a FC atuou como um substrato ideal para a deposição da PANi, de forma a viabilizar a intensificação das propriedades eletroquímicas da PANi, devido ao sinergismo de propriedades que surgiu entre esses materiais, evidenciado pelas caracterizações estruturais apresentadas nas espectroscopias Raman e FTIR-ATR.

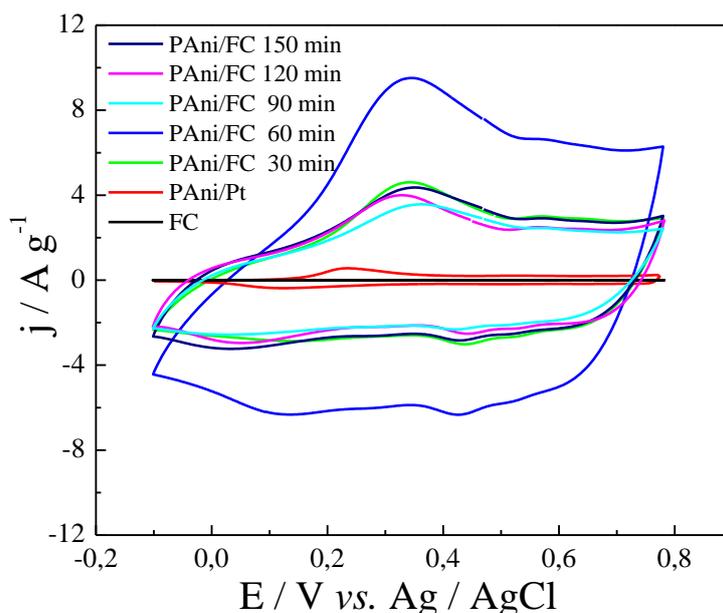


Figura 4.13 - Voltamogramas cíclicos obtidos para os compostos binários de PANi/FC preparados em diferentes tempos de deposição em 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 com velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} .

A fim de investigar a influência do tempo de deposição, foram feitas análises por voltametria cíclica com diferentes velocidades de varredura para cada material composto. As Figuras de 4.14 a 4.18 apresentam os voltamogramas dos compostos de PANi/FC em diferentes tempos de deposição: 30, 60, 90, 120 e 150 min, sequencialmente. Inicialmente é verificado para todos os compostos que com o aumento da velocidade de varredura provoca uma deformação, entretanto, mantendo o caráter capacitivo do eletrodo. Esta deformação é mais acentuada para os compostos formados com período de tempo a partir de 90 min de deposição. Como observado anteriormente, a aderência dos filmes de PANi sobre a superfície da FC fica

comprometida a partir de 90 min. Assim podemos supor que os compósitos formados com tempo de deposição igual ou superior a 90 min possuem uma transferência eletrônica prejudicada, devido a não uniformidade de aderência sobre a FC, o que acaba dificultando os processos faradáicos.

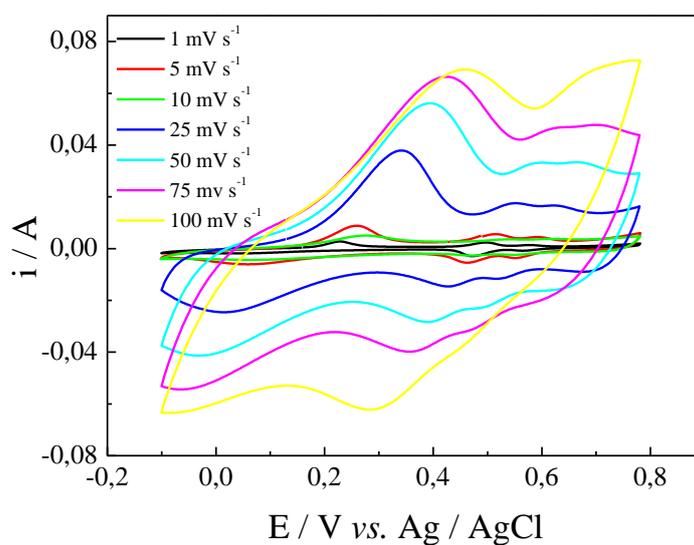


Figura 4.14 - Voltametria cíclica dos compósitos de PANi/FC obtidas com tempo de deposição de 30 min.

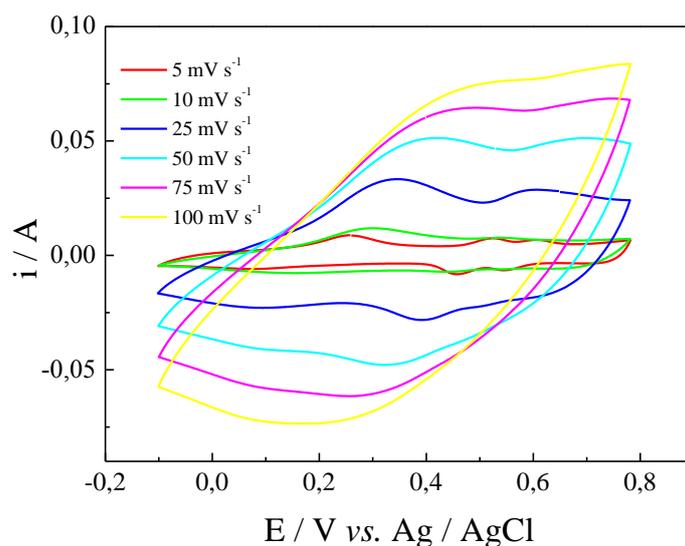


Figura 4.15 - Voltametria cíclica dos compósitos de PANi/FC obtidas com tempo de deposição de 60 min.

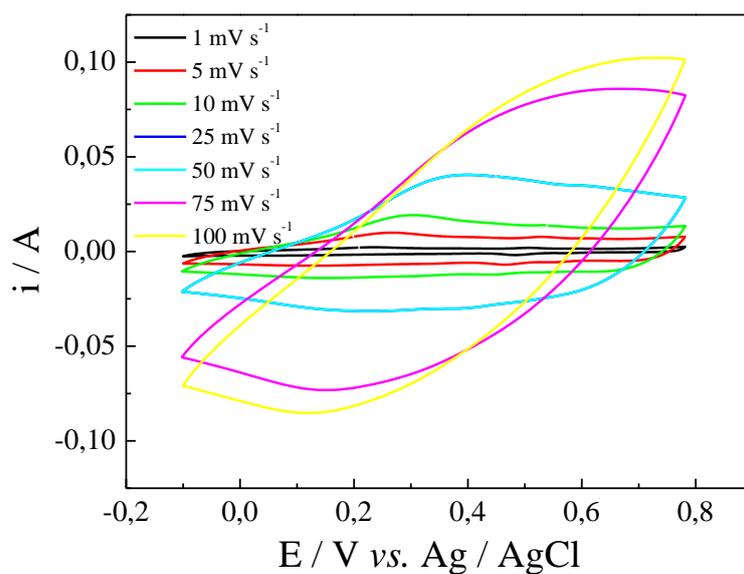


Figura 4.16 - Voltametria cíclica dos compósitos de PANi/FC obtidas com tempo de deposição de 90 min.

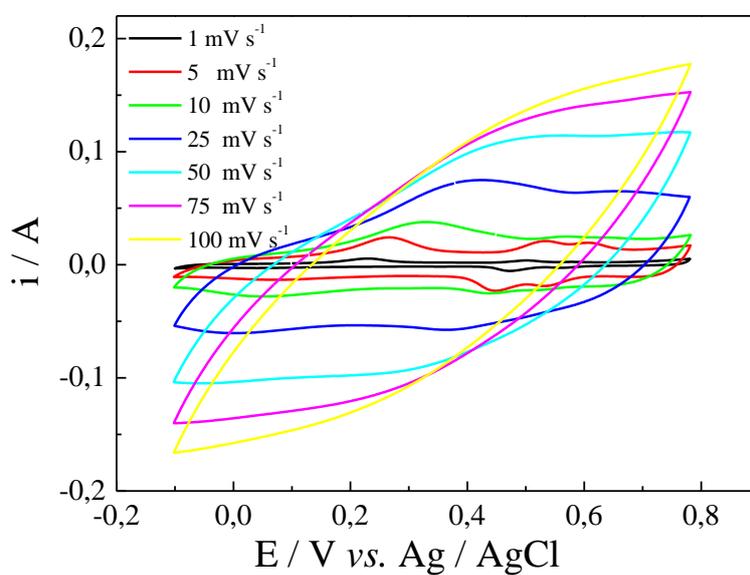


Figura 4.17 - Voltametria cíclica dos compósitos de PANi/FC obtidas com tempo de deposição de 120 min.

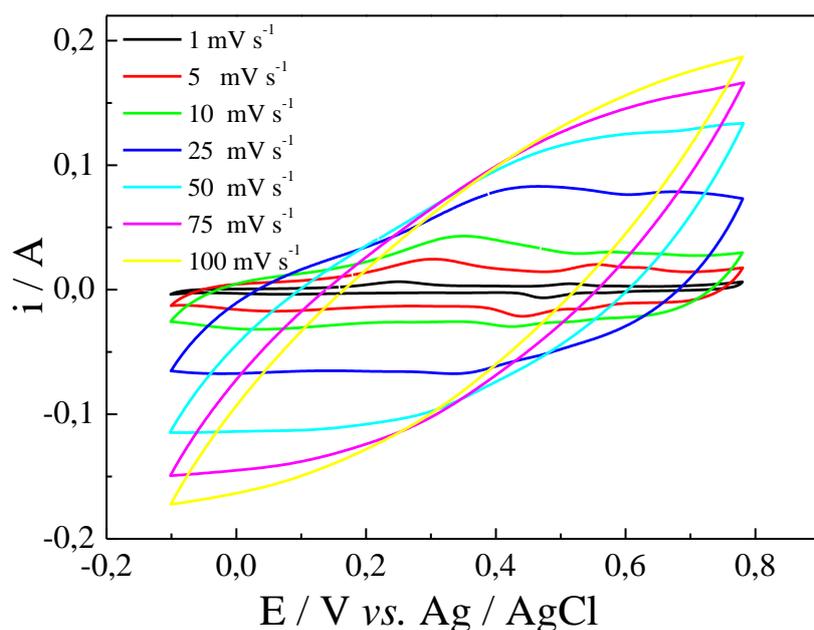


Figura 4.18 - Voltametria cíclica dos compósitos de PANi/FC obtidas com tempo de deposição de 150 min.

Outro parâmetro para avaliar a reversibilidade do sistema é a razão entre os valores de cargas anódica e catódica. Se a razão das cargas for próxima ou igual a 1 o sistema é considerado reversível [136]. A Tabela 4.3 mostra os valores comparativos destas cargas para todos os materiais compósitos, extraída do equipamento após o término da medida.

Tabela 4.3 - Valores de carga anódica e catódica dos compósitos PANi/FC a 10 mV s^{-1} .

Tempo de Deposição/min	+Q / C	-Q / C	Razão +Q / -Q
30	+1,0840	-1,0880	0,99632
60	+1,8780	-1,8790	0,99947
90	+1,9390	-1,9430	0,99794
120	+1,8570	-1,8480	0,99515
150	+2,1830	- 2,1810	0,99908

De acordo com a Tabela 4.4 todos os compósitos apresentaram um comportamento reversível a 10 mV s^{-1} , cuja razão entre os valores das cargas foram muito próximos a 1. Em adição, ao se comparar os valores de $|\Delta Q|$ tem-se que a menor diferença, em módulo, foi representada pela amostra obtida em 60 min (0,001), sendo a mesma com maior acúmulo de carga de acordo com a Figura 4.13.

4.7.2. Análise cronopotenciométrica

Os testes de carga e descarga, realizados através de experimentos galvanostáticos, foram utilizados para determinar a quantidade de carga armazenada/liberada pelos eletrodos. O desempenho dos materiais pode ser avaliado na Figura 4.19, com diferentes densidades de corrente.

Analisando-se a Figura 4.19, considerando-se as diferentes densidades de corrente aplicadas aos materiais, o desempenho do compósito PAni/FC varia em função do tempo de deposição, ou seja, com a quantidade de massa de polímero depositada na FC e sua morfologia. Nos compósitos binários, levando-se em conta os tempos de deposição, a massa de PAni crescida sobre a FC foi de 3,5 mg para 30 min, 4,0 mg para 60 min e 11,0 mg para 90 min. Enquanto que para os compósitos PAni/FC obtidos em tempo de 120 e 150 min, os valores de massas foram em torno de 8 mg, para ambos os tempos. Essas massas foram utilizadas para efetuar o cálculo da capacitância, considerando-se as curvas de carga e descarga. Observa-se para todos os compósitos, a partir do 3º ciclo, que os tempos de carga e descarga são bem próximos, na faixa de potencial investigada, o que indica uma boa reversibilidade eletroquímica dos materiais, do ponto de vista qualitativo.

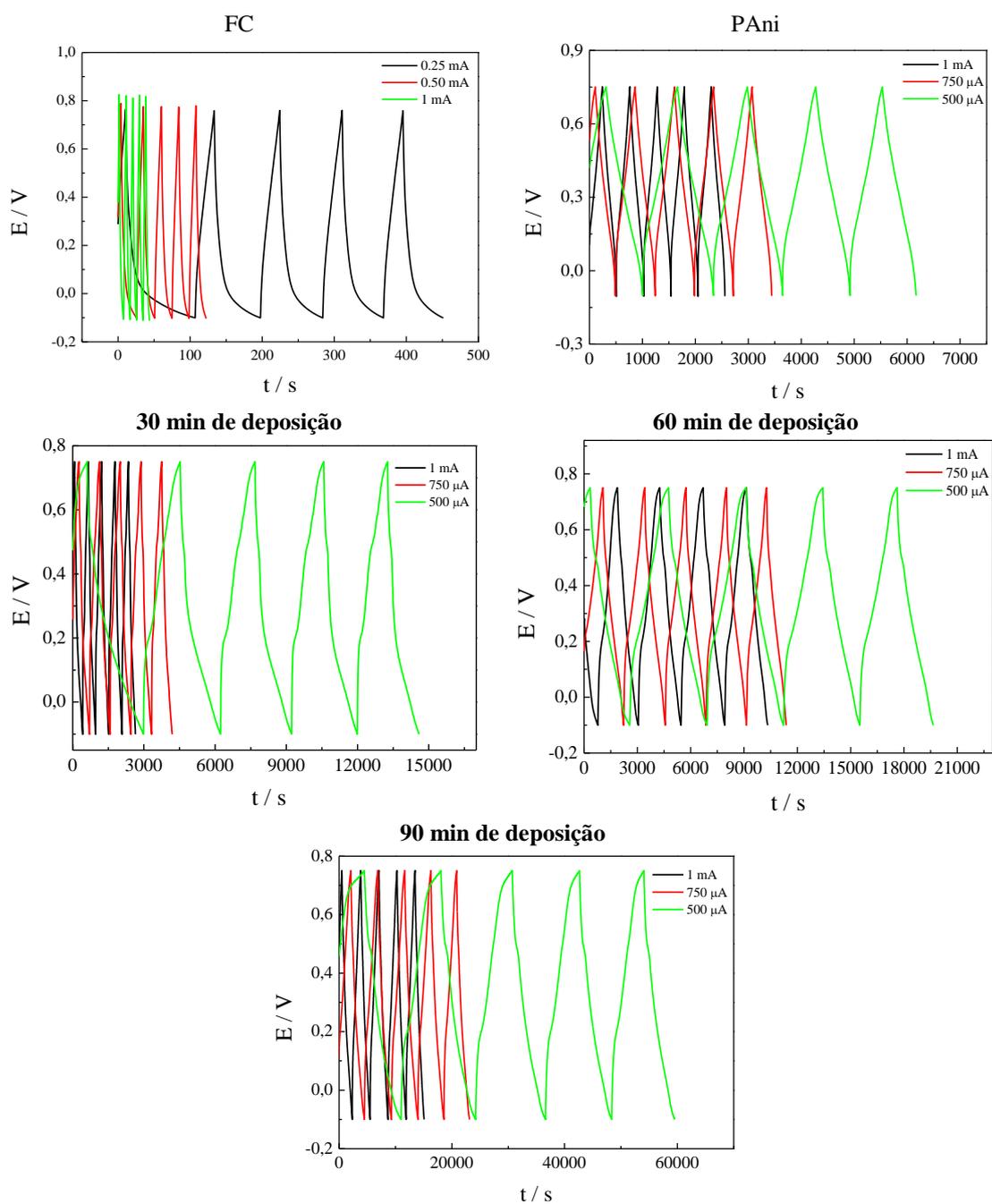


Figura 4.19 - Curvas de C/D da FC, PANi e dos compósitos PANi/FC em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e potenciais de corte definidos em $-0,1$ e $0,75 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Os valores de capacitância específica (C_{esp}), dos compósitos PANi/FC preparados em diferentes tempos de deposição foram calculados de acordo com a Equação 3.1 e são

apresentados na Figura 4.20. Para efetuar os cálculos de C_{esp} foram descontados os valores da massa da FC utilizada, que foi de 25 mg e considerado somente as massas da PANi sobre depositada sobre a mesma. Verificou-se que os compósitos PANi/FC com menores tempos de deposição apresentaram maiores valores de C_{esp} quando comparados com os de seus materiais constituintes isoladamente, bem como com os compósitos obtidos com maiores tempos de deposição. De acordo com a Tabela 4.5, o maior valor de C_{esp} foi observado para o compósito obtido com 60 min de deposição, ou seja, 300 F g^{-1} . Este resultado pode estar relacionado com diversos fatores, como por exemplo, a espessura, a homogeneidade dos compósitos e poros acessíveis ao eletrólito e aderência do material condutor sobre a FC.

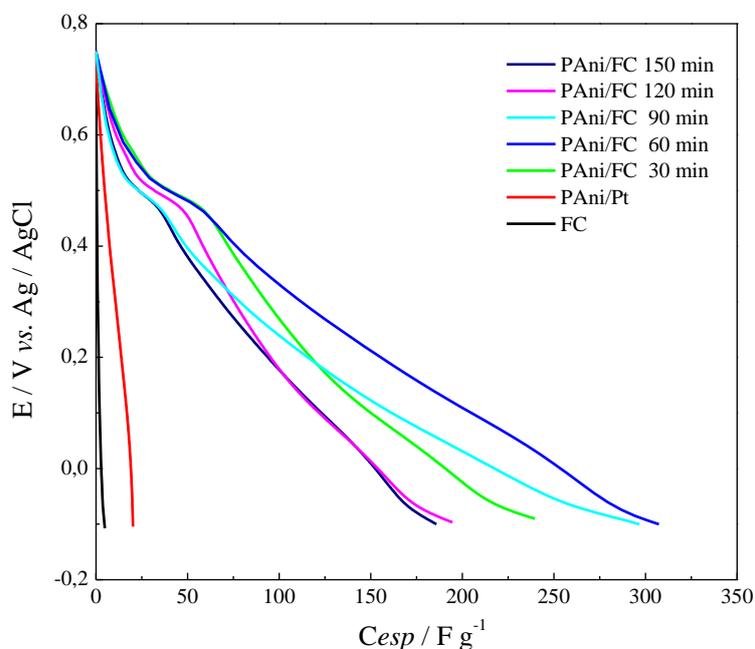


Figura 4.20 - Capacitância específica dos compósitos PANi/FC obtidas em diferentes tempos de deposição.

De acordo com a literatura [137], os eletrodos de PANi com 16 % de carbono ativado em pó apresenta C_{esp} de 273 F g^{-1} . Portanto, os valores obtidos estão dentro do esperado. Cabe ressaltar que, os compósitos PANi/FC obtidos com 60 min, foram os que apresentaram melhor desempenho eletroquímico, com maiores valores de C_{esp} .

Tabela 4.4 - Valores de Capacitância Específica obtidos para os compósitos PAni/FC em diferentes tempos de deposição em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} vs. Ag/AgCl.

FC	PAni	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
$4,78 \text{ F g}^{-1}$	20 F g^{-1}	239 F g^{-1}	300 F g^{-1}	296 F g^{-1}	195 F g^{-1}	185 F g^{-1}

4.7.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Para a análise de EIE foram selecionados os compósitos PAni/FC preparados em 30, 60 e 90 min, uma vez que os compósitos obtidos em maiores tempos de deposição não apresentaram uma boa aderência da PAni sobre a FC.

A Figura 4.21 apresenta os gráficos de Nyquist para a FC, a PAni e todos os compósitos de PAni/FC preparados com diferentes tempos de deposição. Verifica-se que os eletrodos de FC têm maior valor de impedância que os da PAni e dos compósitos de PAni/FC. Através da ampliação do diagrama de Nyquist, apresentada na Figura 4.22 para os compósitos, verifica-se um deslocamento da origem do diagrama de impedância no eixo real, atribuído à resistência do eletrólito (R_e), na sequência uma segunda intersecção do semicírculo com o eixo real, no qual encontra-se o valor de R_e e resistência de transferência de carga (R_{tc}), que corresponde à soma das resistências associadas ao eletrólito e ao eletrodo. Os diferentes valores determinados são decorrentes das diferentes interfaces estabelecidas entre o eletrólito e cada um dos compósitos investigados. Os semicírculos resultantes na região de altas frequências foram relacionados com efeitos da interface. Desta forma, a R_{tc} está associada a interface compósito|eletrólito e é inversamente proporcional à velocidade de transferência iônica [138] [139], pois quando R_{tc} tende a zero, a velocidade de transferência de carga tende ao infinito [140].

A PAni apresenta um semicírculo bem definido na região de altas frequências como mostra a Figura 4.22 (b), a partir do qual é possível extrair os valores de R_e e R_{tc} , pela extrapolação dos valores de altas e médias frequências com eixo de impedância real, respectivamente. O valor de R_{tc} pode ser associado com os processos redox dentro do

filme polimérico. A PANi e seus derivados têm sido considerados como materiais promissores em aplicações para armazenamento de energia e são usados em capacitores eletroquímicos como materiais eletroativos devido à alta *pseudo* capacitância faradáica proveniente de vários diferentes estados de oxidação em suas estruturas [141]. Ao comparar o diâmetro dos semicírculos da PANi e dos compósitos binários, é possível observar que há uma R_{tc} inferior associada com os eletrodos de PANi e PANi/FC, em comparação com a FC. Cabe ressaltar, que o menor valor de R_{tc} foi observado para o compósito formado com 60 min de deposição, este fato pode estar relacionado novamente com a aderência e a uniformidade do depósito facilitando o processo de transferência de carga.

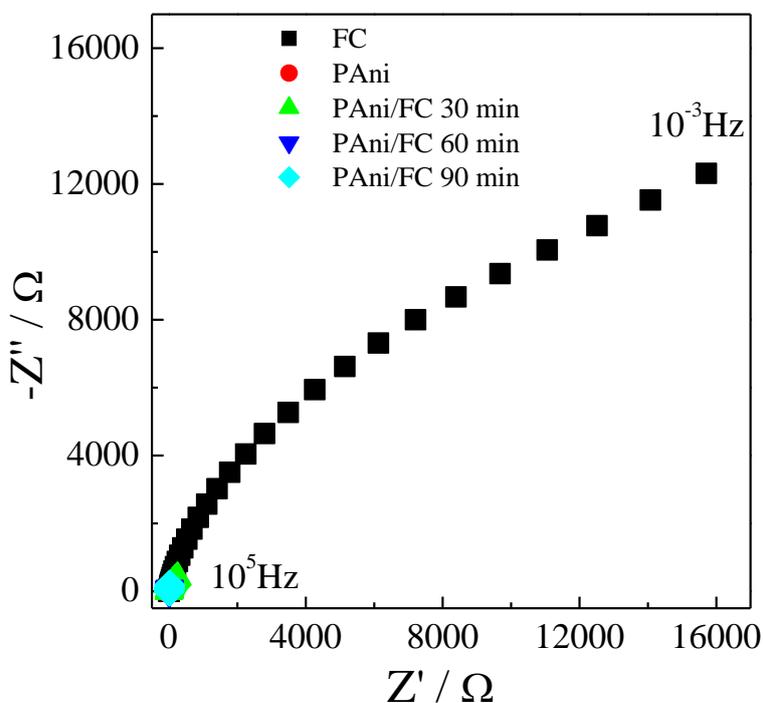


Figura 4.21 - Diagramas de Nyquist da PANi, dos eletrodos compósitos PANi/FC em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , obtidos em potencial de circuito aberto em toda a faixa de frequências estudada.

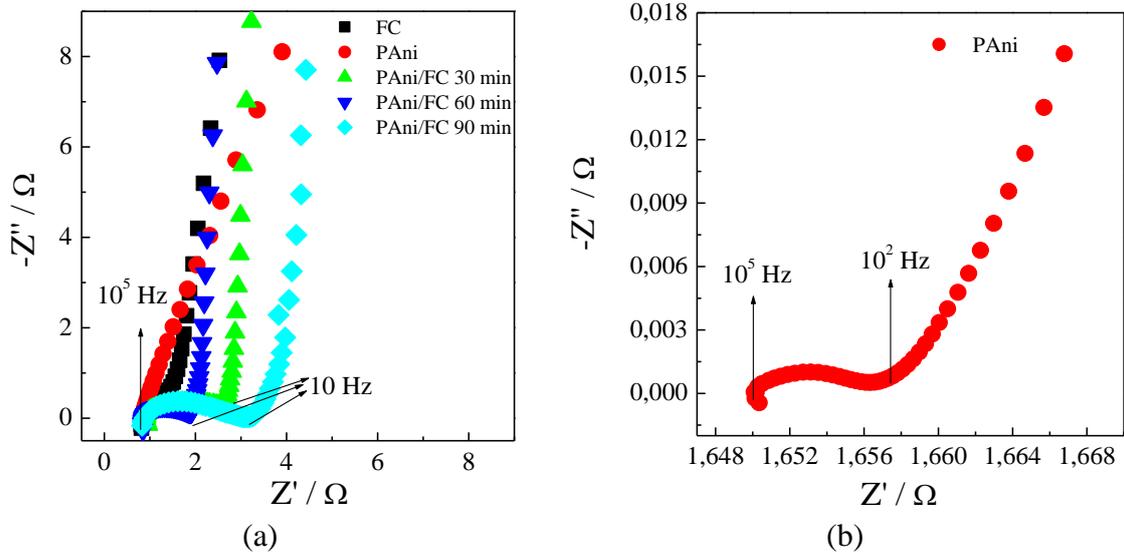


Figura 4.22 - Região ampliada do Diagramas de Nyquist para a FC, a PANi, e os eletrodos compósitos PANi/FC no intervalo de altas e médias frequências investigado (a); e ampliação do Diagrama da PANi na região de altas frequências (b).

5 ANÁLISE MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS TERNÁRIOS PANI/NTC/FC PREPARADO EM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO.

Neste capítulo serão apresentada e discutida a preparação e a caracterização dos compósitos ternários PANi/NTC/FC. Nesses estudos foram utilizados dois tipos de NTCs. O item 5.1 mostra os dados referentes aos compósitos produzidos com os NTCs da Aldrich (NTC_A) e o item 5.2 apresenta as análises dos compósitos utilizando NTCs sintetizados pelo método CVD térmico (NTC_{CVD}), os quais foram crescidos diretamente na FC para serem posteriormente revestidos com PANi.

5.1. Análises dos compósitos ternários de PANi/NTC_A/FC utilizando NTC comercial

5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por MEV para a análise morfológica dos materiais utilizados para a preparação dos compósitos ternários estão apresentadas na Figura 5.1 (a-c). A Figura 5.1 (d-f) apresenta as imagens dos compósitos ternários sintetizados com 30 min de deposição do polímero, enquanto que a Figura 5.2 (a-f) apresenta as imagens dos compósitos obtidos com 60 e 90 min. Foram obtidos compósitos de PANi/NTC_A/FC, utilizando como substrato fibra de carbono, para tempos de deposição de 30, 60 e 90 min. Para efeito comparativo, as micrografias dos compósitos de PANi/NTC_A/FC sintetizados são apresentadas nos mesmos aumentos realizados para o compósito binário de PANi/FC apresentado no capítulo 4, como ilustra a sequência de Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.

Com relação às micrografias da fibra de carbono e da polianilina estas foram adicionadas também neste capítulo para facilitar a análise dos compósitos ternários. Pode-se observar na micrografia do NTC na Figura 5.1 (c) que o material apresenta-se em forma de tubos, cujo tamanho é de ordem nanométrica, de acordo com a especificação do fabricante, formando aglomerados, devido à força de atração de van

der Walls. O material é relativamente livre de defeitos com provável presença de catalisador residual acoplado à extremidade do NTC.

Com relação às micrografias dos compósitos depositados com 30 (5.1 (d-f)) e de 60 min (5.2 (a-c)), pode-se verificar que a polianilina além de envolver os NTC_As aumentando a espessura e a rugosidade ainda serviu como um *binder* entre os NTC_As e as fibras de carbono. No entanto, para o compósito de 90 min de deposição 5.2 (d-f), nota-se que o crescimento da PANi foi muito maior, levando a um completo recobrimento dos NTCs e formando aglomerados entre as fibras de carbono.

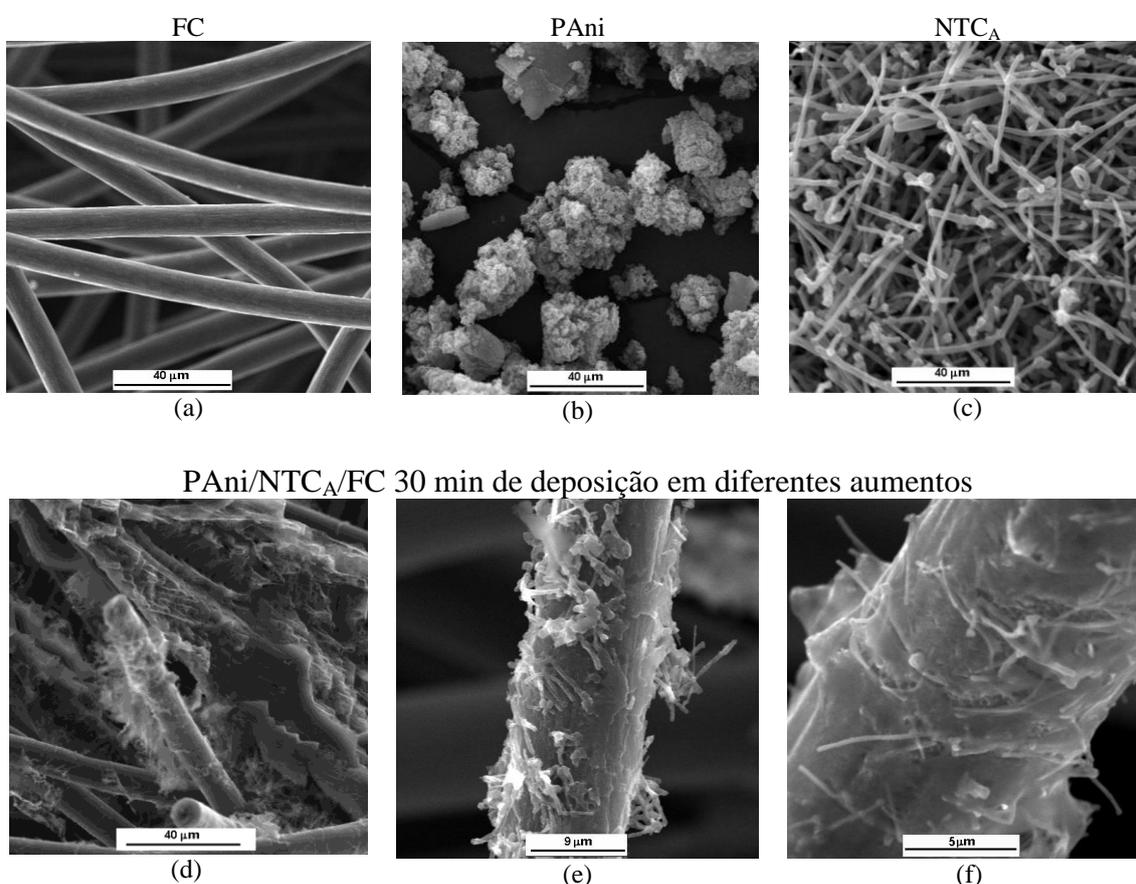
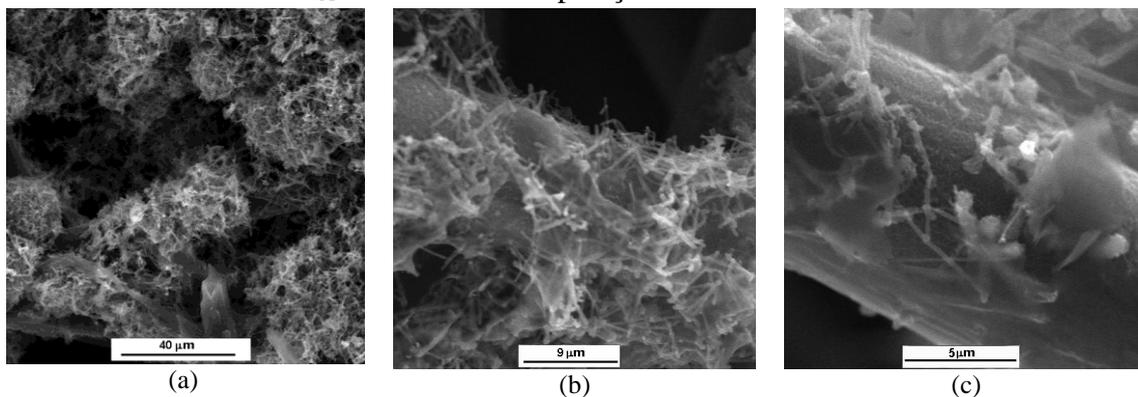


Figura 5.1 - Imagens obtidas por MEV da FC (a), PANi (b), NTC_A (c) e dos compósitos de PANi/NTC_A/FC preparados em tempo de deposição de 30 min (d-f), em diferentes aumentos.

PAni/NTC_A/FC 60 min de deposição em diferentes aumentos



PAni/NTC_A/FC 90 min de deposição em diferentes aumentos

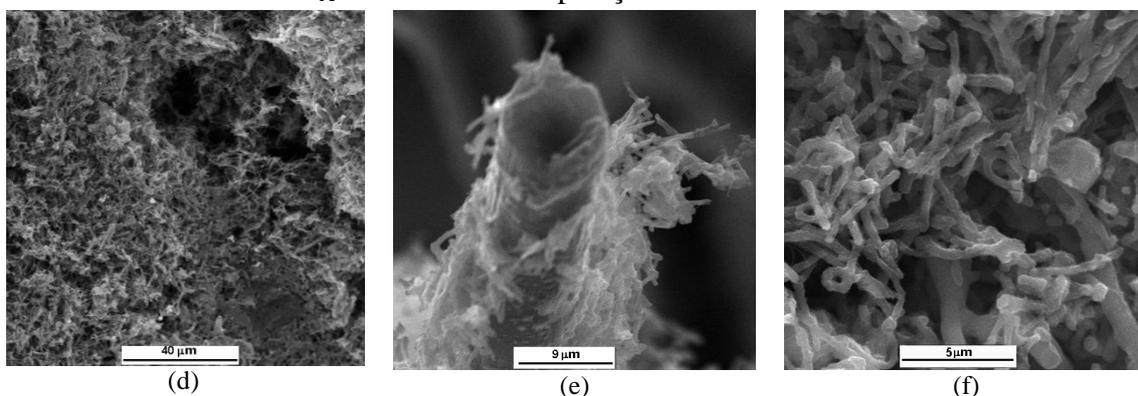


Figura 5.2 - Imagens obtidas por MEV dos compósitos de PAni/NTC_A/FC obtidos com tempo de deposição de 60 e 90 min (a-f), em diferentes aumentos.

5.1.2. Análise termogravimétrica

A Figura 5.3 apresenta as curvas de TGA, obtidas para os compósitos PAni/NTC_A/FC obtidos com 30, 60 e 90 min de deposição. Para todos os materiais compósitos foram observadas três etapas de perda de massa no intervalo de 35 a 900 °C, que são as temperaturas inicial e final do evento térmico (T_i e T_f), respectivamente, de maneira similar ao que já foi reportado no Capítulo 4, Seção 2. A primeira etapa, dos estágios 1 ao 2, tem um máximo por volta de 75 °C, com perda de massa de aproximadamente 4,5 %, que é atribuída à saída das moléculas de água e de outros compostos voláteis. Na segunda etapa, entre os estágios 2 e 3, a perda de massa que ocorre entre 150 e 280 °C pode estar relacionada à presença de umidade, ácidos (dopantes) e oligômeros presentes nos compósitos, que não foram totalmente retirados durante o processo de lavagem.

Devido ao fato das amostras serem porosas, há uma dificuldade maior de eliminar os resquícios destas substâncias. A terceira etapa foi observada acima de 285 °C , cuja perda de massa tem um máximo por volta de 720 °C, que é atribuída à degradação dos polímeros. A perda de massa que pode estar relacionada com a decomposição da PANi em cada compósito é observada no intervalo entre 285 e 900 °C, que compreende os estágios 3 ao 4. Foi possível observar que os compósitos obtidos apresentaram uma perda de massa em torno de 4%, 7% e 12%. Para os compósitos obtidos com 30, 60 e 90 min de deposição, respectivamente. Verificou-se também que o compósito obtido com 60 min (Fig. 5.3) degradou em uma faixa de temperaturas menor, apresentando um máximo em torno de 400 °C. Isto deve estar relacionado com a morfologia deste material, ou seja, de acordo com as análises de MEV, observa-se que para os compósitos sintetizados em 60 min, realmente toda a FC foi envolta por uma massa homogênea de PANi e NTC. Enquanto que para os compósitos obtidos com 90 min de deposição, o MEV demonstra um crescimento aleatório da massa de polímero e NTC sobre a FC, conseqüentemente, o transporte térmico é favorecido no primeiro caso, isto é, dos compósitos com 60 min de deposição. Isso são apenas algumas possibilidades, pois como o comportamento da PANi/FC preparada com 60 min diferiu muito dos demais compósitos, este fato merece investigações futuras para obter informações mais concretas.

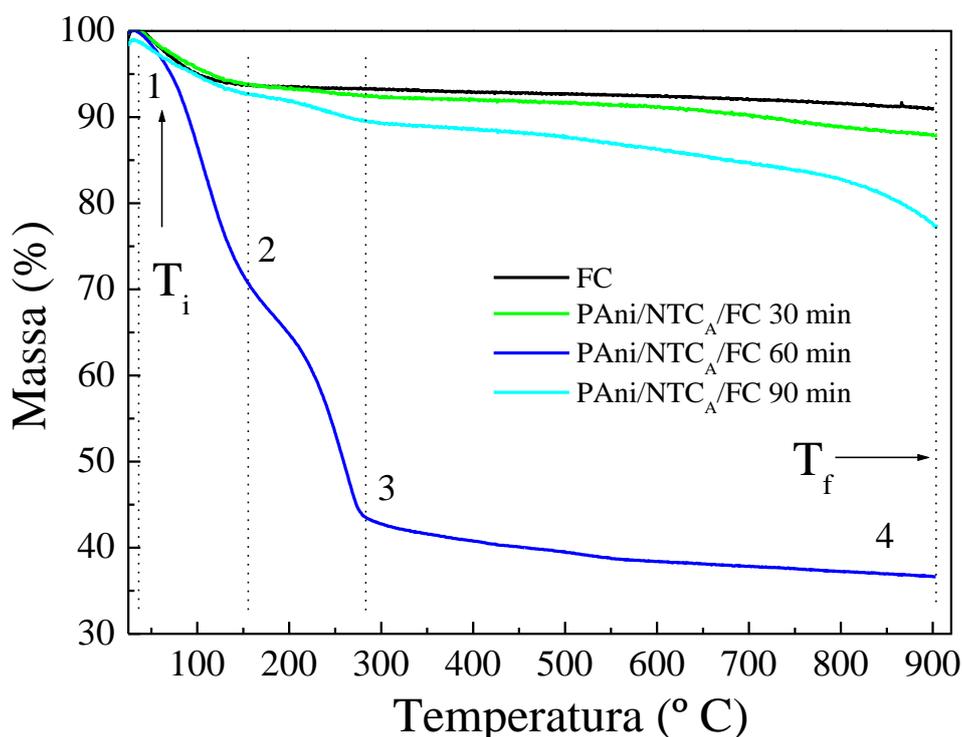


Figura 5.3 - Curvas termogravimétrica dos compósitos com diferentes tempos de deposição 30 min, 60 min e 90 min

5.1.3. Análise da área superficial por BET

A Tabela 5.1 apresenta os valores de área específica para os materiais compósitos estudados. O equipamento utilizado para fazer as medidas consegue medir poros na faixa de 20 a 200 Å. É possível observar que o aumento no tempo de deposição diminui a área específica. Isto pode estar relacionado com a mudança na morfologia, ou seja, conforme mencionado no Capítulo 4, com 90 min de deposição, ocorre a diminuição da área superficial, o que indica uma menor quantidade de mesoporos disponíveis. Isto pode estar relacionado com a mudança na morfologia, a qual, a partir de 60 min de deposição apresenta tamanhos de poros fora da faixa que o equipamento poderia quantificar. Associando estas medidas com as análises de MEV, acredita-se que a maioria de poros presentes nos compósitos encontra-se na faixa de macroporos.

Tabela 5.1 - Valores de área superficial dos compósitos ternários PANi/NTC_A/FC obtidos por BET.

PAni/NTC _A /FC	30 min	60 min	90 min
Área superficial / m ² g ⁻¹	6,60	6,00	2,30

5.1.4. Espectroscopia Raman

A Figura 5.4 mostra os espectros Raman para a FC, a PANi, o NTC e os três compósitos ternários analisados. Os espectros revelam informações importantes dessa interação nos diferentes compósitos. As bandas localizadas em 1166 e 1192 cm⁻¹ servem como marcadores que indicam o estado de oxidação global da PANi ou o tipo de portador (pôlarons ou bipôlarons) presente. Para a PANi, esta vibração de deformação C-H é encontrada em 1181 cm⁻¹ na leucoesmeraldina (forma mais reduzida) e 1157 cm⁻¹ na pernigranilina (forma mais oxidada). Na forma condutora, esta vibração é encontrada em 1189 cm⁻¹ para o retículo polarônico (anéis benzenóides) e 1166 cm⁻¹ para a forma bipolarônica (anéis quinóides) [142]. Como a PANi estava na fase esmeraldina, ou seja, na forma condutora as vibrações mais intensas foram em 1166 cm⁻¹ e 1189 cm⁻¹ (Fig. 5.7).

No detalhe da Figura 5.5, na qual foi selecionado apenas o espectro Raman do compósito preparado com 90 min de deposição, é possível verificar que a inserção de NTC_A torna a banda em 1189 cm⁻¹ mais pronunciada. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento de portadores do tipo polarônico nos compósitos em relação ao polímero puro, o que significa dizer que na presença dos NTC_A, o polímero está mais condutor. O modo em 1252 cm⁻¹ também está relacionado à dopagem, porém sua baixa intensidade não permite verificar tendências de forma clara. Portanto, a presença do NTC nos compósitos PANi/NTC_A/FC promoveu algumas alterações nas posições e nas intensidades de alguns modos vibracionais da PANi, o que indica presença de interação química entre os mesmos.

As bandas em 1319-1340 cm^{-1} , conhecidas como bandas polarônicas, representam bandas largas e sua intensidade reflete o número de portadores [143]. Porém, devidos ao fato destas bandas serem fortemente influenciadas pela banda D dos NTC_{AS} e da FC, não é possível medir de sua intensidade relativa. No caso de materiais à base de carbono, tais como diamante e carbono amorfo, apresentam esta banda na região de 1345 cm^{-1} , devido aos sítios sp^2 , presentes na estrutura, bem como uma banda atribuída ao harmônico correspondente, de segunda ordem, em torno de 2.700 cm^{-1} . O desenvolvimento desta banda é associado a diferentes tipos de portadores, sendo os valores em 1340 cm^{-1} atribuído a pôlarons deslocalizados, enquanto que os valores em 1310 cm^{-1} correspondem ao chamado retículo polarônico, isto é, dois pôlarons localizados por unidade de repetição do polímero e pode estar relacionado a diferentes porções do polímero [144].

De acordo com a literatura, o espectro Raman da polianilina com dopagem secundária, no qual as cadeias estão mais abertas, mostraram que as bandas localizadas em 1310 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} coalescem em 1336 cm^{-1} , indicando um único tipo de portador. Alguns estudos de Raman *in situ* durante os processos eletroquímicos demonstraram que o crescimento desta banda é acompanhado por uma diminuição simultânea da banda próxima a 1481 cm^{-1} , em relação a banda na região de 1610 cm^{-1} . A diminuição da intensidade da banda em 1481 cm^{-1} é consequência do deslocamento para a região de 1516 cm^{-1} e indica que os NTC_{AS} induzem a formação de uma polianilina mais condutora [30].

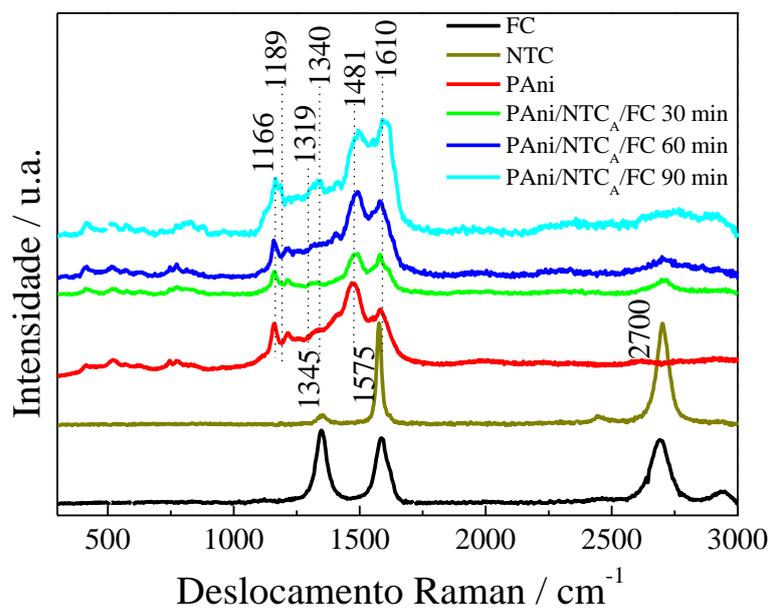


Figura 5.4 - Espectro Raman dos compósitos PAni/NTC/FC com diferentes tempos de deposição.

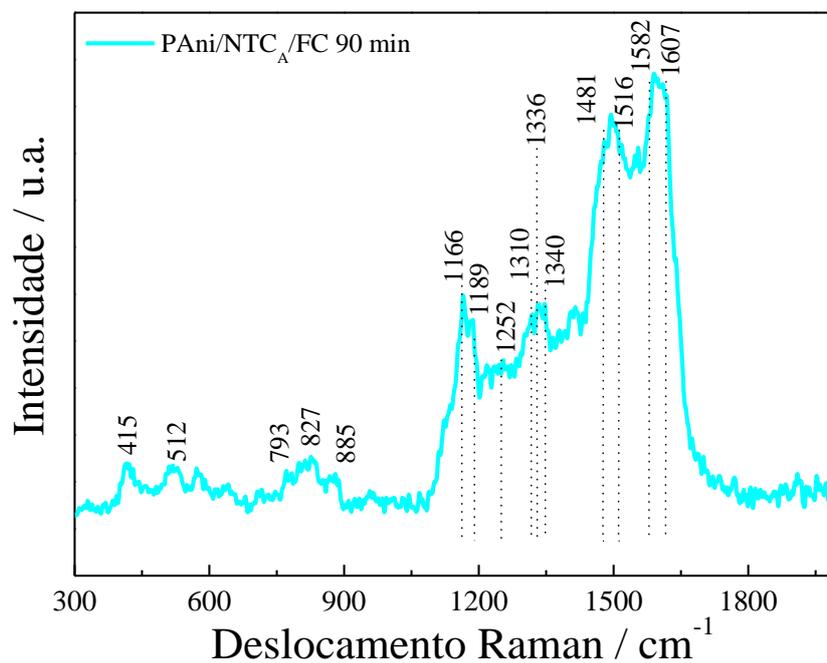


Figura 5.5 - Espectro Raman da região com os picos mais representativo do compósito PAni/NTC_A/FC preparado em tempo de 90min.

5.1.5. Análise por FTIR-ATR

Foram feitas análises complementares de FTIR-ATR para o compósito ternário PANi/NTC_A/FC, com o objetivo de verificar a influência da adição dos NTC_As. A Figura 5.6 apresenta os espectros das análises individuais dos materiais constituintes, na qual observou-se o espectro característico da FC, cuja estrutura apresenta principalmente ligações de carbono e hidrogênio. Com relação à PANi, os espectros apresenta bandas características do polímero no estado esmeraldina, de acordo com a literatura [145], os picos mais relevantes são em torno de 1612 cm⁻¹, referente ao estiramento N-Quinóide (Q)-N, em 1440 cm⁻¹ do estiramento N-Benzenóide (B) -N, em 1378 cm⁻¹ referente ao C-N na configuração Q-B-Q e em torno de 1060 cm⁻¹ da configuração Q-NH⁺-B. Já os NTC_As apresentaram os picos referentes a ligação C-C da sua estrutura.

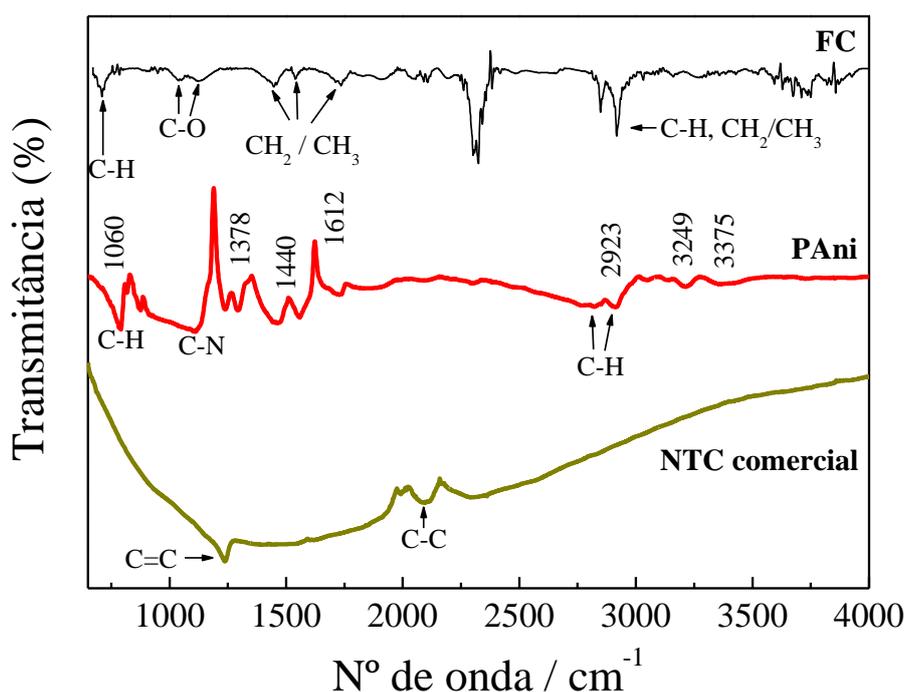


Figura 5.6 - Espectros de FTIR-ATR da FC, da PANi e do NTC comercial.

A Figura 5.7 apresenta os espectros de FTIR-ATR dos compósitos ternários preparados em tempos de deposição de 30, 60 e 90 min, respectivamente. Observou-se que todos os

espectros apresentam bandas na região de 1060 e 1260 cm^{-1} , referentes às ligações N-H⁺, e C-N⁺, respectivamente, ligadas ao anel aromático[124]. Porém para o compósito PAni/FC 90 min, essas bandas foram mais pronunciadas. Verificou-se também à presença de uma banda intensa na região de 3375 cm^{-1} , atribuída à vibração NH, que a mesma se sobrepôs com a banda em 3249, similar ao observado para o compósito PAni/FC 90 min. De acordo com a literatura as bandas que indicam a presença das ligações N-H⁺ e C-N⁺ na estrutura da PAni evidencia que a mesma se encontra na fase sal esmeraldina, originado do processo de dopagem [140]. Essas bandas são predominantes nos compósitos e deixam evidentes que o polímero está no estado condutor sal esmeraldina. Verificou-se também que os compósitos obtidos com 30 e 90 min de deposição tiveram um comportamento similar, enquanto que o compósito com 60 min de deposição apresentou um espectro que difere em alguns aspectos dos demais. Acredita-se que esse fato possa estar relacionado com a região do compósito que foi analisada, ou seja, a banda apresentada na região de 2000 a 2250 cm^{-1} coincide com a banda referente ao estiramento C-C apresentado no espectro do NTC.

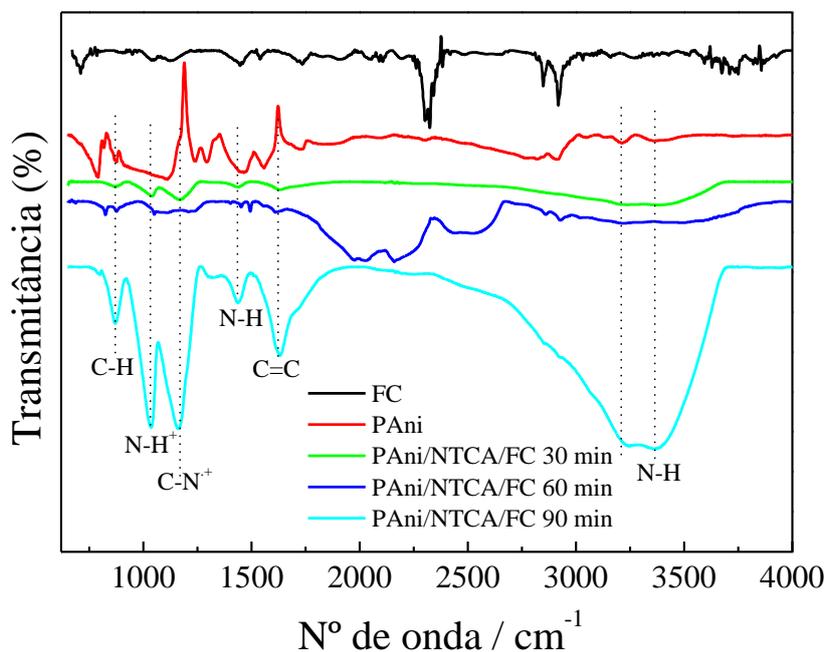


Figura 5.7 - Espectros de FTIR-ATR da FC, da PAni e dos compósitos PAni/NTCA/FC preparados em diferentes tempos de deposição.

5.1.6. Difractometria de raios x do compósito PAni/NTC_A/FC

Conforme foi apresentado no Capítulo 4, o revestimento da PAni sobre a FC foi mais efetiva na produção de compósitos PAni/FC com tempos de deposição de 60 e 90 min. Também, conforme foi discutido na Seção 5.1, e baseado na Figura 5.2 (d) verificou-se que os NTC_{AS} foram recobertos de forma mais homogênea pela PAni para o tempo de 90 min. Desta forma para a análise de DRX foi utilizado o compósito PAni/NTC_A/FC de 90 min. Para efeito de comparação, o espectro do compósito foi apresentado juntamente com os espectros dos seus materiais constituintes. A Figura 5.8 apresenta os espectros de DRX dos materiais constituintes utilizados e do compósito PAni/NTC_A/FC.

Para os NTC_{AS} é observado em $2\theta \sim 26^\circ$ um pico referente ao plano (002) e uma banda em $2\theta \sim 43^\circ$ atribuído ao plano (001). De acordo com o que é descrito na literatura estes planos são característicos dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas [146]. Estes picos são bem mais finos e intensos, característicos de uma estrutura mais organizada. Estes planos também aparecem na FC, no entanto, na forma de uma banda bem mais larga, o que indica que o material é menos cristalino.

De acordo com a literatura [123], o difratograma da polianilina na forma de sal esmeraldina, normalmente apresenta três picos de difração característicos centrados em $15,3^\circ$, $20,3^\circ$ e $25,2^\circ$. O difratograma do compósito PAni/NTC_A/FC é similar ao da FC, no entanto, é possível observar uma banda em 24° , referente à polianilina. Já em $25,2^\circ$ houve a sobreposição das bandas, pois coincidem os picos da PAni com os da FC, resultando em uma intensidade relativa maior.

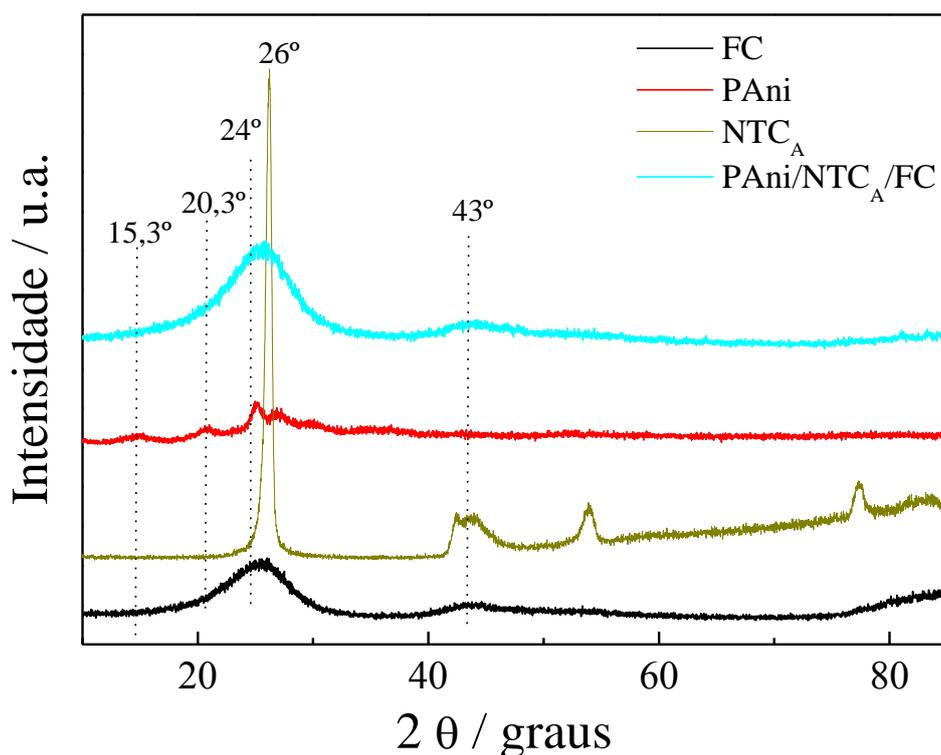


Figura 5. 8 - Difratomogramas de raio x da FC, NTC_A, PANi e PANi/NTC_A/FC.

5.1.7. Caracterização eletroquímica dos compósitos PANi/NTC_A/FC com diferentes tempos de deposição

5.1.7.1. Voltametria cíclica

As Figuras de 5.9 a 5.11 mostram as voltametrias cíclicas obtidas em diferentes velocidades de varredura dos compósitos PANi/NTC_A/FC com 30, 60 e 90 min de deposição, respectivamente.

Os compósitos de PANi/NTC_A/FC foram caracterizados por voltametria cíclica, de forma a avaliar sua estabilidade eletroquímica e os processos redox do polímero condutor frente à adição de NTC na formação do compósito. Para os voltamogramas dos compósitos 30, 60 e 90 min, os processos redox da polianilina são muito mais nítidos, para altas velocidades de varredura, ou seja 50, 75 e 100 mV s⁻¹, quando comparados com os voltamogramas dos compósitos PANi/FC apresentados no Capítulo

4. Além disso, os voltamogramas ficaram menos distorcidos em maiores velocidades de varredura, mantendo o formato quase retangular. Credita-se que a adição de NTC_A , favoreceu a obtenção de cadeias poliméricas aptas a suportar condições mais drásticas de *stress* sem sofrer grandes alterações. No caso de uma possível aplicação em dispositivos de armazenamento de carga, este fato é muito importante, pois aumenta o desempenho eletroquímico do dispositivo.

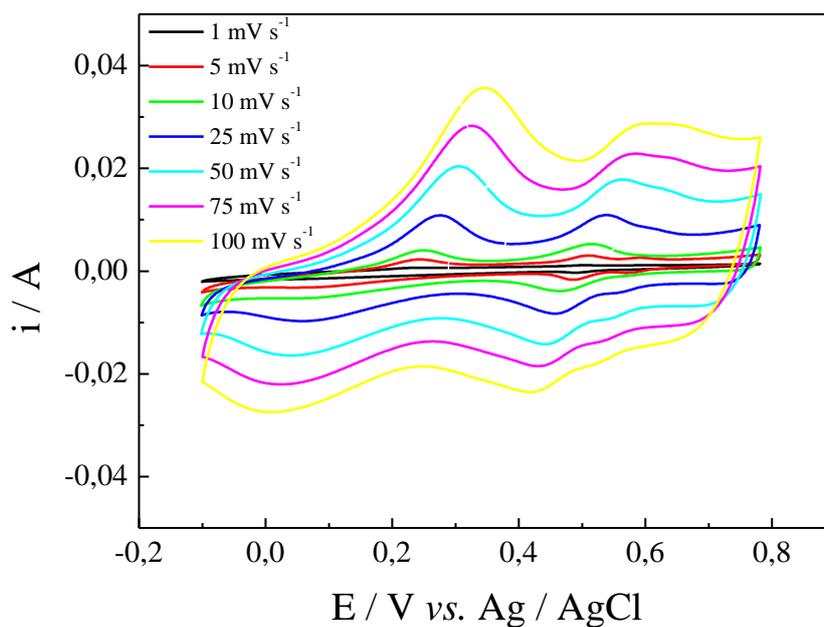


Figura 5.9 - Voltametrias cíclicas, obtidas em diferentes velocidades de varredura estabilizadas a partir do 3º ciclo, dos compósitos $\text{PAni}/\text{NTC}_A/\text{FC}$ 30 min em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

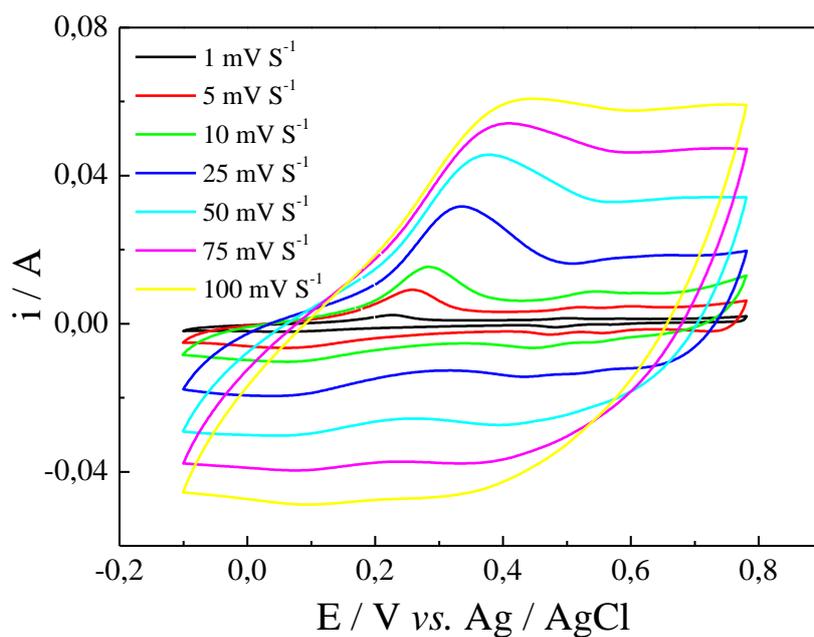


Figura 5.10 - Voltametrias cíclicas, obtidas em diferentes velocidades de varredura estabilizadas a partir do 3º ciclo, dos compósitos PANi/NTC_A/FC 60 min.

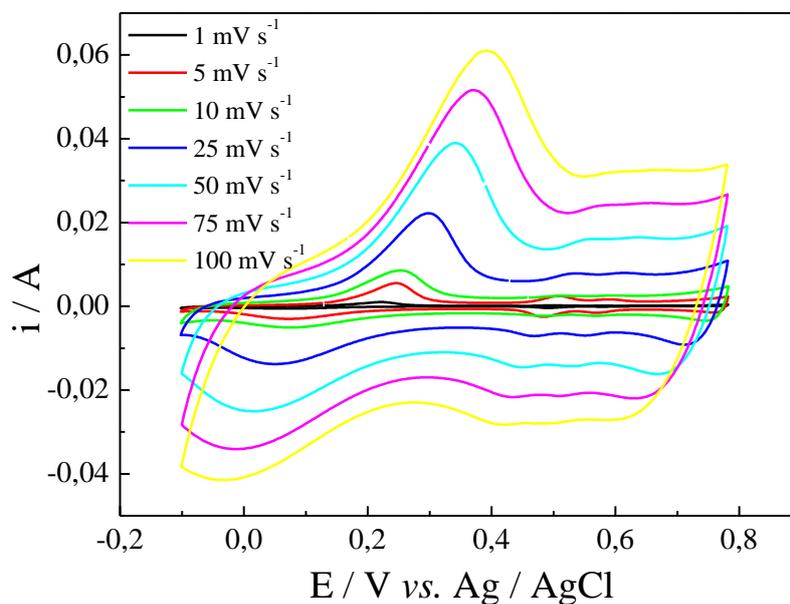


Figura 5.11 - Voltametrias cíclicas, obtidas em diferentes velocidades de varredura estabilizadas a partir do 3º ciclo, dos compósitos PANi/NTC_A/FC 90 min.

A Figura 5.12 mostra os voltamogramas compósitos PANi/NTC_A/FC obtidos em diferentes tempos de 30, 60 e 90 minutos, normalizados em função da massa depositada

na FC, para efeito de comparação com a PAni/Pt e a FC. A FC apresenta um perfil puramente capacitivo, atribuído somente ao carregamento da dupla camada.

Para a PAni/Pt, verifica-se nitidamente o pico redox relacionado à transição leucoesmeraldina/esmeraldina em 0,250 V *vs* Ag/AgCl e a densidade de corrente de origem capacitiva, entre 0,35 e 0,78 V *vs* Ag/AgCl. Provavelmente, durante a formação do eletrodo de PAni não foi possível separar totalmente os aglomerados de PAni, dificultando a visualização dos outros processos redox, conforme discutido detalhadamente no Capítulo 4, sobre os estudos dos compósitos binários PAni/FC.

No caso dos compósitos ternários PAni/NTC_A/FC preparados com 30, 60 e 90 min, todas as voltametrias cíclicas dos mesmos apresentam claramente um par de picos redox relacionados com a transição entre os estados leucoesmeraldina/esmeraldina (faixa de 0,25-0,1 V *vs* Ag/AgCl). Um segundo processo observado na região em torno de 0.45 V atribuído a possíveis reticulações e um terceiro em potenciais mais positivos, relacionado à transição esmeraldina/ pernigranilina, semelhante ao compósito binário PAni/FC. Porém, ao comparar os voltamogramas desses eletrodos compósitos com o da PAni/Pt, observa-se uma maior densidade de corrente, ou seja, em torno de 3 A g⁻¹, enquanto que para a PAni/Pt é na ordem de 1 A g⁻¹, como mostra a Figura 5.12. Com o aumento do tempo de deposição, a densidade de corrente também aumenta e atinge um valor em torno de 4.5 A g⁻¹ com tempo de 60 min. Após este tempo ela tende a se estabilizar, como mostra o voltamograma do compósito obtido com 90 min, cujos valores de densidade de corrente são bem próximos. A transição entre os estados leucoesmeraldina/esmeraldina para os compósitos obtidos com 60 e 90 min ocorre na faixa de 0,1-0,28 V *vs* Ag/AgCl.

O deslocamento do pico de oxidação para maiores potenciais (Fig. 5.12) indica que a interação PAni/NTC_A é acompanhada por uma transferência de carga do polímero para o NTC_A, tornando mais difícil a oxidação das cadeias do estado esmeraldina para o estado pernigranilina (estado mais oxidado) de acordo com o que foi reportado na literatura [147], uma vez que todos os voltamogramas desta figura foram registrados em 10 mV s⁻¹. Novamente, considerando a possível aplicação em dispositivos de

armazenamento de carga, este fato é muito importante, pois aumenta a potência do dispositivo sem degradar, no caso, a polianilina. É possível observar que os eletrodos apresentam um comportamento capacitivo, que pode ser verificado através da aparência retangular dos voltamogramas.

Também foi possível verificar que os compósitos depositados com tempo de 60 e 90 min foram os que apresentaram maiores acúmulos de cargas. Este fato pode estar relacionado com a maior homogeneidade no depósito de PAni/NTC sobre a fibra de carbono (micrografias da Figura 5.2 (a-f), por uma transferência de carga do polímero para o NTC_A, tornando mais difícil a oxidação das cadeias do estado esmeraldina para o estado pernigranilina (estado mais oxidado) [148].

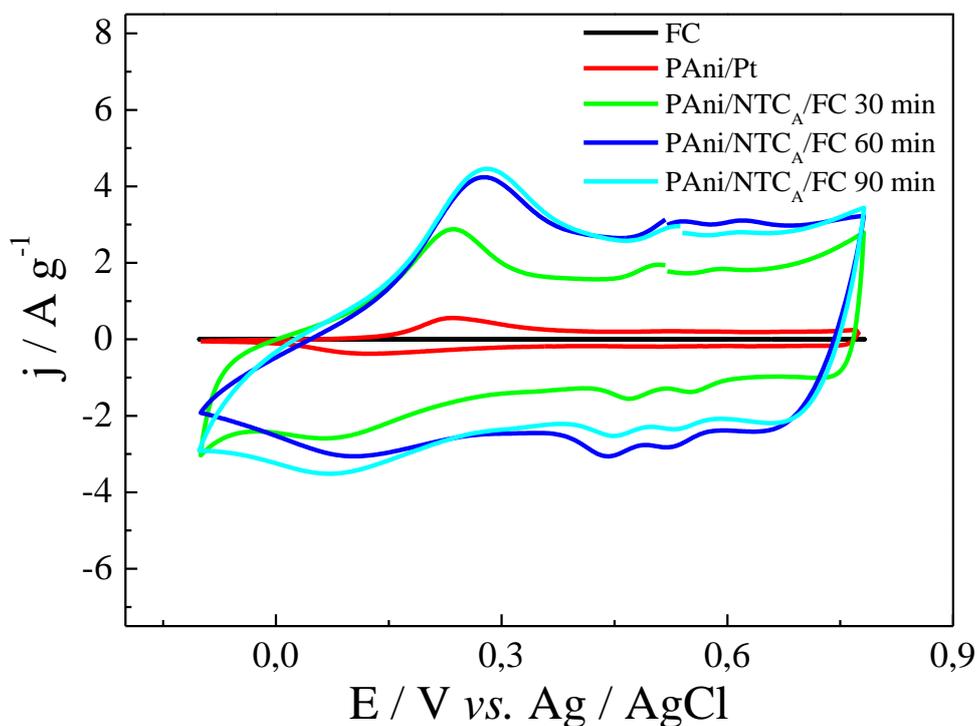


Figura 5.12 - Voltametria cíclica comparativa da FC, PAni e dos eletrodos compósitos PAni/NTC_A/FC nos tempos de deposição de 30, 60 e 90 min em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

5.1.7.2. Análise cronopotenciométrica

Na Figura 5.13 são apresentadas as curvas de carga e descarga dos compósitos PANi/NTC_A/FC. As curvas foram analisadas a partir do 2º ciclo, apresentaram um comportamento similares ao que foi observado nos compósitos PANi/FC na mesma faixa de potencial investigada, conforme apresentado no Capítulo 4. Entretanto, o compósito PANi/NTC_A/FC obtido com 90 min de deposição apresenta maior tempo de carga e descarga, atribuindo-se ao fato da massa depositada neste compósito ter sido maior.

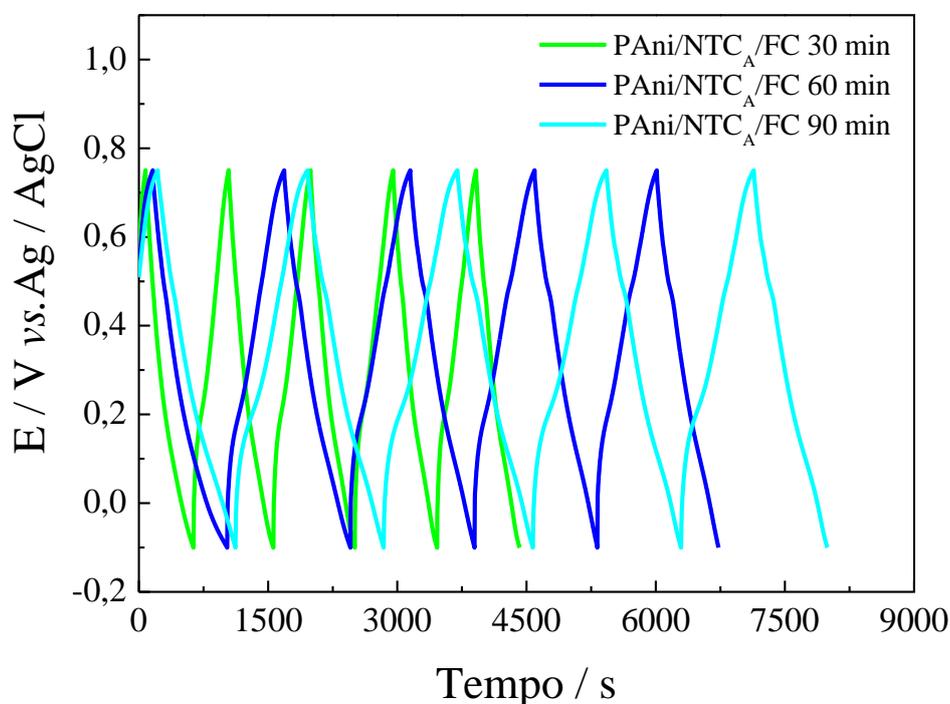


Figura 5.13 - Curvas de carga/descarga dos compósitos PANi/NTC/FC em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ com densidade de corrente 1mA cm⁻² e potenciais de corte definidos em -0,1 e 0,75 V vs Ag/AgCl.

Novamente, a capacitância específica foi calculada utilizando-se a Equação 3.1 da Seção 4.7.2 do Capítulo 4, na qual foi considerada apenas as massas da PANi e NTC, uma vez que, como discutido anteriormente, a FC apresenta baixos valores de C_{esp}, sendo esta desprezada, durante os cálculos. De acordo os valores de capacitância

específica apresentados na Figura 5.14, verifica-se um aumento significativo para os compósitos PANi/NTC_A/FC quando comparado àqueles obtidos para os compósitos PANi/FC. Isso pode estar relacionado com as dimensões dos NTCs e sua dispersão no meio reacional. Segundo reportado na literatura [149], os NTCs possibilitam a polimerização por *seeding*, ou seja, polimerização por semeadura, que origina PANi na forma de nanofibras que atuaram como "sementes" geradas *in situ*, e direcionando a morfologia do produto final. Essas nanofibras de PANi apresentaram valores de capacitância mais elevados e ciclos de carga e descarga simétricos devido à sua maior área superficial.

O compósito PANi/NTCA/FC obtido com 60 min de deposição apresentou capacitância específica em torno de 430 F g⁻¹ e o de 90 min em torno de 500 F g⁻¹. De acordo com a literatura [115], os compósitos de PANi com NTC de paredes múltiplas com estrutura do tipo *core-shell* apresentam valores de C_{esp} em torno de 177 F g⁻¹, o que demonstra que os valores obtidos são bastantes promissores. No caso de compósitos derivados de carbono/polímero condutor um dos fatores importantes é a uniformidade do depósito de polímero condutor bem como a aderência, visando a diminuição da resistência de transferência de carga, portanto, acredita-se que a uniformidade do depósito de PANi, que envolveu de forma eficiente os NTCs de maneira a proporcionar uma melhor aderência e conseqüentemente, um sinergismo de propriedades que propiciaram melhores desempenho eletroquímico dos eletrodos compósitos.

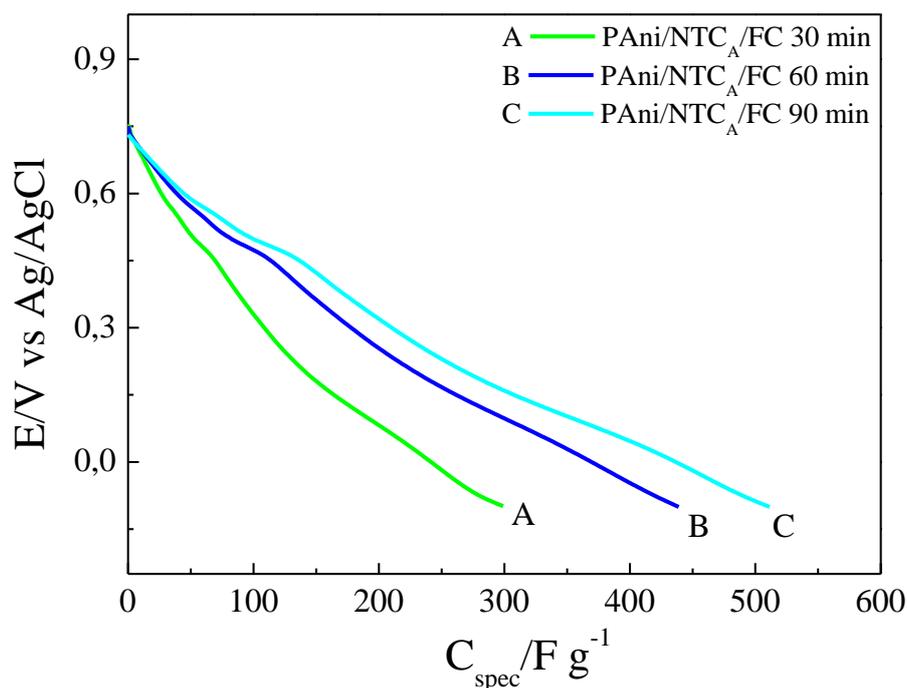


Figura 5.14 - Capacitância específica de descarga calculada a partir do 3º. ciclo C/D da dos compósitos PAAni/NTC/FC em diferentes tempos de deposição, em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e densidade de corrente de $\pm 1 \text{ mA cm}^{-2}$.

5.1.7.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 5.15 apresenta os espectros de EIE para a FC, PAAni e os compósitos ternários PAAni/NTC/FC com tempos de deposição 30, 60 e 90 min. A primeira extrapolação com o eixo Z' é representada pela resistência do eletrólito (R_e), os semicírculos observados em altas frequências foram relacionados com efeitos da interface que podem ser atribuídos ao elemento de fase constante (CPE1), para o caso de materiais porosos e com superfícies irregulares. A segunda extrapolação representa a resistência de transferência de carga (R_{tc}), seguida por uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é 45° que corresponde à impedância de Warburg (Z_W) e o CPE3 está associado à saturação de carga, ou seja, à capacitância limite de cada material. Desta forma, a região do semicírculo, observado em altas frequências, corresponde aos processos limitados pela transferência de elétrons, enquanto que a parte linear característica de baixas frequências representa os processos limitados pela

difusão. As camadas de polianilina que revestem os NTCs, estão em escala nanométrica, conseqüentemente, melhora a área de interface eletrodo/eletrólito, uma vez que proporciona o aumento de regiões eletroquimicamente ativas e dessa forma diminui o caminho da difusão [115]. Assim, R_{tc} é a resistência de transferência de carga associada à interface filme/eletrólito e é inversamente proporcional à velocidade de transferência iônica [142].

Ao comparar o diâmetro dos semicírculos da PANi e dos compósitos ternários, é possível observar que há uma R_{tc} inferior associada com os eletrodos de PANi e PANi/NTC_A/FC, em comparação com a FC, coerente com sua morfologia fibrilar e a mais porosa.

Também foi observado na Figura 5.15, que as curvas de impedância apresentaram uma linha vertical em paralelo com o eixo Z'' no diagrama de Nyquist, cujo comportamento é similar ao de um capacitor ideal [150]. Os espectros de EIE mostram claramente um deslocamento para regiões de menor impedância no diagrama de Nyquist para os compósitos ternários, tanto com relação à parte imaginária quanto à parte real, quando comparados com o espectro da FC. Com as análises por EIE foi observado um comportamento predominantemente capacitivo e menor valor de impedância para os compósitos. Estes resultados corroboram com as análises feitas por VC, nas quais foi verificado que os compósitos apresentaram picos característicos dos processos redox da polianilina e também um perfil capacitivo, que mostra a viabilidade de aplicação deste material como eletrodo em supercapacitores.

Para efeito comparativo, foram sintetizados compósitos com nanotubos de carbono produzidos por CVD térmico. Na seqüência serão apresentadas as caracterizações dos compósitos binários de FC e NTC_{CVD} e dos ternários de PANi/NTC_{CVD}/FC.

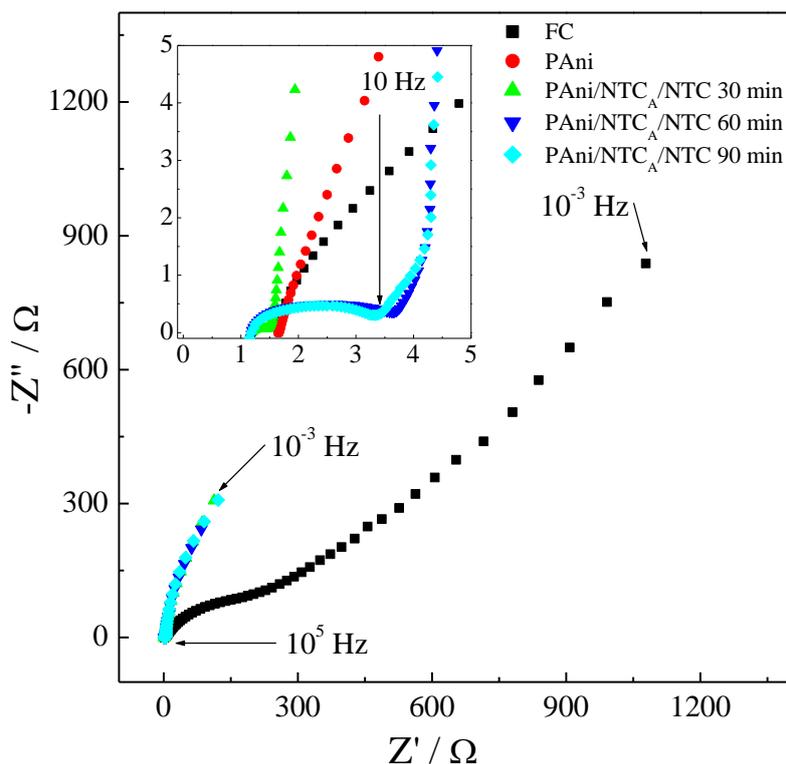


Figura 5.15 - Diagramas de Nyquist da FC, PANi e PANi/NTC_A/FC.

5.2. Análise dos compósitos ternários PANi/NTC_{CVD}/FC utilizando NTC crescido diretamente na FC por CVD térmico

Nesta etapa do trabalho, foi utilizado os compósitos binários NTC_{CVD}/FC, nos quais os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram depositados em FC tratadas a 1000 °C . O crescimento do NTC_{CVD} ocorreu em um reator de quartzo utilizando uma mistura preparada com 84 % de C₁₀H₁₆O (cânfora) e 16 % de C₁₀H₁₀Fe (ferroceno), na qual a cânfora atuou como fonte de carbono, conforme descrito no Capítulo 3. Estes compósitos foram submetidos à dois processos de tratamento para eliminar o Fe remanescente, e na sequência foi feita a deposição da PANi sobre os mesmos, de forma a avaliar e comparar seus desempenho eletroquímicos com os dos compósitos obtidos com o NTC comercial.

5.2.1. Produção de nanotubos de carbono sobre a fibra de carbono pelo método CVD térmico

Primeiramente, foi obtido o NTC_{CVD} foram crescidos sobre FC sem qualquer pré-tratamento e sem a barreira de difusão barreira de difusão. As Figuras 5.16 (a) e 5.16 (b) apresentam as imagens de MEV e mostram o revestimento da FC com NTC_{CVD} . De acordo com essas figuras verifica-se que os NTC_{CVD} cresceram de forma heterogênea com formação de aglomerados e sem alinhamento.

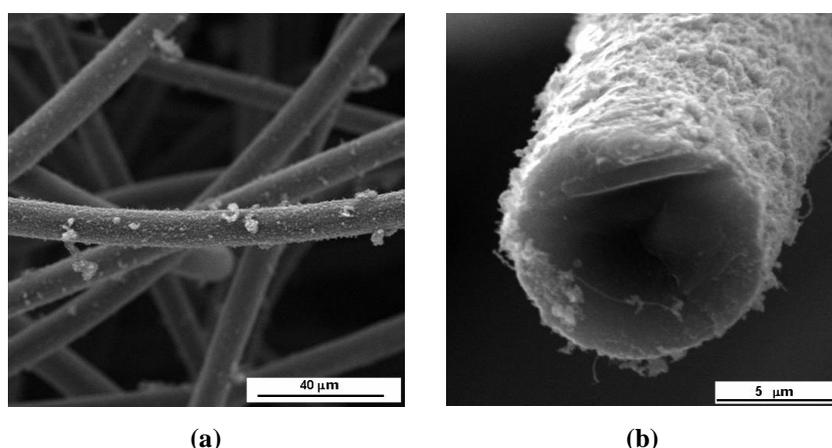


Figura 5.16 - NTC crescido em FC sem o recobrimento de SiO_2 (a) e (b) imagem ampliada.

Com o objetivo de melhorar as características dos NTC_{CVD} crescidos sobre FC, foi necessário a deposição de uma intercâmara de SiO_2 , a qual serviu como uma barreira de difusão para evitar que o Fe, usado como catalisador, se difundisse na estrutura do carbono. Para este propósito, foram consideradas as duas metodologias já descritas anteriormente para a deposição de SiO_2 a partir do TEOS. O método a partir da hidrólise do TEOS não proporcionou uma boa cobertura da FC devido à sua hidrofobicidade. As imagens MEV dos NTC_{CVD} produzidos via processo sol-gel são apresentados nas Figuras 5.17 (a) e 5.17 (b) e mostram que a FC não é completamente molhada, devido ao efeito da tensão superficial entre a solução aquosa de TEOS e a FC. As imagens MEV apresentadas nas Figuras 5.17 (c) e 5.17 (d) ilustram os NTC_{CVD} crescidos sobre FC que foram submetidos a um processo de hidrólise do TEOS, onde finas camadas de

NTC_{CVD} foram crescidas de forma heterogênea e na forma de emaranhados. Esses compósitos apresentam um aspecto morfológico similar à aquelas observadas nas Figuras 5.16 (a) e 5.16 (b) que apresentam um aspecto morfológico do NTC_{CVD} crescido sobre FC sem nenhuma barreira de difusão.

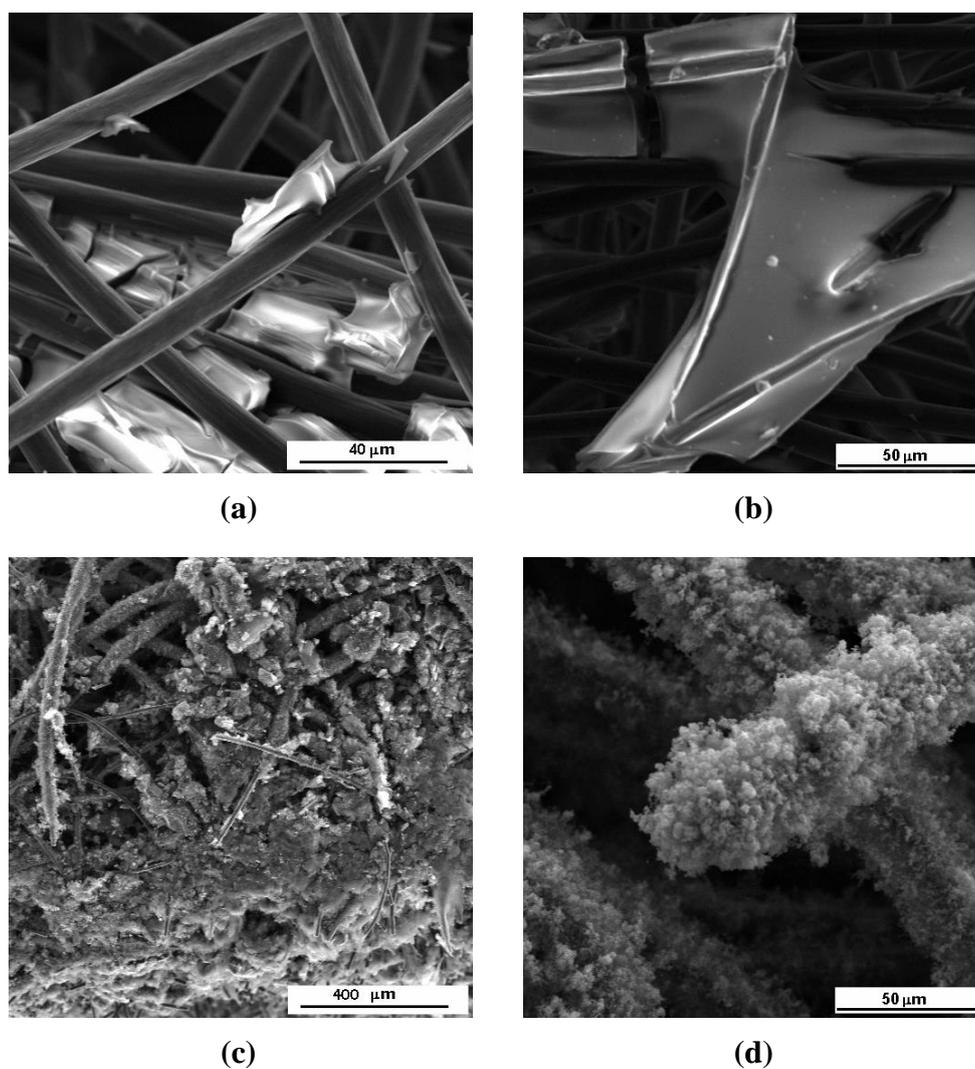


Figura 5.17 - Imagens MEV dos eletrodos de FC revestimento com barreira de difusão de SiO₂, obtida pela hidrólise do TEOS (a) e (b); e após o crescimento do NTC_{CVD} sobre SiO₂/FC (c) e (d).

Por outro lado, o segundo método utilizado para formar a barreira de difusão mostrou ser muito eficiente. A Figura 5.18 mostra que os eletrodos de FC, com barreira de SiO₂,

obtidos por impregnação direta de TEOS seguido por pirólise a 800 °C, foram totalmente revestidos por NTC_{CVD} . Neste caso, o NTC_{CVD} cresceu alinhado verticalmente, e formando "florestas" densas, o que demonstra a eficácia do SiO_2 como uma barreira contra a difusão de ferro. Em particular, a Figura 5.18 (c) mostra a alta densidade de NTC_{CVD} ao redor das fibras.

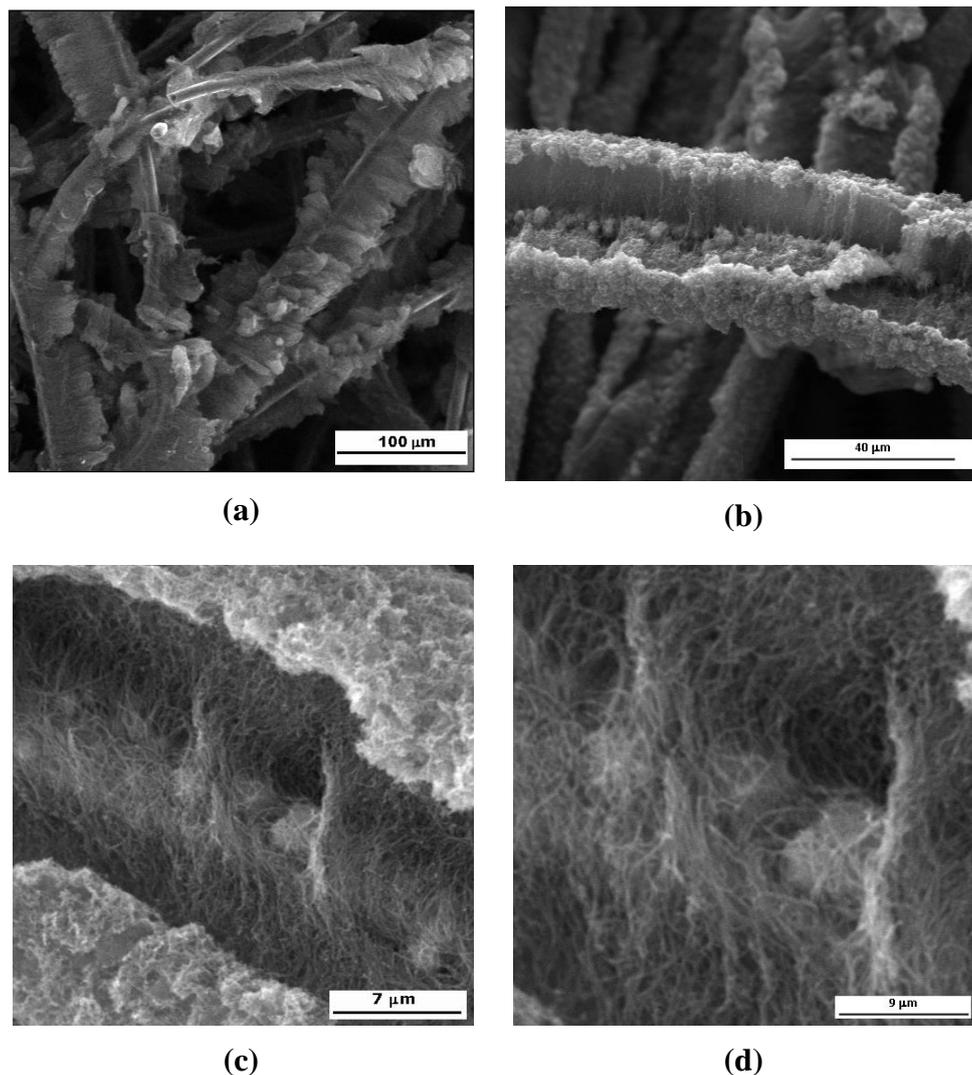


Figura 5.18 - Imagens MEV dos eletrodos de $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ produzidos pela impregnação direta da FC em TEOS (a-b), e as imagens MEV ampliadas dos NTC_{CVD} s verticalmente alinhados (c-d).

5.2.1.1. Purificação dos eletrodos NTC_{CVD}/FC por tratamento térmico e eletroquímico

O processo de purificação de NTC_{CVD}/FC foi caracterizado por espectroscopia Raman e voltametria cíclica. De acordo com a discussão anterior, os resultados subsequentes são apresentados considerando-se apenas os compósitos de NTC_{CVD}/FC produzidos pela segunda metodologia, utilizando a impregnação direta de TEOS. Sabe-se que todos os NTCs apresentam resíduos de catalisadores, em maior ou menor proporção, dependendo da metodologia empregada. Como o ferroceno é um dos precursores mais utilizados para produzir NTC, de acordo com a literatura [151] uma das formas de remover íons de ferro remanescentes em NTC é manter uma polarização anódica realizada numa faixa de potencial que inclui os picos redox deste elemento. A Figura 5.19 (a) mostra o perfil voltamétrico da FC sem NTC, e em 5.19 (b) NTC_{CVD}/FC como crescido, ou seja, sem nenhum pré-tratamento, na qual é possível observar claramente os picos de oxidação e de redução na região de 0,53 V e 0,44 V *vs* Ag/AgCl, respectivamente, que podem ser atribuídos à presença do ferro. A Figura 5.19 (c) apresenta os voltamogramas dos eletrodos NTC_{CVD}/FC após serem submetidos a diferentes tempos de oxidação eletroquímica aplicando-se um potencial constante de 1,0 V *vs*. Ag/AgCl. Após 1 h de oxidação eletroquímica, foi observado um decréscimo significativo dos picos redox, que tenderam a se estabilizar após 4 h do tratamento, que pode ser associado à remoção. Isto está relacionado com uma remoção significativa de Fe nos NTC_{CVD}/FC oxidados. Com base nesses resultados, definiu-se 4 h de tratamento anódico para remover Fe dos compósitos NTC_{CVD}/FC eletrodos submetidos ao tempo de 4 h de tratamento anódico foram escolhidos para os estudos posteriores. Após o tratamento, os eletrodos se mostraram estáveis em uma ampla faixa de velocidades de varredura, com comportamento predominantemente capacitivo, como pode ser visualizado na Figura 5.19 (d).

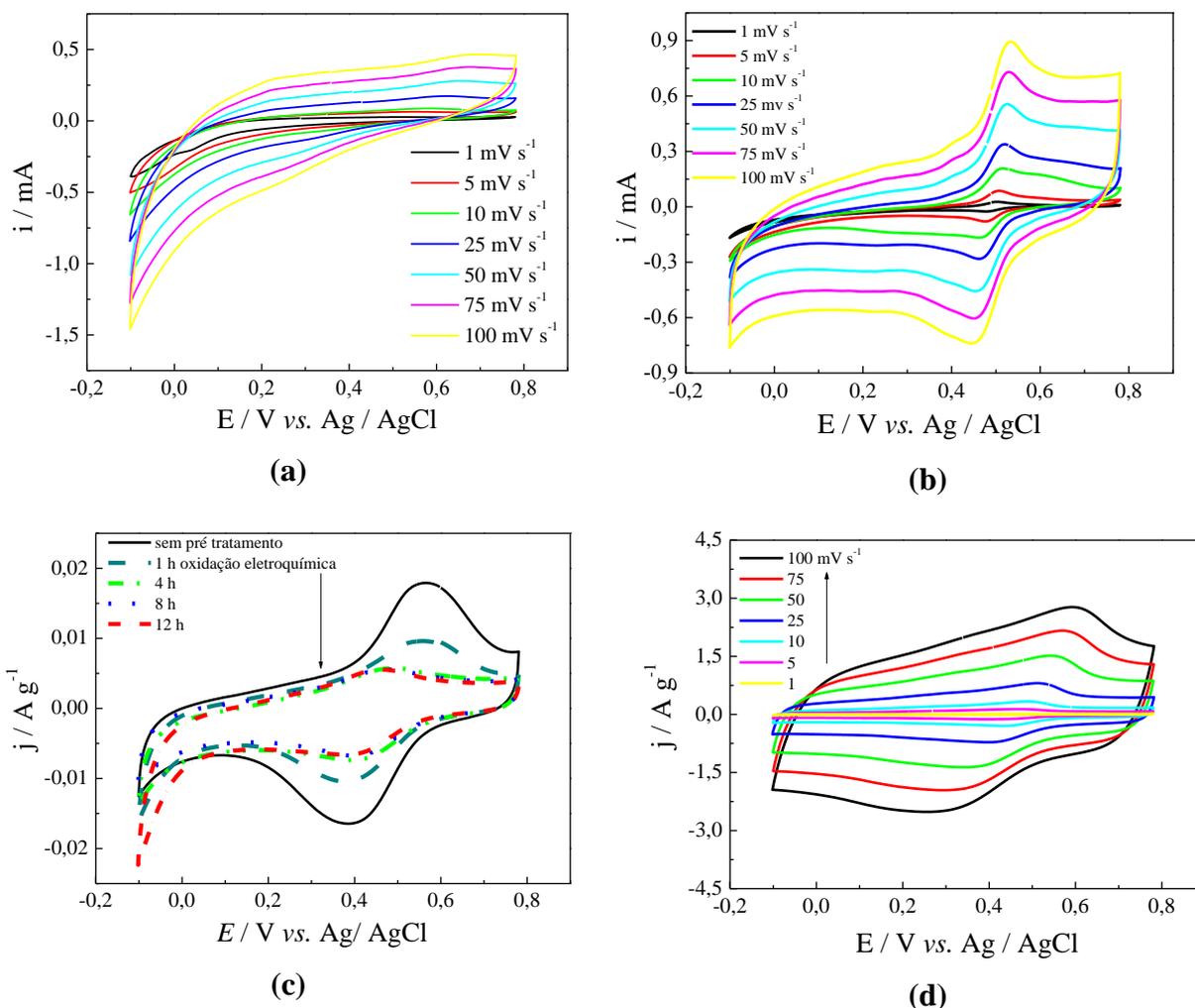


Figura 5.19 - Voltametria cíclica dos eletrodos de FC (a) e $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ (b) sem pré-tratamento em 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 , a avaliação dos picos redox do Fe em diferentes tempos de tratamento com v de 10 mV s^{-1} (c), e (d) Voltametria cíclica do eletrodo de $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ em velocidades de varredura diferentes após o tratamento eletroquímico.

A Figura 5.20 mostra os espectros Raman para cada eletrodo estudado com objetivo de avaliar o efeito do procedimento de purificação sobre a estrutura do $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$. O espectro (A) refere-se ao eletrodo de FC e o espectro (B) refere-se ao eletrodo de $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ sem nenhum pré-tratamento (ST). Ambos os espectros são característicos de materiais tipo grafite, e mostram quatro bandas principais: D ($\sim 1352 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$), D ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). No entanto, o espectro (A) é compatível

com FC obtida pelo precursor poliacrilonila (PAN), ou seja, é a estrutura da FC, obtida a partir do precursor de PAN carbonizados a temperaturas em torno de 1000 °C, tal como esperado [152,153]. Enquanto que, o espectro (B) mostra que houve uma diminuição da banda D, característica da estrutura de NTC. Para comparar os espectros Raman, algumas informações devem ser consideradas. A relação entre as intensidades relativas das bandas G e D (I_D / I_G) é usada para avaliar o grau de desordem de materiais grafíticos [154,155,156,157,158,159]. Neste caso, a diminuição da banda D após o crescimento do NTC_{CVD} , conforme mencionado na literatura e [151] é atribuída aos NTCs verticalmente alinhados, que apresentam bandas estreitas e baixa razão I_D/I_G . A banda G' com alta intensidade é um indicativo de estrutura nanografítica altamente ordenada, composta de poucas folhas de grafeno ou estruturas 3D com defeitos no parâmetro de rede, por causa do efeito de curvatura [160,161,162].

O compósito NTC_{CVD}/FC após o tratamento anódico (OX) por 4 h mostra um ligeiro alargamento das bandas e um pequeno aumento na razão I_D/I_G , em comparação com NTC_{CVD}/FC sem tratamento. Este efeito está associado com o aumento da desordem estrutural, devido à oxidação eletroquímica. Após o tratamento térmico (TT), de acordo com o espectro D, todas as bandas tornaram-se mais estreitas, indicando melhor ordenamento na estrutura grafítica do NTC_{CVD} verticalmente alinhado. Considerando os quatro tipos de amostras estudadas, o FC, NTC_{CVD}/FC sem nenhum pré-tratamento (ST), o NTC_{CVD}/FC oxidado (OX) por 4 h e o NTC_{CVD}/FC submetido ao tratamento térmico (TT), foi feito o *fitting* dos picos Raman por curvas Lorentzianas e Gaussian para analisar a razão I_D/I_G e a largura à meia altura (*full width at half maximum* - FWHM). Na Tabela 5.1 estão apresentadas as análises das bandas D, G, e G' associadas com os valores de I_D/I_G .

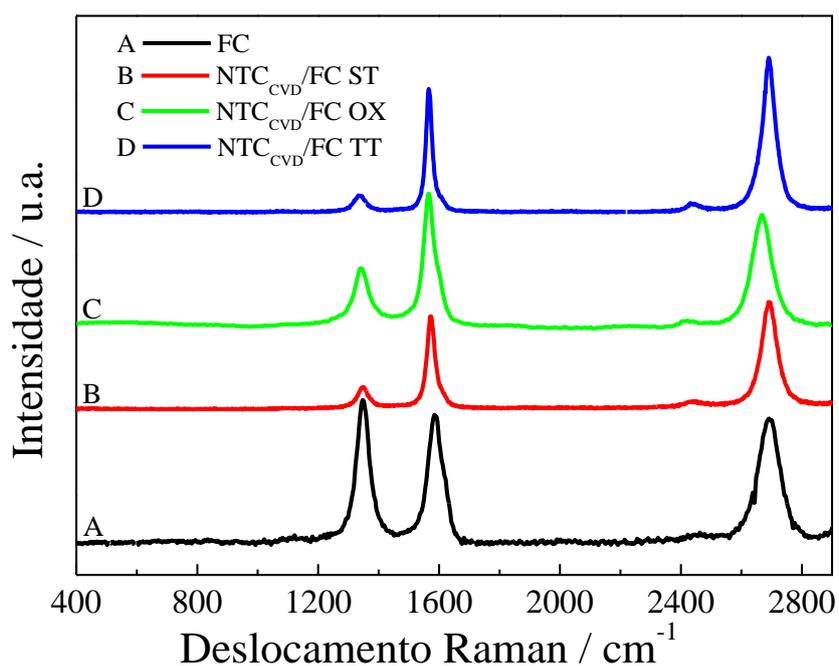


Figura 5.20 - Espectros Raman da FC, dos compósitos binários $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ sem tratamento (ST), $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ oxidado (OX) e $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ tratamento térmico (TT).

Tabela 5.2 - Dados obtidos do fitting dos espectros Raman para as amostras de FC, $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ ST, $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ OX e $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ TT.

Amostras	Bandas	FWHM	ID/IG
FC 1000	D	47,47	1,10
	G	51,51	
	G'	85,45	
$\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ ST	D	51,03	0,20
	G	31,75	
	G'	66,13	
$\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ OX	D	63,40	0,43
	G	48,25	
	G'	80,20	
$\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ TT	D	56,84	0,12
	G	24,49	
	G'	50,85	

5.2.1.2. *Caracterização eletroquímica dos eletrodos NTC_{CVD}/FC*

A Figura 5.21 mostra o perfil voltamétrico para a FC, NTC_{CVD}/FC ST, NTC_{CVD}/FC OX e NTC_{CVD}/FC TT. Claramente, a capacitância de amostras revestidas por NTC_{CVD} é muito maior que a da FC. O valor de capacitância diminuiu para os eletrodos submetidos ao tratamento térmico, pois promoveu um melhor ordenamento da estrutura gráfica, reduzindo a densidade de defeitos, consequentemente pode ter diminuído a quantidade de sítios ativos acessíveis ao eletrólito. Portanto, o tratamento térmico não é o mais indicado para purificação de amostras de NTC_{CVD}/FC, considerando o objetivo de aplicação como eletrodos em supercapacitores.

Por outro lado, o tratamento anódico fez com que o valor da capacitância aumentasse, pois promoveu a oxidação da superfície do eletrodo durante a remoção de ferro. Isto é claramente observado pelo aumento da corrente capacitiva dos eletrodos NTC_{CVD} OX em relação a dos eletrodos NTC_{CVD} ST. De acordo com a literatura [163], a capacidade específica aumenta em uma ordem de grandeza ou mais após o tratamento ácido, comumente usado para esfoliação de grafite ou apenas para a ativação de carbono.

Alguns autores [164, 165] relataram que os responsáveis pelos maiores valores de *pseudo* capacitância observados para materiais à base de carbono em meio ácidos, são os processos de oxidação/redução de grupos hidroquinona/quinino, que originam os picos de redox. Resultados semelhantes que associam o aumento do valor da capacitância com o processo de oxidação, têm sido bastante discutidos na literatura [166]. Foi reportado que a oxidação do processo pode abrir as camadas externas dos NTC de paredes múltiplas, que acarreta em um aumento na sua área superficial específica. De acordo com a Figura 5.21, pode ser observado um par de picos redox localizado em 0,5 V vs. Ag/AgCl para todos os eletrodos NTC_{CVD}, porém, para o NTC_{CVD} OX, estes picos são mais pronunciados. Como o Fe e os grupos hidroquinona apresentam picos redox na mesma faixa de potencial, acredita-se que a intensificação desses picos, ocorreu devidos a sobreposição dos processos redox dos mesmos.

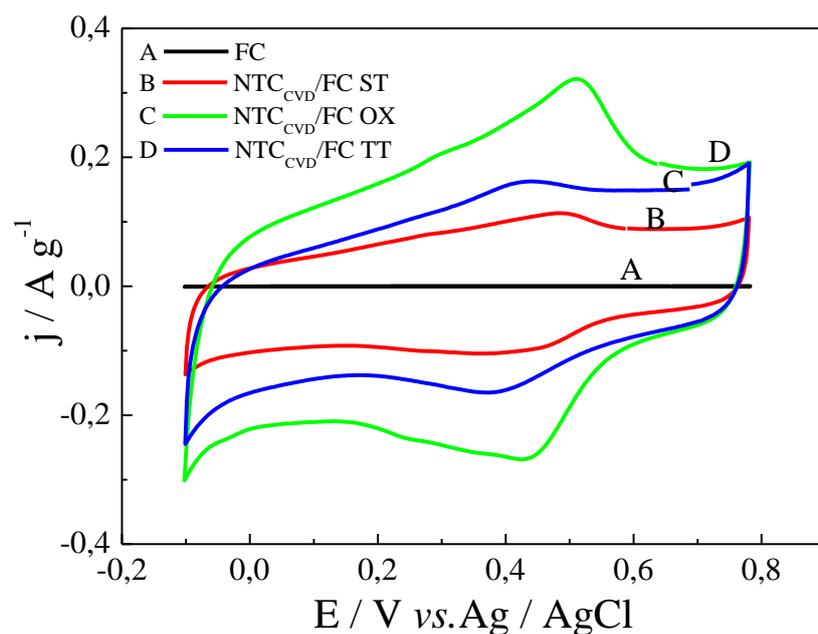


Figura 5.21 - Voltametria cíclica de eletrodos de FC e dos compósitos binários $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC ST}$, $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC OX}$ e $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC TT}$, em velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Estas amostras também foram analisadas por testes de carga/descarga. As curvas de carga/descarga estão apresentadas na Figura 5.22. Todas as amostras apresentaram curvas praticamente simétricas, o que indica uma boa reversibilidade eletroquímica. Os valores de capacitância específica são mostrados na Figura 5.23, na qual pode ser observada que a capacitância específica também apresenta um aumento significativo. Estes resultados confirmam a discussão relacionada com a melhora do desempenho eletroquímico, promovida pelo tratamento anódico em meio ácido.

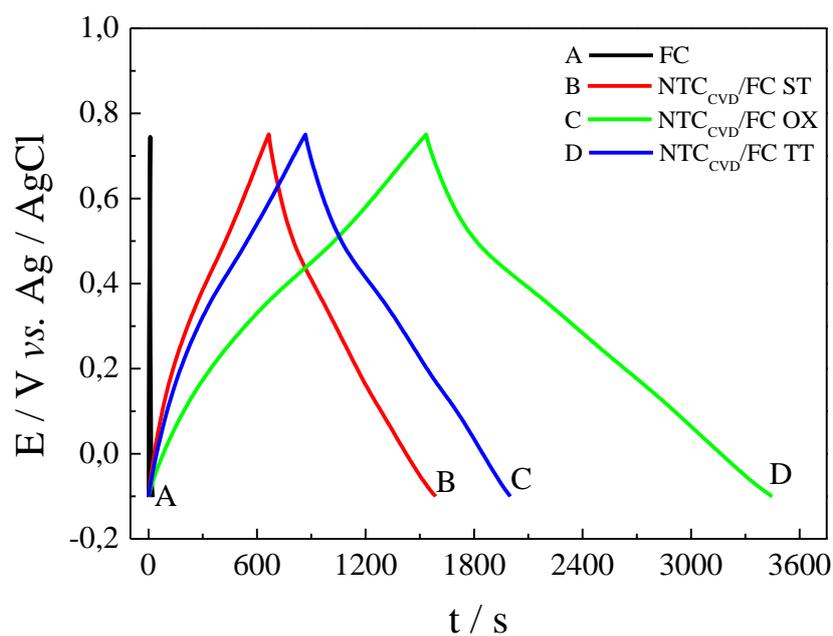


Figura 5.22 - Curvas de carga-descarga dos eletrodos de FC e dos compostos binários $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC ST}$, $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC OX}$ e $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC TT}$ no intervalo de potencial de -0,1 a 0,75 V em 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 .

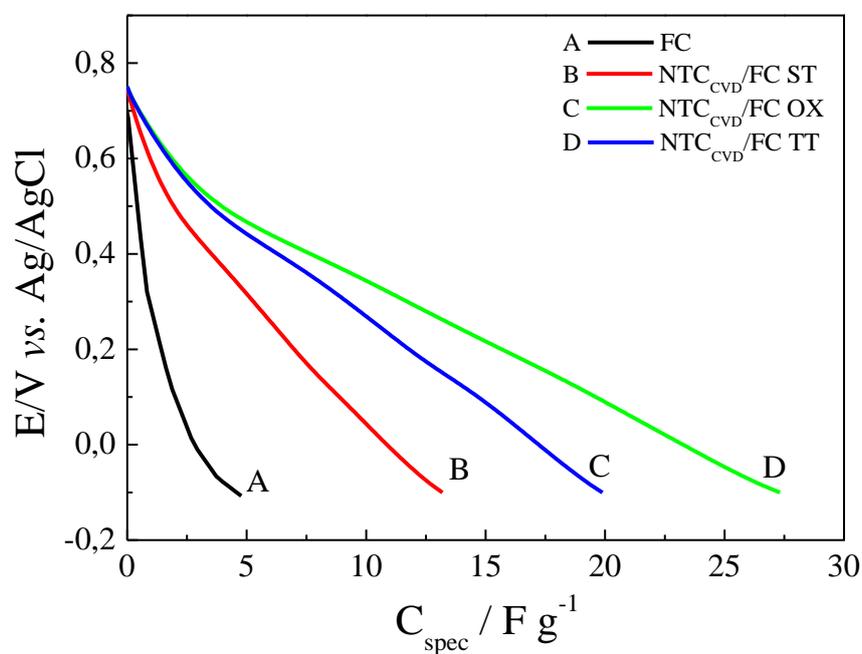


Figura 5.23 - Capacitância específica dos eletrodos de FC, $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC ST}$, $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC OX}$ e $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC TT}$.

A Figura 5.24 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para a (A) FC, (B) $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ sem nenhum pré tratamento, (C) $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ oxidado e (D) $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ com tratamento térmico. De acordo com a literatura. [167], uma linha vertical paralela ao eixo $-Z''$ nos diagramas de Nyquist representa um circuito equivalente consistindo de uma resistência em paralelo com um capacitor ideal. O comportamento observado para o eletrodo de FC em regiões de frequências muito baixas é frequentemente observada em resultados experimentais, para materiais carbonosos e pode ser atribuída a filmes não homogêneos. Com relação aos compósitos de $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$, estes apresentaram um comportamento predominantemente capacitivo na região de baixa frequência, verificado com a dependência da parte real Z' versus a parte imaginária $-Z''$ formando uma linha quase vertical paralela a Z'' [168], independentemente dos pré-tratamentos.

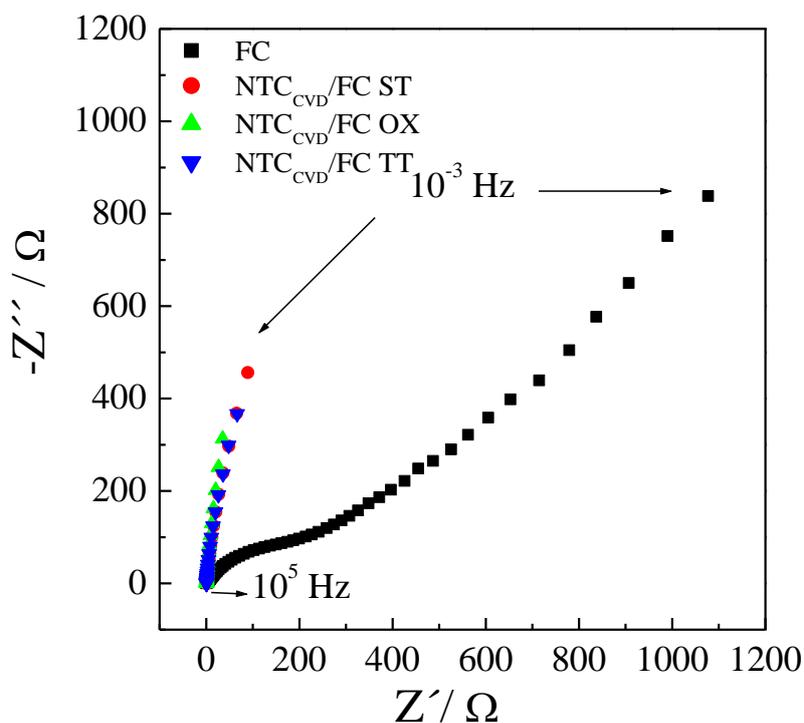


Figura 5.24 - Diagramas de Nyquist obtidos para a FC e os compósitos $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ ST, $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ OX e $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ TT, obtidos na faixa de frequências de 10^5 a 10^{-3} Hz com amplitude de perturbação de 10 mV.

Em todos os diagramas dos compósitos apresentado na Figura 5.25 observa-se o semicírculo na região de alta frequência. A primeira extrapolação com o eixo real Z' é atribuída à resistência da solução, cujo valor foi em torno de $0,6 \Omega$ para todos os materiais analisados em potencial de circuito aberto (OCP) em torno de $0,3 \text{ V}$. O diâmetro do semicírculo é referente à resistência do eletrodo, que surgiu devido à resistência à transferência de carga (R_{tc}). Os eletrodos apresentaram R_{tc} em torno de $0,5$, $0,07$ e $0,15 \Omega \text{ cm}^2$ para (B) $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ sem nenhum pré-tratamento, (C) $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ oxidado, e (D) $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ com tratamento térmico, respectivamente. É importante observar que independente do tratamento realizado nos compósitos $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ houve a diminuição da R_{tc} . No entanto, o tratamento térmico também apresentou contribuições positivas, pois fez com que o eletrodo se tornasse mais capacitivo, ou seja, a temperatura de tratamento maior que 1000°C melhorou a organização estrutural da FC, bem como do NTC_{CVD} . Portanto, acredita-se que haja um ponto de equilíbrio entre a quantidade de defeitos e organização estrutural, de forma a obter o melhor desempenho dos eletrodos.

Há relatos que a resistência proveniente do semicírculo em altas frequências envolve a soma da resistência do eletrólito e o preenchimento dos poros [169]. Baseado nesses relatos, a diminuição da R_{tc} significa que houve um aumento da velocidade de difusão, o que indica que os compósitos possuem área porosa acessível ao eletrólito. Considerando o tratamento eletroquímico, a contribuição significativa certamente está relacionada com o aumento de microporos e mesoporos na superfície do eletrodo pelo processo anódico, que permitiu uma melhor molhabilidade. Conseqüentemente, pode ocorrer uma melhor interação seguida por uma melhor penetração do eletrólito nos poros do filme.

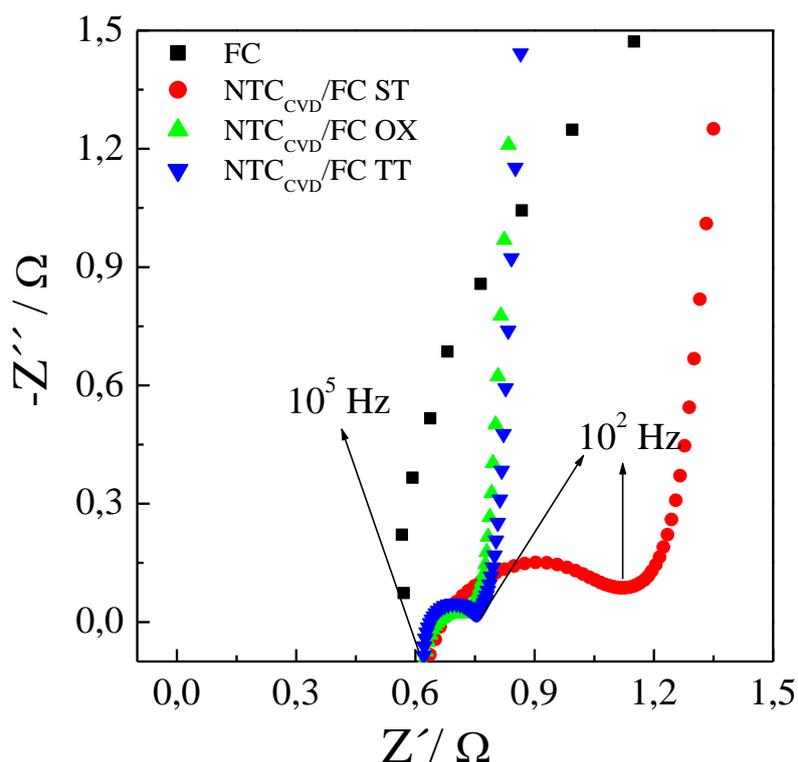


Figura 5.25 - Ampliação da região de altas frequências Diagramas de Nyquist obtidos para a FC e os compósitos NTC_{CVD}/FC ST, NTC_{CVD}/FC OX e NTC_{CVD}/FC TT, obtidos na faixa de frequências de 10^5 a 10^{-3} Hz com amplitude de perturbação de 10 mV.

5.2.2. Compósitos PAni/NTC_{CVD}/FC obtidos pela síntese química da anilina

Este item apresenta os resultados obtidos para o compósito ternário PAni/NTC_{CVD}/FC, o qual foi preparado pela deposição da polianilina sobre os compósitos binários NTC_{CVD}/FC OX, nas mesmas condições de síntese dos compósito ternário PAni/NTC_A/FC em tempo de 90 min. Cabe ressaltar que os compósitos binários NTC_{CVD}/FC, foram primeiramente submetidos ao tratamento eletroquímico, antes de serem recobertos com a PAni.

De acordo com os resultados apresentados na Seção 5.1 foi observado que no caso dos compósitos ternários, os eletrodos obtidos com 90 min de deposição apresentaram os melhores resultados, bem como um melhor revestimento dos NTCs pela PAni. Portanto,

para obter outras amostras de compósito ternário utilizando NTC crescido diretamente na FC, foi fixado esse mesmo tempo de deposição.

5.2.2.1. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV).*

As micrografias da Figura 5.26 mostram que a PANi revestiu totalmente os NTCs dos compósitos binários $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$, dando origem a uma morfologia globular similar ao observado para a PANi na forma de pó, de acordo com o que foi discutido no Capítulo 4.

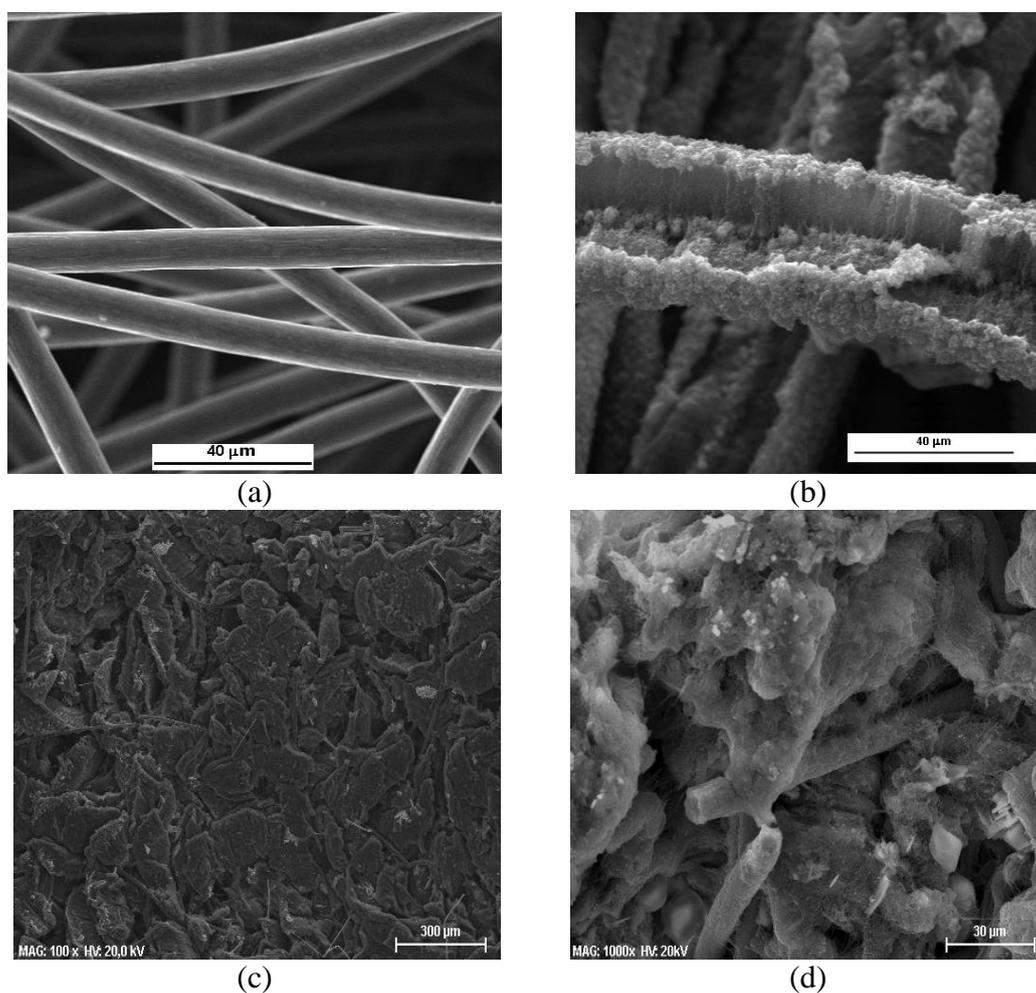


Figura 5.26 - Imagens MEV da FC (a), dos compósitos $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ (b) em aumento de 1000x, dos compósitos PANi/ $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ em aumentos de 100x (c) e de 1000x (d).

5.2.2.2. Espectroscopia Raman

Com relação aos espectros Raman apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28, foi verificado que o compósito PAni/NTC_{CVD}/FC apresenta todas as bandas características da PAni, similar aos demais espectros observados para os compósitos binários PAni/FC e ternários PAni/NTC_A/FC, de acordo com o que foi discutido nos itens 4.4 e 5.1.4. Segundo a literatura [136], a PAni na forma condutora apresenta vibração na região de 1189 cm⁻¹, que é atribuída ao retículo polarônico (anéis benzenóides) e em 1166 cm⁻¹ para a forma bipolarônica (anéis quinóides) e os valores em 1336 cm⁻¹ atribuídos aos pôlarons deslocalizados. Estas bandas confirmam, portanto, que a PAni presente no compósito PAni/NTC_{CVD}/FC está na forma condutora, como pode ser visto no detalhe da Figura 5.28. Além disso, a banda na região de 2700 cm⁻¹ não foi observada no compósito PAni/NTC_{CVD}/FC, o que indica que a PAni revestiu totalmente a FC e os NTC_{CVD}.

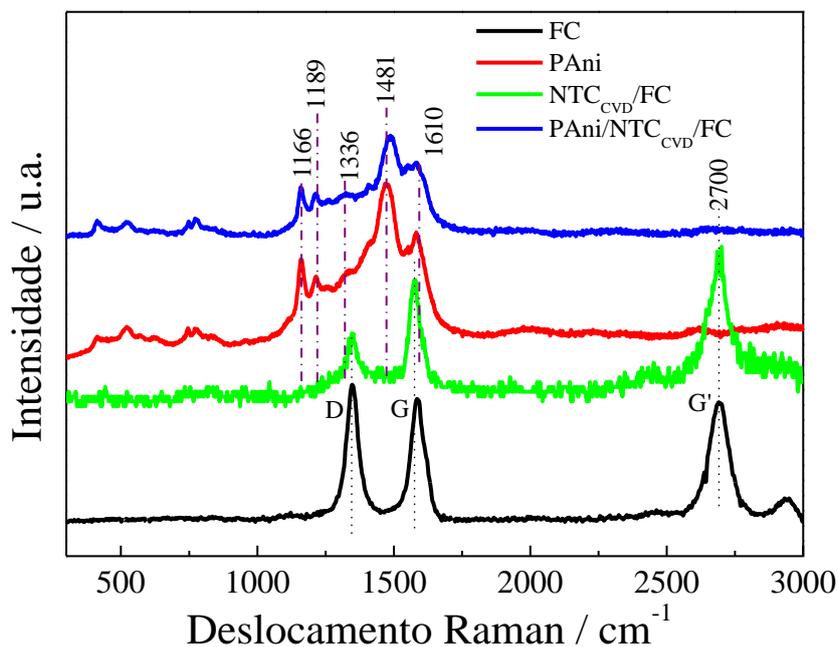
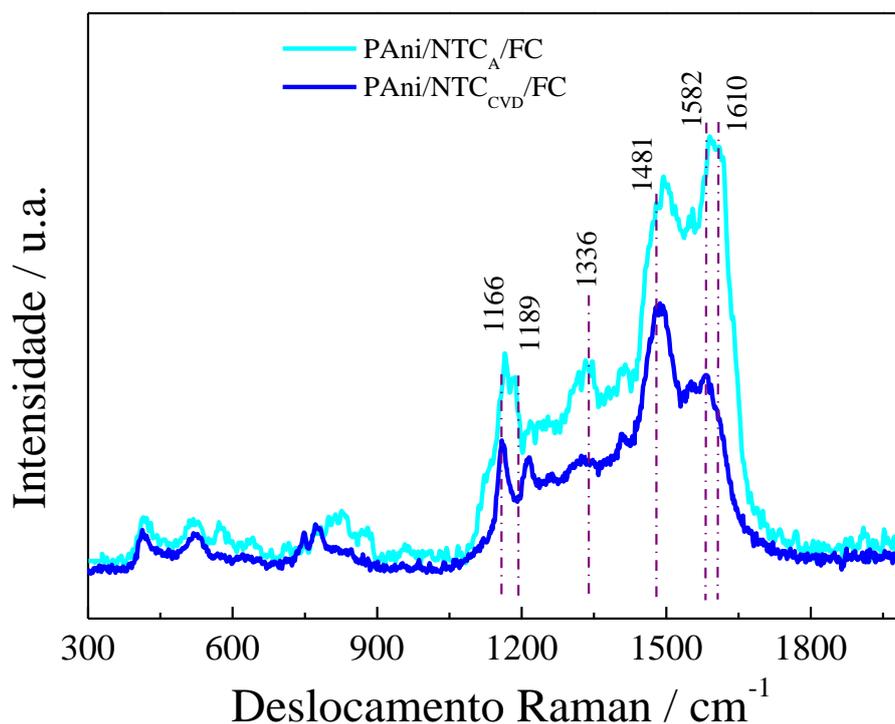


Figura 5.27 - Espectros Raman da FC, da PAni, do NTC_{CVD}/FC e do compósito e PAni/NTC_{CVD}/FC.



(b)

Figura 5.28 - Espectros Raman dos dois compósitos ternários PAni/NTC_A/FC e PAni/NTC_{CVD}/FC.

5.2.2.3. *Difração de raio-x*

A Figura 5.29 apresenta os difratogramas dos compósitos e de seus materiais constituintes. Para o compósito de NTC_{CVD}/FC foi observado em $2\theta \sim 26^\circ$ um pico referente ao plano (002) e em $2\theta \sim 43^\circ$ atribuído ao plano (001). De acordo com o que é descrito na literatura, estes planos são característicos dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas [170], que foi comprovado com a análise dos NTCs comerciais, nos quais estes picos são bem mais finos e intensos, característicos de uma estrutura mais organizada. Estes planos também aparecem na FC. No entanto, na forma de uma banda bem mais larga, o que indica que o material é menos cristalino.

No caso PAni, é previsto que o espectro apresente três picos de difração centrados em $15,3^\circ$, $20,3^\circ$ e $25,2^\circ$, como mencionado no Capítulo 4. Porém, nesta análise foram somente observadas as bandas em $25,2^\circ$ e 43° no compósito PAni/NTC_{CVD}/FC, como

mostra a Figura 5.30. Sendo que, a banda em $15,3^\circ$ é quase imperceptível nos compósitos. Isto deve estar relacionado ao fato da FC apresentar bandas na região que coincidem com as da PANi. Portanto, os picos na região entre $15,3^\circ$ e $25,2^\circ$ são mascarados, devido à sobreposição das bandas.

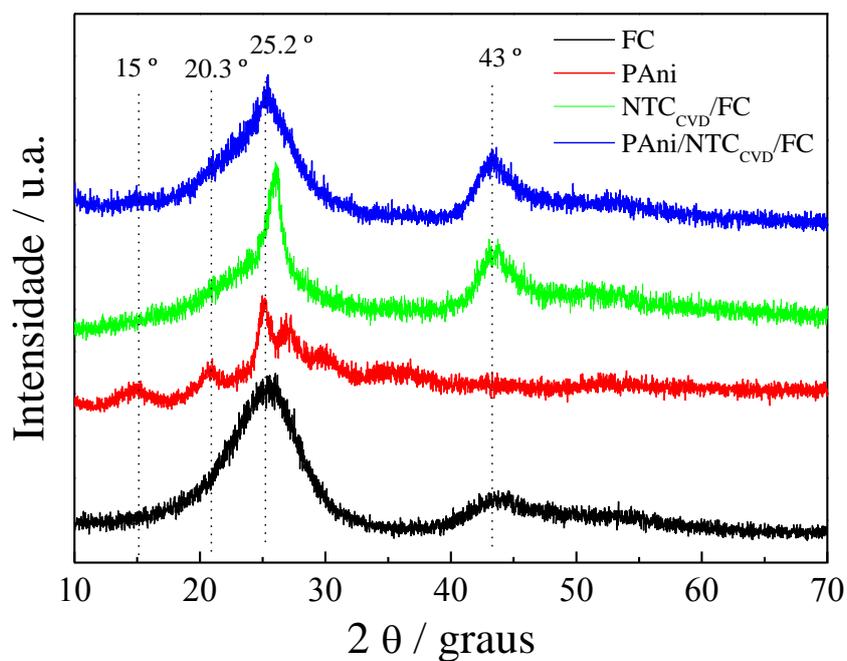


Figura 5.29 - Difratomogramas de raios x das amostras de FC, PANi, NTC_{CVD}/FC e FC/NTC_{CVD}/PANi.

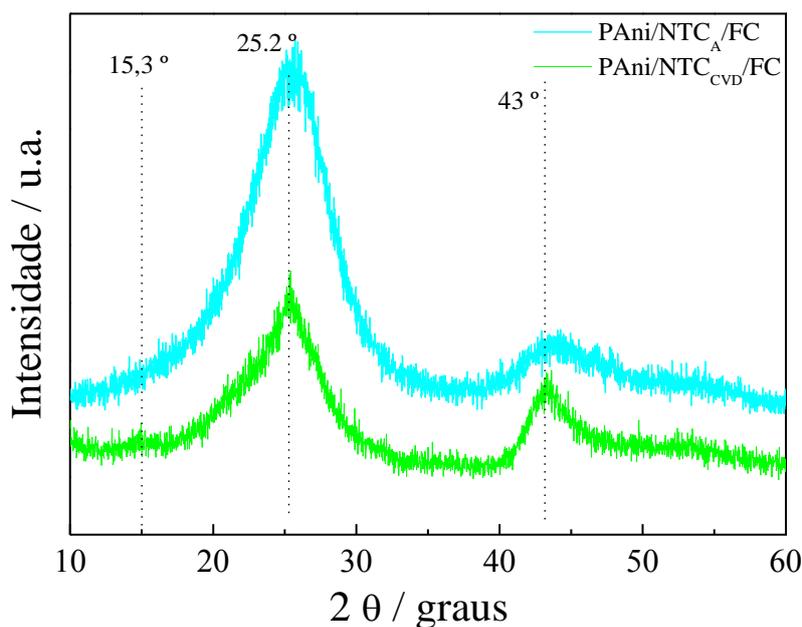


Figura 5.30 - Difratoigramas de raios x comparativos dos compósitos ternários PAni/NTC_A/FC e PAni/NTC_{CVD}/FC, ambos com tempo de deposição de 90 min.

5.2.2.4. *Caracterização eletroquímica*

5.2.2.5. *Voltametria cíclica*

O Comportamento eletroquímico dos compósitos foi analisado por voltametria cíclica para avaliar seu potencial de aplicação como eletrodos em supercapacitores. A Figura 5.31 apresenta os perfis voltamétricos do compósito PAni/NTC_{CVD}/FC obtidos em diferentes velocidades de varredura. É possível verificar que a densidade de corrente aumenta com o aumento da taxa de velocidade de varredura. De acordo com a literatura [171], o voltamograma para um capacitor ideal apresenta aspecto retangular, com o formato da curva numa direção de varredura de potencial sendo imagem especular do formato observado na outra direção, sem nenhuma variação de corrente com o potencial. A discrepância da forma retangular observada nos voltamogramas pode ser atribuída ao desprendimento das camadas, devido aos processos de oxidações e redução

das cadeias poliméricas, que causam stress, e ruptura que prejudicam o desempenho eletroquímico, mas isto só ocorre com velocidade de varredura acima de 50 mV s^{-1} .

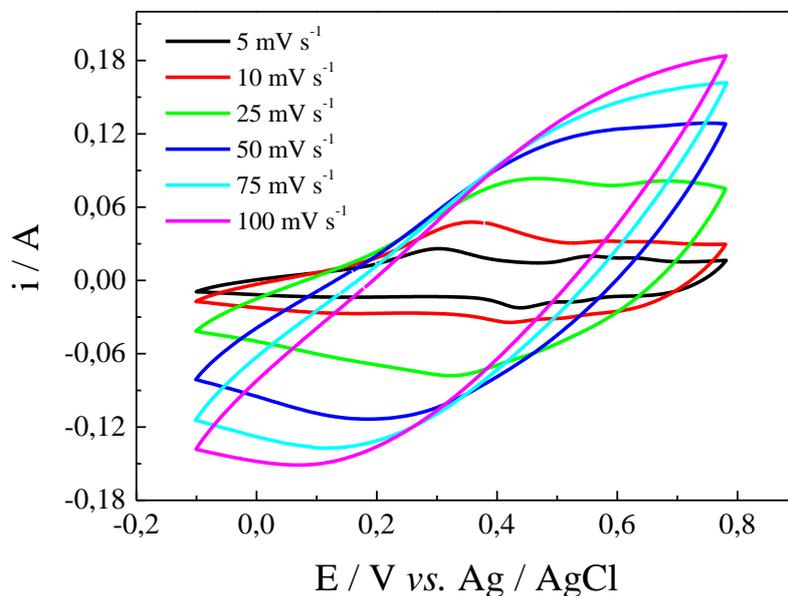


Figura 5.31 - Voltametria cíclica dos eletrodos compósitos PANi/NTCCVD/FC com tempo de deposição de 90 min em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

A Figura 5.32 apresenta os perfis voltamétricos obtidos para a FC, a PANi, o NTCCVD oxidado e para o compósito PANi/NTCCVD/FC. Verifica-se que a PANi e o NTCCVD oxidado apresentam valores de densidade de corrente bem próximos, ou seja, em torno de $0,5 \text{ A g}^{-1}$, no entanto, na PANi os picos redox são mais pronunciados. Já para o compósito PANi/NTCCVD/FC, o valor da densidade de corrente foi seis vezes maior, isto é, por volta de 3 A g^{-1} . Isso indica que há um sinergismo de propriedade entre esses materiais quando estão na forma de compósito. Desta forma, o desempenho eletroquímico não é apenas resultado da soma das propriedades individuais dos materiais constituintes e sim da intensificação das mesmas.

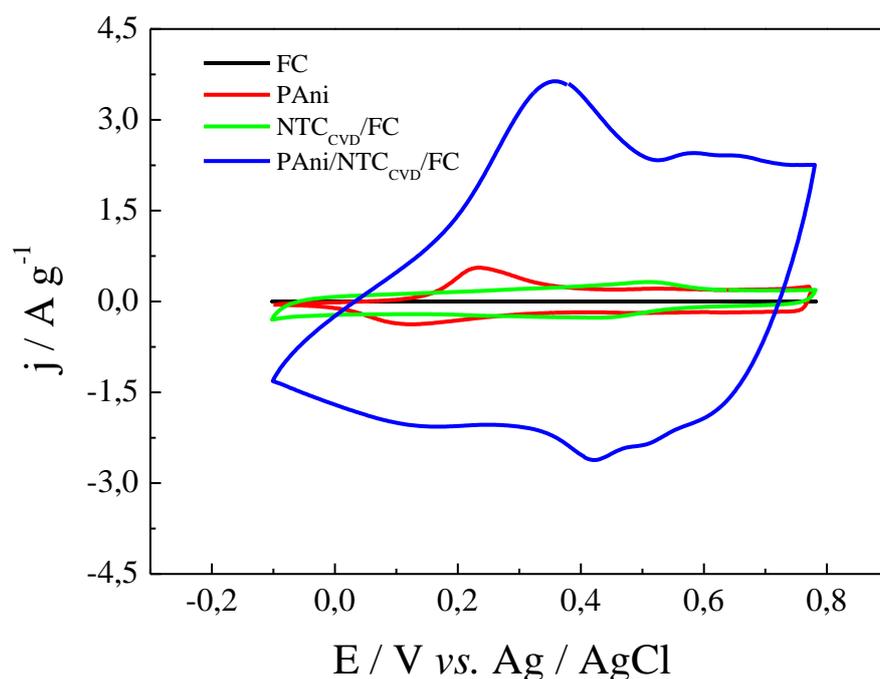


Figura 5.32 - Voltametria cíclica da FC, PANi e dos eletrodos compósitos $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ e $\text{PANi}/\text{NTC}_{\text{A}}/\text{FC}$ obtido com 90 min de deposição em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

A Figura 5.33 mostra os voltamograma cíclicos dos compósitos $\text{PANi}/\text{NTC}_{\text{A}}/\text{FC}$ e $\text{PANi}/\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$, para fazer uma análise comparativa entre os compósitos ternários produzidos com NTC comercial e os obtidos com a deposição da PANi sobre o compósito binário $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ (obtido por CVD direto na FC). Pode-se observar que as curvas de VC apresentam uma boa simetria e uma área retangular. Os dois eletrodos ternários, tanto o produzido com NTC comercial quanto o produzido com NTC_{CVD} exibem um comportamento capacitivo e picos redox, que são relacionados às transições leucoesmeraldina/esmeraldina da PANi, indicando que a incorporação deste polímero melhora significativamente a capacidade de armazenamento de carga dos eletrodos. Cabe ainda ressaltar que os picos redox foram mais evidentes nos compósitos de $\text{PANi}/\text{NTC}_{\text{A}}/\text{FC}$, isso pode estar relacionado com a melhor homogeneidade do depósito de PANi nestes materiais, que facilitou os processos cinético e difusional.

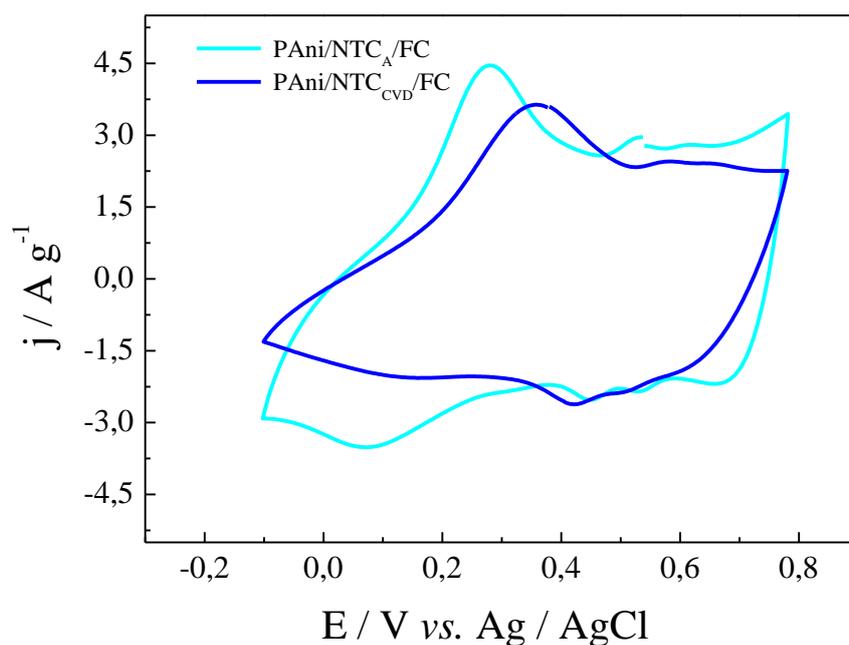


Figura 5.33 - Voltamogramas cíclicos comparativos dos compósitos ternários PAni/NTC_A/FC e o FC/NTC_{CVD}/PAni, ambos com tempo de deposição de 90 min em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

5.2.2.6. Cronopotenciométrica

A Figura 5.34 mostra os valores de C_{esp} da FC, PAni e dos compósitos NTC_{CVD}/FC e ternário FC/NTC_{CVD}/PAni. Verifica-se a PAni e o compósito binário NTC_{CVD}/FC apresentam valores de C_{esp} bem próximos, ou seja, em torno de 20 F g⁻¹ e 25 F g⁻¹ para ambos os materiais, respectivamente, isto é, um desempenho eletroquímico análogo ao apresentado por VC. Já o compósito ternário FC/NTC_{CVD}/PAni apresenta C_{esp} quase 10 vezes maior que a de seus materiais constituintes, ou seja, 267 F g⁻¹ indicando mais a intensificação das propriedades eletroquímicas destes materiais quando estão na forma de compósitos.

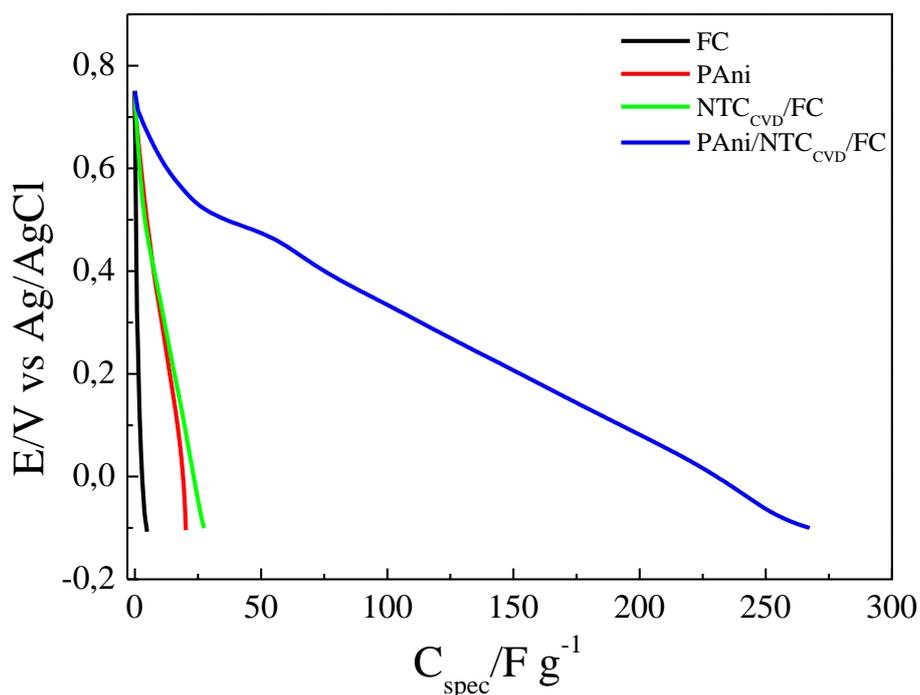


Figura 5.34 - Capacitância específica de descarga dos materiais FC, PANi, NTC_{CVD}/FC e do compósitos ternários FC/NTC_{CVD}/PANi com tempo de deposição de 90 min calculada a partir do 3º. ciclo C/D em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

A Figura 5.35 mostra os valores de C_{esp} comparativos dos compósitos ternários. Analisando os valores de capacitância, é possível verificar que o compósito ternário obtido com NTC produzido pelo método CVD apresentou menor valor de C_{esp} em relação ao compósito ternário obtido com NTC comercial, mostrado na Figura 5.14. Pode ser verificado que o valor de C_{esp} para o compósito PANi/NTC_A/FC foi de 500 F g⁻¹ enquanto que para o compósito PANi/NTC_{CVD}/FC ficou em torno de 267 F g⁻¹. Isto pode estar relacionado ao fato do compósito PANi/NTC_A/FC apresentar uma maior área eletroquímica, ou seja, durante a síntese, os NTCs são dispersos no meio reacional e são praticamente envolvidos pela PANi e juntamente com ela são aderidos à superfície da FC de forma aleatória, formando uma estrutura mais porosa, como mostra a Figura 5.1. Já no caso dos NTCs obtidos por CVD, eles são crescidos diretamente na FC e depois recobertos com o polímero. Portanto, acredita-se que a PANi recobriu os “blocos” de NTCs, dando origem a um compósito mais compacto.

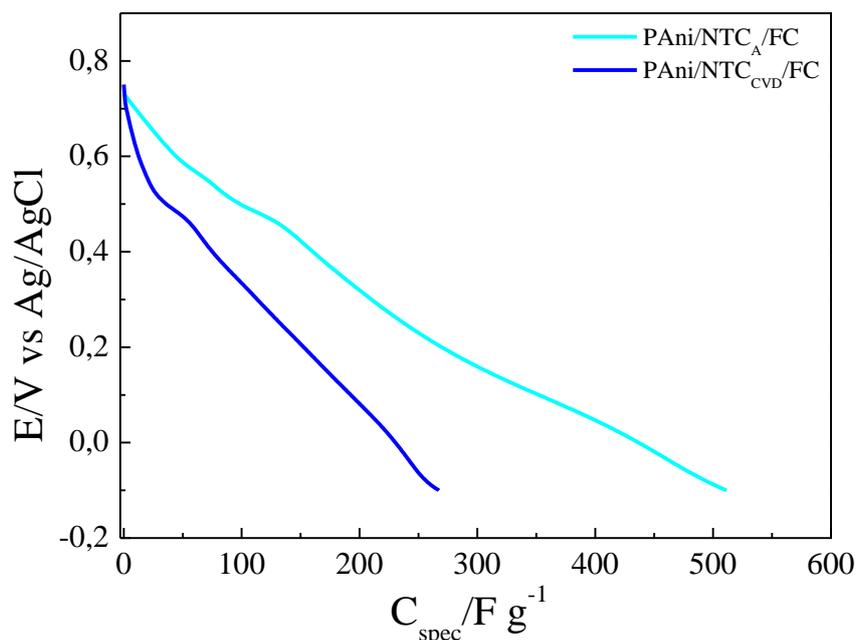


Figura 5.35 - Valores comparativos de capacitância específica de descarga entre os dois compósitos ternários PA ni/NTC_A/FC e o FC/NTC_{CVD}/PA ni, ambos com tempo de deposição de 90 min calculada a partir do 3º. ciclo C/D em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

5.2.2.7. *Espectroscopia de impedância eletroquímica*

As Figuras 5.36 e 5.37 mostram os diagramas de Nyquist dos compósitos PA ni/NTC_{CVD}/FC e de seus materiais constituintes e os diagramas comparativos dos compósitos ternários obtidos com NTC comercial e produzidos por CVD térmico, respectivamente. De acordo com a literatura [172], supondo-se que os eletrodos modificados com filmes poliméricos apresentam comportamento de eletrodos porosos, com duas regiões na representação de Nyquist.

A primeira região de controle cinético observada em muito altas frequências, semicírculos devido aos componentes resistivo e capacitivo em paralelo relacionados com as fases do eletrólito e do polímero, em altas frequências semicírculos atribuídos à efeitos de interface (polímero/eletrólito, polímero/substrato). A segunda região, em frequências intermediárias, na qual há o aparecimento de uma região de Warburg,

devido à difusão semi-infinita de espécies no filme polimérico, que é definida como uma reta com ângulo de 45°. Em baixas frequências é ainda observado um comportamento puramente capacitivo, devido à limitação do transporte de massa pelo acúmulo de carga.

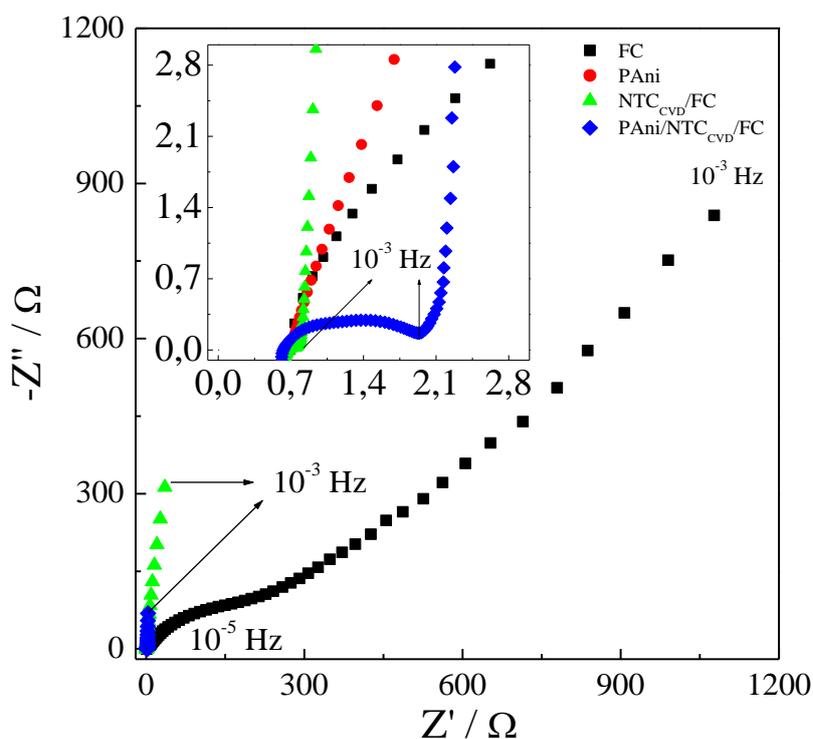


Figura 5.36 - Diagramas de Nyquist dos materiais FC, PAni, $\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$ e do compósitos ternários $\text{FC}/\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{PAni}$ com tempo de deposição de 90 min em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

Observando a Figura 5.37, verifica-se que o compósito $\text{PAni}/\text{NTC}_{\text{CVD}}/\text{FC}$, no qual foi utilizado NTC crescido diretamente na FC, apresenta menor valor de R_{ct} e menores valores de impedância. Isto pode ser observado ao se comparar o diâmetro dos semicírculos dos compósitos ternários obtidos com o NTC comercial com os dos compósitos obtidos com NTC_{CVD} . Isto indica que quando a resistência de transferência de carga diminui, conseqüentemente, aumenta a condutividade iônica do material compósito promovendo uma rápida taxa de carga/descarga [134]. Desta forma tem-se uma maior capacitância específica, originada dos processos faradáticos, resultando na

melhora do desempenho dos eletrodos compósitos PAni/NTC_{CVD}/FC . Verifica-se também um comportamento capacitivo, devido à proximidade da linha de inclinação com o eixo de impedância imaginária. Este comportamento denota a aplicabilidade deste material como eletrodo para supercapacitores.

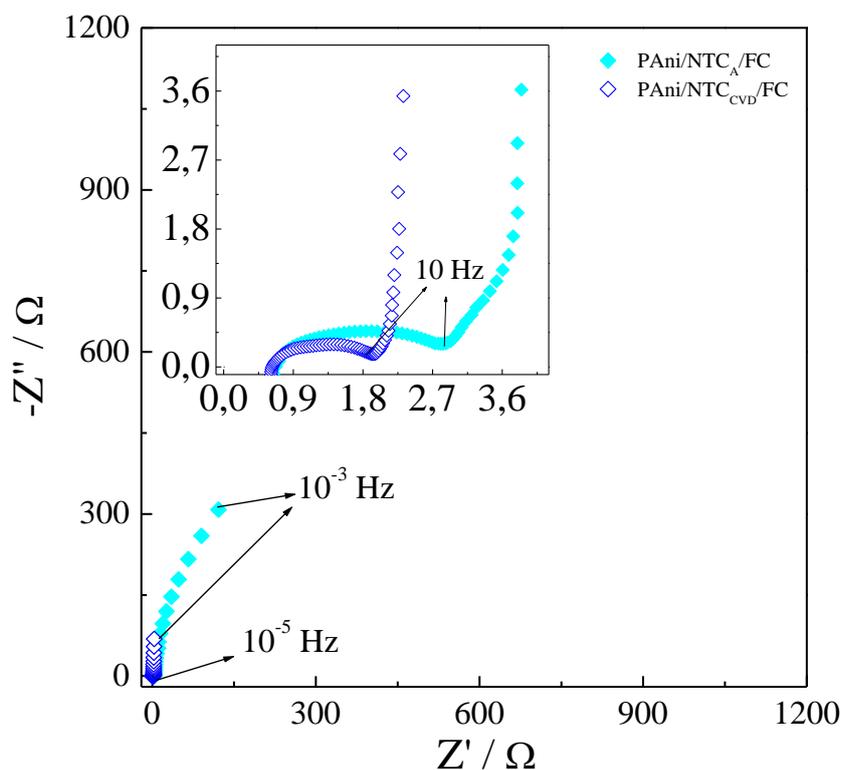


Figura 5.37 - Diagramas de Nyquist comparativo dos materiais entre os dois compósitos ternários PAni/NTC_A/FC e o FC/NTC_{CVD}/PAni, ambos com tempo de deposição de 90 min em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

6 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS UTILIZANDO COMO ELETRODOS OS COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS

Neste trabalho escolheu-se a FC como substrato poroso para o crescimento da PANi, uma vez que os materiais carbonosos apresentam elevada estabilidade química, quando comparados com os substratos metálicos, o que possibilita trabalhar em diversos meios. Em especial a FC é um material de custo relativamente baixo, boa maleabilidade e elevada área superficial. Essas propriedades torna-o um material de grande interesse para aplicação como eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia. Entretanto, é um material que apresenta caráter hidrofóbico, necessitando de um pré-tratamento para torná-lo hidrofílico. Primeiramente, para efeito comparativo foi montado um dispositivo somente com a FC, visando analisar a contribuição do eletrodo de FC, frente aos compósitos binários e ternários. No caso dos compósitos binários, foram selecionados como eletrodos os compósitos PANi/FC obtidos com 60 min de deposição. Para os compósitos ternários foram escolhidos aqueles obtidos com 90 min de deposição, tanto os compósitos PANi/NTC_A/NTC, obtidos com NTCs comercial Aldrich, quanto os PANi/NTC_{CVD}/NTC, obtidos com os NTCs crescidos diretamente na FC pelo método CVD térmico. Estas escolhas foram associadas aos seus respectivos desempenhos eletroquímicos.

Foram montados os dispositivos denominados supercapacitores do tipo I, ou seja, constituídos por dois eletrodos compostos do mesmo material, com dopagem do tipo p, que no caso dos polímeros condutores ocorre pela retirada do elétron da cadeia polimérica. Assim, por meio de um circuito externo ocorre a incorporação de forma simultânea de ânions presentes na solução, para dentro da cadeia polimérica, com o propósito de contrabalancear as cargas positivas geradas. Desta forma, os eletrodos compósitos foram polarizados, de maneira a estabelecer uma diferença de potencial entre eles. Isto é, foi designada E1 para os eletrodos polarizados a -0,1 V e E2 para os eletrodos polarizados a 0,78 V, cujos potenciais de cortes já haviam sido estudados nas caracterizações eletroquímicas destes materiais compósitos, de acordo com os dados apresentados nos Capítulos 4 e 5.

6.1. Análise comparativa da morfológica e estrutura dos eletrodos antes e após os testes de carga e descarga

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações morfológica e estrutural dos eletrodos antes e após os testes de carga e descarga, com o propósito de se avaliar mudanças significativas em sua morfologia e estrutura ou possíveis indícios de degradação após serem submetidos à ciclagem.

6.1.1. MEV

As Figuras 6.1 (a) e 6.1 (b) mostram as imagens MEV dos eletrodos de FC antes e após a ciclagem, nas quais é possível observar-se que não houve nenhuma alteração na morfologia deste material. Ou seja, após 3200 ciclos de carga e descarga em meio a H_2SO_4 1 mol L^{-1} e $i = \pm 5 \text{ mA}$, não houve indícios de degradação, o que comprova a alta estabilidade química da FC.

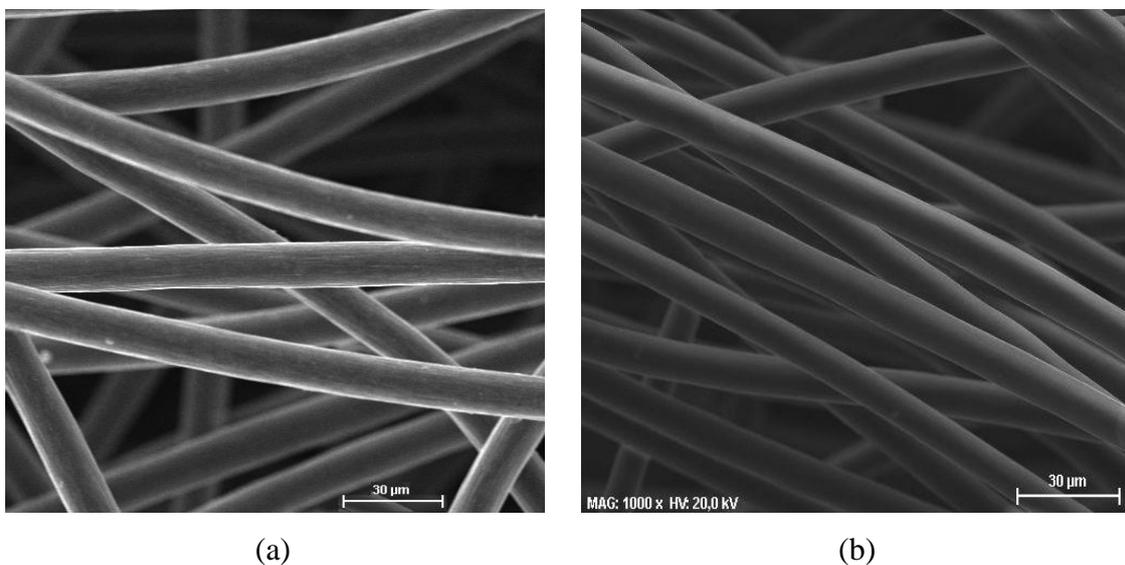


Figura 6. 1 - Micrografias dos eletrodos de FC 1000 antes da CD (a) e depois da CD.

As Figuras 6.2 (a) e 6.2 (b) apresentam as imagens MEV dos compostos binários PAni/FC 60 min, antes e após a ciclagem. Nessas imagens verificou-se que após os testes de carga e descarga a superfície do eletrodo se tornou mais irregular e com um

aumento visível do diâmetro em algumas regiões dos compósitos. De acordo com a literatura [173], a PANi sofre alteração de volume, devido ao *stress* gerado durante os testes de carga e descarga, relacionado à entrada e saída de contra-íons nas cadeias poliméricas para eletroneutralizar as cargas durante os processos de oxidação e redução. Este processo justifica a alteração na morfologia nestes materiais após serem submetidos a 3200 ciclos de carga e descarga.

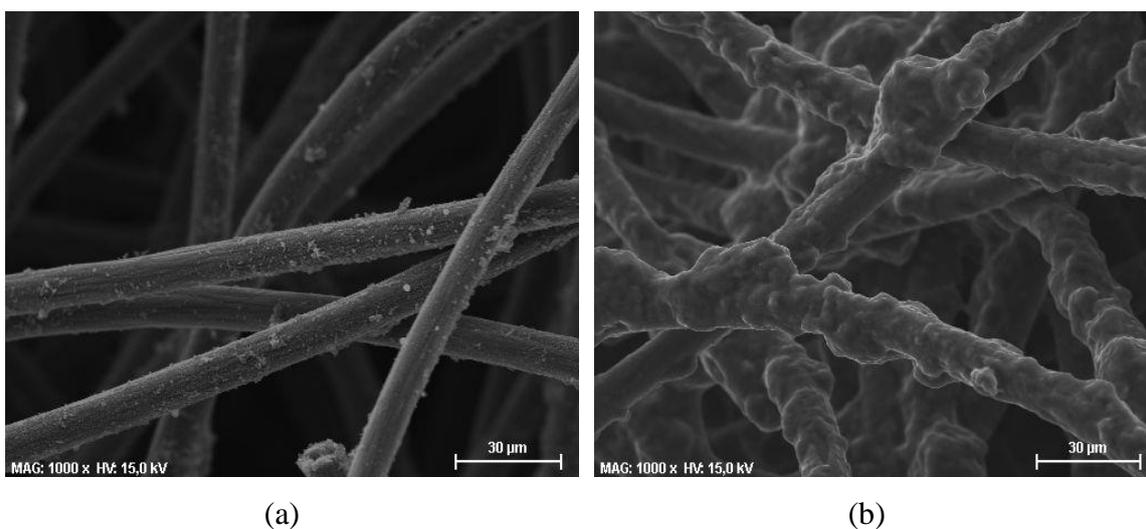


Figura 6.2 - Micrografias dos eletrodos de PANi/FC 60 min antes da CD (a) e após a CD (b).

Nas Figuras 6.3 (a) e 6.3 (b) são mostradas as imagens MEV dos eletrodos compósitos de PANi/NTC_A/FC, antes e após a ciclagem. Observa-se que não houve mudanças significativas na morfologia, mesmo após 3200 ciclos de carga e descarga do eletrodo após a desmontagem do supercapacitor. De acordo com o que foi reportado na literatura [147], as dimensões dos NTCs e sua dispersão no meio reacional, possibilitaram a polimerização por *seeding*, ou seja, polimerização por sementeira, que originou nanofibras de PANi, que atuaram como "sementes" geradas *in situ*, direcionando a morfologia do produto final. Essas nanofibras de PANi apresentaram valores de capacitância mais elevados e ciclos de carga e descarga simétricos devido à sua maior área superficial. De acordo com o aspecto morfológico apresentado, acredita-se que a

PAni presente nesse compósito ternário se enquadre nesta categoria, uma vez que se mostra mais estável durante a ciclagem.

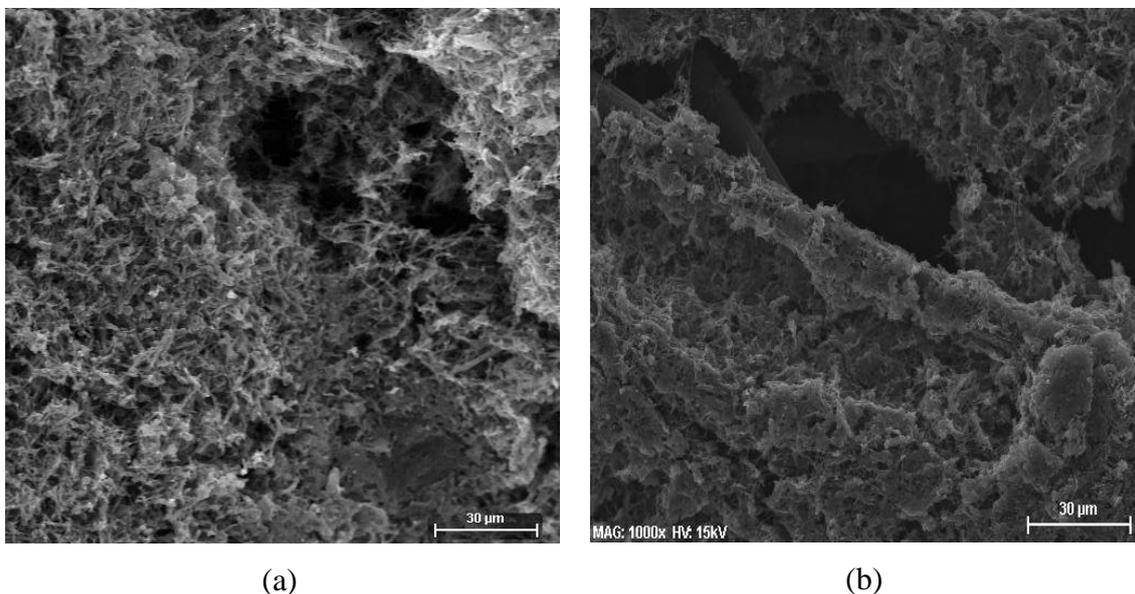


Figura 6.3 - Micrografias dos eletrodos de PAni/NTC_A/FC 90 min antes da CD (a) e após a CD (b).

As Figuras 6.4 (a) e 6.4 (b) mostram as micrografias do compósito ternário PAni/NTC_{CVD}/FC, ilustrando-se o aspecto morfológico antes e após serem submetidos aos testes de carga e descarga. Aparentemente os "blocos" de NTC_{CVD} revestidos com PAni quase se soltaram da FC. Talvez pelo fato das camadas deste compósito serem bem espessas, estas não tiveram sustentação mecânica suficiente para se manterem fixas na FC durante a ciclagem. Porém isso ocorreu somente em pontos localizados e não houve indícios de degradação do material.

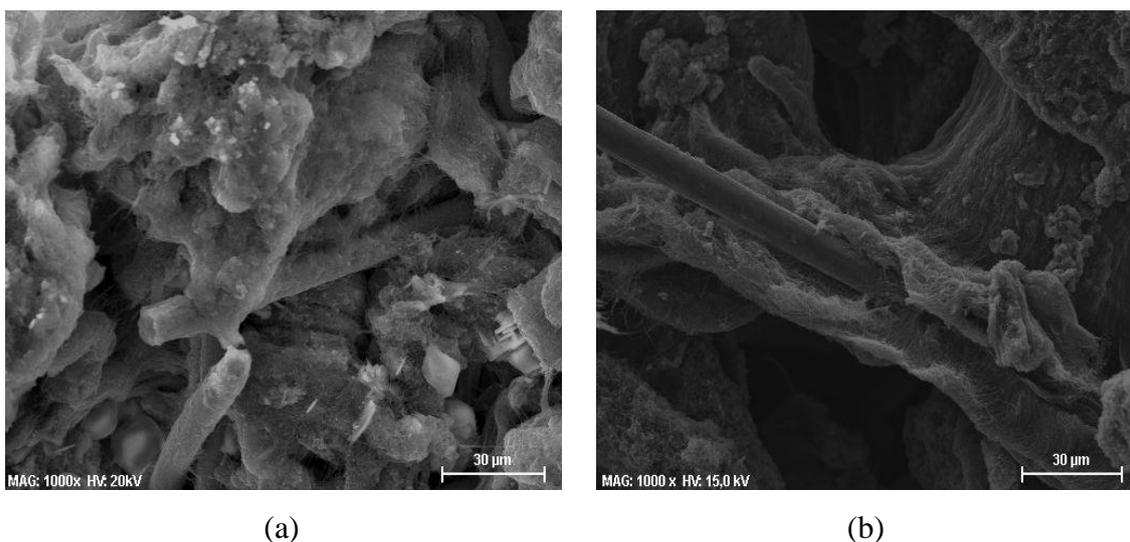


Figura 6.4 - Micrografias dos eletrodos de PANi/NTCCVD/FC 90 min antes da CD (a) e após a CD (b).

6.1.2. Espectroscopia Raman

A Figura 6.5 mostra os espectros Raman dos eletrodos compósitos de PANi/FC 60 min, antes e após os testes de carga e descarga. Verifica-se que as principais bandas relacionadas à PANi, são visualizados nos espectros Raman, algumas modificações podem ser observadas. A diminuição da intensidade da banda localizada em 1481 cm^{-1} pode estar relacionada com o aumento da banda em 1336 cm^{-1} , indicando um único tipo de portador, em concordância com a literatura [30], e de acordo com o que foi discutido no Capítulo 5. Portanto, os eletrodos mantiveram estáveis durante a ciclagem, o que ressalta a aplicabilidade destes materiais como eletrodos em supercapacitores.

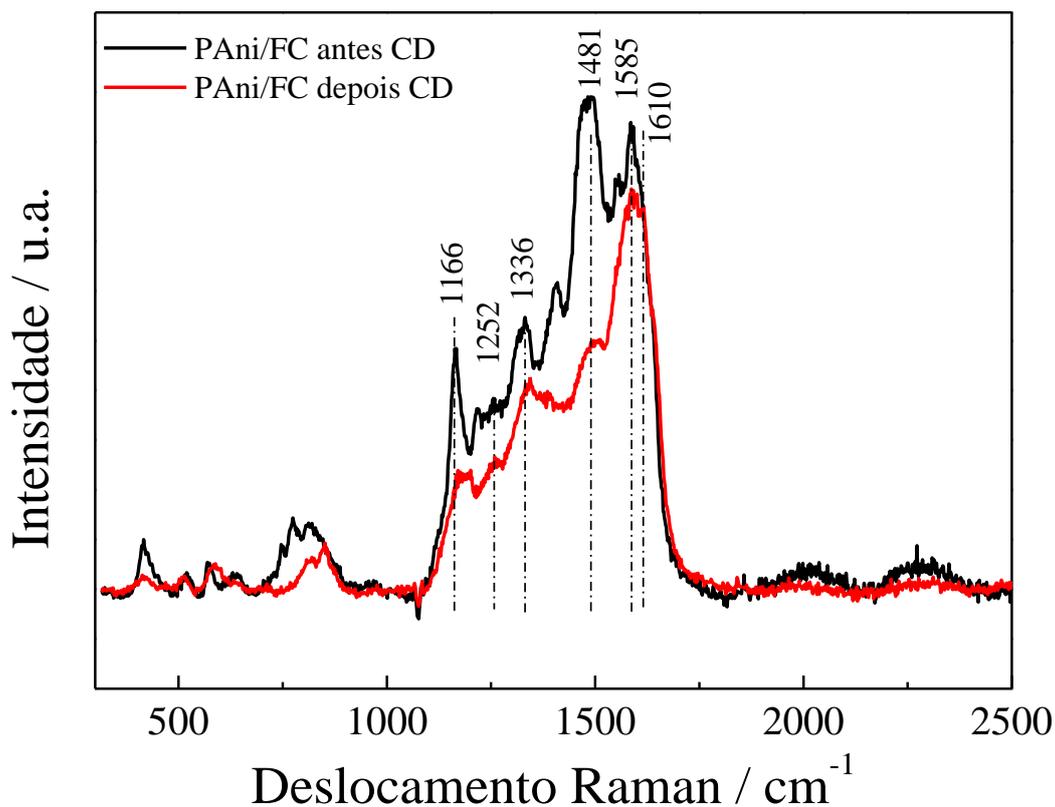


Figura 6.5 - Espectroscopia Raman dos eletrodos de PANi/FC 60 min, antes e após a ciclagem.

Com relação à Figura 6.6, as bandas relacionadas à presença da PANi se tornaram mais evidentes após os testes de carga e descarga. Acredita-se que isto ocorreu devido à separação da PANi e/ou da PANi/NTC_A da FC, de forma que o polímero ficou mais exposto. No entanto, todas as bandas que caracterizam a PANi na forma condutora, ou seja, na forma de sal esmeraldina, estão presentes, e bem pronunciadas, o que evidencia que o processo de ciclagem não danificou a estrutura do polímero. De acordo com a literatura [122], a diminuição da banda na região de 1470 a 1480 cm⁻¹ é referente ao estiramento $\nu_{C=N}$ dos seguimentos quinóides, enquanto que o aparecimento das bandas em torno de 1317 e 1336 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento ν_{C-N^+} , que indica a presença de cátions radicais. Além disso, o deslocamento das bandas de 1585 e 1219 cm⁻¹ para a

região de 1580 e 1250 cm^{-1} é um indicativo que a PANi está dopada, isto é, está na sua forma condutora, que é o sal esmeraldina.

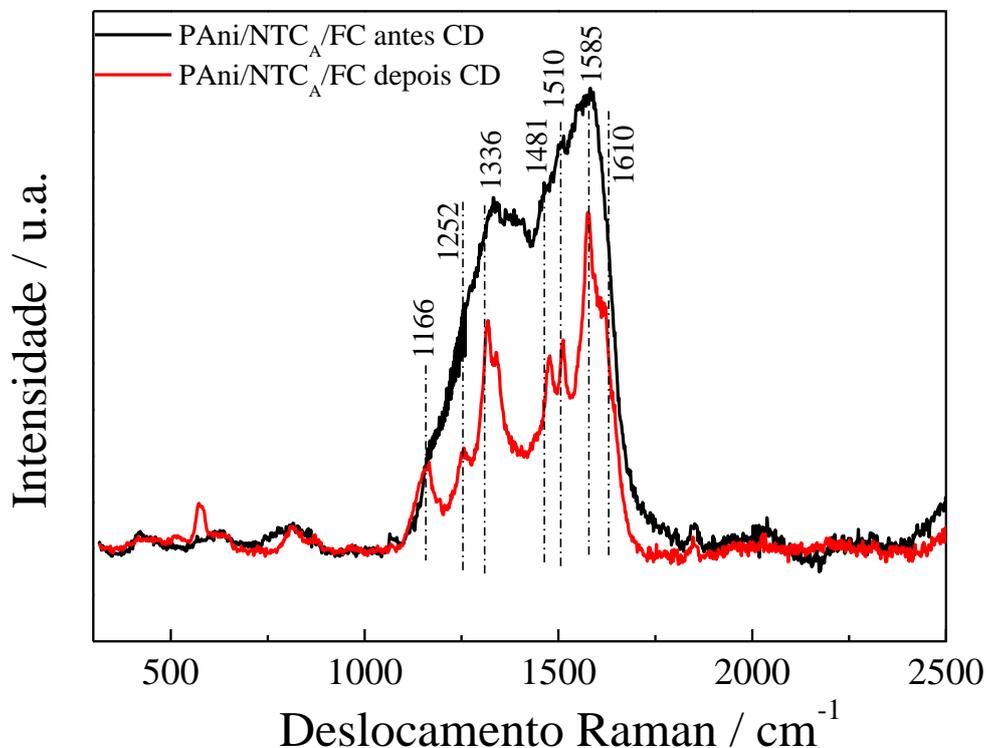


Figura 6.6 - Espectroscopia Raman dos eletrodos de PANi/NTC_A/FC 60 min antes e após a ciclagem.

No caso do compósito ternário de PANi/NTC_{CVD}/FC, os espectros Raman apresentados na Figura 6.7 mostram que os eletrodos tiveram o mesmo comportamento, no qual verificou-se a diminuição da banda na região de 1480 cm^{-1} , seguido pelo aumento da banda na região de 1319 cm^{-1} . Como já foi amplamente discutido nos Capítulos 4 e 5, as bandas na região em torno de 1163 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$), 1619 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$) e $1316/1336\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C-N}$) são atribuída aos modos vibracionais dos cátions radicais. Já o estiramento ($\nu\text{C-N}$) refere-se aos modos vibracionais dos anéis benzenóides, ou seja, o segmento reduzido. De acordo com a literatura [174], estas bandas caracterizam a PANi na forma de sal esmeraldina, que não apresenta indícios de sobre-oxidação ou degradação, quando passa do estado esmeraldina para a pernigranilina.

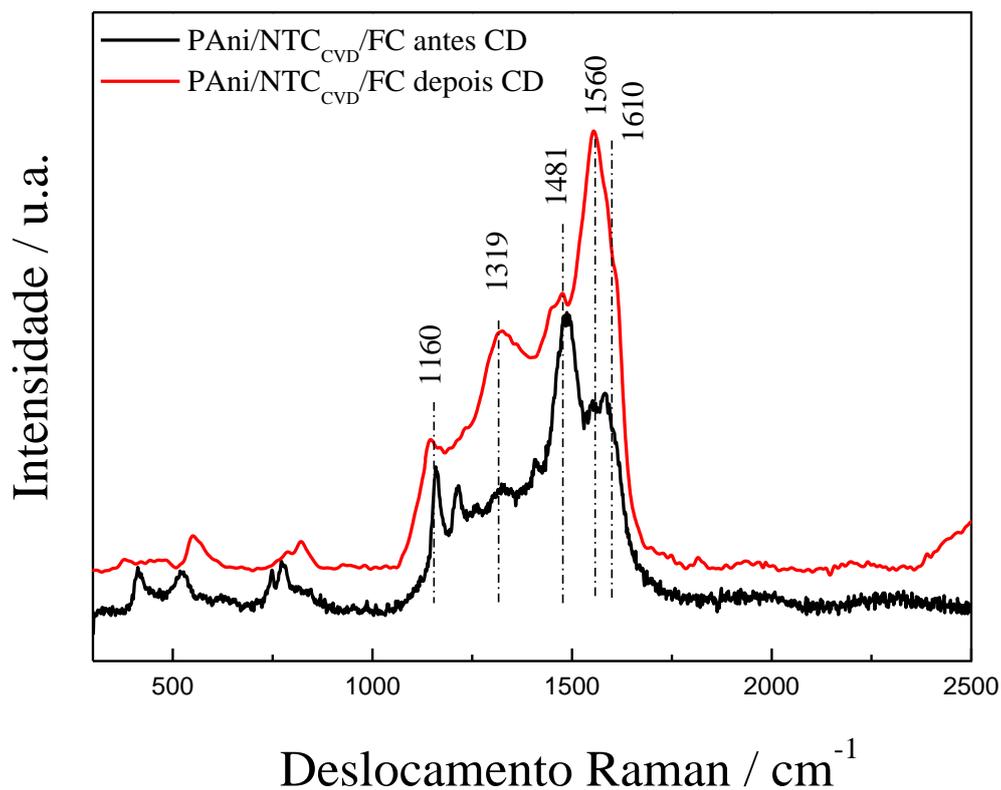
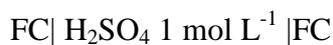


Figura 6.7 - Espectroscopia Raman dos eletrodos de PANi/NTC_{CVD}/FC 60 min antes e após a ciclagem.

6.2. Montagem de um supercapacitor utilizando eletrodos de FC

O dispositivo de FC apresenta a seguinte configuração:



A Figura 6.8 mostra os voltamogramas dos eletrodos individuais de FC, com o propósito de mostrar que ambos os eletrodos utilizados para a montagem do dispositivo apresentam o mesmo comportamento eletroquímico. É possível verificar que a FC apresenta uma baixa densidade de corrente, quando comparada com os eletrodos compostos, como era esperado. Ou seja, um comportamento similar aos substratos metálicos, como por exemplo, os eletrodos de platina.

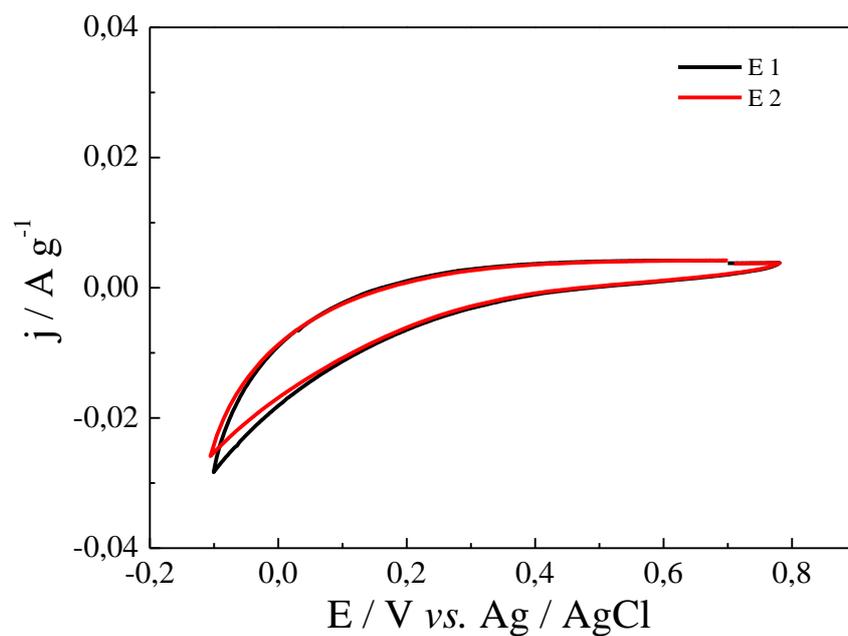
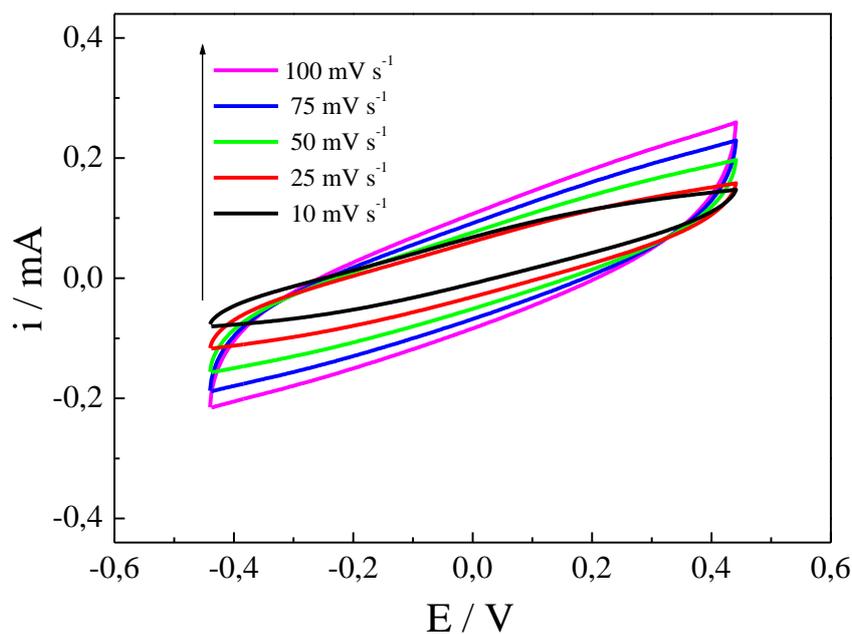


Figura 6.8 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos E1 e E2 de FC a 10 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

A Figura 6.9 apresenta os perfis voltamétrico do dispositivo de FC obtidos em diferentes velocidades de varreduras. A discrepância da forma retangular observada nos voltamogramas é devido à resistência interna e à porosidade do carbono, que produz a dependência da corrente com o potencial, e se torna mais acentuado em velocidades acima de 10 mV s^{-1} .



(b)

Figura 6.9 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos E1 e E2 de FC em meio H_2SO_4 obtidos em diferentes velocidades de varredura.

A Figura 6.10 (a) apresenta as curvas de carga e descarga do dispositivo de FC avaliado com densidades de correntes de 1 e 5 mA cm^{-2} , e na Figura 6.10 (b) a capacitância específica calculada de acordo com a Equação 3.1, apresentada no Capítulo 4. Verificou-se que o valor de capacitância é bastante baixo, em torno de $0,1 \text{ F g}^{-1}$, como esperado. Entretanto, tem uma condutividade relativamente elevada, devido à sua estrutura porosa, o que leva a uma grande área de contato e uma boa adesão do polímero na mesma. O que justifica a escolha desse material como substrato poroso para a preparação de compósitos binários e ternários conforme apresentado anteriormente, nos Capítulo 4 e 5 respectivamente. Além disso, com a utilização da FC, é possível obter supercapacitores com estrutura flexíveis e simplificada, sem necessidade de coletores de corrente e ligantes. Pelo fato da rede de carbono da FC apresentar elevada condutividade e flexibilidade, atua de ambas as formas, ou seja, como eletrodo ativo e coletor de corrente [175].

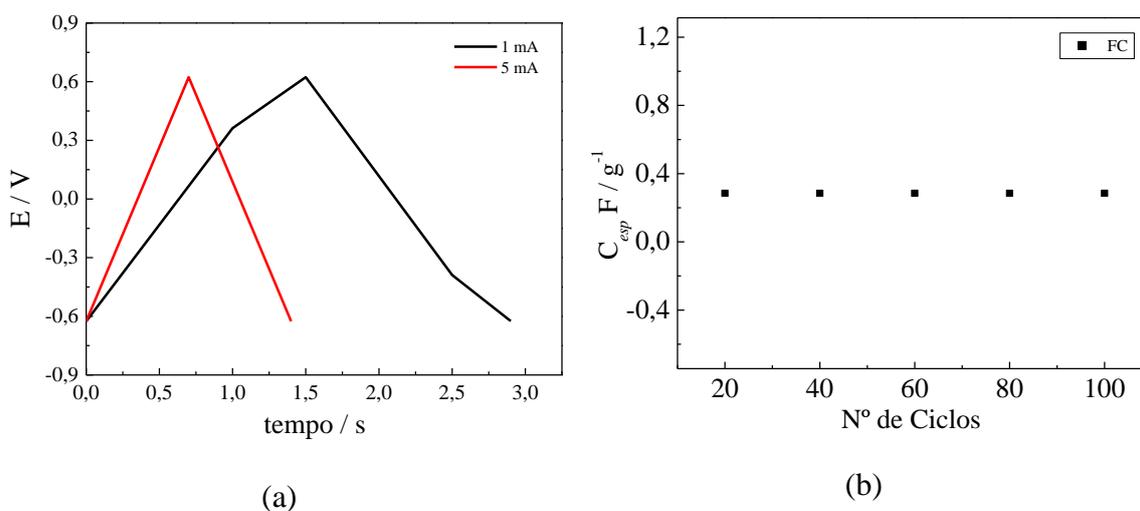


Figura 6.10 - Curva de carga e descarga do dispositivo de FC com diferentes densidades de correntes (a) e capacitância específica de descarga (b) em meio 1 mol L^{-1}

Os diagramas de Nyquist obtidos em potencial de circuito aberto em torno de $0.40 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ com 2 horas de estabilização, para os eletrodos de FC antes e após a ciclagem, são apresentados nas Figuras 6.11 e 6.12, as quais mostram o esboço dos dados medidos experimentalmente. Toda a faixa de frequências estudada pode ser observada na Fig. 6.11, cujos espectros mostram claramente deslocamento para menores valores de impedância, após os eletrodos serem submetidos aos testes de CD. Isto pode ser atribuído ao condicionamento dos eletrodos, que está principalmente associado ao aumento da molhabilidade, já que a FC é hidrofóbica. Enquanto que, na Fig. 6.12 é possível observar que não ocorre mudança significativa no perfil dos eletrodos após os testes de carga e descarga. Além disso, foi possível verificar que ambos os eletrodos exibiram características eletroquímicas semelhantes de impedância, ou seja, um início de um semicírculo na região de alta frequência e uma linha reta com uma inclinação de quase 45° na região de baixa frequência, comportamento esse típico nas medidas de EIE de filmes porosos e está relacionado com a interface filme/eletrólito, atribuído ao CPE 3. O semicírculo em altas frequências é atribuído à carga trocada (elétrons e prótons) na interface carbono / eletrólito [176].

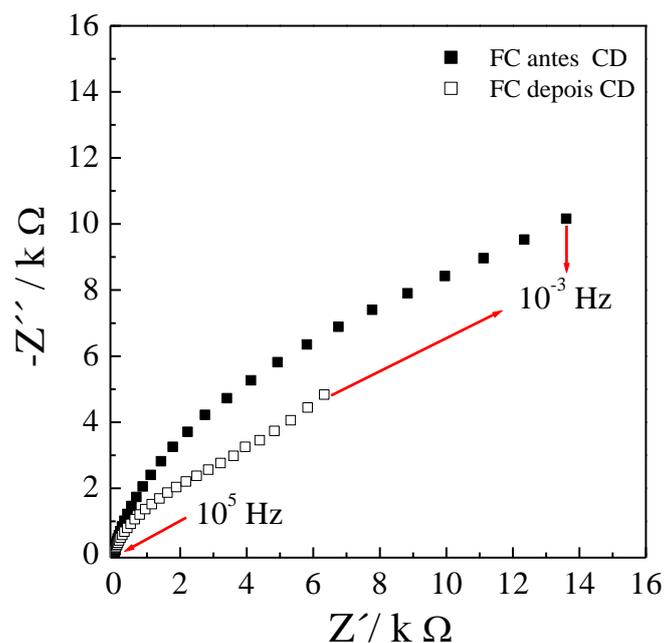


Figura 6.11 - Diagramas de Nyquist dos eletrodos de FC utilizados no dispositivo em potencial de circuito aberto, em todo intervalo de frequências investigado.

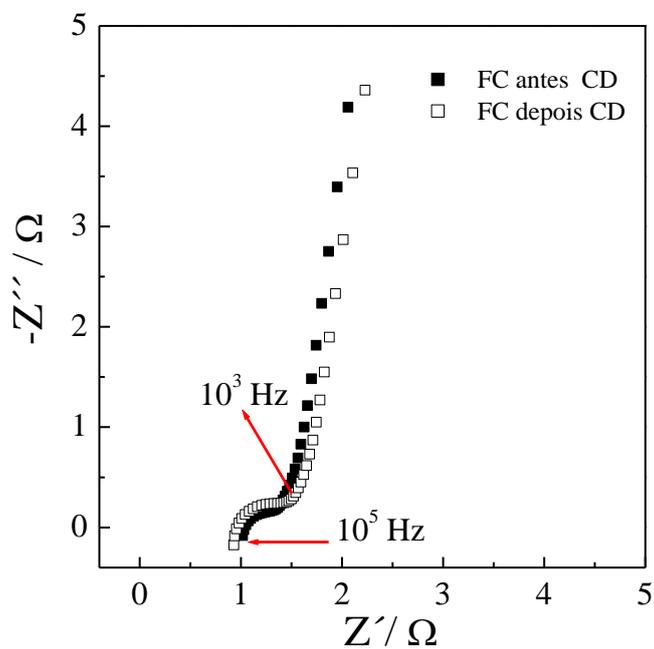
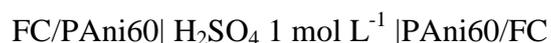


Figura 6.12 - Ampliação Diagramas de Nyquist dos eletrodos de FC no intervalo de altas e médias frequências investigado para os eletrodos virgens e após serem submetidos aos testes de carga/descarga, respectivamente.

6.3. Montagem do supercapacitor utilizando eletrodos de compósitos binários PAni/FC 60 min

Após estabelecer as condições de síntese mais adequadas para o compósito binário, foi montado um supercapacitor tipo I, com eletrodos de PAni/FC 60, obtidos com 60 min de deposição, que apresentaram melhor desempenho eletroquímico, conforme descrito no Capítulo 4. O dispositivo apresenta a seguinte configuração:



Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos individuais são apresentados na Figura 6.13. É possível notar que ambos apresentaram o par redox, relacionado com a transição leucoesmeraldina/esmeraldina (faixa de 0,25- 0,1V). Um segundo processo é observado (região de 0, 53 V), devido às possíveis reticulações (junção de cadeias poliméricas) e um terceiro em mais alto potencial (região de 0.6 V), relacionado à transição esmeraldina/ernigranilina, conforme descrito nos Capítulos 4 e 5, na caracterização dos eletrodos *vs.* Ag/AgCl.

Na Figura 6.14 são apresentados os voltamogramas do dispositivo, composto por dois eletrodos iguais de PAni/FC, com 60 min de deposição. É possível observar um perfil predominantemente capacitivo e reversível com velocidade até 50 mVs⁻¹. Para velocidades maiores começa a ocorrer a distorção dos voltamogramas, indicando que o sistema vai se tornando irreversível.

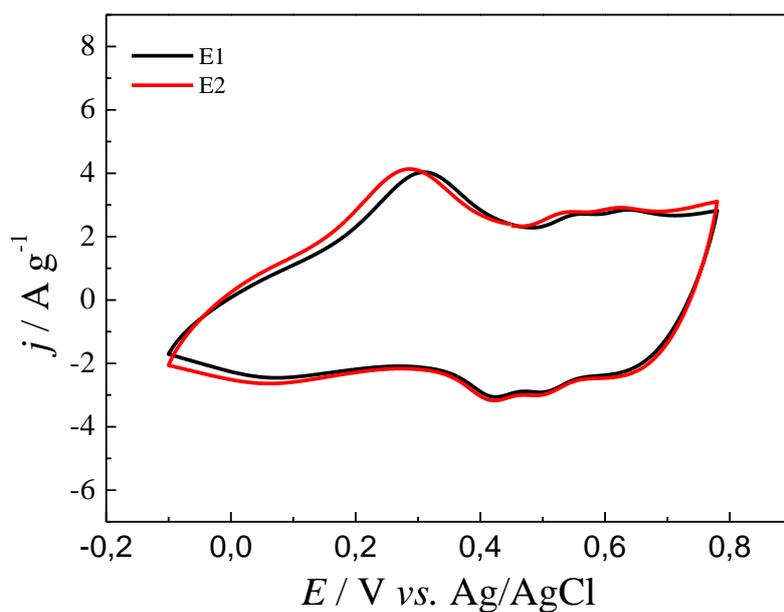


Figura 6.13 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos compósitos PAAni/FC E1 e E2 a 10 mV s^{-1} vs. Ag/AgCl (E1 e E2) utilizados na montagem do supercapacitor tipo I.

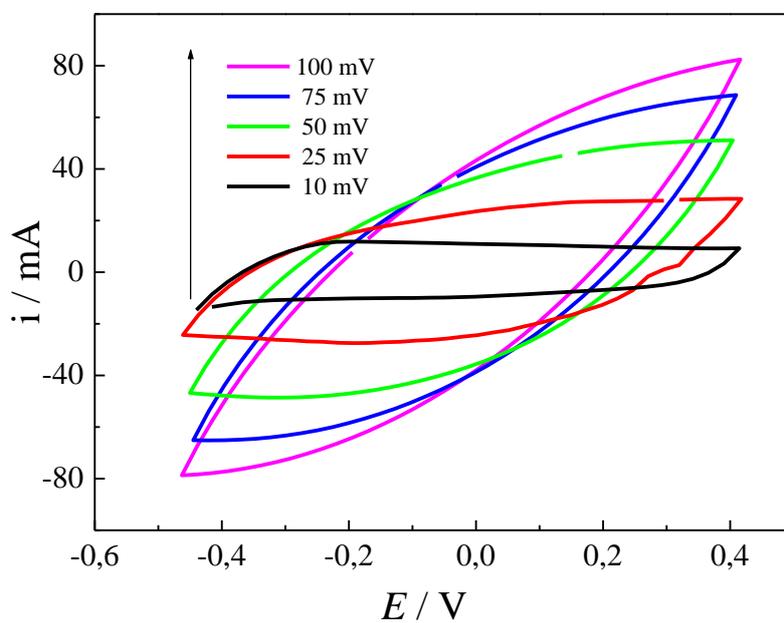


Figura 6.14 - Voltamogramas estabilizados do dispositivo montado com os eletrodos E1 e E2, PAAni/FC| H_2SO_4 1 mol L^{-1} |PAAni/FC, em diferentes velocidades de varredura.

Na Figura 6.15 estão apresentadas as curvas de carga e descarga obtidas com diferentes densidades de corrente, para o supercapacitor PANi/FC| H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ |PANi/FC. É possível observar que as curvas foram praticamente simétricas, dando indícios que os processos de carga e descarga estavam bem reversíveis.

Os valores de capacitâncias específicas, em função do número de ciclos, são mostrados na Figura 6.16 (a). Inicialmente, os valores de capacitância foram em torno de 228 F g⁻¹, após 1000 ciclos de carga e descarga este valor diminuiu cerca de 11% e ficou em torno de 203 F g⁻¹. Para os últimos, os valores tenderam a se estabilizarem por volta de 174 F g⁻¹, ou seja, com perda de 24%, com eficiência coulômbica, em torno de 99%, como foi mostrado na Figura 6.16 (b). De acordo com a literatura [177], normalmente os eletrodos constituídos de PANi têm uma perda de 26% logo nos primeiros 1000 ciclos de carga e descarga, e estes valores tendem a cair em função do número de ciclos. Portanto, este resultado foi bastante promissor, uma vez que teve uma perda bem inferior aos dados que foram comparados com a literatura, o que mostra que a PANi crescida sobre as FCs apresenta uma melhor estabilidade eletroquímica.

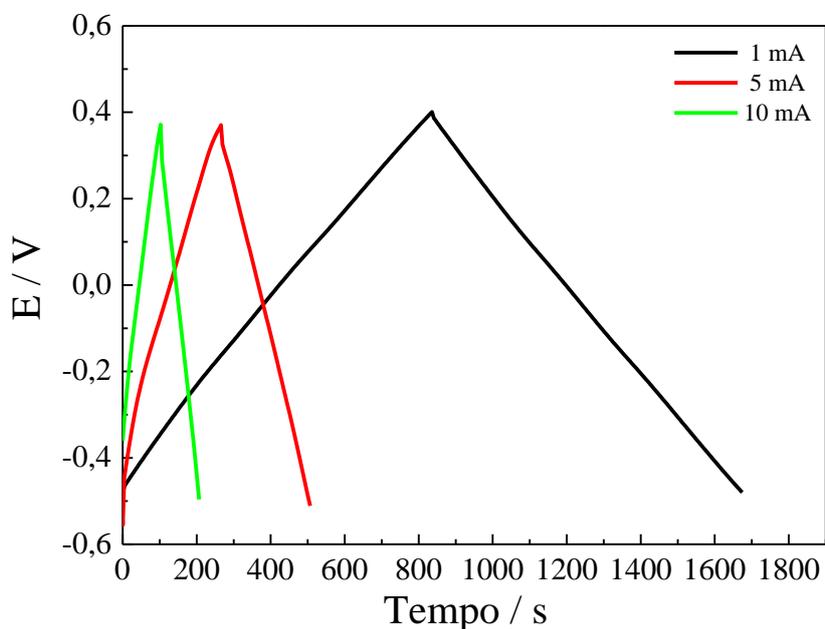


Figura 6.15 - Curvas de carga e descarga do supercapacitor tipo I em função do tempo em meio H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ com densidades de corrente de 1, 5 e 10 mA cm⁻².

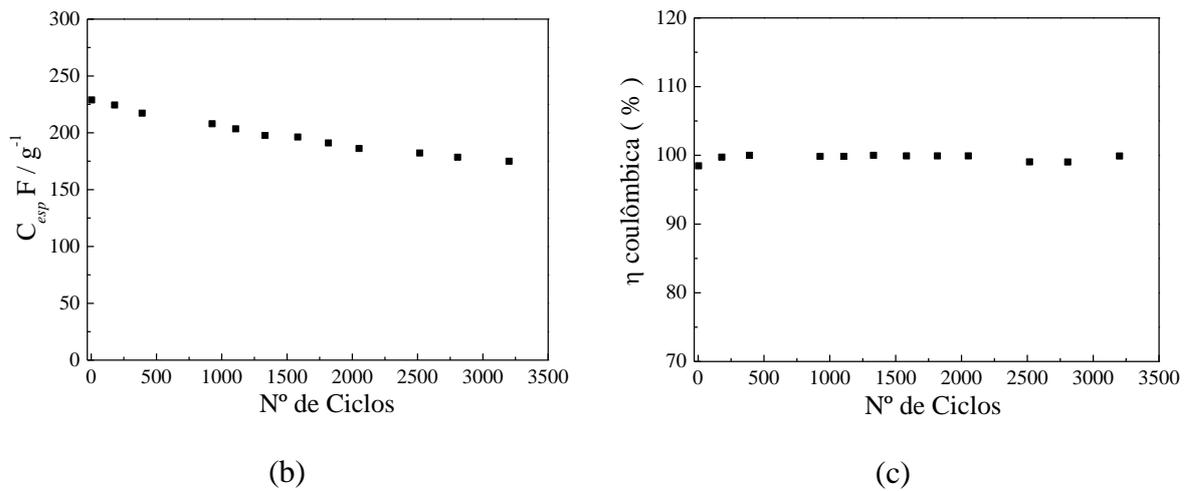


Figura 6.16 - Capacitância específica do supercapacitor tipo I em função do número de ciclos em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} (a) e Eficiência coulômbica(b), ambos calculados com densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} .

A Figura 6.17 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos compósitos PANi/FC, utilizados na montagem do supercapacitor, antes e após serem submetidos à ciclagem na qual pode ser observado o esboço dos dados medidos experimentalmente. Ao analisar os diagramas de Nyquist, cabe ressaltar que uma linha vertical nos diagramas de Nyquist representa um circuito equivalente consistindo de uma resistência em paralelo com um capacitor ideal [178]. É observado que ambos os eletrodos apresentaram um comportamento capacitivo, na região de baixas frequências.

As regiões de altas e médias frequências estão apresentadas na Figura 6.18. Todos os eletrodos compósitos apresentaram um semicírculo distorcido na região de altas frequências, sendo que a primeira extrapolação no eixo real Z' é atribuída à resistência da solução, cujo valor foi em torno de $0,6 \Omega$, para todos os materiais analisados em potencial de circuito aberto (OCP). O valor da resistência à transferência de carga (R_{ct}) foi obtido com base no diâmetro do semicírculo. Para os eletrodos antes da ciclagem, os valores da soma da R_s e da R_{tc} obtidos foram em torno de $1,10 \Omega$. Após a ciclagem, os valores foram de $1,73 \Omega$, ou seja, houve um pequeno aumento da R_{tc} , para os eletrodos de PANi/FC, como esperado. Uma vez que, este foi submetido a condições mais

drásticas. Mas o que tudo indica, o valor de R_{tc} foi estabilizado nos primeiros ciclos de carga e descarga, pois não houve perda significativa da capacitância específica e os valores de eficiência coulômbica também se mantiveram constantes, como mostra a Figura 6.16 (b) e (c).

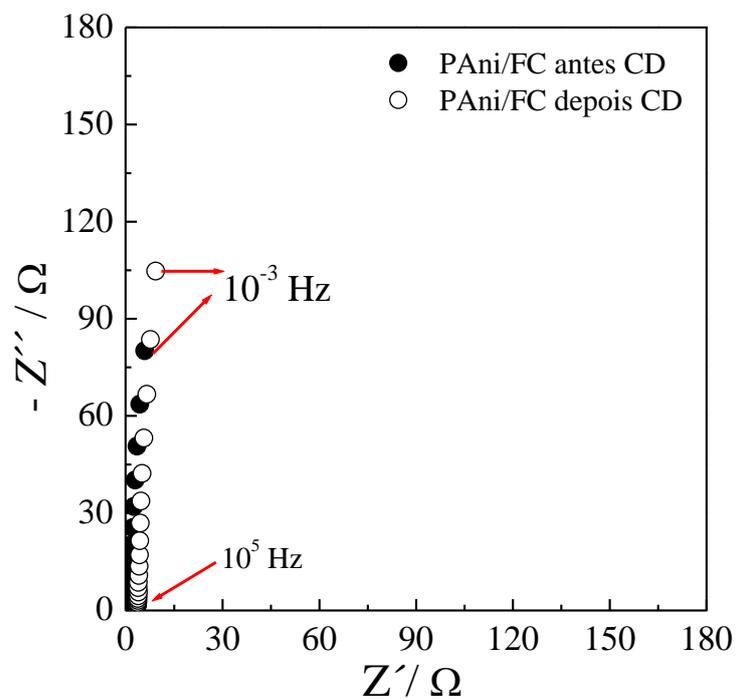


Figura 6.17 - Diagramas de Nyquist dos eletrodos de PANi/FC 60 min utilizados no supercapacitor tipo I em potencial de circuito aberto em todo intervalo de frequências investigado.

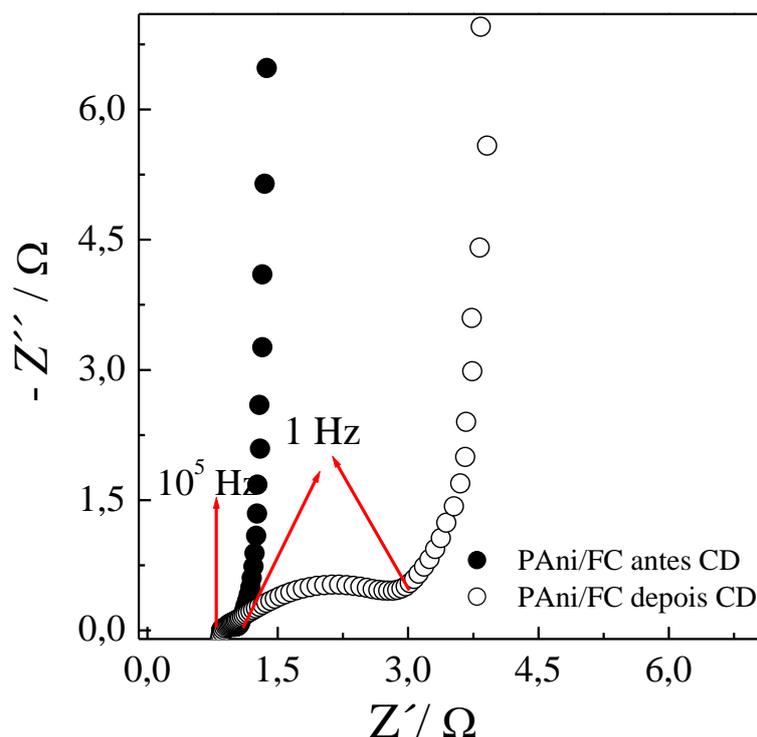
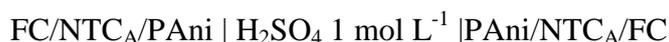


Figura 6.18 - Ampliação dos Diagramas de Nyquist dos eletrodos de PANi/FC 60 min utilizados no supercapacitor tipo I no intervalo de altas e médias frequências para os eletrodos virgens e após serem submetidos aos testes de carga/descarga, respectivamente em meio H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

6.4. Montagem do supercapacitor com os eletrodos de composto ternário PANi/NTC_A/FC 90 min

Nesta etapa do trabalho, foi adotado o mesmo procedimento utilizado na preparação do dispositivo binário para montar os supercapacitores tipo I com eletrodos compostos ternários, ou seja, após estabelecer as condições de síntese mais adequadas para o composto PANi/NTC_A/FC. Neste caso, os eletrodos foram sintetizados com 90 min de deposição, cuja condição foi a qual apresentou melhor desempenho eletroquímico conforme descrito nas caracterizações dos compostos ternários de PANi, NTC comercial e FC, apresentado no Capítulo 5. O dispositivo apresenta a seguinte configuração:



Na Figura 6.19 estão apresentados os voltamogramas dos eletrodos de PAni/NTC_A/FC (E1 e E2), respectivamente, utilizados na montagem do supercapacitor. Também é possível visualizar um par de picos redox, relacionados com a transição entre os estados leucoesmeraldina/esmeraldina (faixa de 0,25 e 0,1 V), característicos da PAni, similar aos que foram observados nos eletrodos compósitos de PAni/FC 60 min.

Os voltamogramas do dispositivo são mostrados na Figura 6.20, na qual pode-se notar um comportamento capacitivo, que pode ser verificado através da aparência retangular dos voltamogramas até 50 mVs⁻¹, similar ao apresentado pelo supercapacitor de PAni/FC. No entanto, de 75 mVs⁻¹ a 100 mVs⁻¹, houve uma pequena distorção nos voltamogramas, mas menos pronunciados, quando comparados com os apresentados pelo dispositivo de compósito binário PAni/FC, o que indica um comportamento menos resistivo. Os valores de corrente são da ordem de grandeza da polianilina, indicando que os processos redox continuam ocorrendo. No entanto, os picos são mascarados, devido à predominância do caráter capacitivo.

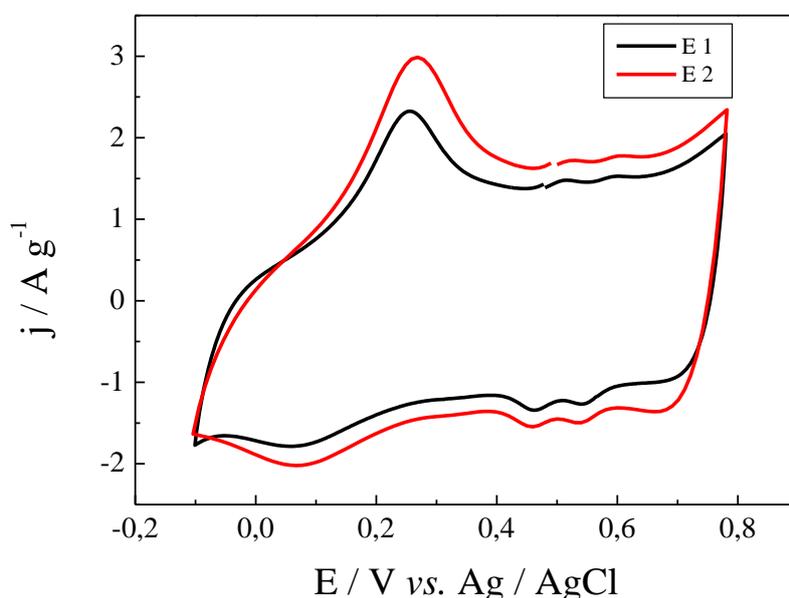


Figura 6.19 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos compósitos PAni/NTC_A/FC E1 e E2 a 10 mV s⁻¹ vs. Ag/AgCl (E1 e E2) que foram utilizados na montagem do supercapacitor tipo I.

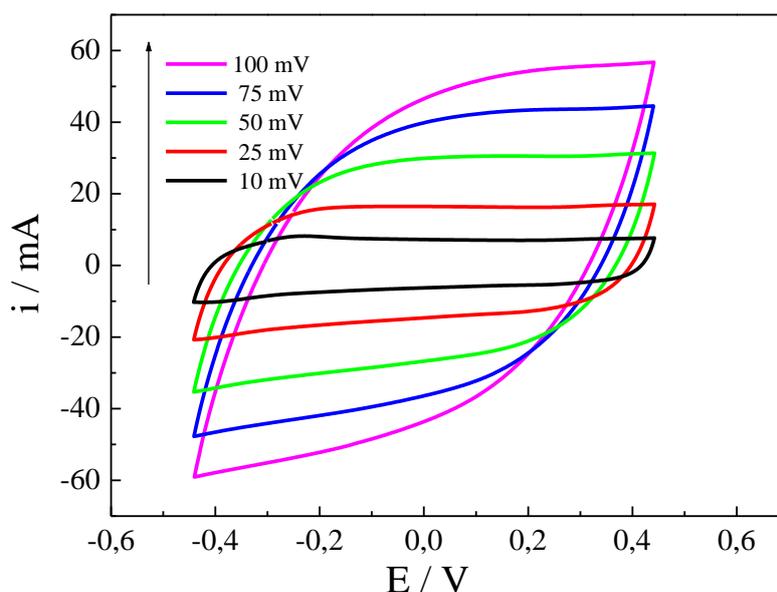


Figura 6.20 - Voltamogramas estabilizados do dispositivo montado com os eletrodos E1 e E2, PANi/NTC_A/FC|H₂SO₄ 1 mol L⁻¹|PANi/NTC_A/FC, em diferentes velocidades de varredura.

Os dados obtidos com os testes galvanostáticos estão apresentados na Figura 6.21, na qual é possível analisar as curvas de carga e descarga em função do tempo, que apresentam boa simetria, com diferentes densidades de correntes. Os valores de capacitância apresentados na Figura 6.22 (a) também foram calculados de forma similar aos demais dispositivos estudados, utilizando a densidade de corrente de ± 5 mA.

Os valores de capacitância obtidos para o dispositivo de PANi/NTC_A/FC foram em torno de 223 F g⁻¹, ou seja, bem próximos dos valores obtidos com os compósitos binários PANi/FC. Por volta de 1000 ciclos de carga e descarga houve uma perda um pouco mais acentuada, ou seja, em torno de 24 % e tendeu a se estabilizar por volta de 153 F g⁻¹. A eficiência coulômbica ficou em torno de 99 %, de acordo com a Figura 6.22 (b), dando indícios que o sistema está bem reversível, após 3200 ciclos de carga e descarga.

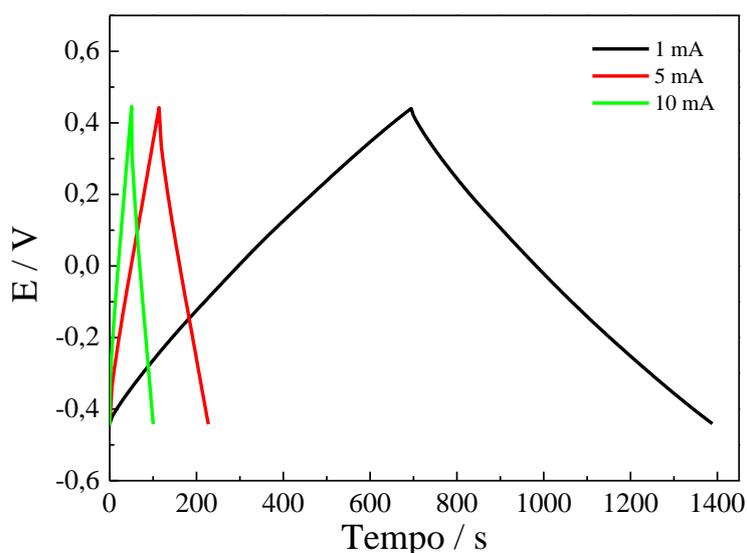


Figura 6.21 - Curvas de carga e descarga do supercapacitor tipo I, montado com os eletrodos dos compósitos PAni/NTC_A/FC (E1 e E2), em função do tempo em meio H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ com densidades de corrente de 1, 5 e 10 mA cm⁻².

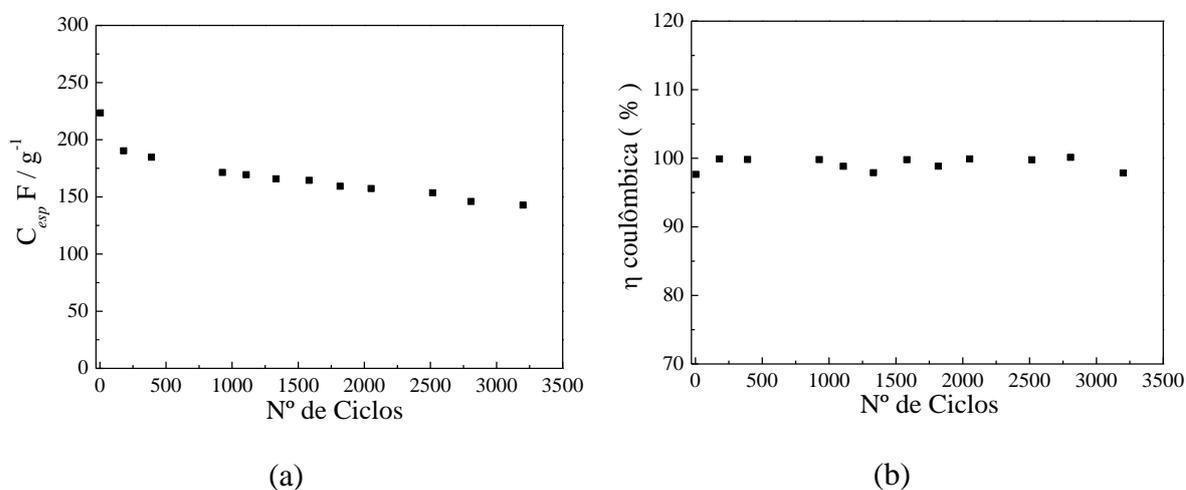


Figura 6.22 - Capacitância específica do supercapacitor tipo I, montado com os eletrodos dos compósitos PAni/NTC_A/FC (E1 e E2) em função do número de ciclos de C/D (a) e Eficiência coulômbica (b), ambos calculados com densidade de corrente de 1 mA cm⁻² em meio H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

Na Figura 6.23 estão apresentados os diagramas de Nyquist, obtidos para os eletrodos dos compósitos PAni/NTC_A/FC. As análises foram feitas para os eletrodos virgens e após terem sido submetidos aos testes de carga e descarga em toda a faixa de frequências estudada. Ambos os eletrodos compósitos apresentam um comportamento capacitivo na região de baixa frequência, ou seja, um linha quase paralela ao eixo imaginário Z'' , conforme observado para o dispositivo de PAni/FC. Porém, ao se comparar o diâmetro dos semicírculos dos compósitos ternários, apresentados na Figura 6.24, com os do binários, mostrados na Figura 6.18, é possível observar que a R_{tc} associada com os eletrodos PAni/NTC_A/FC após os testes de carga e descarga foi inferior. Quando comparados com a dos compósitos de PAni/FC, isto é, os valores da soma da R_s e da R_{tc} obtidos foram em torno de $1,55 \Omega$ para os compósitos ternários PAni/NTC_A/FC, coerente com sua morfologia fibrilar e a mais porosa, conforme mencionados nas micrografias apresentadas no Capítulo 5. Segundo a literatura [42], a diminuição da R_{ct} representa uma maior velocidade de transferência eletrônica, indicando que os compósitos apresentam uma área com poros mais acessíveis ao eletrólito.

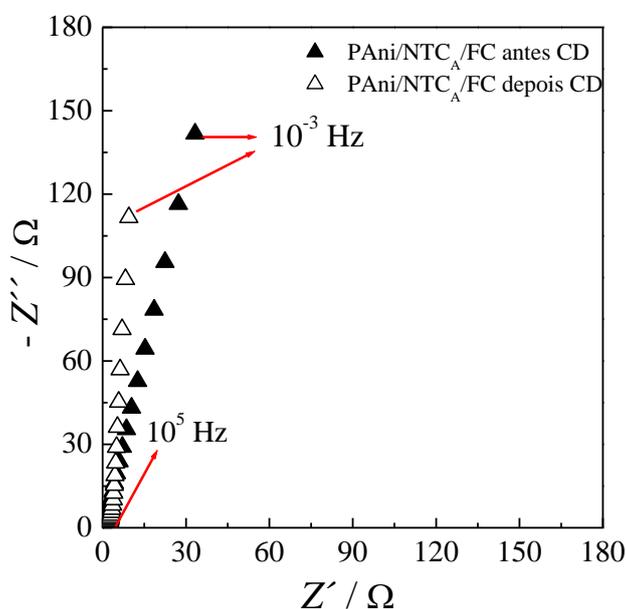


Figura 6.23 - Diagramas de Nyquist dos eletrodos de PAni/NTC_A/FC utilizados no supercapacitor tipo I em potencial de circuito aberto em todo intervalo de frequência investigado.

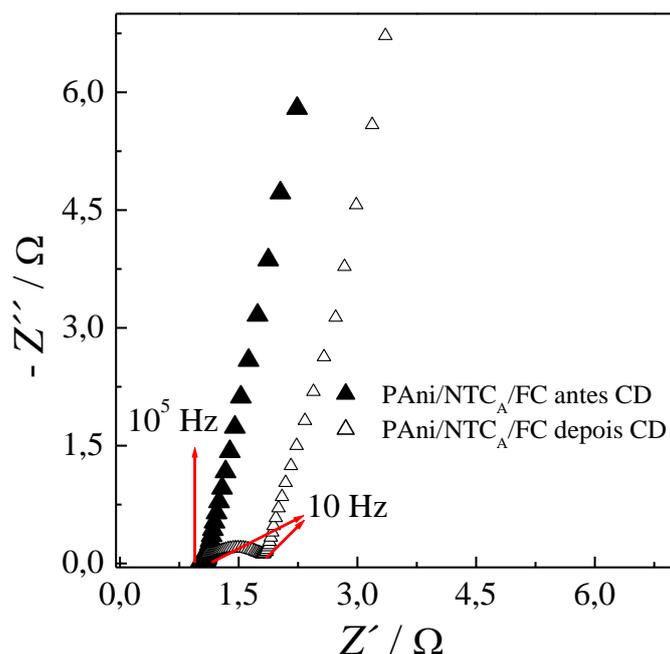
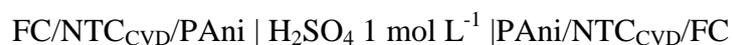


Figura 6.24 - Ampliação Diagramas de Nyquist dos eletrodos de PANi/NTC_A/FC no intervalo de altas e médias frequências investigado para os eletrodos virgens e após serem submetidos aos testes de carga/descarga, respectivamente em meio H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

6.5. Montagem do supercapacitor utilizando como eletrodos o composto ternário PANi/NTC_{CVD}/FC 90 min

Foi adotada a mesma metodologia utilizada nos procedimentos de montagem do dispositivo binário PANi/FC 60 min e PANi/NTC_A/FC para montar os supercapacitores com eletrodos compostos ternários PANi/NTC_{CVD}/FC. Desta forma, após estabelecer as condições de síntese mais adequadas para o composto PANi/NTC_{CVD}/FC, foi montado um supercapacitor tipo I, cujos eletrodos foram sintetizados com 90 min de deposição, com o intuito de comparar a influência dos NTC_A e os produzidos por CVD, no desempenho dos eletrodos. O dispositivo montado apresenta a seguinte configuração:



A Figura 6.25 mostra os voltamogramas dos eletrodos compostos PANi/NTCC_VD/FC caracterizados individualmente à velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Estes materiais exibem um comportamento mais capacitivo e picos redox, que são relacionados às transições leucoesmeraldina/ esmeraldina da PANi, similar ao que foi observado no composto binário PANi/FC e PANi/NTC_A/FC, como apresentado nos Capítulos 4 e 5, respectivamente. Da mesma forma, como observado na caracterização individual dos eletrodos compostos PANi/NTCC_VD/FC, também foi possível notar nos voltamogramas do dispositivo um perfil predominantemente capacitivo, como mostrado na Figura 6.26. Até 25 mV s⁻¹ é observado um formato praticamente retangular, característico de capacitores. Em 50 mV s⁻¹, o voltamograma ainda continua retangular, porém levemente distorcido por causa da significativa contribuição. A partir de 75 mV s⁻¹ fica mais evidente a distorção dos voltamogramas. De acordo com a literatura [179] isto se deve ao fato da significativa contribuição das resistências em série equivalentes, associados com o capacitor, sendo este comportamento típico de materiais a base de carbono mesoporoso.

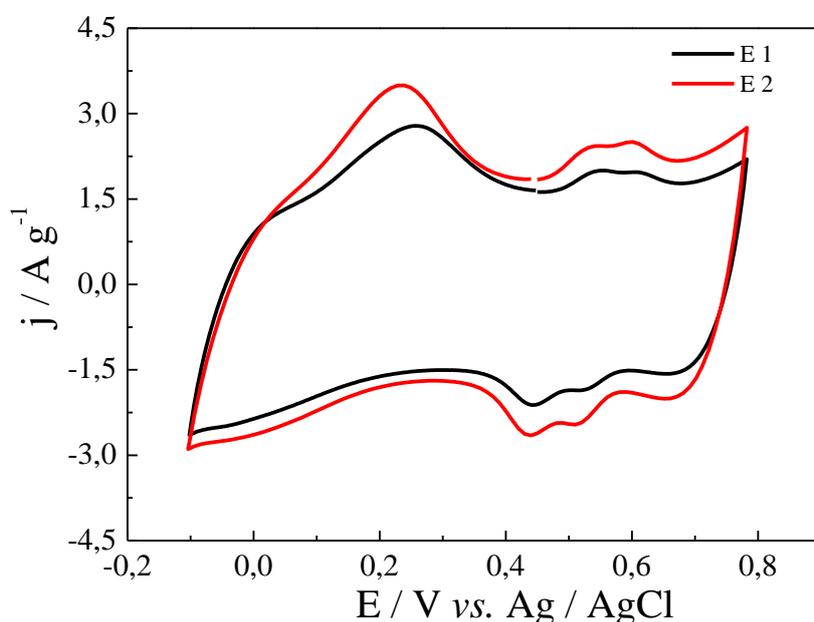


Figura 6.25 - Voltamogramas estabilizados dos eletrodos compostos PANi/NTCC_VD/FC a 10 mV s⁻¹ vs. Ag/AgCl (E1 e E2) utilizados na montagem do supercapacitor tipo I.

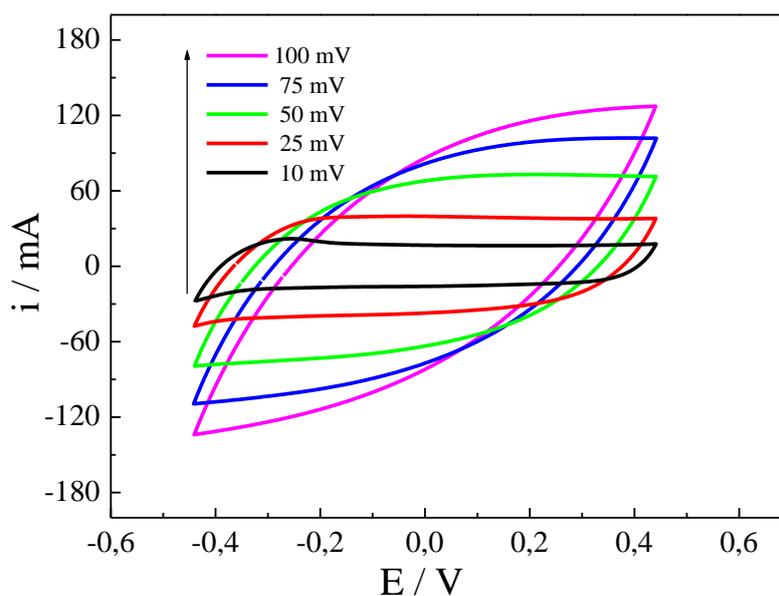


Figura 6.26 - Voltamogramas estabilizados do dispositivo montado com os eletrodos E1 e E2, do dispositivo PAni/NTC_{CVD}/FC|H₂SO₄ 1 mol L⁻¹|PAni/NTC_{CVD}/FC, em diferentes velocidades de varredura.

O desempenho eletroquímico dos eletrodos compósitos foi investigado por meio de testes de carga e descarga com diferentes densidades de corrente em função do tempo, como mostra a Figura 6.27. As curvas foram simétricas, o que indica boa reversibilidade eletroquímica no intervalo de potencial estipulado. Os valores de capacitância específica estão apresentados na Figura 6.28, na qual observou-se que até 300 ciclos, os valores de C_{esp} se mantiveram constantes em torno de 145 F g⁻¹. Após 1000 ciclos houve uma perda de 10% e ficou em torno de 135 F g⁻¹ e ao final de 3200 ciclagens os valores tiveram perda de aproximadamente 35%, cujo valor da C_{esp} ficou por volta de 98 F g⁻¹. No entanto, a eficiência coulômbica foi por volta de 100%, até nos últimos ciclos de carga e descarga, o que indica que apesar do dispositivo não ter mantido a C_{esp} inicial, os processos de carga e descarga continuaram ocorrendo de forma reversível mesmo após 3200 CD. Este resultado confirma a aplicabilidade desses materiais como eletrodos para supercapacitores.

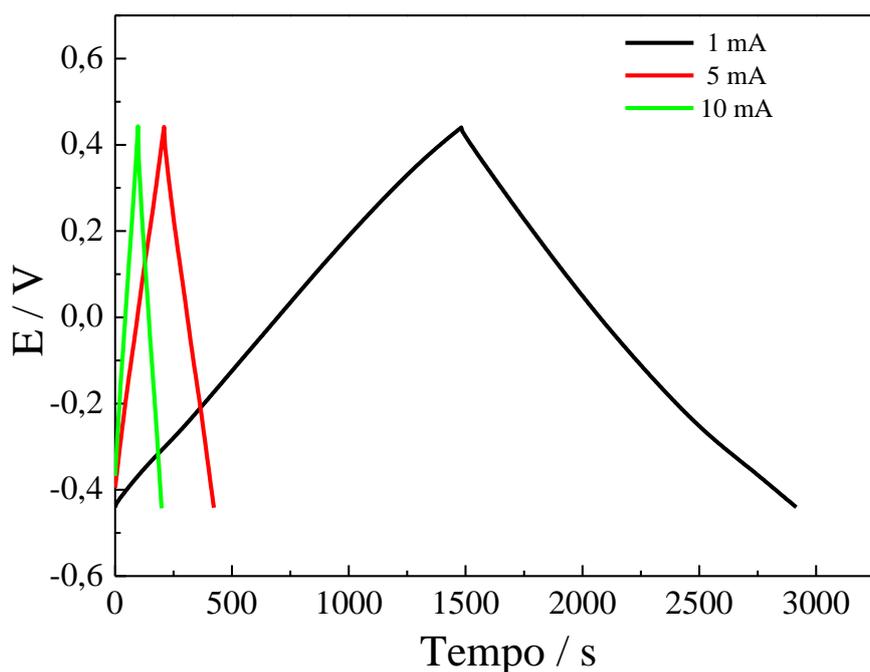


Figura 6.27 - Curvas de carga e descarga do supercapacitor tipo I, montado com os eletrodos de PANi/NTC_{CVD}/FC (E1 e E2), em função do tempo em meio H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ com densidades de corrente de 1, 5 e 10 mA cm⁻².

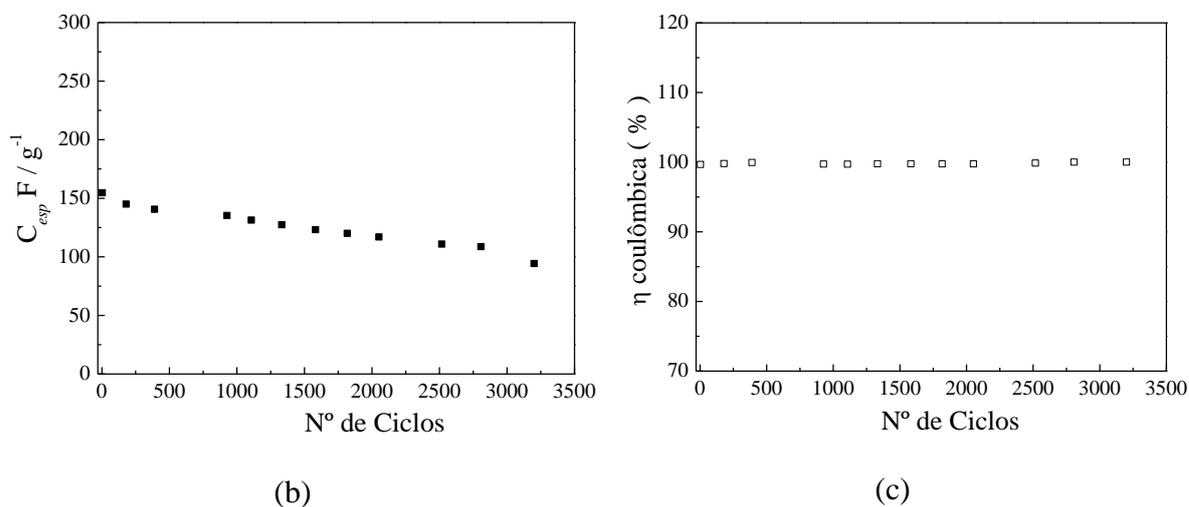


Figura 6.28 - Capacitância específica do supercapacitor tipo I, montado com os eletrodos de PANi/NTC_{CVD}/FC (E1 e E2), em função do número de ciclos de C/D em meio H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ e Eficiência coulômbica (b), ambos calculados com densidade de corrente de 1 mA cm⁻².

Na Figura 6.29 são apresentados os diagramas de Nyquist dos eletrodos de PANi/NTC_{CVD}/FC utilizados no supercapacitor tipo I, em potencial de circuito aberto, na qual está representado os dados medidos experimentalmente. Com a análise desta figura é possível observar a predominância do caráter capacitivo dos eletrodos compósitos antes e após a ciclagem, na região de médias e baixas frequências, o comportamento observado fica mais pronunciado, onde a parte imaginária aumenta com o decréscimo da frequência, tendendo a ficar paralela ao eixo y. Na região de altas e médias frequências, Figura 6.25 (a) e (b), é observado um pequeno aumento no diâmetro do semicírculo, referente à soma da resistência da solução e da resistência à transferência de carga, que inicialmente é da ordem de 0,60 Ω . Após 3200 ciclos C/D tem-se valor em torno de 0,80 Ω . Este aumento de R_{tc} pode ter contribuído para a variação dos valores de capacitância específica, ocorrido acima de 1000 ciclos, como foi observado na Figura 6.23. Porém, não foi constatada nenhuma alteração significativa na impedância destes eletrodos compósitos, justificando o fato da eficiência coulômbica ter sido por volta de 100% durante o teste de estabilidade. Portanto, como não houve indícios de degradação dos eletrodos, a diminuição do desempenho do supercapacitor pode estar associada ao eletrólito utilizado. Cabe ainda ressaltar que, o comportamento dos dois eletrodos utilizados é muito semelhante, mesmo após o teste galvanostático, comprovando a reprodutibilidade do método de síntese desenvolvido neste trabalho.

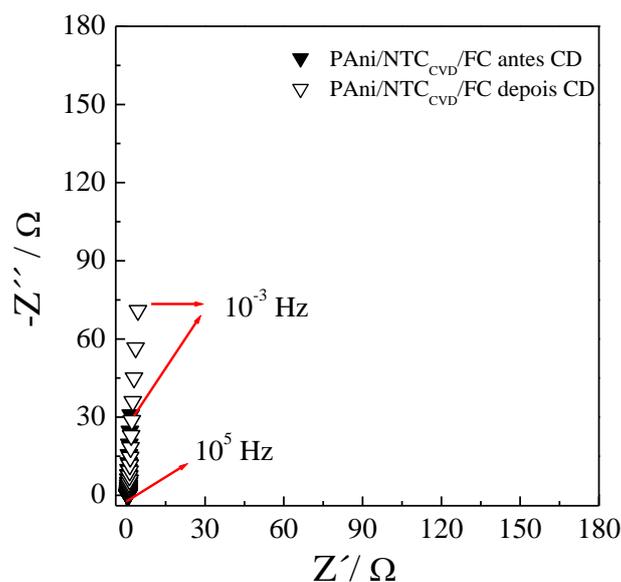


Figura 6.29 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de PANi/NTC_{CVD}/FC utilizado no supercapacitor tipo I em potencial de circuito aberto, em todo intervalo de frequência investigado, em meio H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

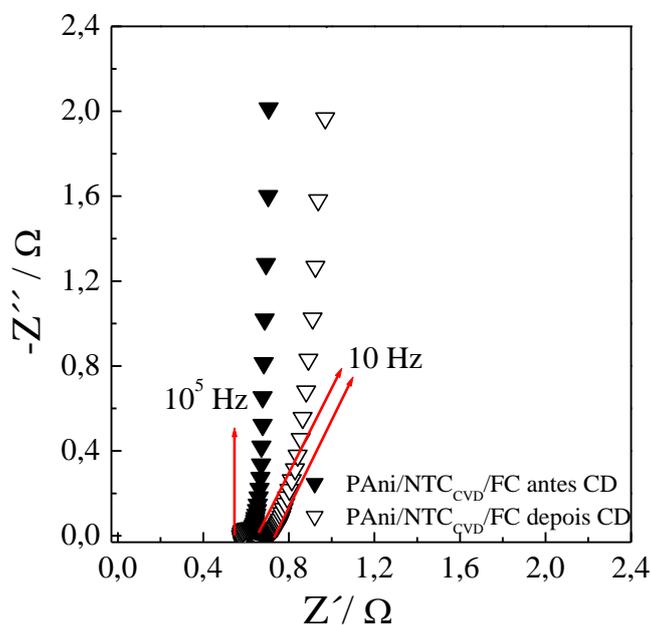


Figura 6.30 - Ampliação dos Diagramas de Nyquist do eletrodo de PANi/NTC_{CVD}/FC, no intervalo de altas e médias frequências investigado para os eletrodos virgens e após serem submetidos aos testes de carga/descarga, respectivamente.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos têm-se as seguintes considerações:

- 1- Foi possível produzir de forma reprodutível os compósitos binários de PANi/FC, com diferentes tempos de deposição da PANi sobre a FC e estes compósitos apresentaram:
 - a. Revestimento completo das fibras de carbono pela polianilina, de acordo com as análises morfológicas realizadas por MEV. Sendo que para maiores tempos de deposição (90 min) verificou-se o desprendimento de placas de polímeros. Este comportamento foi confirmado por espectroscopia Raman, onde para maiores tempos de deposição observa-se o aparecimento da banda 1251 cm^{-1} indicando um material mais oxidado.
 - b. Os experimentos eletroquímicos mostram que a uniformidade no depósito de polianilina sobre a fibra de carbono foi essencial para o maior acúmulo de carga. Uma vez que, este fato pode estar relacionado com a diminuição da resistência de transferência de carga.
- 2- Com relação à produção dos compósitos ternários PANi/NTC_A/FC:
 - a. A polianilina revestiu completamente os NTC durante a síntese servindo como *binder* na aderência dos NTCs com a fibra de carbono. Para os compósitos ternários obtidos com os NTCs comerciais, verificou-se que os mesmos depositados com tempo de 90 min foram os apresentaram melhor desempenho eletroquímico.
 - b. Os espectros Raman apresentaram mais nitidamente todas as bandas relacionadas com o polímero condutor, devido à presença do NTC, que contribuiu para o aumento da condutividade do material.
 - c. Os experimentos eletroquímicos novamente indicam que a uniformidade do depósito é um fator determinante na formação destes compósitos.
- 3- Com relação à produção dos compósitos binários NTC_{CVD}/FC:

- a. Os compósitos FC/NTCT foram obtidos com êxito pelo método CVD térmico.
- b. Os compósitos binários NTC/FC obtidos por CVD térmico com barreira de SiO₂ obtidos por impregnação direta de TEOS, foram totalmente revestidos pelos NTCs.
- c. Os NTC_{CVD}s cresceram verticalmente alinhados, com aspecto de um “carpete” denso, o que demonstra a eficácia do SiO₂ como barreira contra a difusão de ferro.
- d. O tratamento mais eficiente para remover as impurezas de Fe presentes no compósito foi o tratamento anódico.
- e. Estes eletrodos apresentaram um bom desempenho eletroquímico, com menores valores de R_{tc} e comportamento mais capacitivo.

4- Com relação à produção dos compósitos ternários PANi/NTC_{CVD}/FC:

- a. Os compósitos ternários obtidos com os NTC_{CVD} nas mesmas condições que os compósitos ternários obtidos com NTCs comercial, também apresentaram um bom desempenho eletroquímico, apresentando menores valores de R_{tc} e comportamento mais capacitivo.

5- Montagem e testes de vida dos dispositivos

- a. Nesta última etapa do trabalho foram montados três supercapacitores do tipo I, utilizando como eletrodos os compósitos binários PANi/FC 60 min, PANi/NTCA/FC 90 min e PANi/NTCCVD/FC 90 min, respectivamente. Para efeito comparativo, também foi montado e caracterizado um dispositivo utilizando somente FC como eletrodo. Com a técnica de voltametria cíclica foi possível analisar a reversibilidade dos supercapacitores, bem como os processos redox, atribuídos a PANi. Com os testes galvanostáticos foi avaliada a capacidade de armazenamento e liberação de carga, em baixas e altas densidades de correntes.

- b. Considerando os três dispositivos montados, concluiu-se que todos tiveram um bom desempenho eletroquímico, ou seja, 228 F g^{-1} , 225 F g^{-1} e 150 F g^{-1} , para os dispositivos montados com os eletrodos compósitos de PANi/FC, PANi/NTC_A/FC e PANi/NTC_{CVT}/FC, respectivamente. No entanto, o supercapacitor montado com eletrodos compósitos utilizando NTC_A, foi o que apresentou melhor desempenho de forma geral. De acordo com a literatura [130], os eletrodos de PANi com 16 % de carbono ativado em pó apresentou C_{esp} de 273 F g^{-1} , para um único eletrodo. Portanto, os valores obtidos estão acima do esperado, considerando que o valor mencionado na literatura é para um único eletrodo, enquanto que os valores obtidos neste trabalho foram para um supercapacitor do tipo I, que apresenta somente metade da carga do eletrodo, como descrito no Capítulo 1. Durante a caracterização dos eletrodos individuais, o compósito PANi/NTC_A/FC obtido com 60 min de deposição apresentou capacitância específica em torno de 430 F g^{-1} e o de 90 min em torno de 500 F g^{-1} . Segundo reportado na referência [115], os compósitos de PANi com NTC de paredes múltiplas com estrutura do tipo *core-shell* apresentam valores de C_{esp} em torno de 177 F g^{-1} , demonstra que os valores obtidos foram bastantes promissores.
- c. Foi possível observar que a FC atuou somente como um substrato poroso para o crescimento da PANi, pois seus valores de acúmulo de cargas são muito baixo, similar aos substratos metálicos, tais como a Pt, como já havia sido previsto. No entanto, seu papel foi de grande importância, tanto na constituição dos compósitos binários, como nos ternários, possibilitando a obtenção da PANi com propriedades superiores, conforme verificados nos voltamogramas e nas curvas de carga e descarga, nos quais apresentaram uma boa estabilidade mecânica e eletroquímica. Este fato pode estar relacionado com a alta área específica da FC e sua porosidade.

Além disso, cabe ressaltar que a junção da FC com a PAni e FC, PAni e NTC propiciaram a obtenção de materiais com propriedades tanto morfológicas quanto eletroquímicas, superiores aos de seus materiais constituintes, o que denota um sinergismo de propriedades característicos de materiais compósitos, que potencializa o desempenho destes materiais como eletrodos para dispositivos de armazenamento e conversão de energia.

- d. Com as análises de EIE, foi possível constatar uma considerável diminuição na R_{ct} e comportamento mais capacitivo nos dispositivos montados com os eletrodos PAni/NTC_A/NTC e PAni/NTC_{CVD}/NTC, indicado que a incorporação dos NTCs favorecem os processos de transferência de carga relacionados a estes compósitos. Tanto os dispositivos montados com os compósitos binários, quanto os ternários apresentaram uma boa capacitância específica e altas eficiências coulômbicas que confirmam a potencialidade de aplicação destes materiais como eletrodos em supercapacitores.

8 CONCLUSÕES

Foram obtidos, caracterizados e aplicados com sucesso e de forma reprodutível os compósitos binários de PANi com FC e compósitos ternários de PANi, NTC e FC. Com base nas caracterizações morfológicas e estruturais e eletroquímicas, os compósitos binários de PANi/FC apresentaram melhor desempenho quando produzidos em tempo de deposição de 60 min, adotando o procedimento experimental proposto neste trabalho.

Com relação aos compósitos ternários, verificou-se que os mesmos obtidos em tempo de deposição de 90 min apresentaram melhores propriedades eletroquímicas, tais como, comportamento mais capacitivo com maior acúmulo de carga e menor R_{ct} . Este fato pode ser correlacionado com o sinergismo das propriedades características destes materiais compósitos, que potencializa o desempenho dos mesmos como eletrodos para dispositivos de armazenamento e conversão de energia.

Considerando os compósitos binários e ternários produzidos associados aos seus respectivos testes como eletrodos para supercapacitores do tipo I, pode-se concluir que todos os objetivos foram atingidos, considerando os três dispositivos montados. Tanto com compósitos binários como os ternários mostraram grande potencial de aplicações neste tipo de dispositivo, apresentando altos valores de capacitância específica comparados com os compósitos similares na literatura, além de boa reversibilidade eletroquímica durante a ciclagem.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas propostas para a continuidade deste trabalho, tais como:

- a. Fazer um estudo comparativo, utilizando FC tratadas em outras temperaturas, tais como 1500 e 2000 °C, utilizando a mesma metodologia adotada nesta tese, de forma a avaliar a influência do substrato submetido a diferentes tratamentos térmicos;
- b. Devido ao ótimo desempenho destes compósitos como eletrodos para supercapacitores, também poderia ser investigado seu potencial de aplicação como eletrodos para baterias de íons Li;
- c. Montagem e caracterização de um supercapacitor utilizando eletrólito sólido polimérico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LU, X.; DOU, H.; YANG, S.; HAO, L.; ZHANG, L.; SHEN, L.; ZHANG, F.; ZHANG, X. Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 9224– 9232, 2011.
- [2] YU G.; XIE, X.; PAN, L.; BAO Z.; CUI, Y. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors, *Nano Energy*, v.2, p. 213-234, 2012.
- [3] INAGAKI, M.; KONNO, H.; TANAIKE, O. Carbon materials for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, v. 195, p.7880–7903, 2010.
- [4] WANG, Q.; LI, J.; GAO, F.; LI, W.; WU, K.; WANG, X. Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors, *New Carbon Materials*, v.23, n.3, p. 275–280, 2008.
- [5] PANDOLFO, A.G.; HOLLENKAMP, A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, v. 157, p. 11–27, 2006.
- [6] FAEZ R.; REIS, C.; DE FREITAS P. S.; KOSIMA O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI M.-A. Polímeros condutores, *Química Nova na Escola*, n.11, p. 13-18, 2000.
- [7] SIVARAMAN, P.; KUSHWAHA, R. K.; SHASHIDHARA, K.; HANDE, V.R.; THAKUR, A. P.; SAMUI A. B.; KHANDPEKAR M.M. All solid supercapacitor based on polyaniline and crosslinked sulfonated poly[ether ether ketone], *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 2451–2456, 2010.
- [8] KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 15, p.2483-2498, 2000.
- [9] BURKE, A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 1083, 2007.
- [10] MASTRAGOSTINO, M.; ARBIZZANI, C.; SOAVI, F. Polymer-based supercapacitors, *Journal of Power Sources*, v. 97–98, p. 812-815, 2001.
- [11] SITE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. Supercapacitor se aproxima de baterias de íons de lítio. 12/05/2004. Online. Disponível em <<http://inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115040512>> Acessado em 20 de janeiro de 2011.

-
- [12] HESPANHA, A. O Carro dos sonhos. **Boletim Informativo UFMG**, Belo Horizonte, ano 29, n. 1411, 2003.
- [13] MORVANT, M. C.; REYNOLDS, J. R. In-situ conductivity studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), **Synthetic metals**, v. 92, n. 1, p. 57-61, 1998.
- [14] HUNG, S. L.; WEN, T. C.; GOPALAN, A , Application of statistical design strategies to optimize the conductivity of electrosynthesized polypyrrole, **Materials Letters**, v. 55, n. 3, p. 165-170, Jul 2002.
- [15] ZHANG, J.; KONG, L.-B.; WANG, B.; LUO, Y.-C.; KANG, L. In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors, **Synthetic Metals**, v. 159, p. 260–266, 2009.
- [16] LOTA, K.; KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 295, 2004.
- [17] SHOW, Y; IMAIZUMI, K. Electric double layer capacitor with low series resistance fabricated by carbon nanotube addition, **Diamond and Related Materials**, v 16, p. 1154-1158, 2007.
- [18] SHI, H. Activated carbons end double layer capacitance, **Electrochimica Acta**, v.41, n. 10, p. 1633-1639, 1996.
- [19] SARANGAPANI, S.; LESSNER, P.; FORCHIONE, J.; GRIFFITH, A.; LACONTI, A. B. Advanced double layer capacitor, **Journal of Power Sources**, v. 29, p.355, 1990.
- [20] BRAGA N. C. Capacitores como fonte de energia. Disponível em: <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/artigos/49-curiosidades>> acessado em: 19 de Jan. 2011.
- [21] LIU, X.M.; ZHANG, X.G. NiO-Based composite electrode with RuO₂ for electrochemical capacitors, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 229, 2004.
- [22] PANDOLFO, A.G.; HOLLENKAMP, A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v.157, p. 11–27, 2006.

-
- [23] ALVI, F.; RAM, M. K.; BASNAYAKA, P. A.; STEFANAKOS, E.; GOSWAMI, Y.; KUMAR, A. Graphene–polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor, **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 9406– 9412, 2011.
- [24] POLLET, B. G; STAFFELL, I.; SHANG J. L. Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects, **Electrochimica Acta**, v.84, p. 235– 249, mar. 2012.
- [25] SKOTHEIM, T.A.; REYNOLDS, R.J., Conjugated polymers: processing and applications, New York: CRC Press, 2006.
- [26] BOARA, G.; SPARPAGLIONE, M. Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity, **Synthetic Metals**, v. 72, p.135-140, 1995.
- [27] NOH, K.A.; KIM, D.W.; JIN, C.S.; SHIN, K.H.; KIM, J. H.; KO, J.M. Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder, **Journal Power Sources**, v. 124, p 593, 2003.
- [28] RUDGE, A.; RAISTRICK, I.; GOTTESFELD, S.; FERRARIS, J.P. **Electrochimica Acta** v. 39, p. 273, 1994.
- [29] HORNG, Y. Y.; LU, Y. C.; HSU, Y. K.; CHEN, C. C.; CHEN, L. C.; CHEN, K. H. Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires/carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance, **Journal of Power Sources**, v.195, p. 4418–4422, 2010.
- [30] FRACKOWIAK, E.; KHOMENKO, V.; JUREWICZ, K.; LOTS, K.; BÉGUIN, F. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. **Journal of Power Sources**, vol.153, p. 413-418, 2006.
- [31] SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, **Journal of Power Sources**, v.196, p.1–12, 2011.
- [32] FONSECA, C.M.N.P. **Desenvolvimento de um Capacitor Eletroquímico Polimérico**. 1997. Tese. 124. (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP.
- [33] ARBIZZANI, C.; CATELLANI, M.; MASTRAGOSTINO, M.; MINGAZZINI, C. N- and P-doped Polydithieno [3,4-B:3',4'-D] thiophene: A narrow band gap polymer for redox supercapacitors, **Electrochimica Acta**, v.40, n.12, p. 1871-1876, 1995.

-
- [34] ZHOU, S.; ZHANG, H.; ZHAO, Q.; WANG, X.; LI, J.; WANG, F. Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors, **Carbon**, v. 52, p. 440-450, 2013.
- [35] HSIEH, C.-T.; CHEN, W. Y.; LIN, J.-H., **Microporous and Mesoporous Materials** v. 122, p. 155–156, 2009.
- [36] HSIEH C. T.; CHEN W. Y.; CHENG Y. S.; Influence of oxidation level on capacitance of electrochemical capacitors fabricated with carbon nanotube/carbon paper composites, **Electrochimica Acta**, v.55, p. 5294–5300, 2010.
- [37] RUDGE, A.; DAVEY, J.; RAISTRICK, I.; GOTTESFELD, S. **Journal Power Sources** v. 47, p. 89. 1994.
- [38] ZHAO, Z.; ZHENG, W.; YU, W.; LONG, B. **Carbon**, v.47, p. 2112–2142, 2009.
- [39]PARKA, J. H.; KOB, J. M.; PARKA, O. O.; KIMB, D.-W., **Journal of Power Sources** v. 105, p. 20, 2002.
- [40] WU, M.; SNOOK, G.A.; GUPTA, V.; SHAFFER, M.; FRAY, D.J.; CHEN, G.Z. **Journal. Materials Chemistry**, v. 15, p. 2297, 2005.
- [41] CHEN, G. Z.; SHAFFER, M. S. P.; COLEBY, D.; DIXON, G.; ZHOU, W.; FRAY, D. J.; WINDLE, A. H. **Advanced Materials**, v. 12, p. 522, 2000.
- [42] BAVIO, M. A.; ACOSTA, G. G.; KESSLER, T. Synthesis and characterization of polyaniline and polyaniline e Carbon nanotubes nanostructures for electrochemical supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 475-481, 2014.
- [43] KIM, C.; CHOI, Y. O.; LEE, W. J.; YANG, K. S. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 883, 2004.
- [44] XIA, K.; GAO, Q.; JIANG, J.; HU J. **Carbon**, v.461, p. 718, 2008.
- [45] STAITI, P.; LUFrano, F. **Electrochimica Acta**, v.557, p. 436, 2010.
- [46] ZHAO, J.; LAI, C.; DAI, Y.; XIE J. **Materials Letters**, v. 614, p. 639, p. 2007.
- [47] TIAN, Y.; SONG, Y.; TANG, Z.; GUO, Q.; LIU, L. **Journal of Power Sources**, v. 184, p. 675, 2008.

-
- [48] RAMOS, M.E.; BONELLI, P.R.; BLACHER, S.; CARROTT, M.M.L.R.; CARROTT, P.J.M.; CUKIERMAN, A.L., Effect of the activating agent on physico-chemical and electrical properties of activated carbon cloths developed from a novel cellulosic precursor, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 378, p. 87–93, 2011.
- [49] XU, B.; WU, F.; CHEN, R.; CAO, G.; CHEN, S.; YANG, Y. Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 2118–2124, 2010.
- [50] ALMEIDA, E. C. **Compósitos diamante-CVD/fibra de carbono como ânodo em baterias de íons de lítio**, 2007. 176p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP.
- [51] PEEBLES, L.H. Carbon fibers: formation, structure, and properties. Flórida, USA: CRC Press, 1995.
- [52] EDIE, D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, **Carbon**, v. 36, n. 4, p. 345-362, 1998.
- [53] LEE, J. G.; KIM, J. Y.; KIM, S. H., Effects of microporosity on the specific capacitance of polyacrylonitrile-based activated carbon fiber, **Journal of Power Sources**, v.160, p. 1495–1500, 2006.
- [54] MANSSON, J. C. Acrylic fiber technology and applications. New York, USA: Marcel Dekker 1995.
- [55] ROSOLEN, J. M.; MATSUBARA, E. Y.; MARCHESIN, M. S.; LALA S. M.; MONTORO, L. A.; TRONTO, S. Carbon nanotube/felt composite electrodes without polymer binders, **Journal of Power Sources**, v. 162, p.620–628, 2006.
- [56] SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Electrical conductivity in doped polyacetylene, **Polymer**, v.2, p. 231, 1971.
- [57] SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. J. Cyclotrimerization of acetylene by the tris(acetylacetonato)-titanium (iii)-diethylaluminium chloride system, **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v.12, n.5, p. 929-937, 1974.
- [58] MATTOSO, L. H. C. Plásticos que conduzem eletricidade: ficção ou realidade? **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 6, n. 3, p. 6-10, jul. 1996.

-
- [59] FINCHER, C. R.; PEEBLES, D. L.; HEEGER, A. J.; DRUY, M. A.; MATSUMURA, Y.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Anisotropic optical properties of pure and doped polyacetylene. **Solid State Communications**, v.27, p. 489-494, 1978.
- [60] ANDRADE, G.T. **Eletrossíntese e Caracterização de Polímeros Condutores: Influência do Meio e do Substrato nas Propriedades Elétricas e Morfológicas da Polianilina**. 1998. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.
- [61] ZARBIN, A. J. G. **Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores em Vidros Porosos**. 1997. 124 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [62] ROCHA-FILHO, R. C. Polímeros condutores: descoberta e aplicação. **Química Nova**, n 12. p 11-14. 2000.
- [63] PINHO M. S.; DEZOTTI M.; GORELOVA M.; NUNES, R. C. R.; SOARES, B. G. Compósitos condutores de polianilina e policloropreno, **Compósitos condutores de polianilina e policloropreno**. Disponível <<http://www.sm2000.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10077/index.html>> Acessado em abril de 2013.
- [64] STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline: preparation of a conducting polymer. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, p.857-867, 2002.
- [65] SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers : processing and applications**, Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [66] GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, **Progress in Polymer Science**, v.23, n.8, p. 1443-1484, 1998.
- [67] ALMEIDA D. A. L. **Desenvolvimento de compósitos a base de nanotubos de carbono e polianilina visando aplicação em supercapacitores**. Itatiba, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais. USF, 2008. Dissertação de mestrado, 79 p.
- [68] SALVATIERRA, R. V. **Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono obtidos por Polimerização Interfacial**, 2010. 146 p. Dissertação de mestrado em Química-Universidade Federal do Paraná.

-
- [69] IZUME, C. M. S. **Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos**, 2006. 144 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química, SP.
- [70] SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono, **Química Nova**, v 30, n. 6 p. 1-7, 2007.
- [71] HERBST M. H.; MACÊDO M. I. F.; ROCCO A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, **Química Nova**, vol.27, n.6, p. 986-992, 2004.
- [72] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C-60 Buckminsterfullerene, **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [73] IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v.354, p. 56-58, 1991.
- [74] ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M. Síntese de Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Sublimação de Grafite em Atmosfera de Hélio. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 59-61, 2002.
- [75] FURTADO, C. A. Manipulação Química Pós-Síntese de Nanotubos de Carbono (Purificação, Dispersão, Funcionalização). Minicurso apresentado na **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, maio 2007.
- [76] DURKOP, T. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes, **Nano Letters**, v. 4, n.1, p. 35-39, 2004.
- [77] SHOBHA JEYKIMARI, D.R.; RAMAPRABHU, S.; NARAYANAN, S. S. A Thionine Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Modified Electrode for the Determination of Hydrogen Peroxide, **Carbon**, n. 45, p. 1340–1353, 2007.
- [78] FERRERIA, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização** Campinas: 2006. Disponível em: <http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia/lqes_monografias/odair_nanotubos_carbono.pdf> Acessado em: 24 maio 2007.
- [79] SOUZA FILHO, A.G. Nanotubos de carbono: fundamentos e aplicações, 2005. Minicurso apresentando na 57ª Reunião Anual da SBPC, Fortaleza, julho 2005.
- [80] EGGEN, B. **Descoberta dos Fullerenos**. De Olho da Ciência, Fundação SEED. Disponível em: <<http://www.seed.slb.com/pt/scictr/watch/fullerenes/index.htm>> Acessado em: 24 maio 2007.

-
- [81] THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, **Composites Science and Technology**, vol.61, p. 1899–1912, 2001.
- [82] VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO O. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825-830, 2011.
- [83] WILDGOOSE, G. G.; BANKS, C. E.; LEVENTIS, H. C.; COMPTON, R. G. **Microchimica Acta**, v. 152, p. 187, 2006.
- [84] LI, J.; KOEHNE, J. E.; CASSELL, A. M.; CHEN, H.; NG, H. T.; Ye, Q.; FAN, W.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M. **Electroanalysis**, v.17, p. 15, 2005.
- [85] FERLAUTO, A. S. Nanotubos de Carbono – Produção. 2007. Minicurso apresentado na 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, maio 2007.
- [86] SOUSA, J. J. **Nano Osciladores Formados por Fullerenos e Nanotubos: Uma Investigação Teórica**. 2006. 131 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- [87] FURTADO, C. A. Manipulação Química Pós-Síntese de Nanotubos de Carbono (Purificação, Dispersão, Funcionalização). Minicurso apresentado na 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, maio 2007.
- [88] JEYKUMARI, D.R.; RAMAPRABHU, S.; NARAYANAN, S. S. A Thionine functionalized multiwalled carbon nanotube modified electrode for the determination of hydrogen peroxide, **Carbon**, n. 45, p. 1340–1353, 2007.
- [89] KULESZA, P. J.; SKUNIK, M.; BARANOWSKAA, B.; MIECZNIKOWSKI, K.; CHOJAK, M.; KARNICKA, K.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F.; KUHN, A.; DELVILLE, M. H.; STAROBRZYNSKA, B.; ERNST, A. Fabrications of network films of conducting polymer-linked polyoxometallate-stabilized carbon nanostructures, **Electrochimica Acta**, v 51, p. 2373-2379, 2006.
- [90] GUO, T.; NIKOLAEV, P.; RINZLER, A.; TAMÁNEK, D.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Self-assembly of tubular fullerenes, **Journal Physical Chemistry**, v. 99, p. 10694-10697, 1995.

-
- [91] ROHMUND, F.; FALK, L. K. L.; CAMPBELL, E. E. B. A simple method for the production of large arrays of aligned carbon nanotubes, **Chemical Physical letter**, v. 328, p. 369-373, 2000.
- [92] SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; SEN, R.; RAO, C. N. R. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures, **Chemical Physical Letter**, v. 293, p. 47-52, 1998.
- [93] PIEDIGROSSO, P.; KONYA, Z.; COLOMER, J. F.; FONSECA, A., TENDELOO, G. V.; NAGY, J. B. Production of different shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalysts, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 163-170, 2000.
- [94] CALLISTER W. D. JR. **Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Ed. S.A., pág. 359-382, 2002.
- [95] HUGUENIN F.; TORRESI R. M. Transporte de carga em compósitos de polianilina/V₂O₅. **Química Nova**, vol.27, n. 3, p. 393-398, 2004.
- [96] NEVES, S.; GAZOTTI, A. W.; DE PAOLI, M. A. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, New York: Ed. H. S. Nalwa, 2001.
- [97] MAIA, D. J.; DE PAOLI, M.-A; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; DAS NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, **Química Nova**, vol.23, n. 2, p. 204-215, 2000.
- [98] JOHNSTON, J. H.; KELLY, F. M.; MORAES, J.; M.; BORRMANN, T.; FLYNN, D. Conducting polymer composites with cellulose and protein fibers, **Current Applied Physics**, vol.6, p.587-590, 2006.
- [99] PARK, J.; KIM, J.; SON, Y. Conducting polymer micro-tubules hosting electroactive species without guest modification, **Synthetic Metals**, Vol.156, p.714-720, 2006.
- [100] BAVIO, M. A.; ACOSTA, G. G.; KESSLER, T. Synthesis and characterization of polyaniline and polyaniline - carbon nanotubes nanostructures for electrochemical supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 475-48, 2014.
- [101] AJAYAN P. M.; TOUR J. M. Materials Science: nanotube composites, **Nature** v.447, p. 1066-1068, 28 jun. 2007. Disponível em < <http://www.nature.com> > Acesso em 15 fev. 2013.

-
- [102] LEE, Y. H.; PAN, K. C.; LIN, Y. Y.; SUBRAMANIAN, V.; KUMAR, T. P.; FEY, G. T. K. Graphite with fullerene and filamentous carbon structures formed from iron melt as a lithium-intercalating anode, **Materials Letters**, v. 57, p. 1113-1119, 2003.
- [103] FANG, Y.; LIU, J.; YU, D. J.; WICKSTED, J. P.; KALKAN, K.; TOPAL, C. O.; FLANDERS, B. N.; WU, J.; LI, J. Self-supported supercapacitor membranes: polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 674–679, 2010.
- [104] HE, S.; CHEN, L.; XIE, C.; HU, H.; CHEN, S.; HANIF, M.; HOU, H. Supercapacitors based on 3D network of activated carbon nanowhiskers wrapped-on graphitized electrospun nanofibers, **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 880-886, 2013.
- [105] TABERNA, P.-L.; CHEVALLIER, G.; SIMON, P.; PLEÉ, D.; AUBERT, T. Activated carbon-carbon nanotube composite porous film for supercapacitor applications, **Materials Research Bulletin**, v.41, p.478-484, 2006.
- [106] MUTHULAKSHMI, B.; KALPANA, D.; PITCHUMANI, S.; RENGANATHAN N.G. Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors, **Journal of Power Sources**, vol. 158, p. 1533–1537, 2006.
- [107] LANGER, J. J.; GOLCZAK, S. Highly carbonized polyaniline micro-and nanotubes, **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p. 330-334, 2007.
- [108] KONYUSHENKO, E. N.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; HRADIL, J.; KOVÁROVÁ, J.; PROKES, J.; CIESLAR, M.; HWANG, J.-Y.; CHEN, K.-H.; SAPURINA, I. Multi-Wall carbon nanotubes coated with polyaniline, **Polymer**, v 47, p. 5715-5723, 2006.
- [109] RYU, K. S.; KIM, K. M.; PARK, N.-G.; PARK, Y. J.; CHANG, S. H. Symmetric redox supercapacitor with conducting polymer electrodes, **Journal of Power Sources**, v. 103, p. 305-309, 2002.
- [110] FREITAS, P. S. **Síntese da Polianilina em Escala Piloto e seu Processamento**. 2000. 148p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

-
- [111] ZHOU, Y.; QIN, Z.-Y.; LI, L.; ZHANG, Y.; WEI, Y.-L.; WANG, L.-F.; ZHU, M.-F., Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core–shell structures as supercapacitor electrode materials, **Electrochimica Acta** v. 55, p. 3904–3908, 2010.
- [112] STEINMETZ, J.; TJONG, S. C.; LIANG, G. D.; BAO, S. P. Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold. **Scripta Materialia**, v. 57, p. 461–464, 2007.
- [113] TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- [114] ALCANTARA JR, P. Espectroscopia Molecular. Curso de Física Moderna II, Universidade Federal do Paraná, p. 1-5, 2002.
- [115] PAIVA, M. DA C. Espectroscopia de IV. Disponível <<http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/CCP/0607F07.pdf>> Acessado em 10 setembro de 2013.
- [116] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- [117] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5 Ed. Bookman, p. 567-595, 2002.
- [118] PARK, J. H.; KO, J. M.; PARK, O. O.; KIM, D. W. Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber, **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 21, 2002.
- [119] GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M-A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos, **Química Nova**, v.22, n.3, p. 362, 1999.
- [120] MACDONALD, J.R. Impedance spectroscopy: old problems and new developments, **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 1483, 1990.
- [121] SHULGA, Y. M.; BASKAKOV, S. A.; ABALYAEVA, V. V.; EFIMOV, O. N.; SHULGA, N. Y.; MICHCHENKO, A.; LARTUNDO-ROJAS, L.; MORENO-R, L.A.; CABAÑAS-MORENO, J.G.; VASILETS V.N. **Journal of Power Sources**, v. 224, p. 195-201, 2013.

-
- [122] PENG, L. V.; ZHANG, P.; LI, F.; LI, Y.; FENG, Y.; FENG, W. Vertically aligned carbon nanotubes grown on carbon fabric with high rate capability for supercapacitors, **Synthetic Metals**, v. 162, p. 1090– 1096, 2012.
- [123] CHUNG, D. D. L. **Carbon Fiber Composites**. United States of America: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [124] LOBO, A. O.; MARTIN A. A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações à Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- [125] BERNARD, M. C.; GOFF H-L. Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy I: Polaron lattice and bipolaron, **Electrochemical Acta**, v. 52, p. 595-603, 2006.
- [126] ANNAPOORNI, S.; JAIN, M. Raman study of polyaniline nanofibers prepared by interfacial polymerization, **Synthetic Metals** v. 160, p. 1727–1732, 2010.
- [127] NASCIMENTO, G. M.; CONSTANTINO, V. R. L.; LANDERS R.; TEMPERINI, M. L.A. Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay, **Polymer**, v. 47, p. 6131 - 6139, 2006.
- [128] OLIVEIRA JUNIOR, M. S. **Tratamento de Superfície de Fibra de Carbono por Processos a Plasmas de Micro-ondas**. 2013. 87p. Tese de Doutorado em Materiais e Processos de Fabricação. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos.
- [129] RAO, P. S.; ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D.N. Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline–HCl salt and its base, **European Polymer Journal**, v. 36, p. 915–921, 2000.
- [130] JAMALDADE, V.S.; DHAWALE, D.S.; LOKHANDE, C.D. Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior, **Synthetic Metals**, v. 160, p. 955–960, 2010.
- [131] BALDAN, M. R.; ALMEIDA, É. C.; AZEVEDO, A. F.; GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; FERREIRA, N. G. Raman validity for crystallite size La determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index, **Applied Surface Science**, v. 254, n. 2, p. 600-603, Nov. 2007.

-
- [132] DU, F. P.; WANG, J. J.; TANG, C. Y.; TSUI, C. P.; XIE, X. L.; YUNG, K. F. Enhanced electrochemical capacitance of polyaniline/graphene hybrid nanosheets with graphene as templates, *Composites: Part B*, v. 53, p. 376–381, 2013.
- [133] GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. Alteração na estrutura da polianilina dopada (PAni-HCl) devido ao processo de desdopagem. **Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu, Outubro 2009. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1180.pdf>>. Acesso em: 07 Abril 2012.
- [134] GONÇALVES, J. M. R. P. **Síntese de Polianilina em escala Piloto para o Processamento de Absorvedores de Micro-Ondas com Matriz de Silicone**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São José dos Campos, São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.bd.bibl.ita.br/tesesdigitais/61187.pdf>>. Acesso em: 2012-04-07.
- [135] POUGET, J.; JOSEFOWIEZ, M.; EPSTEIN A.; TANG, X.; MACDIARMID, A.G. **Macromolecules**, v. 24, p. 779-789, 1991.
- [136] ZOPPI, R. A. E. M. N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocromico. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727-732, 2000.
- [137] PENG, C.; ZHANG, S.; JEWELL, D.; CHEN, G. Z. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, **Progress in Natural Science** v. 18, p. 777-788, 2008.
- [138] FONSECA C. P.; ALMEIDA D. A. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Influence of the PAni morphology deposited on the carbon fiber: An analysis of the capacitive behavior of this hybrid composite. **Chemical Physics Letters**, vol. 511, p.73 - 76, 2011.
- [139] SUNG, J. H.; KIM, S. J.; LEE, K. H. Fabrication of all-solid-state electrochemical microcapacitors, **Journal of Power Sources**, vol. 133, p. 312–319, 2004.
- [140] WILSON, G. J.; LOONEY, M. G.; PANDOLFO, A. G.; Enhanced capacitance textile fibres for supercapacitors via an interfacial molecular templating process. **Synthetic Metals** 160 (2010) 655–663
- [141] ATES, M. “Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces”, **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 1–10, 2011.

-
- [142] PEREIRA DA SILVA, J. E., TORRESI, S. L. C., FARIA, D. A. L., TEMPERINI, M. L. A., Raman characterization of polyaniline induced conformational changes. **Synthetic Metals** 101 (1999) 834-835
- [143] LAPKOWSKI, M., BERRADA, K., QUILLARD, S., LOUARN, G., LEFRANT, S., PRON, A., Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: “In Situ” Raman Spectroscopic Studies. **Macromolecules**, v. 28, p.1233-1238, 1995.
- [144] NASCIMENTO, G. M. D., TEMPERINI, M. L. A., KOBATA, P. Y. G., MILLEN, R. P., Raman dispersion in polyaniline base forms. **Synthetic Metals**, v. 157, p.247-251, 2007.
- [145] DEVENDRAPPA, H., RAO, U. V. S., PRASAD, M. V. N. A., Study of DC Conductivity and Battery Application of Polyethylene Oxide/Polyaniline and Its Composites, **Journal Power Sources** v. 155, p. 368-374, 2006.
- [146] LEE, D. Y.; LEE, M.-H.; KIM, K. J.; HEO, S.; KIM, B.-Y.; LEE, S.-J. “Effect of multiwalled carbon nanotube (M-CNT) loading on M-CNT distribution behavior and the related electromechanical properties of the M-CNT dispersed ionomeric nanocomposites”, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 1920 – 1925, 2005.
- [147] ZHANG, H., CAO, G., WANG, Z., YANG, Y., SHI, Z., GU, Z., Tube-covering tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.1056-1059, 2008.
- [148] WANG, K-P; HSISHENG, T. “The performance of electric double layer capacitors using particulate porous carbons derived from PAN fiber and phenol-formaldehyde resin” **Carbon**, v. 44, p. 3218-3225, 2006.
- [149] ZHANG, D., WANG Y., Synthesis and applications of one-dimensional nanostructured polyaniline: An overview. **Materials Science and Engineering**, B 134, p. 9–19, 2006.
- [150] LI H, JIXIAO W, CHU Q, WANG Z, ZHANG F, WANG S, Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. **Journal Power Sources** v. 190, p. 578-586, 2009.
- [151] ANTUNES EF, SILVA VQ, CAETANO VEM., SIQUEIRA L, CORAT EJ, Growth of Carbon Nanotube Forests on Carbon Fibers with a SiO₂ Interlayer. **MRS Spring Meeting** (Boston USA), 2012.

-
- [152] TSE-HA0 KO. Raman Spectrum of Modified PAN-Based Carbon Fiber During Graphitization **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 577-580, 1996.
- [153] MORITA, K.; MURATA, Y.; ISHITANI, A.; MURAYAMA, K.; ONO, T.; NAKAJIMA, A., Characterization of commercially available pan (polyacrylonitrile)-based carbon fibers. **Pure & App. Chem.**, Vol. 58, No. 3, pp. 455—468, 1986.
- [154] E.F. ANTUNES, A.O. LOBO, E.J. CORAT , V.J. TRAVA-AIROLDI , A.A. MARTIN , C. VERÍSSIMO, Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, **Carbon** v. 44, p. 2202–2211, 2006.
- [155] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Physics of carbon nanotubes, **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 883-891, 1995
- [156] FERRARI, A.C.; ROBERTSON. J. **Physical Review**, B 61, 14095–14107, 2000.
- [157] FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. **Physical Review**, B 64, 075414-1-075414-13, 2001.
- [158] EBBESEN, T.W.; TAKADA, T. **Carbon** v.33, n. 973–978, 1995.
- [159] MATTHEWS, M. J.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; ENDO, M. **Physical Review B** v. 59, R6585–R6588, 1999.
- [160] FERRARI, A.C.; MEYER, J.C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K.S.; ROTH, S.; GEIM, A.K., **Physical Review Letters** v. 97, 187401-1 -m187401-4, 2006.
- [161] ANTUNES, E. F.; LOBO, A.O.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J., **Carbon** v. 45, p. 913–921, 2007.
- [162] BARROS, E. B.; SOUZA FILHO, A.G.; SON, H.; DRESSELHAUS, M.S. **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, p. 122–127, 2007.
- [163] WANG, G. Y.; LING, F.; QIAN, X.; YANG, X. X.; LIU, Y. L. Enhanced Capacitance in partially exfoliated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, p. 5209-5214, 2011
- [164] KINOSHITA, K.. **Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

-
- [165] ANDREAS, H. A.; CONWAY, B.E., **Electrochimica Acta** 51 (2006) 15-21
- [166] SONEDA, Y.; YAMASHITA, J.; KODAMA, M.; KODAMA, H.; HATORI, H.; TOYODA, M.; INAGAKI, M. Pseudo-capacitance on exfoliated carbon fiber in sulfuric acid electrolyte, **Applied Physics A**, v. 82, p. 575-578, 2006.
- [167] LI, H.; WANG, J.; CHU, Q.; WANG, Z.; ZHANG, F.; WANG, S. Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid, **Journal of Power Sources**, 190, p. 578-586, 2009.
- [168] FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F.; Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. **Carbon**, v. 40, p. 1775-1787, 2002.
- [169] OBRADOVIC', M. D.; VUKOVIC', G.D.; STEVANOVIC', S.I.; PANIC', V.V.; USKOKOVIC', P.S.; KOWAL, A.; GOJKOVIC' S.L.J. A comparative study of the electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 634, p. 22-30, 2009.
- [170] LEE, D. Y.; LEE, M. H.; KIM, K. J.; HEO, S.; KIM, B. Y.; LEE, S. J. Effect of multiwalled carbon nanotube (M-CNT) loading on M-CNT distribution behavior and the related electromechanical properties of the M-CNT dispersed ionomeric nanocomposites, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 1920 – 1925, 2005.
- [171] FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, **Carbon**, v.39, p.937-950, 2001.
- [172] GAZOTTI, W. A.; MANTENCIO, T.; DE PAOLI, M-A. Electrochemical impedance spectroscopy studies for chemicaly prepared poly(o-methoxyaniline) doped with functionalized acids, **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 457, 1998.
- [173] LEE, B. J.; SIVAKKUMAR, S.R.; KO, J. M.; KIM, J. H.; JO, S.M.; KIM, D. Y. Carbon nanofibre/hydrous RuO₂ nanocomposite electrodes for supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v. 168, p. 546–552, 2007.
- [174] FURUKAWA, Y.; UEDA, F.; HYODO, Y.; HARADA, I.; NAKAJIMA, T.; KAWAGOE, T. **Macromolecules**; 21, 1297 e 1305; 1988.
- [175] SHAN, S.; XU, C.; YANG, C.; LI, J.; DU, H.; LI, B.; KANG, F. Flexible supercapacitors, **Particuology**, v. 11, p. 371– 377, 2013.

[176] WU, G.; XU, B. Q. Carbon nanotube supported Pt electrodes for methanol oxidation: A comparison between multi- and single-walled carbon nanotubes, **Journal of Power Sources**, v. 174, p. 148–158, 2007.

[177] SIVAKKUMAR, S.R.; WAN J. K.; CHOI, J.A.; MACFARLANE, D. R.; FORSYTH, M.; KIM, D. W. Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v. 171, 1062–1068, 2007.

[178] KIM, J. I.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. Interactive effects of pore size control and carbonization temperatures on supercapacitive behaviors of porous carbon/carbon nanotube composites, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 377, p. 307–312, 2012.

[179] FUERTES, A. B., PICO, F., ROJO, J. M. Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons, **Journal of Power Sources**, v. 133, p. 329–336, 2004.

APÊNDICE A

1 Publicações

Artigos publicados:

Almeida, D. A. L., Antunes, E. F., Silva, V. Q., Baldan, M. R., Ferreira N. G. Growth of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber: thermal and electrochemical treatments, publicado em **J Solid State Electrochem** em fevereiro de 2013. (DOI) **10.1007/s10008-013-2052-0**.

Almeida, D. A. L., Fonseca, C. P., Baldan, Mauricio R., Ferreira, N. G. "CF/PAni/MWNT Composites Material, A Novel Electrode to Supercapacitor" **ECS Trans.** 41(21), p.13-19; 2012 (DOI):**10.1149/1.3695097**.

Fonseca, C. P., Almeida, D. A. L., Baldan, Mauricio R., Ferreira, N. G. "NO₂ Gas Sensing Using a CF/PAni Composite as Electrode" **ECS Trans.** 41(21), p. 21-28; 2012 (DOI): **10.1149/1.3695098**.

Fonseca, Carla Polo, Almeida, Dalva A.L., Baldan, Maurício R., Ferreira, Neidenei G. "Influence of the PANi morphology deposited on the carbon fiber: An analysis of the capacitive behavior of this hybrid composite". **Chemical Physics Letters**, v.511, p.73 - 76, 2011. (DOI) :**10.1016/j.cplett.2011.05.042**.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

Fonseca, C. P., Almeida, D. A. L., Baldan, Maurício R., Ferreira, N. G. "Compósito PANi/FC: Síntese e Caracterização como Sensor de Gás" In: XVIII SIBEE- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves- RS-Brasil. **XVIII SIBEE- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**. Lajeado- RS: Univates, 2011. v.único.

Almeida, D. A. L., Fonseca, C. P., Baldan, Mauricio R., Ferreira, N. G. “Influência do Tempo de Deposição nos Compósitos de FC/PAni/NTC In: XVIII SIBEE- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves- RS-Brasil. **XVIII SIBEE- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, Lajeado- RS: Univates, 2011. v.único.

Resumos expandidos publicado em anal de congresso:

M. C. D. Oliveira, Almeida, D. A. L.; Fonseca, C. P.; Neves, S.; Ferreira, N. G., Influência do Tempo de deposição nos Compósitos de FC/PAni In: **XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)**, Fortaleza-CE 2012.

D.A.L. Almeida, E.F. Antunes, V.Q. da Silva, V. E. C Marques, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Purificação eletroquímica de NTC crescidos sobre fibras de carbono In: **XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)**, Fortaleza-CE 2012.

Resumo publicado em anal de congresso:

Neidenei G. Ferreira, Dalva A. L. Almeida, Alexandre Carvalho Jr., Carla P. Fonseca, Maurício R. Baldan. "Electrochemical Performance of Supercapacitors formed by PAni/FC and PAni/CNT/CF" submetido In: **224th ECS Meeting** in San Francisco, California, 2013.

Dalva Alves de Lima Almeida, Carla Polo Fonseca, Maurício Ribeiro Baldan, Neidenêi Gomes Ferreira “Electrochemical Characterization of the Composite CF/ PAni/CNT” publicado In: **Program of the 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)**, Praga, 2012.

Dalva Alves de Lima Almeida, Erica Freire Antunes, Mayara Camila Duarte de Oliveira, Viviane Q. da Silva, Vagner E. C. Marques, Carla Polo Fonseca, Maurício Ribeiro Baldan, Neidenêi Gomes Ferreira “Synthesis of CF/CNT/PAni for the electrode

of electrochemical capacitors” publicado In: **Program of the 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)**, Praga, 2012.

Almeida, D. A. L., Fonseca, C. P., Baldan, Mauricio R., Ferreira, N. G. “CF/PAni/MWNT Composites Material, A Novel Electrode To Supercapacitor” In: 220th ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit, 2011, Boston - Massachusetts – USA. **220th ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit**. PENNINGTON - NJ - USA: SOY INK, 2011. v. único.

Fonseca, C. P., Almeida, D. A. L., Baldan, Mauricio R., Ferreira, N. G. “NO₂ Gas Sensing Using a CF/PAni Composite as Electrode” In: 220th ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit, 2011, Boston- Massachusetts- USA. **220th ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit**. PENNINGTON - NJ - USA: SOY INK, 2011. v. único.

Almeida, D. A. L.; Fonseca, C. P.; Neves, S.; Ferreira, N. G., Síntese e caracterização de compósitos de fibra de carbono/polianilina visando aplicação em dispositivos eletroquímicos, publicado In: **34ª Reunião Anual da SBQ- Sociedade Brasileira de Química**, 2011 realizado em Florianópolis, Santa Catarina.

Almeida, D. A. L.; Fonseca, C. P.; Neves, S.; Ferreira, N. G., Caracterização e Comportamento Eletroquímico do Compósito de PAni/NTC como eletrodo em Supercapacitor do tipo I In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010**, Campos do Jordão. 19 CBECiMat, 2010.