

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIANILINA E FIBRA DE CARBONO VISANDO APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO E CONVERSÃO DE ENERGIA

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIT/CNPq/INPE)**

Mayara Camila Duarte de Oliveira
(EEL/USP, Bolsista PIBIT/CNPq)
E-mail: mayara_c_84@hotmail.com

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira
(LAS/CTE/INPE, Orientadora)
E-mail: neidenei@las.inpe.br

Dr. Maurício Ribeiro Baldan
(LAS/CTE/INPE, Co-Orientador)
E-mail: baldan@las.inpe.br

Ms. Dalva Alves de Lima Almeida
(LAS/CTE/INPE, Co-Orientadora)
E-mail: dalva.dri@gmail.com

São Jose dos Campos

2012

Mayara Camila Duarte de Oliveira

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIANILINA E FIBRA DE CARBONO VISANDO APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO E CONVERSÃO DE ENERGIA

Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIT/CNPq/INPE) realizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/SJC)

Área de concentração: Materiais Poliméricos Condutores, Compósitos e Eletroquímica.

Orientadores: Dra. Neidênei Gomes Ferreira (INPE), Dr. Maurício Ribeiro Baldan e Msc. Dalva Alves de Lima Almeida (INPE).

São José dos Campos

2012

AGRADECIMENTOS

A realização desta pesquisa só foi possível devido à abertura e confiança de inúmeras pessoas as quais manifesto minha gratidão.

À orientadora e amiga Dra. Neidenêi Gomes Ferreira pela gentileza, atenção, paciência e confiança dispensadas a mim.

À orientadora e amiga Ms. Dalva Alves de Lima Almeida que muito me ajudou nessa etapa e que despertou em mim o prazer pela pesquisa devido à sua orientação, confiança, paciência e amizade.

Aos professores da Escola de Engenharia de Lorena – USP, que durante todos esses anos me propuseram desafios e só fizeram somar para minha formação, meu crescimento intelectual e, sobretudo, pessoal.

Ao INPE, ao CNPq e À FAPESP por proporcionarem essa pesquisa possível.

Obrigada a todos que acreditaram no meu sucesso e que contribuíram direta e indiretamente para que ele fosse alcançado.

RESUMO

OLIVEIRA, M. C. D. **Síntese e Caracterização de Compósitos de Polianilina e Fibra de Carbono Visando Aplicação em Dispositivos de Armazenamento e Conversão de Energia**. 2012. 63f. Relatório do Final do Projeto PIBIT/CNPq/INPE, São José dos Campos, 2012.

Inicialmente foram feitos estudos bibliográficos a fim de se entender o comportamento dos materiais a serem trabalhados assim como as técnicas de análise a serem utilizadas de Carbono utilizada foi, obtida em diferentes temperaturas de grafitação (1000, 1500 e 2000°C), desenvolvida no AMR/CTA. Na síntese química da anilina almejou-se obter a maior porção condutora (até 50% de conversão em sal esmeraldina), pois proporcionando o controle de temperatura de reação e mantendo a agitação constante tende-se a uma polimerização homogênea e uniforme, possibilitando estabilidade na cinética da reação. Por fim, foi estudado profundamente o comportamento da interação desses materiais, onde o sinergismo dos compósitos binários foi comprovado através de análise morfológica, estrutural e eletroquímicas proporcionados pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman (ER), Difractometria de Raios X (DRX) e Voltametria Cíclica (VC). A atividade dentro do laboratório iniciou-se com a síntese química do polímero sobre a FC1000°C, produzindo compósitos binários com características condutoras (eletrodos FC/PAni), nos períodos de 30, 60, 90 120e 150 minutos. Foram obtidos ótimos e esclarecedores resultados experimentais, comprovados posteriormente nas etapas de caracterização. Devido interesse e curiosidade da aluna foram feitas simulações do funcionamento real do eletrodo onde foi possível quantificar a resposta eletroquímica através de testes de carga e descarga (CD) utilizando-se ciclos de par redox a correntes fixas. Outra etapa foi comparar os resultados dos compósitos binários a -5°C (deste trabalho) aos resultados dos compósitos binários a -10°C (trabalho precursor da aluna de doutorado), onde foi percebido que a temperatura e o período de deposição são variáveis de grande impacto na eficiência eletroquímica dos compósitos binários agindo diretamente no efeito de percolação devido à dificuldade de controle da massa molecular. Fez-se ainda, comparações da eletroatividade dos compósitos ternários (FC/NTC_{CVD}/PAni) produzidos pela aluna de doutorado com os compósitos binários (FC/PAni) produzidos nesse trabalho gerando conclusões interessantes que rendeu um trabalho para apresentação em congresso. Por fim, como os compósitos produzidos nesse estudo obtiveram resposta de *C_{esp}* da ordem de supercapacitores, os materiais produzidos podem ser utilizados como eletrodos em armazenadores e conversores de energia desses dispositivos.

Palavras-chave: Polímero condutor. Polianilina. Fibra de Carbono. Compósitos. Eletrodos. Eletroquímica. Armazenadores e Conversores de Energia.

ABSTRACT

OLIVEIRA, M. C. D. **Synthesis and Characterization of Composite Polyaniline/Carbon Fiber aiming at implementation in Storage Devices and Energy Conversion.** 2012. 63 p. Final Report of Project PIBIT / CNPq / INPE, São José dos Campos, 2012.

Initially literature searches were performed in order to understand the behavior of the materials to be worked as well as analysis techniques to be used. The carbon fiber used was obtained at different temperatures of graphitization (1000, 1500 and 2000 ° C), developed in the AMR / CTA. In the chemical synthesis of aniline, aimed to obtain the most-conducting portion (50% conversion in the emeraldine salt), for providing control of reaction temperature with constant stirring tends to a polymerization homogeneous and uniform, providing stability in the reaction kinetics. Finally, the behavior was studied in depth the interaction of these materials, where the synergism of binary composites was confirmed by morphological, structural and electrochemical analysis, provided by Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman spectroscopy (RS), X-ray diffraction (XRD) and cyclic voltammetry (CV). The activity in the laboratory was initiated with the chemical synthesis of the polymer on the FC1000 ° C, producing composite binary conductive characteristics (FC electrodes / PANi) in periods of 30, 60, 90 120e 150 minutes. We obtained excellent and illuminating experimental results, proven in later stages of characterization. Because of this student interest and curiosity were made simulations of actual operation of the electrode where it was possible to quantify the electrochemical response by testing for charge and discharge (CD) using redox cycles of the current fixed. Another step was to compare the results of composite binary -5 ° C (this work), the results of composite binary at -10 ° C (early work of doctoral student), where it was noticed that the temperature and the period of deposition vary a great impact efficiency of electrochemical composite binary acting directly on the effect of seepage due to the difficulty of controlling the molecular weight. There was also a comparison of electro activity of ternary composites (CF/NTCCVD / PANi) produced by a doctoral student and the binary composites (CF/PAni) produced at this work, generate findings that yielded an interesting work for presentation to Congress. Finally, as the composites obtained in this study response Cesp order of supercapacitor, the material produced may be used as electrodes in storages and power converters are provided.

Keywords: Conductive Polymer. Polyaniline. Carbon Fiber. Composites. Electrodes. Electrochemistry. Storage devices. Power Converters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Escala de condutividade dos materiais[11] adaptado	12
Figura 2	Estados de oxidação da Polianilina: leucoesmeraldina, pernigranilina, esmeraldina e esmeraldina protonada [26].....	14
Figura 3	Estrutura química da acrilonitrila e poliacrilonitrila(PAN)	15
Figura 4	Sequencia de produção da PAN até a grafitação para produção da FC [26]	15
Figura 5	Organização térmica da FC [28]	16
Figura 6	Estrutura da grafite: espaçamento inter lamelar (L_c) e intra lamelar (L_a) [29]	16
Figura 7	Representação das bandas G e D no espectro de carbono [39]	21
Figura 8	FC 1000°C (a), FC 1500°C (b) e FC 2000°C (c)	24
Figura 9	Micrografias da FC 1000°C em diferentes aumentos	25
Figura 10	Micrografias da FC 1500°C em diferentes aumentos	25
Figura 11	Micrografias da FC 2000°C em diferentes aumentos	26
Figura 12	Espectro Raman da FC em diferentes temperaturas de grafitação ..	26
Figura 13	Espectros de raio X das FCs em diferentes temperaturas de grafitação	28
Figura 14	Espectro Raman da PANi, FC e dos compósitos de FC/PAni em diferentes períodos de deposição	30
Figura 15	Difratometria de Raios X da FC, PANi e do compósitos FC/PAni em diferentes períodos deposição	32
Figura 16	Micrografias de MEV da Fibra de Carbono (a) e da PANi (b)	33
Figura 17	Micrografias de MEV do compósito em 30 min de deposição	33
Figura 18	Micrografias de MEV do compósito em 60 min de deposição	33
Figura 19	Micrografias de MEV do compósito em 90 min de deposição	34
Figura 20	Micrografias de MEV do compósito em 120 min de deposição	34
Figura 21	Micrografias de MEV do compósito em 150 min de deposição.....	34
Figura 22	Gráfico da Voltametria Cíclica da Fibra de Carbono 1000°C [63]	36
Figura 23	Gráfico da Voltametria Cíclica da PANi pó [63]	37

Figura 24	Gráfico da Voltametria Cíclica do Compósito com 30 e 60 min. de deposição	37
Figura 25	Gráfico da Voltametria Cíclica do Compósito com 90 e 120 min. de deposição	38
Figura 26	Gráfico da Voltametria Cíclica do Compósito com 150 min. de deposição	38
Figura 27	Gráficos de Reversibilidade de FC/PAni em 30 e 60 min de deposição	39
Figura 28	Gráficos de Reversibilidade de FC/PAni em 90 e 120 min de deposição	39
Figura 29	Gráfico de Reversibilidade de FC/PAni em 150 min de deposição ...	39
Figura 30	Gráfico da Voltametria Cíclica em 10mVs^{-1}	41
Figura 31	Gráficos de CD dos compósitos FC/PAni em 30 e 60 min de deposição	42
Figura 32	Gráficos de CD dos compósitos FC/PAni em 90 e 120 min de deposição	42
Figura 33	Gráfico de CD do compósito FC/PAni em 150 min de deposição	43
Figura 34	Gráfico da massa de polímero <i>versus</i> o tempo de obtenção das amostras	44
Figura 35	Gráfico de Capacitância Especifica (Fg^{-1})	44

LISTA DE TABELAS E QUADRO

Tabela 1	Principais polímeros condutores [S/cm] [10] adaptado	13
Quadro 1	Velocidades de varredura de VC <i>versus</i> intervalo de potencial	23
Tabela 2	Efeito da cristalinidade por TT e os valores de L_a calculados	27
Tabela 3	Varição de d_{002} , L_c e L_a em função do tratamento térmico	29
Tabela 4	Valores de 10mV s^{-1}	40
Tabela 5	C_{esp} em $500\mu\text{A}$	43
Tabela 6	Comparação da C_{esp}	46

SUMÁRIO

1.	Introdução	11
1.1	Armazenadores de Energia	11
1.2	Polímeros Condutores	12
1.3	A Polianilina (PAni)	13
1.4	A Poliacrilonitrila (PAN)	14
1.5	A Fibra de Carbono (FC)	15
1.6	O Compósito	17
2.	Materiais e Métodos	18
2.1	Síntese de obtenção do compósito FC/PAni	18
2.2	Técnicas de Caracterização	19
2.2.1	Espectroscopia Raman (ER).....	19
2.2.1.1	As bandas D e G	20
2.2.2	Difratometria de Raios X (DRX)	21
2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
2.2.4	Caracterização Eletroquímica	23
2.2.4.1	Voltametria Cíclica (VC)	23
2.2.4.2	Análise Cronopotenciométrica	23
3.	Discussão dos Resultados	24
3.1	Análise da FC em Diferentes Temperaturas de Tratamento Térmico ...	24
3.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras de Carbono	25
3.1.2	Espectroscopia Raman das Fibras de Carbono	26
3.1.3	Difratometria de Raios X das Fibras de Carbono	28
3.2	Análise dos Compósitos Binários à Base de Fibra de Carbono e Poli- anilina	29
3.2.1	Espectroscopia Raman dos compósitos Binários	29
3.2.2	Difratometria de Raios X dos compósitos Binários	31
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos Binários	32
3.2.4	Voltametria Cíclica dos Compósitos Binários	35
3.2.5	Análise Cronopotenciométrica	41

3.3	Comparação de valores de Capacitância Específica	45
4.	Conclusão	47
5.	Sugestão para Trabalhos Futuros	48
6.	Atividades e Produções efetuadas durante a Iniciação Científica	49
	Referências	50
	Anexo A – a) Certificado de Participação XX SIBAE	55
	b) Certificado de Apresentação XX SIBAE	55
	c) Certificado de Premiação XX SIBAE	56
	d) Resumo Estendido publicado em anais de Congresso XX SIBAE .	57
	e)Pôster XX SIBAE	59
	Anexo B – Resumo submetido, aceito e publicado no livro de resumos SICINPE	
	2012	60
	Anexo C – Resumo Submetido e Aceito no ISE	61
	Anexo D – Resumo Submetido no XXXIII CBRAVIC	62

1. Introdução

As pesquisas sobre polímeros condutores têm sido intensificadas devido larga aplicabilidade em dispositivos de armazenagem e conversão de energia e para isso, materiais com propriedades peculiares foram empregados.

A polianilina é uma boa opção de polímero intrinsecamente condutor devido ao seu baixo custo, maior eficiência, fácil polimerização e menor impacto ambiental. A fibra de carbono (FC) grafitizada é outro material que tem tido destaque, por apresentar altos módulos além de elevada resistência mecânica e estabilidade ao ataque químico. Esses dois materiais unidos na forma de compósitos têm suas propriedades condutoras elevadas devido ao sinergismo entre eles uma vez que o ótimo caráter condutor do polímero é somado à grande área superficial e resistência mecânica da fibra.

Ao longo desse trabalho foram estudadas e discutidas as características dos materiais isolados e na forma de compósitos binários. A polianilina foi sintetizada sobre FC 1000°C, de 30 a 150 minutos, que foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman, Difractometria de Raios X, Voltametria Cíclica (VC) e teste de carga e descarga (CD) visando propor um material compósito de fácil processabilidade, mais leve, mais econômico, atóxico, mais eficiente, e com maior resposta eletroquímica.

1.1. Armazenadores de Energia

Em geral, armazenadores e conversores de energia são compostos por eletrodos dispostos paralelamente que geram corrente elétrica em meio eletrolítico [1]. Eles podem ser constituídos de óxidos de metais, polímeros condutores e/ou materiais carbonosos.

Nas pilhas e baterias ocorre a conversão de energia química que é transmitida na forma de energia elétrica, geralmente, através de eletrodos imersos em meios líquidos, géis ou até mesmo sólidos [2], nos supercapacitores (SCs), a base de óxidos de metais e polímeros condutores, a corrente elétrica é gerada pelas reações redox (processo de pseudo capacitância) enquanto que em materiais carbonosos a energia é dada através do carregamento da dupla camada (efeito capacitivo), devido interação entre o eletrólito e

a superfície do eletrodo, uma vez que as trocas de cargas nesses dispositivos acontecem em velocidades muito superiores às pilhas e baterias. Essa corrente gerada nos SCs é constituída pelo somatório de duas forças conhecidas como faradaica (oxiredução) e a capacitiva (formação da dupla camada) [2].

Comparadas às baterias (ciclabilidade < 1000)[3], os SCs são as opções mais modernas e eficientes, no entanto, são limitados por não serem capazes de armazenar energia por um longo período de tempo [4,5], porém, possuem menor massa física, causam menor dano ao meio ambiente, são flexíveis, possuem alta ciclabilidade (de 10 a 12 anos), baixa impedância, têm alta eficiência por ciclo (90-95%) [6,7], dentre outras. O desafio, portanto, está em melhorar as características desejáveis dos eletrodos. [6].

1.2. Polímeros Condutores

Os polímeros são macro moléculas de elevado peso molecular constituídos por ligações simples e duplas (conjugadas) que, em sua maioria, são isolantes. Posteriormente foi descoberto que quando as ligações π do polímero sofrem uma ação externa, essa ligação química é quebrada e o polímero adquire características condutoras, processo chamado de dopagem [8-11]. A condutividade dos materiais é representada de acordo com a morfologia, característica e processo de dopagem única de cada material.

Na Figura 1, pode-se perceber a transição de condutividade dos materiais, onde a PANi apresenta uma condutividade muito elevada da ordem de 10^5 S/m [10, 12, 13], enquanto os metais são da ordem de 10^6 S/m, e os materiais amorfos como o diamante têm 10^{-12} S/m [11].

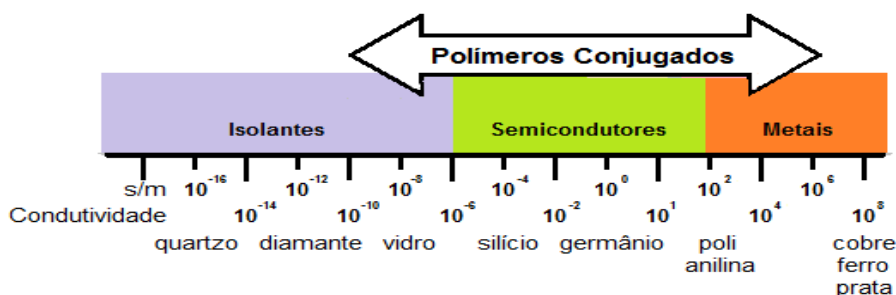
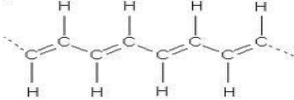
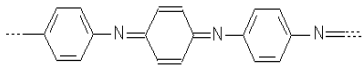
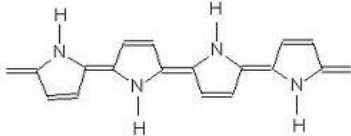
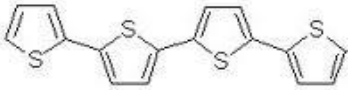
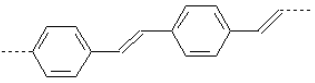


Figura 1 – Escala de condutividade dos materiais [11] adaptado.

Dentre os métodos de polimerização mais usuais (fotoquímica, eletroquímica e química), o mais utilizado industrialmente é a síntese química por ser de fácil síntese e dopagem.

Os polímeros condutores são amplamente empregados como materiais armazenadores de energia, sensores eletroquímicos, eletroanálises, sistemas eletrônicos, proteção contra corrosão, dentre outras [9,15]. Algumas de suas estruturas podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais polímeros condutores em S/cm [16](adaptado).

Polímero Condutor	Condutividade S/cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli (p-fenileno vinileno)	1

1.3.A Polianilina (PAni)

A PAni vem sendo estudada e utilizada para compor eletrodos [17,18], pois possui alto nível de dopagem, alta eletroatividade, excelente estabilidade e alta capacitância específica (400-500 F.g⁻¹ em um ácido médio), boa estabilidade ambiental [19], condutividade elétrica controlável (varia com o agente dopante) [19,20] e por ser facilmente sintetizada [20], embora apresente como desvantagem a própria necessidade de dopagem para se tornar eletricamente carregada [21] além da dificuldade de reprodutibilidade em laboratório.

Em geral, sua capacitância específica é alta, comprovado por sua alta ciclabilidade [22,23].

Possui um número bem definido de estados oxidativos, dos quais a forma esmeraldina é a mais estável. A base esmeraldina (isolante) reage com o ácido, resultando na forma sal esmeraldina (condutora). Essa reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios da PANi (-N=) [10,11].

A PANi exibe diferentes colorações de acordo com variação de condições de pH ou potencial elétrico [11], que podem ir do amarelo ao violeta/púrpura [24].

Considerando o controle do tempo e da temperatura pode-se obter um polímero altamente dopado (com até 50% de sal esmeraldina formado referentes às unidades quinonas na estrutura) e tentar controlar a sua deposição, de forma a existir uma tendência de uniformidade e de espessura [24,25,26]. Acredita-se que essa uniformidade da polimerização atue diretamente na condutividade do material.

A Figura 2 apresenta detalhadamente a progressão dos diferentes estados de oxidação da polianilina.

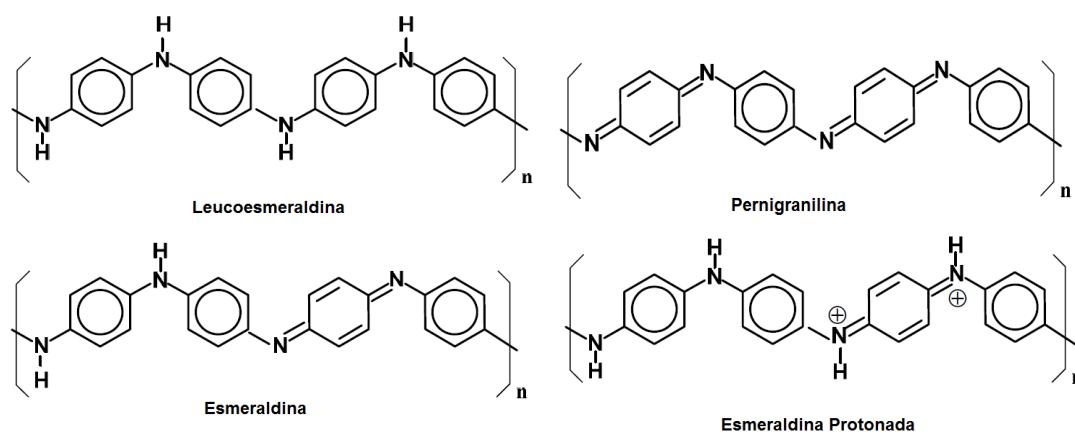


Figura 2– Estados oxidativos da Polianilina: leucoesmeraldina, pernigranilina, esmeraldina e esmeraldina protonada [27].

1.4.A Poliacrilonitrila (PAN)

Polímero totalmente sintético e quimicamente homogêneo, com cadeia contínua de carbono e cadeias laterais de nitrila (Figura 3), dispostas à ciclização que tem um teor de carbono de 60%, baixa resistência à luz, baixa resistência ao ataque biológico e possui baixa absorção de água.

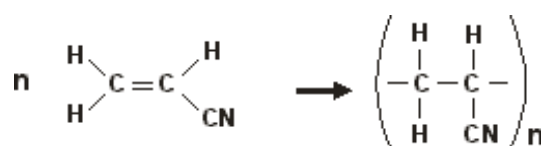


Figura 3– Estrutura química da acrilonitrila e poliacrilonitrila (PAN) [28].

A PAN sofre estabilização oxidativa (PANox) a fim de conceder orientação às camadas de grafite com a expulsão dos heteroátomos que é necessário para conferir resistência mecânica.

Nessa etapa oxidativa não ocorre transformação química, apenas o alinhamento das cadeias e em seguida, seu anelamento, sendo o nitrogênio da PAN um dos componentes desse anel. Por último a PANox sofre carbonização a altas temperaturas em atmosfera inerte (N₂ ou Ar) (Figura 4).

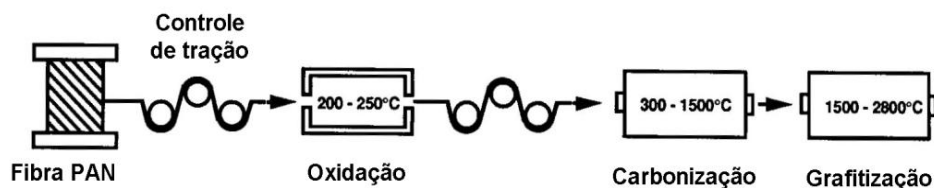


Figura 4– Sequência PAN até a grafitização para obtenção da FC [29].

A temperatura de carbonização da PANox é dada a uma taxa constante de aquecimento e resfriamento, a fim de evitar o relaxamento das cadeias, onde poderiam acontecer ligações cruzadas ou causar alterações físicas e/ou químicas da estrutura polimérica. Ocorre assim, maior compactação dos anéis e aumento da massa específica se comparada à sua matéria-prima [12,29, 30].

1.5.A Fibra de Carbono (FC)

As fibras de carbono são materiais porosos de baixa massa específica e alta resistência às substâncias químicas, possuem inigualáveis propriedades mecânicas, com alto módulo de elasticidade e resistência à tração conforme aumento de temperatura de

grafitização, devido ao empilhamento ordenado das folhas de grafeno causado pela expulsão de impurezas como mostrado na Figura 5.

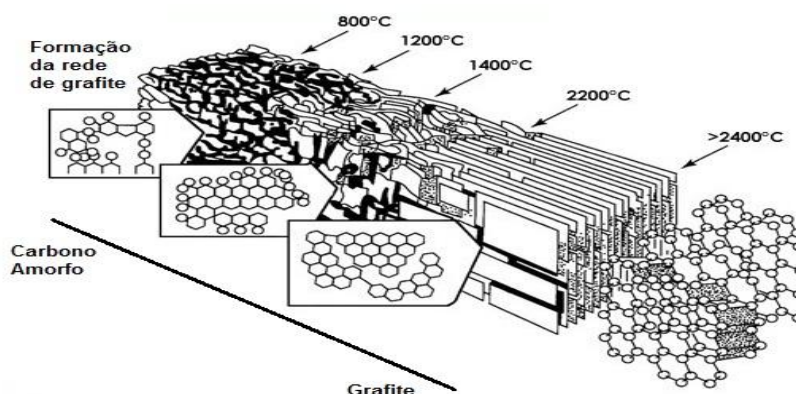


Figura 5 - Organização térmica da FC [31].

Os átomos de carbono estão situados diretamente acima e abaixo em lamelas adjacentes. No carbono-grafite essa é a região de L_c , e é perpendicular às lamelas AB, e a região de L_a , paralela às lamelas AB, conforme pode ser visto na Figura 6. Existem ainda regiões cristalinas onde as lamelas de carbono não estão empilhadas em uma sequência específica.

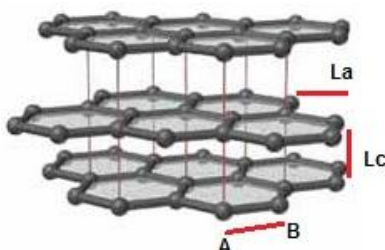


Figura 6 – Estrutura da grafite: espaçamento inter lamelar (L_c) e intra lamelar (L_a) [32].

O grafite contém hibridização sp^2 dos átomos de carbono arranjados dimensionalmente na forma de uma colméia de abelha. Sua boa condutividade elétrica e térmica são devido às regiões de intercamadas dos átomos de carbono que estão unidos por ligações covalentes originadas de sobreposição dos orbitais hibridizados sp^2 e das ligações metálicas provenientes da deslocalização do orbital p_z , ou seja, ligações π [11,15]. O grafite tem alto módulo de elasticidade no plano paralelo e baixo módulo no plano perpendicular apresentando comportamento altamente anisotrópico.

1.6.O Compósito

Os compósitos de fibra de carbono são materiais avançados para a indústria aeroespacial, automobilística, artigos esportivos e outras aplicações devido à sua alta resistência, alto módulo, baixa densidade e custos moderados, além de boa resistência à altas temperaturas, como requerida pela indústria aeroespacial [31, 32].

Como o preço das FCs têm diminuído, sua empregabilidade tem aumentado nas empresas de construção civil onde ele agrega reforço ao concreto [33,34]. A incorporação de vários materiais porosos de carbono com a PANi tem se mostrado muito atrativa devido à estabilidade reforçada que esse polímero proporciona e aos valores eletroquímicos maximizados obtidos [22,35]. O material compósito (FC/PAni) apresenta características peculiares, melhorando significativamente a resistência à oxidação, a resistência à fratura, alta condutividade elétrica e térmica, dentre outras, sendo os melhores componentes para utilização em eletrodos eletroquímicos [36].

2. Materiais e Métodos

Neste trabalho, compósitos binários de fibra de carbono e polianilina foram sintetizados quimicamente onde a forma oxidada do polímero foi obtida sobre a fibra de carbono. Em seguida, os compósitos foram analisados morfológica, estrutural e eletroquimicamente pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman, Difractometria de Raios X, Voltametria Cíclica e Teste de Carga e Descarga, que serão detalhados a seguir.

Todas as etapas foram realizadas nas instalações do INPE em São José dos Campos.

2.1. Síntese de obtenção do compósito FC/PAni

As sínteses de todas as amostras foram feitas em duplicata em 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.

Os experimentos foram feitos em capela uma vez que o monômero (anilina) e os subprodutos da síntese (compostos aromáticos, a maioria aminas) são tóxicos.

As FCs 1000°C foram cortadas no tamanho de 1 cm², numeradas, pesadas e armazenadas nos porta-amostras. Cada lote continha oito amostras.

A solução oxidante de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈ de 0,035 mol.L⁻¹) foi preparada com solução de NaCl 3 mol.L⁻¹/HCl 1 mol.L⁻¹ e reservada.

Quantidade suficiente de solução aquosa de NaCl/HCl foi colocado em um béquer adaptado para 200 mL e este foi, imediatamente, levado ao banho de gelo sob vigorosa agitação até atingir a marca de -5°C, onde as fibras, numeradamente, foram colocadas na solução de NaCl/HCl previamente preparada, para se adaptarem ao ambiente uma vez que essas são hidrofóbicas.

Em seguida, um pequeno volume do monômero de anilina (0,1 mol.L⁻¹) destilada (Marca Aldrich) foi adicionado ao béquer que contém a solução inicial de NaCl/HCl. O gotejamento da solução oxidante de persulfato de amônio foi dado lentamente até que com alguns minutos de reação já pode ser observada a mudança na coloração de incolor para o verde escuro.

Ao final dos respectivos tempos, as fibras foram retiradas da solução sintetizada, acondicionadas nos porta-amostras e mantidas em repouso, a fim de assegurar a completa polimerização. Em seguida, foram lavadas com solução de HCl para a remoção do NaCl em excesso, e encaminhadas para a secagem à vácuo assegurando total desumidificação.

A solução polimerizada remanescente no béquer pós polimerização, foi filtrada com funil de Büchner, lavada com solução de HCl e secada à vácuo. O filtrado foi incolor uma vez que a coloração verde é característica do polímero que fica retido no papel filtro.

2.2. Técnicas de Caracterização

2.2.1. Espectroscopia Raman (ER)

A ER consiste numa fonte monocromática de luz que é espalhada pelo objeto, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente, para obter informações sobre a composição química do objeto a partir da diferença de energia. Através de um feixe monocromático de radiação de baixa potência que ilumina pequenas áreas definidas da amostra e espalha-se em todas as direções, uma parcela da radiação é espalhada inelasticamente. As frequências precisam ser separadas para terem suas intensidades medidas. Se for usado um microscópio óptico convencional, a microscopia Raman permite o estudo de áreas de até 10^{-6} m de diâmetro [37,38]. A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia de vibração dos átomos, e essa sequência de vibrações permite descobrir como os átomos estão ligados, além de fornecer informações sobre a geometria molecular e sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente. Proporciona, ainda, a diferenciação de substâncias que têm diferentes estruturas cristalinas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química [39].

A ER é uma técnica não destrutiva e que não necessita de preparação específica para análise das amostras. No espectro resultante, quando se trabalha com estruturas

semicristalinas existem interferências chamadas de ruídos, essas devem ser atenuadas para serem melhores analisadas [38,39].

Para essa análise foi utilizado o equipamento Renishaw Microscopy System, modelo 2000. O aparelho utilizado tem espectros de espalhamentos Raman com excitação de laser verde de 2,41 eV e com comprimento de onda de 514,5 nm. A faixa de deslocamento utilizada foi de 300 a 3000 cm^{-1} , sendo possível analisar a região específica das bandas D e G da FC e obter os picos da PANi e do compósito [40].

Para se quantificar o espaçamento intralamelar (L_a) e o interlamelar (L_a) das folhas de grafeno da fibra de carbono obtidas em 1000, 1500 e 2000°C foram utilizados as equações de Cançado (Equação (1)) e Knight (Equação (2)), respectivamente.

$$L_a = \frac{560}{E_1^4} * \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad \text{Equação (1)}$$

$$L_a = 4,4 * \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde L_a é cristalinidade da fibra, E_1^4 é a energia de excitação do laser e I_D/I_G é a razão das intensidades das bandas.

2.2.1.1. As bandas D e G

A técnica Raman pode identificar o carbono e destingi-lo dentre outros materiais e ainda conseguem identificar alótropos diferentes como estruturas sp^2 (grafeno, FC) e sp^3 (diamante) uma vez que cada material tem a sua “impressão digital” convertida em deslocamento Raman (cm^{-1}).

A Figura 7 mostra as bandas G e D que são ferramentas fundamentais no espectro do Raman de materiais carbonosos.

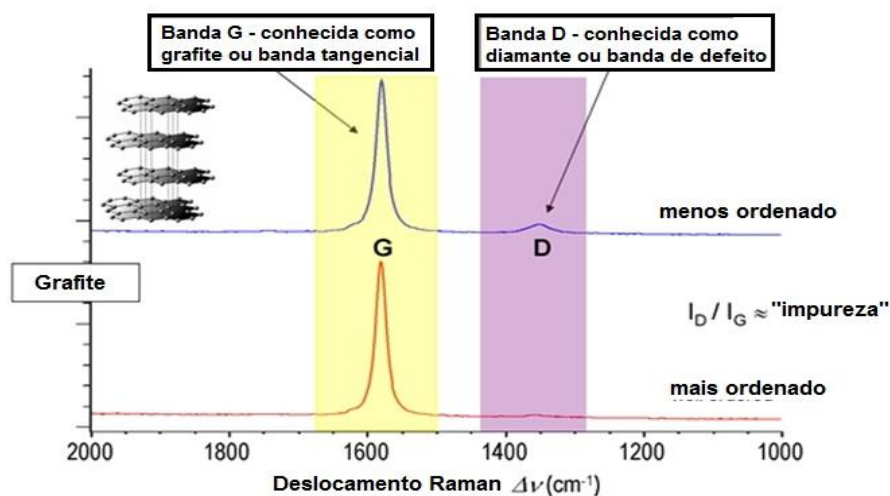


Figura 7 – Representação das bandas G e D no espectro raman [41].

É característico de uma estrutura carbonosa quando a banda G está bem pronunciada, que geralmente está localizada entre 1500 e 1600 cm^{-1} e representa a primeira ordem de simetria.

Em contrapartida, a banda D em materiais carbonosos, está relacionada à desordem induzida devido às distorções do tamanho finito das partículas e de efeitos de distorção das redes, ou seja, o tamanho dos planos dos cristais de grafite localizados entre 1200 e 1400 cm^{-1} . Estas bandas devem ser pequenas ou praticamente inexistentes [35].

2.2.2. Difractometria de Raios X (DRX)

É uma técnica usual de caracterização micro estrutural de materiais cristalinos e semi-cristalinos por espalhamento elástico dos raios X [42], onde a proximidade dos planos e sua organização afeta diretamente a condução de energia.

Utilizando-se da lei de Bragg, da Equação (3) [43] é possível explicar os efeitos difrativos observados no espalhamento de ondas incidentes na amostra representados nos espectrogramas.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação (3)}$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é ao ângulo de incidência de raios X [43].

De acordo com a literatura [44], os vários planos das estruturas cristalinas possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons. Esses planos cristalinos podem ser calculados através da Equação (4) de Scherrer [43].

$$D = L_c = \frac{(0,89 \lambda)}{\beta \cos \Theta} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde λ é comprimento de onda que é igual a 1,54 nm, Θ é ângulo de difração, D é tamanho do cristalito e β é largura do pico de difração.

As amostras analisadas por XRD compreenderam o intervalo estabelecido pela literatura de 10° a 70° (2Θ) sob tempo de integração de 10s, passo de 0,02° e comprimento de onda λ de 1,54 nm de Cu-K α . [41], para isso foi utilizado o equipamento de difratometria de raios X, da marca Philips X'Pert MRD.

2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizada para caracterizar propriedades da composição cristalográfica, superficial e de topografia, ela gera uma visão qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras [44-46].

A versatilidade do MEV é dada pela diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra [46,47], que explica a possibilidade de fazer análises de textura e quantificação de fases com números atômicos distintos, além de identificar a composição química.

Pode ser utilizado em inúmeras aplicações devido às várias áreas que essa técnica abrange [47,48], pois se obtém visualizações bem claras da superfície dos materiais. Para essa etapa foi utilizado o microscópio JEOL, modelo JSM-5310.

2.2.4. Caracterização Eletroquímica

2.2.4.1. Voltametria Cíclica (VC)

Amplamente utilizada quando se trata de polímeros condutores e materiais com superfícies metálicas [48] para a investigação dos parâmetros relacionados à eletroatividade do material.

São utilizadas diferentes velocidades de varredura que podem variar conforme o tipo de material. Nesse experimento foi utilizado o intervalo representado no Quadro (1) [48,49] a seguir.

Intervalo de potencial (V)	Velocidades de Varredura (mVs ⁻¹)
-0,1– 0,78	1 / 5 / 10 / 25 / 50 / 75 / 100

Quadro 1- Velocidades de varredura de VC *versus* intervalo de potencial.

A medição é realizada com uma célula eletroquímica de três compartimentos, sendo: um de platina como contra eletrodo, Ag/AgCl (3 mol.L⁻¹ KCl) como eletrodo de referência e o composto binário obtido como eletrodo de trabalho, todos imersos em uma solução eletrolítica de H₂SO₄ de 1 mol.L⁻¹, utilizado o potenciostato PGSTAT302 com módulo FRA (AUTOLAB – EcoChemie).

A análise é dada pela corrente resultante da transferência de elétrons que ocorre durante a redução ou a oxidação de espécies eletroativas, sobre a superfície do eletrodo [49,50,51], nesse trabalho, a VC foi utilizada apenas para análises qualitativas referentes ao o perfil eletroativo dos eletrodos.

2.2.4.2. Análise Cronopotenciométrica

É um método antigo e simples caracterizado por ter como variável de controle a corrente que circula no sistema, a qual sofre variação por meio de uma resistência [51,52], assim, quantificou-se a carga armazenada e liberada pelos eletrodos [49], simulando uma condições de uso real realizada através do teste de carga e descarga (CD).

Foram utilizados potenciais de corrente definidos [49], a fim de se obter o perfil capacitivo do eletrodo através da estabilização da resposta eletroquímica [50,52].

Utilizou-se o potenciostato utilizado é o PGSTAT302 com módulo FRA (AUTOLAB – EcoChemie).

Os valores de capacitância específica foram calculados pela Equação (5) [49,52].

$$C_{esp} = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta v \cdot m} [F g^{-1}] \quad \text{Equação (5)}$$

Onde C_{esp} é a capacitância específica ($F \cdot g^{-1}$), i é a corrente aplicada (A), Δt é a variação do tempo (s), Δv é igual à variação do potencial (V), referente ao segmento linear da curva de descarga e m , é a massa (g) do eletrodo ativo [49,53].

3. Discussão dos Resultados

3.1. Análise da FC em Diferentes Temperaturas de Tratamento Térmico

As fibras de carbono utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir da grafitação de feltros de poliacrilonitrila no AMR/CTA. Fibras de carbono adquiriram propriedades cerâmicas, devido tratamento térmico nas temperaturas de 1000, 1500 e 2000°C (Figura 8 (a), (b) e (c)) com o intuito de estudar os efeitos de influência de temperatura sobre a organização e qualidade da fibra de carbono.

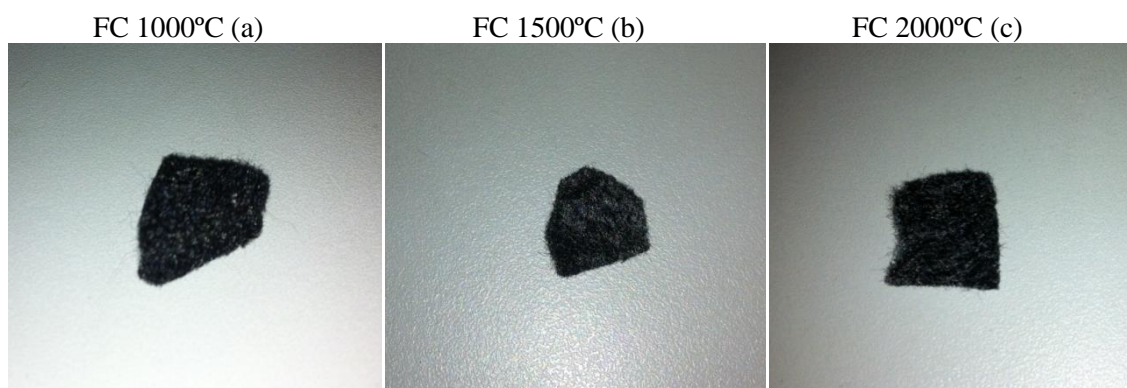


Figura 8– FC 1000°C (a), FC 1500°C (b) e FC 2000°C (c).

Foram feitas análises estruturais nas FCs a fim de se compreender o grau de cristalinidade das fibras e, por fim, explicar a utilização desse material como base estrutural porosa de grande área superficial empregadas na confecção dos compósitos devidos, aos já mencionados, altos módulos e resistências mecânica e química.

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras de Carbono

Foram feitas micrografias das FCs para comparar as superfícies. Segundo consta na literatura [31,35], o carbono apresenta diversas formas estruturais, sendo a fibra de carbono uma das mais conhecidas, constituídas por ligações do tipo sp^2 . Pela Figura 8 (a), (b) e (c) pode ser observado que, decorrente tratamento térmico da FC a fibra adquire uma estrutura mais porosa de material semi-cristalino.

Conforme incremento na temperatura de grafitação, representados nas Figuras 9 - 11, a FC detém maior organização e menor espaçamento interlamelar devido à expulsão dos héteroátomos [31,34,35].

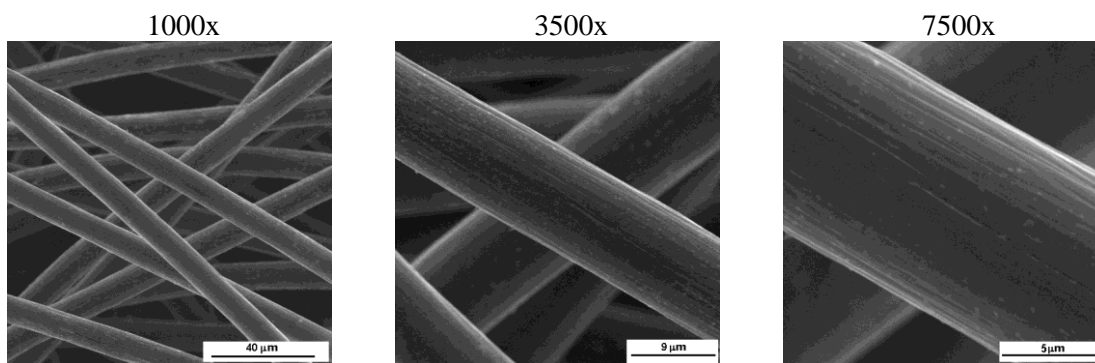


Figura 9 – Micrografias da FC 1000°C em diferentes aumentos.

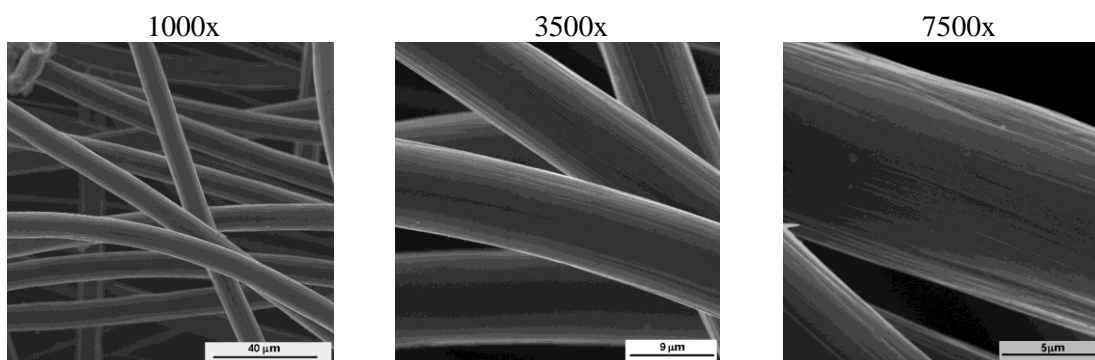


Figura 10 – Micrografias da FC 1500°C em diferentes aumentos.

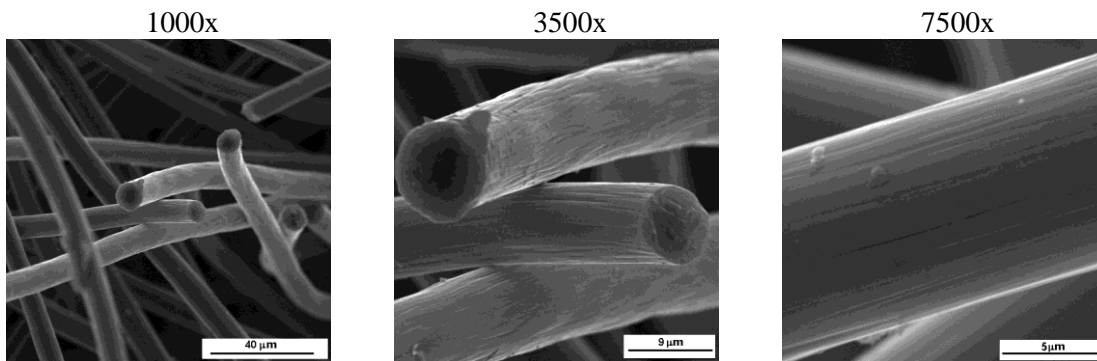


Figura 11 – Micrografias da FC 2000°C em diferentes aumentos.

Por essas micrografias foi possível o aumento da rugosidade (visualmente) que foi favorável assegurar a deposição do filme polimérico em sua superfície assim como garantir resistência mecânica ao compósito, comprovada pelos espectros de DRX e ER além dos cálculos efetuados, demonstrados a seguir.

3.1.2. Espectroscopia Raman das Fibras de Carbono

Com a ER foi possível identificar claramente os picos característicos dos materiais carbonosos.

No espectrograma representado na Figura 12 pode-se ver a posição da banda D com intensidade entre 1355 – 1360 cm^{-1} e a banda G com intensidade entre 1575 - 1600 cm^{-1} .

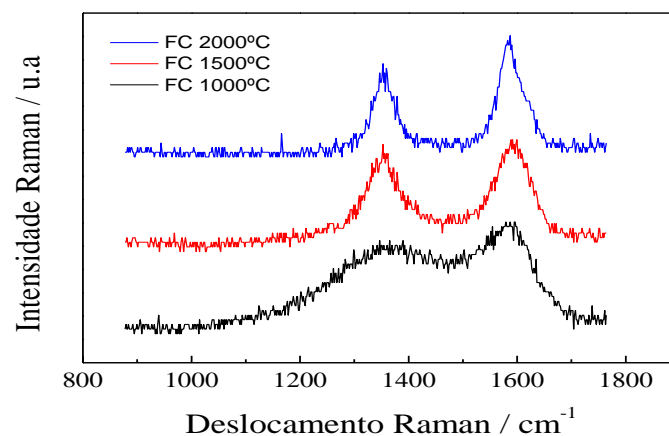


Figura 12 – Espectro Raman da FC em diferentes temperaturas de grafitação.

Está claro o aumento da organização das estruturas carbonosas devido à suave diminuição da amplitude do pico D (referente à desordem) e gradativo aumento do pico G (referente à organização), de acordo com o incremento da temperatura [40,49].

Cada elemento analisado possui sua curva característica, por isso houve necessidade de se calcular a grandeza L_a , uma vez que essa está relacionada ao direcionamento e espaçamento das lamelas das fibras de carbono e, conseqüentemente à sua cristalinidade.

A Equação (2) de Knight [40] foi utilizada para se examinar a largura da banda G e a razão de intensidade I_D/I_G . Outro autor conhecido como Cançado, desenvolveu uma Equação (1) mais refinada [35,40] onde propôs o uso das intensidades integradas das bandas D e G, para isso foram introduzidas pequenas correções na equação de Knight, sendo assim, foi possível obter uma aproximação de L_a .

Os resultados dos efeitos de tratamentos térmico (TT) na cristalinidade nas FCs estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 – Efeito da cristalinidade por TT das FCs e os valores de L_a calculados.

TT (°C)	Posição da banda		I_D/I_G	La (Å)	La (Å)
	D	G		Cançado	Knight
FC 1000°C	1379,86	1586,83	2,46	6,75	1,79
FC 1500°C	1356,63	1588,73	0,93	17,85	4,73
FC 2000°C	1355,1	1587,74	0,62	26,77	7,1

Pode ser observado que as variações obtidas nos valores pelos métodos de Cançado e Knight se referem à diminuição dos defeitos nas estruturas carbonosas através da aplicação das fórmulas devido ao aumento na cristalinidade das FCs. Acredita-se que, um material de estrutura mais organizada apresenta elevação em sua condutividade, confirmado pela Figura 10, que apresentou baixa condutividade para materiais amorfos e alta condutividade para materiais mais organizados.

3.1.3. Difractometria de Raios X das Fibras de Carbono

Pela DRX confirma-se o identificado pela ER, onde as fibras tendem a se tornar mais organizadas e resistentes devido ao aumento da temperatura de grafitação. Esse fato é observável pela presença dos picos situados entre $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ [40], como pode ser visto na Figura 13.

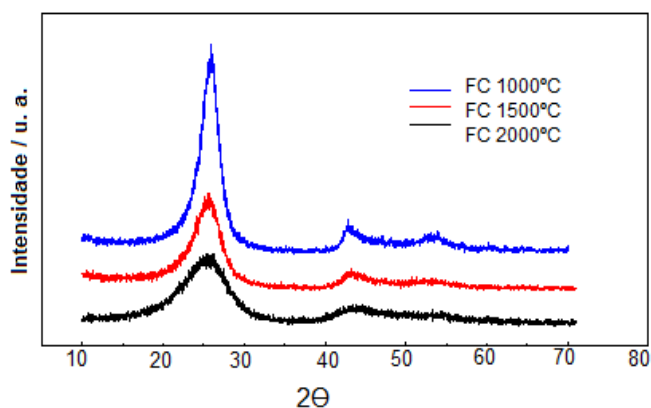


Figura 13 – Espectros de raio X das FCs em diferentes temperaturas de grafitação.

A primeira banda (002) intensa está na região de 25° , é pico característico de materiais carbonosos, sendo a flexão tida como parâmetro de grafitação do material, por permitir a distância interplanar.

Em seguida, encontra-se a banda de menor intensidade (100), na região de 43° , que é responsável pelos planos basais constituídos por hexágonos regulares de átomos de carbono [44,48,49].

A gradativa organização da FC pode ser confirmada pelo TT por diferentes características de medição e do material envolvido na intensidade dos picos e/ou bandas na difração de raios X como: a estrutura do material, fator de espalhamento, densidade atômica, secção transversal, densidade eletrônica e divergência do feixe de raios X fazem com que não se possam utilizar diretamente os valores de intensidade dos picos para determinar os valores de intensidade absoluta em unidades de elétrons.

Foi utilizada a Equação (3) de Bragg [40] para fazer as determinações das distâncias interplanares e a Equação (4) de Scherrer [40] para calcular os parâmetros associados ao tamanho do domínio, pois ambos são os responsáveis pelo surgimento da

primeira banda no diagrama de difração. Os tamanhos dos microcristalitos estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3 – Variação de d_{002} , L_c e L_a em função do tratamento térmico.

TT (°C)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	L_a (Å)
FC 1000°C	3,50	11,28	37,50
FC 1500°C	3,50	11,20	41,70
FC 2000°C	3,45	17,40	62,10

Tendo em vista que L_a é o tamanho do microcristalito intralamelar e que ele é determinado a partir do pico (100) e L_c é o tamanho do microcristalito interlamelar, comumente medido a partir do pico (002) [43,48,49], foi obtida a transição desses valores. Pode-se ainda perceber a crescente cristalinidade dos materiais grafitizados após o incremento da temperatura.

Diante desses resultados confirma-se a teoria de que as fibras grafitizadas, às temperaturas crescentes, se tornam mais cristalinas e organizadas o que reflete em suas propriedades de resistência física e química, ou seja, as FC são consideradas ótimas bases semi-cristalinas que tentem à contribuir com o aumento da condutividade quando em compósitos devido às características estruturais adquiridas pelo tratamento térmico.

3.2. Análise dos Compósitos Binários à Base de Fibra de Carbono e Polianilina

3.2.1. Espectroscopia Raman dos compósitos binários

A ER fornece informações estruturais que identificam os estados de oxidação, reticulação, dopagem, conformação de cadeias [54], força de ligações químicas e interações moleculares [55].

Pelo Raman de luz verde (514,6 nm) utilizado tem-se uma melhor descrição global do polímero uma vez que as características resultantes a partir das unidades quinóides apresentam uma intensidade diferente e mais forte se comparados às unidades benzênicas. Sendo assim, foi possível enxergar os grupos funcionais de forma clara e

definida na polianilina, tanto na forma sal quanto na forma base, de uma maneira semi-quantitativa.

Inicialmente pode-se perceber na Figura 14, que os picos dos materiais originais (FC e PAni) foram sobrepostos, originando os picos do material composto.

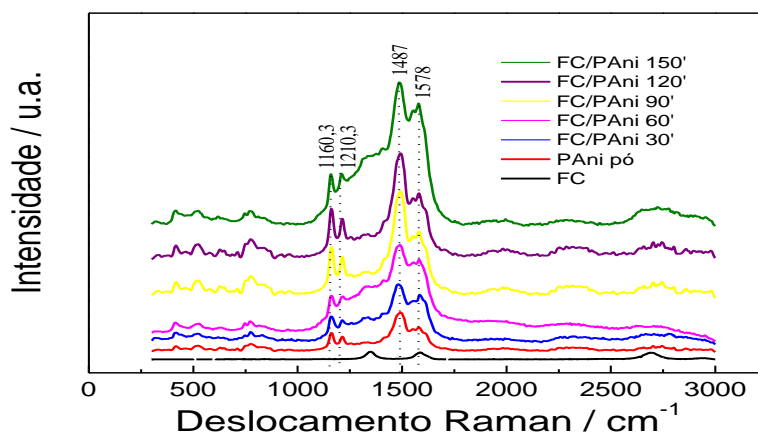


Figura 14 – ER da PAni, FC e FC/PAni em diferentes períodos de deposição.

A banda D tem seu máximo encontrado entre $1355 - 1360 \text{ cm}^{-1}$, referente à desorganização na estrutura cristalina e sofre um considerável decréscimo. A máxima intensidade da banda G ocorre na região de $1585 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ e corresponde à organização estrutural, a considerável elevação desse pico pode ser explicada pela definição das bandas e pelo estreitamento dos picos nos diferentes tempos de deposição [35,40].

Pode-se afirmar que houve uma deposição polimérica do filme de maneira uniforme, homogênea e organizada.

Os picos referentes às bandas D e G da FC foram recobertos pela polianilina e sofreram suave deslocamento, como pode ser visto na Figura 12, representando o aumento da condutividade e organização adquirida pelo material composto.

O intervalo entre $1100 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ correspondem às formas de estiramento das diferentes estruturas que implica em seus estudos separadamente.

De acordo com a literatura [56], a faixa de $1100 - 1210 \text{ cm}^{-1}$ correspondem às flexões dos anéis C-H; a faixa de $1520 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento dos

anéis C-C; e a faixa entre 1210 – 1520 cm^{-1} correspondem aos diferentes estiramentos C-N referente às aminas, iminas e pólarons.

Acredita-se que devido à flexão C-H ser a mais externa na cadeia do polímero, ela acaba sofrendo menor perturbação nos nitrogênios se comparados aos estiramentos C-C [56,57] conferindo o caráter condutor (sal esmeraldina).

A posição de 415,7 cm^{-1} corresponde a movimentação fora do plano bipolarônico de C-H e refere-se à torção da estrutura polarônica C-N-C, em 523 cm^{-1} encontram-se a amina na forma de grade polarônica e a torção da estrutura C-N-C bipolarônica que coexistem no polímero dopado [56].

A deformação do anel quinona do grupo C-H foi atribuída à posição 776 cm^{-1} , vizinha dos anéis benzóides. O pico em 1160 cm^{-1} foi atribuída à deformação C-H nos planos dos anéis quinóides que corresponde à base esmeraldina.

Por volta da posição 1210 cm^{-1} está representado o estiramento C-N das aminas dos anéis benzóides da PANi, que estão na forma base e em um deslocamento à frente (1255 cm^{-1}) estão na forma sal esmeraldina (condutora).

A banda 1337 cm^{-1} é característica de cátions atribuídos ao estiramento C-N⁺ dos anéis semi quinóides. Em 1487 cm^{-1} estão às bandas iminas C=N, referentes aos estiramentos dos anéis quinóides, que são intensas na forma sal esmeraldina [58].

Há ainda a ligação C-C em 1587 cm^{-1} que se refere ao estiramento das estruturas intermediárias entre os anéis semi-quinóides e quinóides mais proeminentes.

Cada vibração apresenta uma informação específica que pode ser identificada pela ER e nessa análise pôde-se confirmar o total recobrimento da FC pela PANi na forma condutora.

3.2.2. Difratomia de Raios X dos compósitos binários

No espectro obtido observou-se a presença dos picos de difração em 25,4° e 42,8° para a FC, que são atribuídos à estrutura hexagonal grafitica, indicando que a FC, no estado oxidado, tem certa condutividade e, quando compósito, pode proporcionar elevada melhora como base condutora [57].

Os picos de difração cristalinos referentes à estrutura ortorrômbica da PANi aparecem em 15,2°; 20,8°, 25,2° e 26,9°, em sua forma esmeraldina [59,60]. O pico de difração da PANi em 20,82° é característico de seu estado amorfo e o pico em 25,2° é referente ao seu estado cristalino [60] (sal esmeraldina).

Analisando a Figura 15, observa-se que os picos de difração da PANi ainda estão presentes no espectro dos compósitos, sendo assim, confirma-se que o polímero recobriu uniformemente a superfície da fibra melhorando sua propriedade condutora [40, 49, 61].

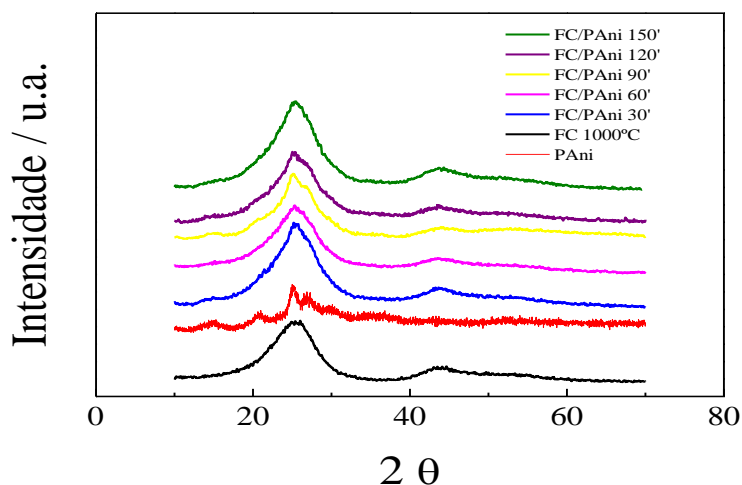


Figura 15 – DRX da FC, PANi e de FC/PAni nos diferentes tempos de deposição.

A partir da sobreposição dos materiais se determinam os picos de difração do compósito (FC/PAni) em 14,8°; 25,1° e 43°.

A técnica de DRX permitiu avaliar a cristalinidade dos materiais, por meio de análise do perfil obtido, percebeu-se o estreitamento das bandas e intensificação dos picos, ou seja, a cristalinidade do material compósito foi elevada, confirmando assim, sua condutividade [60].

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos Binários

As imagens de MEV forneceram detalhes da superfície dos materiais onde foi possível identificar sua homogeneidade, existência de fissuras, espessura, aglomerados

de polímero e possíveis impurezas. Nas Figuras 16 – 20 as superfícies puderam ser comparadas.

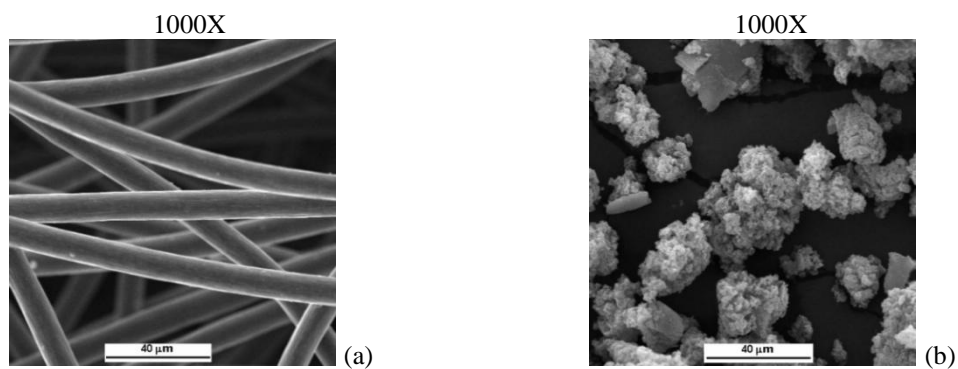


Figura 16 – Micrografias de MEV da Fibra de Carbono (a) e da PANi (b).

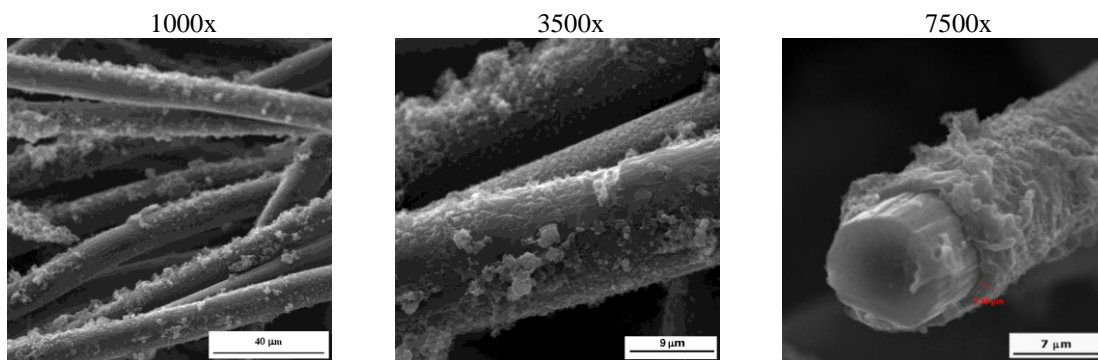


Figura 17 – Micrografias de MEV do composto em 30 min de deposição.

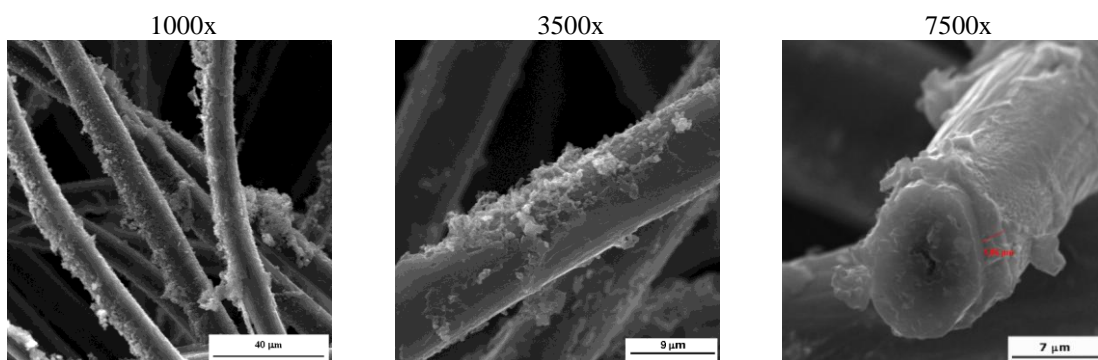


Figura 18 – Micrografias de MEV do composto em 60 min de deposição.

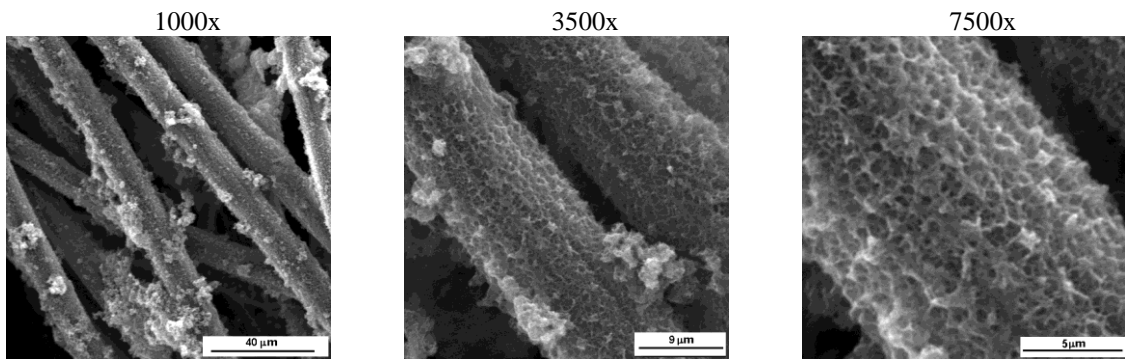


Figura 19 – Micrografias de MEV do compósito em 90 min de deposição.

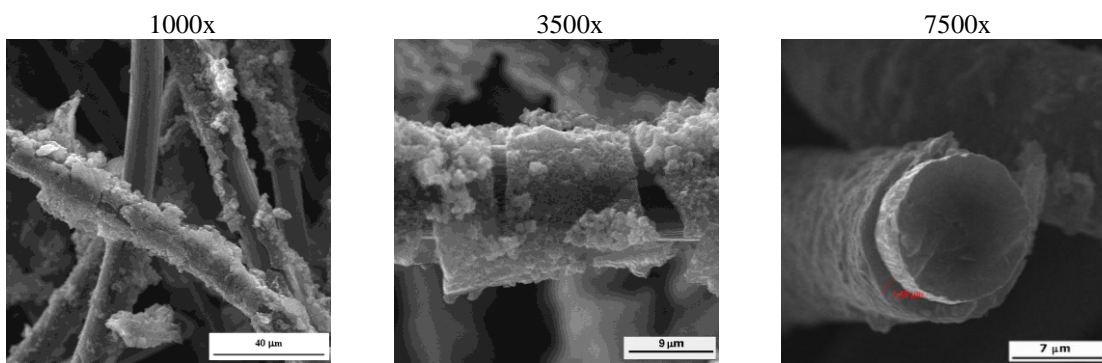


Figura 20 – Micrografias de MEV do compósito em 120 min de deposição.

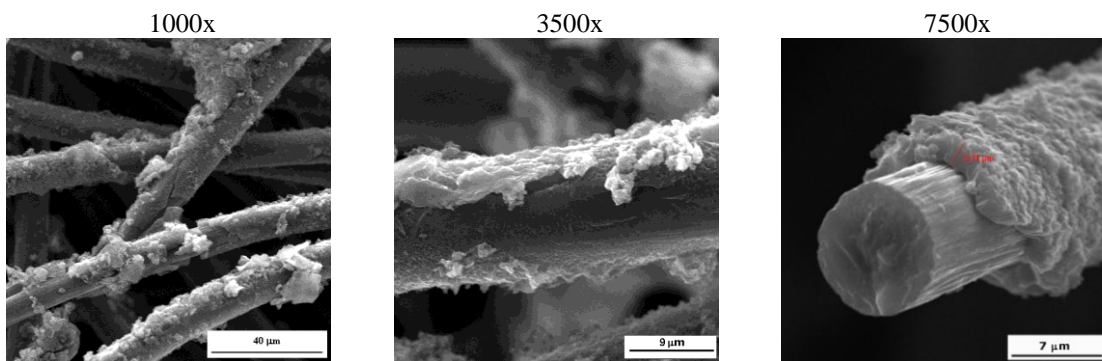


Figura 21 – Micrografias de MEV do compósito em 150 min de deposição.

Observou-se na Figura 16 (a) que a micrografia da FC apresentou o formato tubular e alongado. A PANi apareceu na forma na forma de *bulk*, como percebido na Figura 16 (b), bastante porosa superficialmente, o que acredita ser essencial para a movimentação das cargas elétricas, porém, o mesmo não pode ser afirmado sobre seu interior.

Nos períodos de deposição de 30 e 60 minutos (Figuras 17 e 18) observou-se que a FC foi sendo envolvida pela polianilina, formando camadas finas e homogêneas, revestindo-a completamente.

A partir de 90 minutos de síntese (Figura 19), a camada de polianilina tornou-se mais espessa e continha formação de grânulos em sua superfície. Em 120 minutos (Figura 20), a camada se tornou bem mais espessa e quebradiça, acarretando o desprendimento do polímero em algumas partes da fibra, podendo comprometer ou diminuir sua eficiência eletroquímica. O mesmo comportamento se repetiu na amostra 150 minutos (Figura 21).

Embora tenha ocorrido aumento de espessura polimérica também houve grande quantidade de fissuras comprometendo seu desempenho, por isso acredita-se que os compósitos binários constituídos por espessas camadas de polímeros apresentam baixa condutividade, devido dificuldade de transição das cargas entre o eletrólito e o eletrodo, ou seja, possuem menor área eletroativa eficiente.

A área superficial referente à troca de carga entre o eletrodo e o eletrólito deve ser adequada para gerar a eletroatividade esperada [17,18,50], onde a menor espessura e homogeneidade do filme polimérico proporcionam a máxima transferência de carga, devido à grande área superficial proporcionada pela fibra de carbono do material eletrodo. Havendo o desprendimento do material condutor a eficiência eletroquímica é comprometida.

3.2.4. Voltametria Cíclica dos Compósitos Binários

Comumente utilizada para análises qualitativas dos processos eletroquímicos a VC avalia a estabilidade química e os processos redox de condutores e semi-condutores, sendo assim, foi utilizada nesse trabalho para obter unicamente a resposta dos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada da solução eletrolítica [4], no intervalo de potencial de -0,1 – 0,78V.

Diferentes velocidades de varredura (1 mVs^{-1} – 100 mVs^{-1}) foram aplicadas numa tentativa de acompanhar o desempenho dos compósitos binários.

A transferência de carga caracterizada pela VC pode ser explicada através da soma de duas contribuições, sendo uma sua pseudo-capacitância devido à reação faradaica da superfície redox (mais rápida e efetiva) dos óxidos ativos como as espécies quinonas formadas pela reação ácida no início da síntese química e pela outra que é a atividade capacitiva, devido à formação da dupla camada entre a interface do eletrodo com o eletrólito, que é proporcional à efetiva área superficial atingida [62] (mais lenta). A Figura 22 representa o desempenho eletroquímico da FC 1000°C.

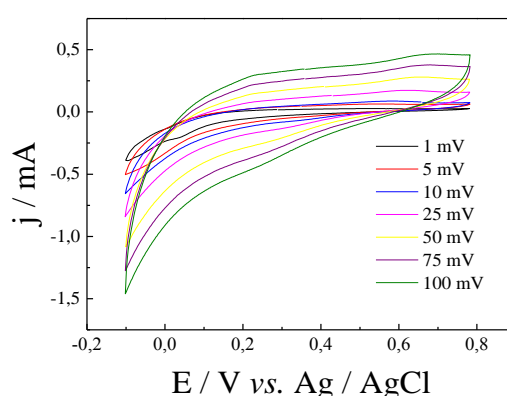


Figura 22 – Gráfico da Voltametria Cíclica da Fibra de Carbono 1000°C [63].

O perfil da FC foi originado pelo carregamento da dupla camada [61]. Houve comportamento resistivo, representado pela distorção do formato retangular das curvas, devido à ineficiência da compensação de transferência de carga. Não há informações suficientes para ser falado em quantidade ou efetividade de resistência na transferência de cargas. Apenas em potenciais mais baixos pode-se ver uma “cauda” referente à redução do hidrogênio remanescente à grafitação da FC em 1000° [49,61].

Analisando o voltamograma da PANi pó [61] obtido, percebeu-se o perfil capacitivo representado pela forma retangular das curvas. O voltamograma da PANi pó foi feito com o intuito de obter o “branco” da análise na faixa de potencial trabalhado.

A PANi pó foi previamente misturada em alguns microlitros de solução preparada com o aglutinante PVDF (polifluoreto de vinilideno), aquecido em torno de 70°, juntamente com o solvente DMA (dimetil acetamida). Uma placa de platina com 1 cm² foi revestida com a polianilina obtida e utilizada como eletrodo.

O voltamograma apresentado na Figura 23 contém um perfil puramente capacitivo, ou seja, os picos redox não estão proeminentes, mas apresenta transferência de carga efetiva[61,63] e as curvas mostram indício que o sistema é totalmente reversível.

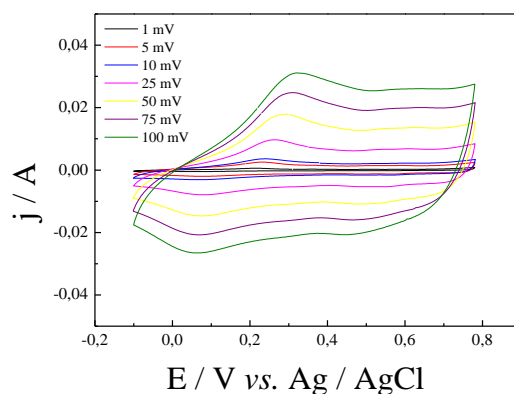


Figura 23 – Gráfico da Voltametria Cíclica da PANi pó [63].

A formação da PANi oxidada pode ser identificada em 0,250mV, que é representada pela transição da leucoesmeraldina para esmeraldina. Os picos emeraldina/ pernigranilina não foram vistos nesses voltamogramas uma vez que a faixa de potencial escolhido foi menor do que a faixa de formação dos mesmos com a intenção de não haver degradação do eletrólito [49,64].

Os voltamogramas obtidos nas Figuras 24 – 26 foram obtidas nas velocidades de varredura de 1 mVs^{-1} – 100 mVs^{-1} , onde o formato AA' dos voltamogramas é devido à interação eletrostática da PANi (quimicamente flexível no grupo $-NH-$) com a FC.

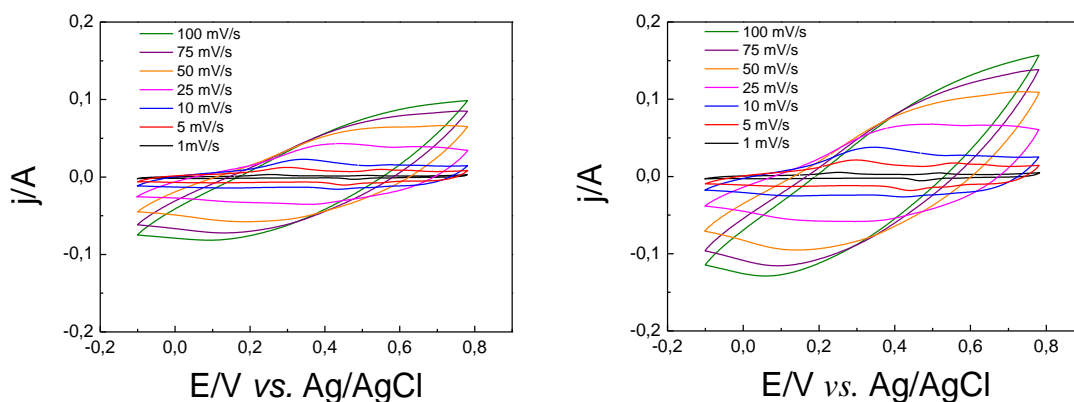


Figura 24 – Gráfico da Voltametria Cíclica do Compósito com 30 e 60 min. de deposição.

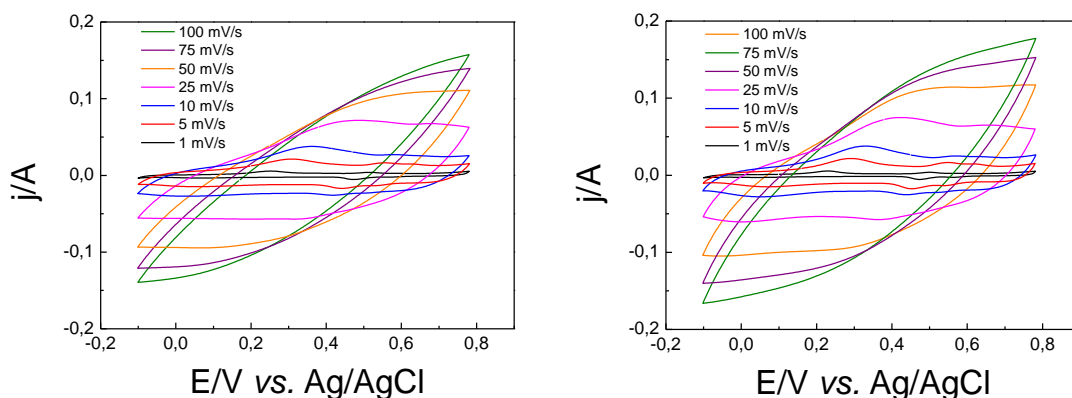


Figura 25 – Gráfico da Voltametria Cíclica do Compósito com 90 e 120 min. de deposição.

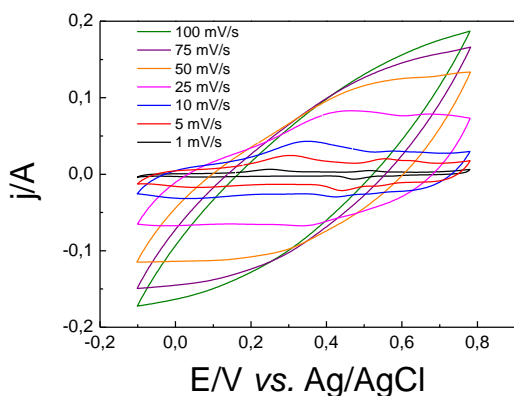


Figura 26 – Gráfico da Voltametria Cíclica do Compósito com 150 min. de deposição.

Existe uma deformação nas curvas em velocidades elevadas de 75 mVs^{-1} e 100 mVs^{-1} [64], o que indica um processo de carga e descarga bem lento nos compósitos estudados. Observando-se nas Figuras (24 - 26), o formato capacitivo ocorre mais acentuadamente na amostra obtida em 60 minutos a velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} e que, a partir dessa marca, seu desempenho passou a ser inexpressivo, perdendo seu perfil capacitivo, definindo o par redox que estão diretamente relacionados às reações de transferências eletrônica e à reversibilidade do sistema [63,65] até a velocidade de 50 mVs^{-1} .

Para as amostras de 120 e 150 minutos tal perfil foi atribuído ao aumento da resistência interna atrelada a crescente espessura/massa da PANi e, conseqüente decréscimo da taxa de transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito [65].

Nos gráficos de reversibilidade (Figuras 27 – 29) podem ser vistos os desempenhos redox.

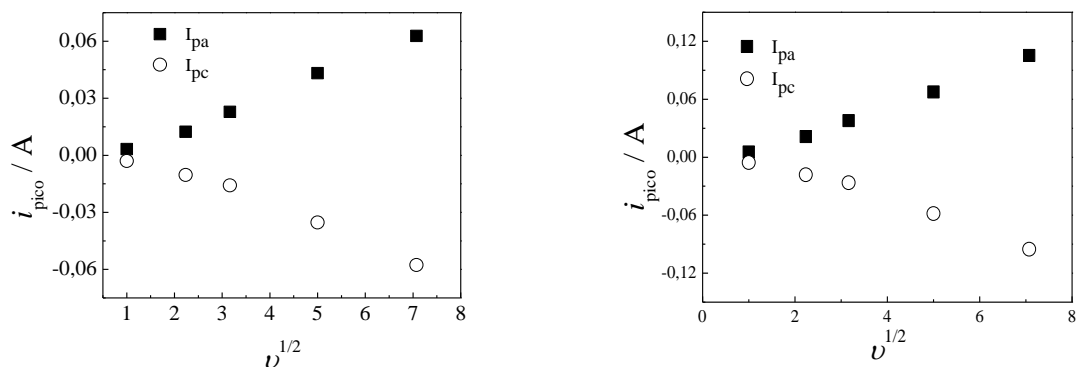


Figura 27 – Gráficos de Reversibilidade de FC/PAni em 30 e 60 min de deposição.

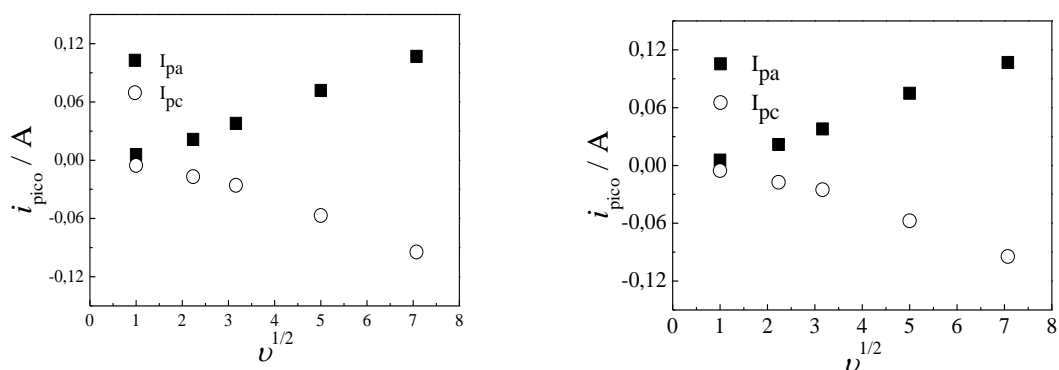


Figura 28 – Gráficos de Reversibilidade de FC/PAni em 90 e 120 min de deposição.

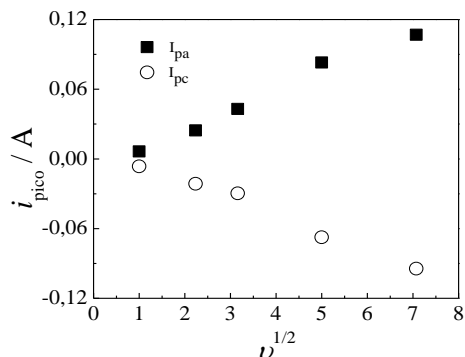


Figura 29 – Gráfico de Reversibilidade de FC/PAni em 150 min de deposição.

Para a elaboração dos gráficos de reversibilidade foram utilizados apenas os valores de velocidades de varreduras representativos (1 mVs^{-1} a 50 mVs^{-1}), acima não houve a coleta devido ao aumento do perfil resistivo, que gerou o formato “canoa” das últimas curvas das Figuras 24-26.

Houve simetria entre todas as velocidades de varreduras utilizadas para o material analisado. Um parâmetro para julgar a reversibilidade do sistema é a razão entre os valores de carga de oxidação pelos valores de carga de redução. Se a razão das

cargas forem próximos ou igual a 1, o sistema é considerado reversível, significando que todos os contra íons que entraram na superfície polimérica, saíram do filme [66].

A partir do programa original do potenciostato utilizado (GPES), foi possível obter os valores de carga. Esses puderam ser utilizados nesse estudo comparativo de reversibilidade das amostras mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de carga dos pares redoxes de 10mV s⁻¹.

Tempo de Deposição	Carga par Redox	Razão Q	 \Delta Q
FC/PAni 30 min	+1,0840C / -1,0880C	0,99632	0,004
FC/PAni 60 min	+1,8780C / -1,8790C	0,99947	0,001
FC/PAni 90 min	+1,9390C / -1,9430C	0,99794	0,004
FC/PAni 120 min	+1,8570C / -1,8480C	0,99515	0,009
FC/PAni 150 min	+2,1830C / - 2,1810C	0,99908	0,002

A reversibilidade das amostras foi confirmada, uma vez que a razão dos valores de carga foram muito próximas a 1, o que significa linearidade e reversibilidade na eletroatividade dos compósitos binários produzidos. Em adição, ao se comparar os valores de |\Delta Q|, tem-se que a menor diferença, em módulo, que foi representada pela amostra obtida em 60 minutos (0,001), ou seja, a amostra apresenta menor resistência eletroquímica e tende a gerar o melhor valor de capacitância específica.

Sendo assim, pode-se afirmar que o melhor perfil obtido pode ser representado pela amostra de 60 minutos como pode ser constatado na Figura 30, é visível o melhor desempenho eletroquímico e funcionalidade atribuída a esse perfil. A amostra de 60 minutos indicou ser capaz de acumular maior quantidade de carga devido à soma de seu comportamento capacitivo e faradaico [67], pois este se encontra em uniformidade na transição efetiva e acelerada das cargas.

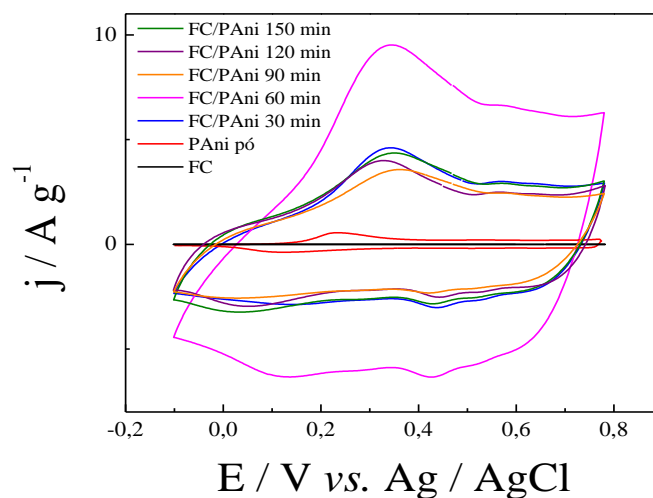


Figura 30 – VC da FC1000°C, PANi e compostos FC/PANi de 30 a 150 min, em 10mVs^{-1} .

Os picos redox não foram maquiados, mas sim sobrepostos definindo a otimização das qualidades inerentes da matéria-prima dos compostos binários.

Acredita-se que durante a polimerização houve a formação de aglomerados os quais não foram possíveis de se separar, e apesar da PANi ser porosa, esses aglomerados apresentaram-se compactos suficiente para dificultar o transporte de carga, sendo assim, acabaram por atrapalhar a visualização dos outros processos redox [10,25,50], ou seja, a eficiência dos outros pares redox podem ter permanecido baixos devido ao aumento da resistência na entrada e saída de carga no composto representado pela massa e/ou existência de aglomerados na superfície.

3.2.5. Análise Cronopotenciométrica

Agilidade de transferência dos elétrons em um específico intervalo de tempo foi quantificada e o desempenho resultante do composto binário foi determinado através dos valores de C_{esp} calculados.

Pode-se comprovar o desempenho do composto FC/PANi ao analisar os gráficos de CD que variam em função do tempo, com a quantidade de massa do polímero depositado, relacionado à espessura de filme atingida atribuída ao efeito de percolação da parte eletroativa do composto [67].

Pelas Figuras (31 – 33) foi possível identificar qualitativamente o comportamento reversível dos compósitos, uma vez que existiu simetria entre os valores de oxidação e redução.

A análise do teste de carga e descarga apresentou um impasse, onde o melhor perfil seria o que demoraria menor período de tempo para carregar e maior período de tempo para descarregar, evidenciando assim, o desempenho do tempo de vida útil quando utilizado como eletrodo, porém, atendo-se à teoria de percolação [67] essa análise acaba não sendo uma opção completamente válida porque, devido aumento da espessura do polímero, o material compósito chegou ao limiar de percolação, apresentando ineficiente transferência de carga entre o eletrólito e o eletrodo.

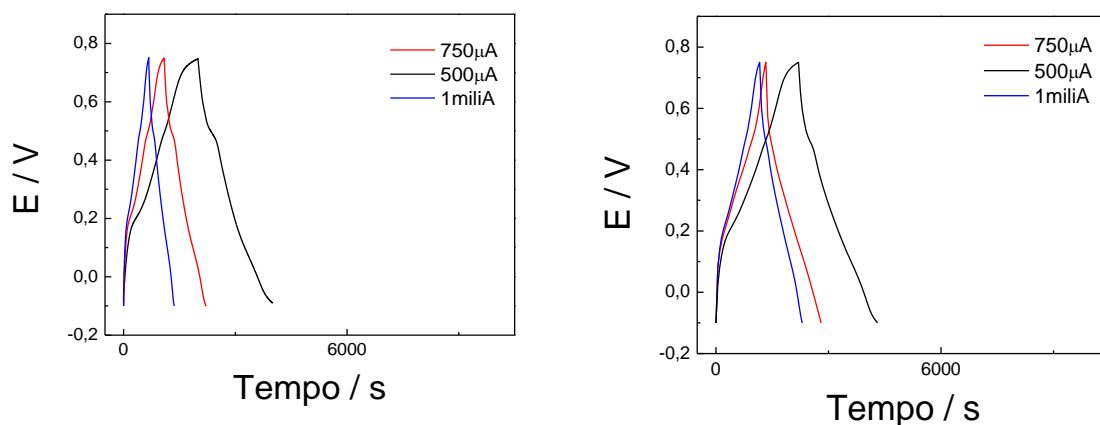


Figura 31 – Gráficos de CD dos compósitos FC/PAni em 30 e 60 min de deposição.

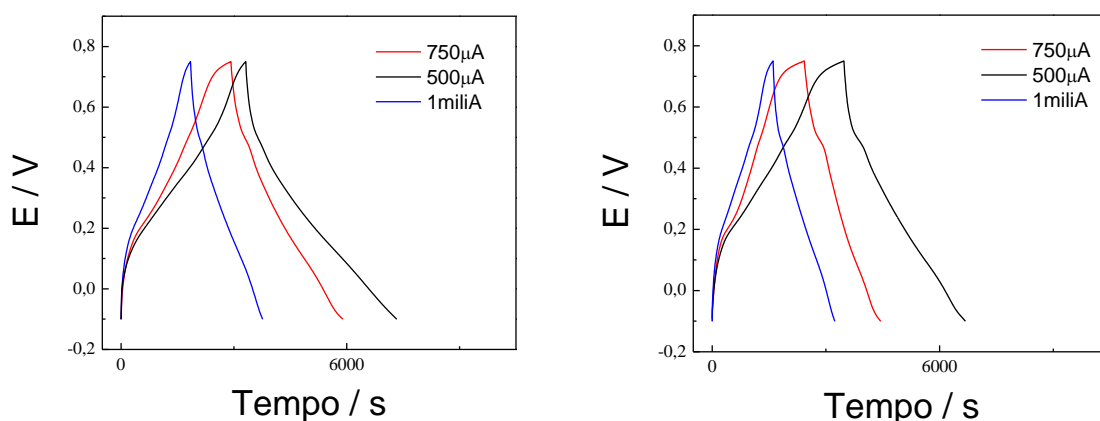


Figura 32 – Gráficos de CD dos compósitos FC/PAni em 90 e 120 min de deposição.

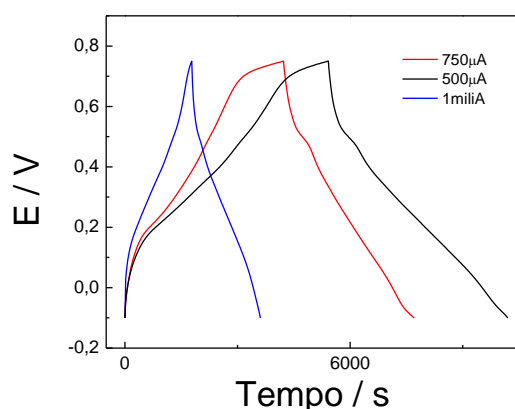


Figura 33 – Gráfico de CD do composto FC/PAni em 150 min de deposição.

Até o presente momento não temos dados suficientes para falar em quantidade de sítios ativos, porém, sabe-se pela literatura [67] que eles funcionam até atingir seu máximo nível de funcionalidade, sendo assim, a amostra tendeu à eficiência eletroquímica com quantidades do polímero condutor próximo ao máximo que é referente à menor espessura obtida. Conforme passar do tempo e aumento da espessura do filme, os compostos sofreram inibição ou saturação a ponto de ter a eficiência diminuída. Esse raciocínio é exemplificado na Tabela 5.

Tabela 5 – C_{esp} a partir dos valores de CD em $500\mu A$.

Tempo de Deposição	Capacitância Específica (Fg^{-1})	Massa de PAni /g
FC 1000°C	4,78	--
PAni pó	20,14	--
FC/PAni 30min	239,50	0,00497
FC/PAni 60 min	307,30	0,00400
FC/PAni 90 min	296,62	0,01059
FC/PAni 120 min	193,85	0,00939
FC/PAni 150 min	185,83	0,00982

Comprovou-se que o melhor valor de capacitância específica obtida pelo gráfico do experimento efetuado $500\mu A$ foi $307,30 F.g^{-1}$, denotando o sinergismo do composto FC/PAni em 60 minutos. Após esse período de deposição iniciou-se a estagnação do sistema, sendo assim não justifica maiores períodos de deposição para obter um produto com baixa eficiência. Fator observável em 120 e 150 minutos, pois foi constatado o decréscimo significativo e subsequente comportamento constante no valor de C_{esp} .

A espessura do polímero depositado sobre a fibra (massa) é outro fator que configura a eficiência do compósito binário. Como apresentado na Figura 34, para menores valores de espessura/massa foram atingidos maiores valores de transferência de cargas e, após o gradativo aumento de massa, foi visível a perda de eficiência.

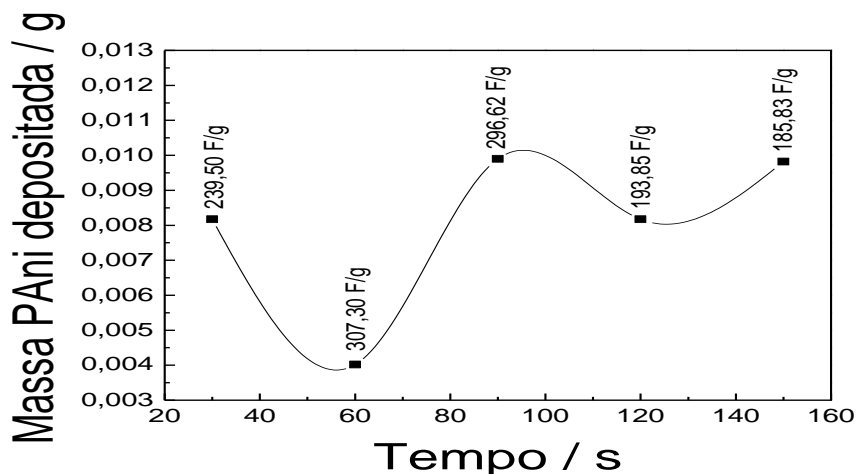


Figura 34 – Gráfico da massa de polímero em relação aos tempos de obtenção das amostras.

Sendo assim, a homogeneidade e a espessura traduzem grande importância ao transporte de carga uma vez que em quantidades maiores de polímeros depositados há a diminuição de [67].

O comportamento eletroquímico pode ser visualizado na Figura 35, onde estão representados claramente que os valores da amostra obtida em 60 minutos apresentou o melhor perfil eletroquímico, traduzido pelo mais alto valor de C_{esp} .

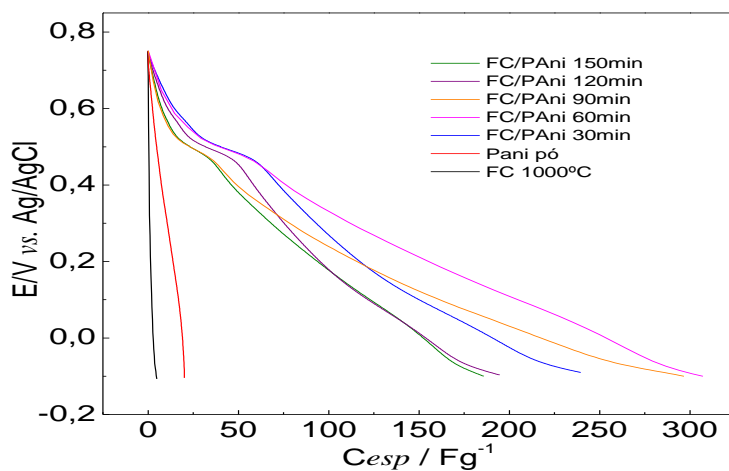


Figura 35 – Capacitância Específica (Fg^{-1}) da FC1000°C, PANi, FC/PAni.

Controlando-se o tempo de polimerização, mantendo-se a temperatura e agitação corretas para garantir a cinética e formação de cadeias de forma organizada na tentativa de proporcionar espessuras de tamanho ideal e controle de massa molecular compreendem características fundamentais para a livre transição das cargas elétricas, pois assim não há esforço ou resistência no sistema [67]. No entanto, nada poder afirmado com relação à cinética química da polianilina nem sobre o controle de sua massa molecular devido a falta de estudos conclusivos nessa área.

Os resultados obtidos nesse estudo superaram as expectativas pois foram muito expressivos comprovado com valores da ordem de grandeza de supercapacitores, sendo assim, os materiais compósitos produzidos podem ser empregados como eletrodos em conversores e armazenadores de energia, no entanto, para afirmar com propriedade, outros estudos mais aprofundados devem ser efetuados, assim como outras comparação

3.3. Comparação dos Valores de Capacitância Específica.

Sabe-se que a polianilina tem muitas ótimas propriedades supracitadas, no entanto, ainda existem poucas publicações similares que auxiliem na comparação dos resultados.

Este estudo foi feito numa tentativa de obter resultados otimizados além de auxiliar na elaboração de um estudo de doutorado em andamento, utilizando uma literatura conhecida [61].

Houve diferença entre os resultados obtidos para os mesmos tempos de síntese das amostras que pode ser identificado devido aumento de valores das C_{esp} encontrados decorrente temperaturas de trabalho utilizadas: na literatura [61] atingiu-se -10°C , e neste trabalho atingiu-se -5°C .

A temperatura influenciou diretamente na cinética da polimerização, conseqüentemente, em sua espessura, organização e massa do polímero depositado, área máxima de fibra recoberta e por fim, no aumento do transporte das cargas elétricas e diminuição da resistência.

Na Tabela 8 constam os valores de C_{esp} para comparação obtidos nesse estudo e, na literatura consultada [61], a partir dos valores calculados com dados de oxidação dos gráficos de CD em 500 μ A..

Tabela 8 – Comparação da C_{esp}

Amostras	C_{esp} deste trabalho (Fg⁻¹)	C_{esp} da Literatura [61] (Fg⁻¹)
FC 1000°C	4,78	4,78
PAni pó	20,14	20,14
FC/PAni 30min	239,50	176,00
FC/PAni 60 min	307,30	160,00
FC/PAni 90 min	296,62	158,00
FC/PAni 120 min	193,85	-
FC/PAni 150 min	185,83	-

O melhor valor de C_{esp} da literatura foi de 176 F.g⁻¹, referente ao tempo de 30 minutos, houve uma pequena diminuição na eficiência até atingir um patamar constante. Em contrapartida, analisando os resultados obtidos neste estudo, a ótima C_{esp} foi dada pela amostra obtida em 60 minutos, com o valor de 307,30 F.g⁻¹. Esse comportamento pode ser atribuído pela dificuldade de reprodutibilidade da síntese de polianilina atrelado à falta de conteúdo teórico nas mesmas condições de síntese e principalmente à variável cinética que contribui para a massa molar geral da polianilina.

Nas amostras obtidas nos maiores intervalos de tempos houve a estagnação do sistema, acarretando diminuição de eficiência até atingir um patamar constante.

Em comparação aos melhores valores de C_{esp} obtidos, este trabalho obteve uma capacitância específica 73% maior no tempo de 30 minutos e capacitância específica maior de 52% no tempo de 60 minutos.

Acerca de todos os resultados obtidos, a cinética comprometida pela temperatura de reação é um fator limitante muito importante para os diferentes valores de C_{esp} .

Acredita-se que trabalhando à temperatura de -5° (sistema menos frio que o da literatura -10°C), tenha-se atingido uma velocidade de polimerização melhor em período suficientemente hábil para a padronização e reticulação das cadeias de polímero, tornando satisfatória a formação do filme sobre a fibra, gerando melhor organização e homogeneidade superficial.

4. Conclusão

Considerando as FCs 1000, 1500 e 2000°C, caracterizadas inicialmente, foi comprovada a eficiência desse material como base porosa proporcionando aumento de sua cristalinidade, conferindo resistência física, mecânica e estabilidade química.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou o total revestimento da fibra de carbono 1000°C para 30 e 60 minutos e, para períodos superiores foi identificado um decréscimo na eficiência do eletrodo, devido à elevada espessura, presença de fissuras, menor massa polimérica sobre a fibra devido ao desprendimento de material que causa diminuição na transferência de cargas elétricas.

Por Espectroscopia Raman e Difractometria de Raios X, comprovou-se o recobrimento das fibras pelo polímero, sendo que por ER pode ser visualizado os picos referentes a polianilina (forma condutora em 1487 cm^{-1}). Com DRX pôde-se afirmar o perfil semicristalino da PAni sobre a FC, representando total recobrimento da fibra pelo polímero em sua forma condutora (pico $25,4^\circ$).

A partir da análise eletroquímica de voltametria cíclica o compósito apresentou bom desempenho até a velocidade de 50 mVs^{-1} para todas as amostras, atestando ainda alta reversibilidade em seus pares redox justificados por suas linhas retas ($Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}\approx 1$), devido ao alto poder de transferência de carga. Os valores de capacitância específica são altamente representativos, pode-se afirmar que o eletrodo produzido com deposição de 60 minutos a uma temperatura de -5°C obteve resultado otimizado em 52% se comparado à literatura consultada [63], porém, vale lembrar que a reprodutibilidade na polianilina ainda é tida como um desafio.

Essa pesquisa foi de caráter relevante para se propor um material eletrodo de boa eficiência, baixo peso, de fácil processabilidade, baixo custo e de baixo impacto ambiental. Por fim, pode-se falar que esse estudo atendeu brilhantemente ao que foi proposto inicialmente: foi obtido um compósito de fácil processabilidade, baixo custo, leve, resistente, que possui boa estabilidade ambiental e, aparentemente, detentor de otimizada capacitância específica para atuar como eletrodos em conversores e capacitores de energia.

5. Sugestão para Trabalhos Futuros

Fica em aberto a proposta de síntese e caracterização de eletrodos à base de polianilina nas fibras de 1500 e 2000°C a fim de se estudar o desempenho desse material como compósito para aplicação como eletrodos.

Analises térmicas também seriam interessantes como, por exemplo, o BET para medir a área superficial e o tamanho dos poros a fim de se estudar a área efetiva que proporcione a transferência de carga, análise termo gravimétrica (TGA), para analisar a variação de massa em relação à variação de temperatura, em atmosfera controlada, Infra Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para reconhecimento de sua estrutura e assim por diante.

Há também a proposta de testes aprofundados para determinar eletroquimicamente se esses compósitos binários são aplicáveis como eletrodos em baterias e/ou supercapacitores através de testes de carga e descarga utilizando eletrólitos orgânicos e inorgânicos, reproduzindo quantidades representativas de ciclos (mais de 1000 ciclos) e, posteriormente, calculando seu desempenho, assim como o estudo da cinética química da polianilina visando sua viabilidade econômica imaginando controle de reprodutibilidade para produção em larga escala.

6. Atividades e Produções Efetuadas Durante a Iniciação Científica

No período de iniciação científica a aluna buscou utilizar todas as oportunidades oferecidas pela orientadora Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, pelo INPE e pelo CNPq.

- Foram assistidas aulas no INPE São José dos Campos, na categoria de ouvinte, sobre Filmes Nanoestruturados: Obtenção, Caracterização e Aplicações; e Eletroquímica e Semi Condutores. Ambas no terceiro trimestre de 2011.
- Participação na palestra que foi ministrada pelo Sr. Domingos Sávio (White Martins) -MANUSEIO E SEGURANÇA COM GASES ESPECIAIS, que aconteceu no INPE de Cachoeira Paulista, dia 12 de março de 2012 (certificado ainda não foi entregue).
- Submissão, aceitação e participação do XX SIBAE – Simpósio Íberoamericano de Eletroquímica que ocorreu em Fortaleza-CE de 26a 30 de março de 2012. A participação se deu na forma de pôster cujo trabalho recebeu premiação sendo um dos cinco melhores do congresso (Vide Resumo e Certificados no Anexo A).
- Submissão e aceitação no SICINPE 2012 com o trabalho-tema da iniciação Científica. O evento acontecerá 01 e 02 de Agosto de 2012, no INPE São José dos Campos (Vide Resumo no Anexo B).
- Submissão e aceitação do resumo no 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) que acontecerá em Praga-CZ, de 19 a 24 de Agosto (Vide Resumo no Anexo C).
- Submissão de resumo no XXXIII CBRAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, que acontecerá de 30 de Setembro a 03 de Outubro (Vide Resumo no Anexo D).

Referências:

- [1] BURKE, A. Ultracapacitors: Why, How and Where is the Technology. **Journal Power Sources**, 2000. 37-50.
- [2] PACHECO, Wagner Felipe. **Desenvolvimento e Comparação de Métodos Voltamétricos para a Deteminação de Cliclofenil e Primaquina em Medicamentos e em Urina**. 2004. Tese (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-RJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: < http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=ocorrencia&nrSeq=5180@1&nrseqoco=13342 >. Acesso em: 2012-03-01.
- [3] ZHANG, Y. et al. Progress of electrochemical capacitor electrode material: A review. **Int. Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4889-4899, 2009.
- [4] LEWANDOWSKI, A.; GALINSKI, M. Practical and theoretical Iomist for electrochemical double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 2, p. 822-828, 2007.
- [5] KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2483-2498, 2000.
- [6] OBREJA, V. V. N. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material – A review. **Physica E.**, v. 40, p. 2596-2605, 2007.
- [7] ZHANG, Y. et al. Preparation of nanostructures NiO and their electrochemical capacitive behaviors. **Int. Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 2467-2470, 2009.
- [8] CHANDRASEKHAR, P. **Conducting Polymers Fundamentals and Applications. A Practical Approach**. [S.l.]: Spring, 1999. 1999 p.
- [9] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [10] FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, 2000.
- [11] WRIGHT, P. V. Polymer electrolytes – the early days. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 10-11, p. 1137-1143, 1998.
- [12] BRÉDAS, J.;STREET, G. Polarons, bipolarons and solitons in conduction polymers. **Acc. Chem. Res.**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.
- [13] INZELT, G. et al. **Conducting Polymers: A new Era in Electrochemistry**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 10-12 p.
- [14] =[11]
- [15] KANG, E. T.; NEOH, K. G. e TAN, K. L. Polyaniline: A Polymer with many interesting Intrinsic Redox States. **Prog. Polym. Sci.**, v. 23, p. 277324, 1998.

- [16] FRANCISCO, R. H. P. Revista Eletrônica de Ciências. **Centro de Divulgação Científica e Cultural USP**, 03 Julho 2002. Disponível em: <http://cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_04/polimero.html>. Acesso em: 03 Julho 2012.
- [17] SNOOK, G. A.; KAO, P. e BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1-12, 2011.
- [18] SIVAKKUMAR, S. R., SARASWATHI. Performance evaluation of poly(N-methylaniline) and polyisothianaphthene in charge-storage devices. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 2, p. 322-328, 2004.
- [19] LAFORGUE, A. et al. Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, n. 5, p. A645-A651, 2003.
- [20] RADHAKRISHNAN, S. et al. Performance of phosphoric acid doped polyaniline as electrode material for aqueous redox supercapacitor. **Indian Journal of Chemistry**, v. 50A, p. 970-978, 2011.
- [21] BLEDA-MARTÍNEZ, M. J. et al. Electrochemical Methods to Enhance the Capacitance in Activated Carbon/Polyaniline Composites. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, p. 2297, 2005.
- [22] AN, K. H. et al. Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitor Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. **Adv. Funct. Mater**, v. 11, n. 5, p. 387- 391, 2001.
- [23] NOTO, V. D. et al. Polymer Electrolytes: Present, pas and future. **Electrochimica Acta**, v. 57, p. 4-13, 2010.
- [24] GENIÉS, E. M. et al. Polyaniline: A Historical Survey. **Synthetic Metals**, v. 26, p. 139-182, 1990.
- [25] MAIA, D. J. et al. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
- [26] JIN, Z.; SU. Y. e DUAN, Y. An inproved optical pH sensor based on polyaniline. **Sensor and Actuators B**, v. 71, n. 1-2, p. 118-112, 2000.
- [27] **Polymer Alloys LLC**, 2007. Disponível em: <http://www.polymeralloys.com/polyaniline_coatings_on_aluminum.htm>. Acesso em: 02 Julho 2012.
- [28] desconhecida
- [29] PADILLA, Ronald Marcos Arcos. **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina**. 2011. Tese (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-RJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=18472@1>. Acesso em: 2012-07-02.
- [30] CHEN, S. A. e LIN, L. C. Polyaniline doped by the new class of dopant, ionic salt: structure and properties. **Macromolecules**, v. 28, n. 4, p. 1239-1245, 1995.

- [31] LEXICON of Material: Products. **SGL Group - The Carbon Company**. Disponível em: <http://www.sglgroup.com/cms/international/products/lexicon-of-materials/index.html?letter=C&__locale=en>. Acesso em: 03 Fevereiro 2012.
- [32] BONDINGS in Solids. **Pearson Education**, 2002-2011. Disponível em: <<http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3311/3391416/blb1108.html>>. Acesso em: 02 Julho 2012.
- [33] CURIOSIDADES Químicas. **Mundo Educação**. Disponível em: <<http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/por-que-grafite-conduz-corrente-eletrica-diamante-nao.htm>>. Acesso em: 03 Março 2012.
- [34] CHUNG, D. D. L. **Carbon Fiber Composites**. United States of America: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [35] LOBO, A. O. et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações à Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005
- [36] FILHO, R. C. R. Prêmio Nobel - Polímeros Condutores: descobertas e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 12, 2000.
- [37] COCHET, M. et al. Theoretical and experimental vibration study of emeraldine in salt form. Part II. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, p. 1041-1040, 2000.
- [38] FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 3, n. 3, p. 319-323, 1997.
- [39] FARIA, D. L. A. Entenda o que é Espectroscopia Raman. **Química Nova**. Disponível em: <http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf>. Acesso em: 03 Fevereiro 2012.
- [40] BALDAN, M. R. et al. Raman validity crystallite size La determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. **Applied Surface Science**, v. 245, n. 2, p. 600-603, 2007.
- [41] ELLIS, G. Introduction to Raman Spectroscopy as a Characterization Tool for Graphene and Carbon Nanostructures. **materialstoday.com**, 09 março 2010. Disponível em: <<http://www.materialstoday.com/webinar/118/introduction-to-raman-spectroscopy-as-a-characterization-tool-for-graphene-and-carbon-nanostructures>>. Acesso em: 20 abril 2012.
- [42] KAHN, H. Difração de Raios-X. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>. Acesso em: 04 Fevereiro 2012.
- [43] WIE, C. R. High resolution X-ray diffraction characterization of semiconductor structures. **Material Science and Engineering**, v. 13, p. 1-56, 1994.
- [44] TAI, F. C. et al. Raman and X-ray diffraction analysis on unburned carbon powder refined from fly ash. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 9, p. 933-937, 2009.

- [45] MICROSCÓPIO Eletrônico de Varredura: Microscopia Eletrônica JEOL. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 06 Fevereiro 2012.
- [46] SCHAFFAZICK, S. R. et al. Physicochemical Characterization and stability of the polymeric nanoparticle systems for drug administration. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 276- 737, 2003.
- [47] KAHN, H. Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_4_MEV_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 06 Fevereiro 2012.
- [48] GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis – A Textbook for Biologicistic, Material, Scientists and Geologists**. [S.l.]: Plenun Press, 1994.
- [49] FONSECA, C. P. et al. Influence of PANi morphology deposited on the carbon fiber: An analysis of the capacitive behavior of this hybrid composite. **Chemical Physics Letters**, v. 551, n. 1-3, p. 73-76, 2001.
- [50] ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Site Chemkeys**. Disponível em: <<http://usuarios.upf.br/~edgardo/Disciplinas/Analise%20Instrumental/voltametria-vf.pdf>>. Acesso em: 06 Fevereiro 2012.
- [51] LI, H. et al. Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 578 - 586, 2009.
- [52] SKOOG, D. et al. **Fundamentos da Química Analítica**. 8ª. ed. [S.l.]: Thomson, 2006.
- [53] KAWAGE, K. T.; ZIMMERMAN, J. B. E. W. R. M. Principles of Volammetry and microelectrode surface states. **Journal of Neuroscience Methods**, v. 48, p. 225-240, 1993.
- [54] PEREIRA DA SILVA, J. E. et al. Raman Characterization od Polyniline Induced Conformational Changes. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 834 - 835, 1999.
- [55] IZUMI, Celly Mieko Shinohara. **Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos**. 2006. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-11012007-083700/>>. Acesso em: 2012-04-08.
- [56] BERNARD, M. C.; HUGOT-LE GOFF, A. Quantitative Charcterization of Polyaniline films using Raman Spectroscopy I: Polaron Lattice and Bipolaron. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 595 - 603, 2006.
- [57] DAVOGLIO, R. A. et al. **Obtenção de Supercapacitores Flexíveis Baseados em Fibras de Carbono e Polipirrol**. Livro de Resumos XX SIBAE. Fortaleza: [s.n.]. 30 março 2012. p. CE-32.
- [58] SANCHES, E. A. et al. Structural Characterization of Emeraldine-Salt Polyaniline/Gold Nanoparticles Complexes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 7, 2011.

- [59] 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.
- [60] GONÇALVES, Joseane Mércia da Rocha Pimentel. **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.
- [61] ALMEIDA, Dalva Alves de Lima. **Desenvolvimento de Compósitos à Base de Nanotubos de Carbono e PAni Visando Aplicação em Supercapacitores**. 2008. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade de São Francisco, USF, Itatiba, São Paulo, 2008. Disponível em: < biblioteca da Universidade São Francisco. Itatiba SP, sem fonte disponível on line>. Acesso em: 2012-02-07.
- [62] LI, J., CASSEL, A., DELZEIT, L., HAN, J. e MEYYAPPAN, M. Novel Three-Dimensional Electrodes: Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Ensembles. **J. Phys. Chem. B.**, v. 106, n. 36, p. 9299 - 9305, 2002.
- [63] MARQUES, E.C. et al. Avaliação da interação entre os constituintes do compósito PAni/NTC. **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1228-1.pdf>>. Acesso em: 21 Abril 2012.
- [64] PRUNEANU, S. et al. Characterization of Polyaniline by Cyclic Voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 2733 - 2793, 1999.
- [65] HANLU, L. et al. Theoretical and Experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 578 - 586, 2009.
- [66] 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.
- [67] LEYVA, M. E., BARRA. M. O., e SOARES. B. G. Obtenção in situ de misturas condutoras da eletricidade a base de polianilina. **Revista Matéria na Scielo Brazil**. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10062/index.html>>. Acesso em: 28 abril 2012.

ANEXO A – Certificado de participação, apresentação, premiação e resumo publicado em anais de congresso no XX SIBAE

a) Certificado de Participação



b) Certificado de Apresentação



c) Certificado de Premiação



INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores têm sido amplamente estudados como materiais para aplicação em dispositivos de conversão e armazenagem de energia, devido ao baixo custo e menor impacto ambiental. A polianilina possui destaque dentre os demais polímeros decorrente à sua ótima estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização e boa condutividade elétrica [1]. Recentemente os polímeros condutores tem sido associados com materiais a base de carbono visando diversas aplicações.

Atualmente tem surgido o interesse em poliacrilonitrila (PAN) baseada tecidos de carbono ativado (TCA) para uso como substrato para obtenção de eletrodo poroso em capacitores. Portanto, a arquitetura dos materiais de carbono é muito importante em termos de aplicação para dispositivos eletroquímico, ou seja, os materiais poroso devem permitir o livre acesso do eletrólito, mantendo a alta área superficial [2]. Neste trabalho foi proposto a obtenção de uma compósito bifásico (FC/PAni) com diferente tempo de deposição, utilizando tecido de PAN como substrato visando intensificar as propriedades eletroquímica da PAni, com o intuito de utilizar como eletrodos em supercapacitores.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para obtenção dos compósitos bifásicos FC/PAni foi utilizado como substrato a fibra de carbono (FC) tratada a 1000 °C e monômeros de anilina (Aldrich). Para a preparação dos compósitos FC/PAni, mergulhou-se as FCs em solução contendo 100 mL de uma solução de NaCl 3 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹. Após homogeneização e termostatização do meio a -10°C adicionou-se 0,1 mol L⁻¹ de anilina destilada. Utilizou-se como oxidante 0,035 mol L⁻¹ de (NH₄)₂S₂O₄ em NaCl 3 mol L⁻¹, HCl 1 mol L⁻¹. As amostras foram obtidas com diferentes tempos de deposição, ou seja, 30, 60, 90 e 120 min. O compósito obtido foi lavado com solução ácida e seco á vácuo. A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio JEOL modelo JSM 5310 e a estrutural por espectroscopia Raman, utilizando-se um equipamento Renishaw Microscopy System modelo 2000. Os parâmetros relacionados à eletroatividade do material foram analisados pela técnica de voltametria cíclica, cuja caracterização foi realizada em uma célula eletroquímica de três compartimentos utilizando platina como contra-eletrodo e Ag/AgCl (3M KCl) como eletrodo de referência. Os materiais FC/PAni foram utilizados como eletrodo de trabalho e uma solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ foi utilizada como eletrólito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, ilustra as imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito FC/PAni sintetizados com diferenes tempos de deposição, nas quais são observadas que as fibras foram envoltas por uma camada de PAni. Na Fig.1(a) com 30 minutos de deposição o recobrimento foi mais fino e homogêneo, a medida que foi aumentando o tempo de deposição estas camadas se tornaram mais espessa e formação de pequenos aglomerados, ilustrados nas imagens de 90 e 120 min., (c) e (d) respectivamente. A Figura 2 (a), mostra que os compósitos depositados com tempo de 120 min. foram os que apresentaram maiores acúmulos de cargas. Este fato pode estar relacionado com a maior área eletroquímica adquirida com um tempo maior de

deposição de PANi sobre a fibra de carbono, de acordo com a micrografias da Figura 2 (d), na qual foi observado uma superfície mais rugosa com formação de pequenos aglomerado[3].

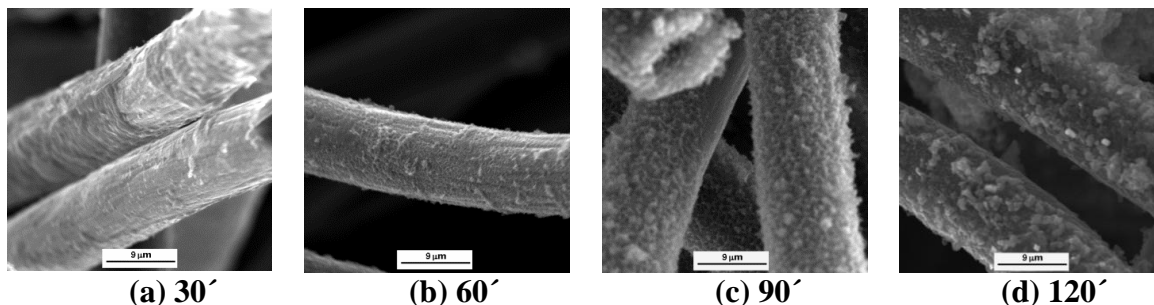


Figura 1: Compósitos FC/PAni com diferentes tempos de deposição: (a); (b)60 min.;(c) 90 e (d) 120 minutos.

O espectro de Raman da FC mostram as bandas características de primeira ordem, que são em torno 1340, chamada banda de desordem D e 1580 cm^{-1} , banda G, atribuída às vibrações sp^2 .

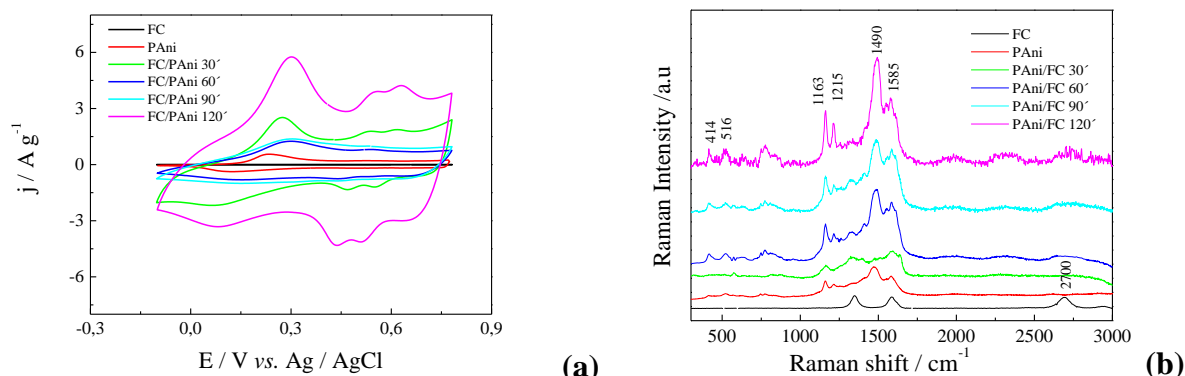


Figura 2: (a) Voltametria cíclica e (b) Espectros Raman da FC, PANi e dos compósitos FC/PAni com diferentes tempos de deposição em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

No caso da PANi, a banda em 414 está relacionada a torção C-N-C da estrutura polarônica, e em 515 a torção C-N-C da estrutura bipolarônica e deformação da amina. As bandas em 1163 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. A banda em 1215 está relacionada ao estiramento C-N da PANi na forma esmeraldina. Também foi possível verificar que a PANi presente nos compósitos está na forma sal esmeraldina (SE), comprovada com a banda em 1490 referentes ao estiramento C = N e C=C da unidade quinóide em 1585 [3]. Portanto, verificou-se que a PANi foi obtida na forma de sal esmeraldina e revestiu totalmente a FC.

AGRADECIMENTOS: PROJETO FAPESP 2009/17584-0 e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] N. GOSPODINOVA, L. TERLEMEZYAN, 23 (1998) 1443-1484.
- [2] B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, Y. Yang, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2118.
- [3] C. Kim, Y.-O. Choi, W.-J. Lee and Kap-Seung Yang *Electrochimica Acta*, 50 883 (2004)
- [4] M.C. Bernard, A. H.-L. Goff, H. Arkoub, B. Saïdani, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5035.

e) Pôster premiado

Influência do Tempo de Deposição nos Compósitos de FC/PAni



OLIVEIRA, M. C. D.; ALMEIDA, D. A. L.; FONSECA, C. P.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, 12245-970, São José dos Campos - SP - Brasil
mayara_c_84@hotmail.com

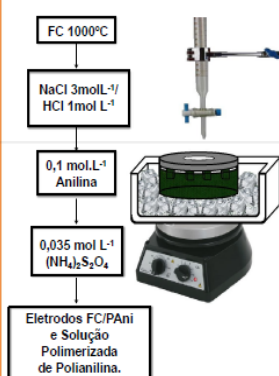


INTRODUÇÃO

Há vários estudos sobre polímeros condutores pela aplicabilidade em larga escala em dispositivos de armazenagem de energia. A polianilina tem sido bastante utilizada devido ao baixo custo, fácil polimerização e menor impacto ambiental. Outro material que tem se destacado é a fibra de carbono (FC), derivada da poliácridonitrila (PAN), por apresentar, principalmente, grande resistência mecânica e alta área superficial. Neste trabalho, estes materiais foram associados dando origem ao compósito binário (FC/PAni), em diferentes tempos de polimerização da anilina, com o propósito de intensificar sua resposta eletroquímica para utilizá-los como eletrodos em supercapacitores.

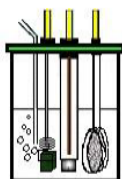
PARTE EXPERIMENTAL

Síntese Química da Polianilina:



Técnicas de Caracterização:

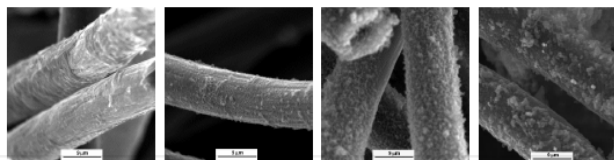
- Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Espectroscopia Raman;
- Voltametria Cíclica (VC).



-0,1 a 0,78 V vs Ag/AgCl
 $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

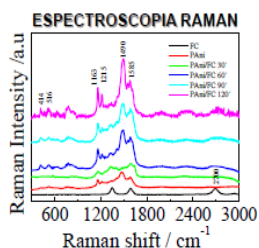
RESULTADOS E DISCUSSÕES

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA



(a) FC/PAni 30 min (b) FC/PAni 60 min (c) FC/PAni 90 min (d) FC/PAni 120min

- > As fibras foram envoltas por uma fina e homogênea camada de polianilina.
- > As Fig. (c) e (d) mostram que houve formação de aglomerados e camadas mais espessas conforme aumento no tempo de deposição.

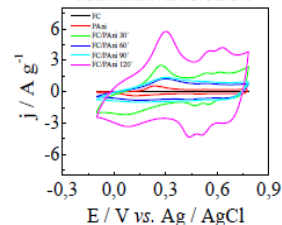


- > A banda D em torno de 1340cm⁻¹ e a banda G, em torno de 1580 cm⁻¹;

- > Em 414cm⁻¹ e 515cm⁻¹ pode-se ver as bandas que representam as estruturas polarônicas e bipolarônicas da estrutura C-N-C;

- > A banda 1490cm⁻¹ comprova a presença da PAni no compósito na forma de sal esmeraldina (ES).

VOLTAMETRIA CÍCLICA



- > Os compositos depositados à 120 minutos apresentaram maiores acúmulos de carga devido à maior área superficial, de acordo com as imagens obtidas no MEV.

- > Par de picos redox relacionados com a transição entre os estados leucoesmeraldina (reduzida)/esmeraldina (oxidada) aproximadamente na faixa de 0,1-0,25V.

CONCLUSÃO

- Verificou-se que a PAni foi obtida na forma sal esmeraldina e que ela revestiu totalmente a fibra de carbono conforme os tempos de deposição.

- No tempo de 120 min obteve-se boa resposta eletroquímica o que caracteriza que o eletrodo do compósito binário (FC/PAni) é uma boa opção para ser utilizado em supercapacitores.

AGRADECIMENTOS

PROJETO FAPESP 2009/17584-0, CNPq e SIBAE.



ANEXO B – Resumo submetido, aceito e publicado no livro de resumos SICINPE 2012

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIANILINA E FIBRA DE CARBONO VISANDO APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO E CONVERSÃO DE ENERGIA.

Mayara Camila Duarte de Oliveira (EEL/USP, Bolsista PIBIT/CNPq)

Neidenêi Gomes Ferreira (CTE/LAS/INPE, Orientadora)

Dalva Alves de Lima Almeida (CTE/LAS/INPE, Co-Orientadora)

RESUMO

Este trabalho de iniciação científica foi proposto em outubro de 2011, a partir do projeto de doutorado iniciado em 2009 no LAS/CTE/INPE, em engenharia de materiais. Recentemente, o desenvolvimento de materiais alternativos para aplicação em dispositivos de armazenamento e conversão de energia, tais como baterias e supercapacitores tem sido foco de intensa pesquisa. O objetivo principal deste trabalho foi a obtenção de eletrodos compósitos para aplicação em supercapacitores. Dentre os vários tipos de materiais investigados para tal finalidade, os que são considerados mais relevantes são óxido de rutênio hidratado, materiais a base de carbono, polímeros condutores, dentre outros. Neste trabalho foram estudados compósitos constituídos de fibra de carbono (FC) e polianilina (PAni), visando obter um eletrodo compósito estável com propriedades mecânicas e eletroquímicas intensificadas em relação aos seus materiais constituintes. Primeiramente foram sintetizados compósitos binários de FC/PAni, via síntese química, em diferentes tempos de polimerização da anilina no substrato de FC (30, 60, 90, 120 e 150 minutos). As amostras foram submetidas a caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica, a fim de correlacionar o comportamento dos eletrodos binários aos ternários (FC/NTC/PAni), obtidos no projeto de doutorado. As técnicas de Espectroscopia Raman e Difratomia de Raios-X, confirmaram que o filme polimérico estava na forma oxidada e condutora (sal esmeraldina), mais organizado e cristalino devido aos picos acentuados e bandas estreitas. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura, pode-se relacionar a eletroatividade com a área de PAni depositada, visível pela sua homogeneidade e ausência de imperfeições superficiais. Acredita-se que seu desempenho esteja diretamente relacionado à eficiência do transporte de carga entre o eletrólito e o eletrodo, explicado pelo efeito de percolação. A Voltametria Cíclica proporcionou identificação dos pares redox e da reversibilidade do eletrodo, justificado por seu perfil altamente capacitivo. Por fim, o desempenho eletroquímico real do compósito foi simulado em teste de carga e descarga onde obteve-se ótimos valores de capacitância específica. As atividades realizadas contribuíram com o projeto original fornecendo informações pertinentes relacionadas à caracterização e ao comportamento eletroquímico do compósito binário (FC/PAni), elucidando a análise do comportamento dos compósitos ternários (FC/NTC/PAni).

ANEXO C – Resumo submetido e aceito no ISE.

Synthesis of CF/CNT/PAni for the electrode of electrochemical capacitors

D.A.L. Almeida, E.F. Antunes, M. C. D. Oliveira, V.Q. da Silva, V. E. C Marques, C. P Fonseca, M.R. Baldan, N.G. Ferreira.

*Laboratório Associado de Sensores e Materiais
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Av. dos Astronautas 1758, 12227-010 - S. J. Campos, SP
mayara_c_84@hotmail.com*

INTRODUCTION

The nanomaterials carbon-based have important properties which are determined by their morphology and size, specially the carbon nanotubes (CNTs) that have an unique electronic structure, with a large use as sensors, composites made with polymers, ceramics or metals, electrodes to batteries and supercapacitores [1]. At this present work, the CNTs were obtained by the chemical vapor deposition (CVD) method based on carbon fiber (CF) substrate where the polyaniline (PAni) is deposited by chemical polymerization, resulting in a ternary composite with objective to obtain electrodes with superior properties aiming at application in storage devices and energy conversion.

EXPERIMENTAL PROCEEDINGS

The multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were deposited in CF. The CF/CNT_{CVD} samples were immersed in solution containing NaCl 3 mol L⁻¹ and HCl 1 mol L⁻¹. It was added 0,1 mol L⁻¹ of distilled aniline. It also was used aqueous solution of ammonium persulfate, in 0,035 mol L⁻¹ ((NH₄)₂S₂O₈) in solution of NaCl 3 mol L⁻¹ and HCl 1 mol L⁻¹.

RESULTS AND DISCUSSION

It is possible to verify that the PAni contained at the composites is found under form of emeraldine salt (ES). It can be confirmed with the band in 1490 cm⁻¹, related to the stretching C=N and 1610 cm⁻¹, related to the stretching C=C and C-C, assigned to the quinoid unit and 1340 cm⁻¹, related to the stretching C-N⁺ showed on Fig.1A.

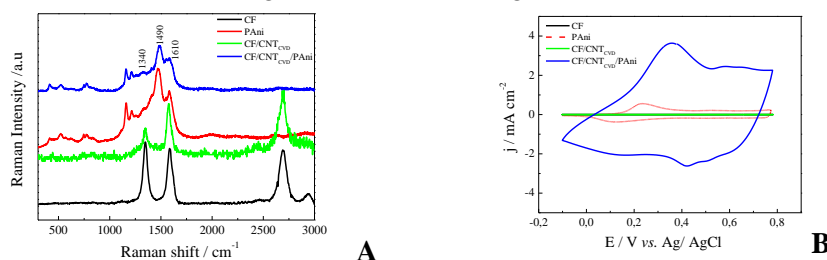


Figure 1 (A): Spectra Raman and (B) Cyclic Voltammetry.

The Fig. 1B shows that in the ternary composite, CF/CNT_{CVD}/PAni, the oxidation and reduction peaks were more obvious (0.20 to 0.35V). The ternary composites obtained, with CNT_{S_{CVD}}, have a satisfactory electrochemical performance, and a better capacitive behavior, denoting the applicability of this electrode as supercapacitor.

ACKNOWLEDGEMENTS: PROJETO FAPESP 2009/17584-0 E CNPq.

[1]. DURKOP, T. “Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes”. *Nano Letters*, v. 4, n.1, p. 35-39, 2004

ANEXO D - Resumo submetido no XXXIII CBRAVIC

RELAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO COMPÓSITO (FC/PANI) E A ELETROATIVIDADE

OLIVEIRA, M. C. D^{1, **}; ALMEIDA, D. A. L.¹; BALDAN, M. R.¹; FERREIRA, N. G.¹
¹ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

1. Introdução

Atualmente compósitos constituídos por materiais a base de carbono e polímeros condutores, tais como polipirrol, poliacetileno, politiofenos e polianilina (PAni) são foco de intensa pesquisa, devido ao grande potencial de aplicação de como dispositivos eletroquímicos. A PAni por possuir alta condutividade ser de fácil processabilidade, baixo custo, sem impacto ambiental e elevada ciclabilidade [1], é um dos materiais mais estudado para este propósito. Visando obter um compósito binário que apresente melhor desempenho para aplicação em supercapacitores, a fibra de carbono 1000°C (FC) foi escolhida como base porosa do eletrodo para deposição da PAni. O objetivo desse trabalho é correlacionar a quantidade de massa de PAni sobre a FC (via síntese química) com seu comportamento eletroquímico.

2. Parte Experimental

A síntese química ocorreu à temperatura controlada (-5°C). Na solução de 1molL⁻¹ HCl e 3mol L⁻¹ NaCl, foi adicionado 0,1molL⁻¹ de anilina (Aldrich) destilada e solução oxidante de 0,035molL⁻¹ ((NH₄)₂S₂O₈), em 30, 60, 90, 120 e 150 minutos. Os eletrodos foram lavados em solução ácida, secos a vácuo e pesados (antes e depois da síntese). Para análises de MEV, utilizou-se o microscópio JEOL, modelo JSM 5310. A caracterização eletroquímica por Cronopotenciometria foi feita em um potenciostato PGSTAT 302, modelo FRA (Autolab ECO-CHEMIE) em uma célula eletroquímica convencional de três compartimentos, na qual o compósito FC/PAni atuou como eletrodo de trabalho, Pt como contra eletrodo e Ag/AgCl como referência em meio de H₂SO₄ 1mol L⁻¹. As curvas de carga e descarga (CD), foram obtidas aplicando uma corrente constante ($i = 500 \mu\text{A}$) com potencial de corte de -0,1 e 0,75V.

3. Resultados e Discussões

A Fig.1 contém as imagens de MEV da FC e dos compósitos FC/PAni obtidos. Comparando Fig 1(a) e Fig. 1 (b – f) é notável que, embora haja o recobrimento nas fibras, a partir de 90 min, Fig. 1(d - f), inicia-se a formação de fissuras e aglomerados além do desprendimento da PAni.

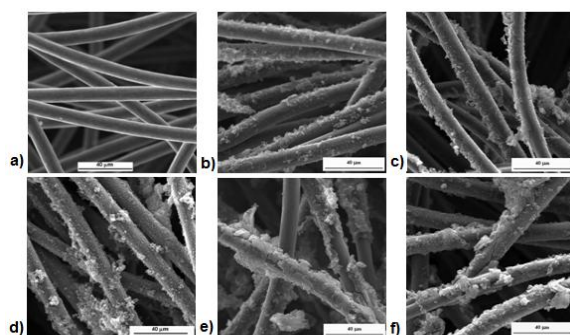


Fig. 1 MEV: FC a) e FC/PAni em 30, 60, 90, 120 e 150 min (b-f).

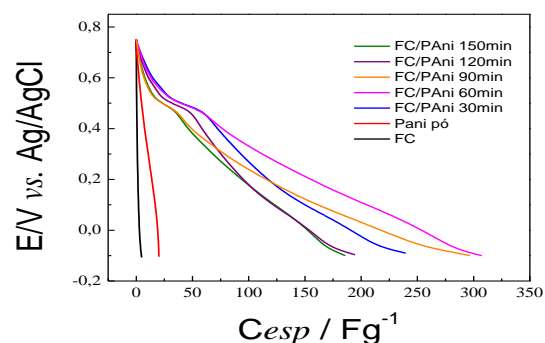


Fig. 2 Gráfico da Cesp FC, PAni, compósito FC/PAni em 30, 60, 90, 120 e 150 min.

A partir das curvas de descarga, foram obtidos os valores de capacitâncias específicas (C_{esp}) apresentados na Fig. 2. A amostra de 60 min., detentora da menor massa de PANi (0,004g), possui a superfície mais homogênea e apresenta a maior C_{esp} ($307,30 \text{ Fg}^{-1}$). Correlacionando com a Fig. 1 c, é possível afirmar que, a C_{esp} diminui conforme aumento de massa e de imperfeições no filme, pois quantidade suficiente de material condutor causa o limiar de percolação e faz com que a condutividade atinja seu ápice, enquanto, em quantidades maiores os sítios ficam cada vez mais próximos, há o aumentando da resistência até que a eficiência diminui e estabiliza [2].

4. Referências

- [1]FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, v.11, 2000.
- [2]STRÜMPLER, R. et al. Conducting polymer composites. **J. of Electroceramics**, v.3, p. 329-346, 1999.