

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Raquel Silveira Borges

**Estudo físico-químico da interface eletrólito  
polimérico/nanotubos de carbono**

Belo Horizonte

2009

UFMG/ICEx.DQ.359

D. 445

RAQUEL SILVEIRA BORGES

**Estudo físico-químico da interface eletrólito  
polimérico/nanotubos de carbono**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do  
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de  
Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do  
grau de Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2009

Borges, Raquel Silveira  
B732e Estudo físico-químico da interface eletrólito  
2009 polimérico/nanotubos de carbono / Raquel Silveira  
D Borges. 2009.

v, 57 f. : il.

Orientador: Glaura Goulart Silva

Co-Orientadora: André Santarosa Ferlauto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1.Físico-Química - Teses 2.Nanotubos de carbono-  
Teses 3.Eletrólitos polimericos - Teses I. Silva,  
Glaura Goulart, Orientadora. II.Ferlauto, André  
Santarosa, Co-Orientador III. Título.

CDU 043

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação da  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Glaura Goulart Silva  
e co-orientação do Prof. Dr. André Ferlauto.



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Estudo Físico-químico da Interface Eletrólito Polimérico/Nanotubos de Carbono"**

**Raquel Silveira Borges**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profª. Glaura Goulart Silva - Orientadora  
UFMG

Prof. André Santarosa Ferlauto - Co-Orientador  
UFMG-FÍSICA

Prof. Roberto Manuel Torresi  
USP

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos  
UFMG

Belo Horizonte, 19 de fevereiro de 2009.

## AGRADECIMENTOS

- À Prof. Dra. Glaura Goulart Silva, pela orientação competente neste trabalho e incentivo ao desenvolvimento da minha formação e dos trabalhos científicos.
- Ao Prof. Dr. André Ferlauto (Departamento de Física-UFMG) pela co-orientação deste trabalho.
- Ao Departamento de Química da UFMG e ao programa de Pós-Graduação em Química, pela infra-estrutura oferecida para a pesquisa.
- Aos funcionários do departamento que possibilitam o funcionamento desta estrutura.
- À CAPES, pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Luiz Cury e seu aluno Marcelo por disponibilizarem o laboratório para o preparo de amostras e oferecerem todo o auxílio necessário para as manipulações.
- Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas imagens de microscopia eletrônica.
- Aos profissionais do Centro de Microscopia, Profa. Dra. Karla Balzuweit, Douglas Miquita, Breno Barbosa e Flávia Cassiola, que não só possibilitaram a produção das imagens como me receberam neste espaço para o meu aprendizado.
- Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes, César, Hállen e Rodrigo, pelas discussões científicas, medidas de caracterização e pela amizade e agradável convívio.
- Aos demais amigos do laboratório Mercês, Aline, Marco Túlio, Vinícius, Felipe, Alessandra e Luciana pelas ajudas no laboratório, carinho e amizade.
- Aos “vizinhos” dos laboratórios de materiais, Roberta, Taiane, Luis, Guma, Marcelo e Fabiane pela agradável convivência diária e amizade.
- A todos os amigos do departamento em especial à Meiriane, Júnia, Carioca, Carol, Marcelaum, Ana, Juan, Dudu e Raquel pela convivência durante os anos de graduação e mestrado.

- Aos amigos Fabolino, Vitin e Olídio pelo carinho durante os anos da graduação e a amizade que se mantêm a cada ano.
- Aos amigos Nickolas, Vanessa, Laura e Thiago que me incentivam sempre a continuar neste caminho.
- A todos os familiares pelo carinho, confiança e apoio.

## Resumo

Neste trabalho um estudo da interface nanotubos de carbono (CNT) e eletrólitos poliméricos foi realizado através de medidas eletroquímicas de espectroscopia de impedância e voltametria cíclica. Uma etapa precedente ao estudo das interfaces constituiu a caracterização desses dois componentes separadamente. O nanotubo de carbono utilizado foi um nanotubo de parede dupla funcionalizado com grupos carboxílicos (DWCNT-COOH), este foi caracterizado quanto as suas propriedades térmicas, elétricas e morfológicas. Os nanotubos apresentaram alta pureza e os eletrodos construídos a partir deste material mostraram propriedades interessantes para aplicações em sistemas de interface com eletrólitos poliméricos, tais como condutividade elétrica de  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  e morfologia porosa. Os eletrólitos poliméricos produzidos foram baseados em um copolímero bloco com poli(etileno-b-óxido de etileno) e um sal de lítio,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ . Três concentrações de sal foram usadas e foi possível correlacionar a quantidade de sal com as características térmicas e elétricas das amostras. Os valores de condutividade encontrados para os eletrólitos estão entre os melhores descritos para estes sistemas sólidos atingindo  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  à temperatura ambiente. A interface CNT/eletrólito polimérico foi construída com duas espessuras distintas da camada de eletrólito, possibilitando interpretar a influência da quantidade relativa de cada componente para o comportamento da interface. No sistema em que a espessura da camada de eletrólito polimérico apresentava valores da mesma ordem de grandeza que as camadas de CNT houve a formação de um nanocompósito com condutividade da ordem de  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ , devido à infiltração do eletrólito nos eletrodos de nanotubos. O segundo sistema constituído por uma camada de eletrólito duas ordens de grandeza maior que as camadas de nanotubos, mostrou acúmulo de cargas na dupla camada elétrica formada pela interface CNT/eletrólito polimérico com capacitância total para o sistema da ordem de 2,6 F/g à temperatura ambiente.



## Abstract

A study of interface between carbon nanotubes (CNT) and polymer electrolytes by electrochemical impedance and cyclic voltammetry was accomplished. These two components were investigated independently before the interface was build. Thermal, electrical and morphological properties of a double-walled carbon nanotube functionalized with carboxylic groups (DWCNT-COOH) were characterized. The nanotubes showed high purity and electrodes constructed from this material revealed interesting properties for applications in interface systems with polymer electrolytes, such as electrical conductivity of  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  and porous morphology. Polymer electrolytes based on a block copolymer with poly(ethylene-b-ethylene oxide) and a salt of lithium,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , were produced with three different concentrations. Thermal and electrical characteristics correlate well with the increase of salt concentration on the electrolyte. Electrolytes revealed values of conductivity, at room temperature, among the best ones described in literature for these solid systems, reaching  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Two different thicknesses of electrolyte layer were used to produce interfaces CNT/polymer electrolyte. The formation of nanocomposite was observed in the system where the electrolyte layer thickness was of the same order of magnitude as the layers of CNT. Conductivity of the order of  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  was attained, due to infiltration of electrolyte in nanotube electrodes. The second system was prepared using electrolyte layer two orders of magnitude greater than nanotube layers. Accumulation of charges in the electric double layer, formed by the interface CNT/polymer electrolyte, was observed in this case with total capacitance of 2,6 F/g, at room temperature.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Estruturas químicas dos (a) poli(óxido de etileno), (b) polietilenoimina, (c) poli(etileno tereftalato).	3
<b>Figura 2</b>	Interações em sistemas de eletrólitos poliméricos. (a) Formação da interação íon-dipolo entre a cadeia e o cátion. (b) Formação de pares iônicos.	5
<b>Figura 3</b>	Estrutura (a) do diamante e (b) do grafite.	6
<b>Figura 4</b>	Estrutura (a) do fulereno C <sub>60</sub> e (b) de um nanotubo de carbono de paredes múltiplas.	7
<b>Figura 5</b>	Estrutura dos tipos de CNT: (a) SWCNT, (b) DWCNT e (c) MWCNT.	8
<b>Figura 6</b>	Folha de grafite mostrando o vetor quiral ( $C_h$ ) e o ângulo quiral ( $\theta$ ).	8
<b>Figura 7</b>	Modelo de SWCNT <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e <i>quiral</i> .	9
<b>Figura 8</b>	Representação esquemática do forno usado na síntese por Deposição Química de Vapor.	12
<b>Figura 9</b>	Estruturas químicas do (a) copolímero bloco e do (b) sal LiTFSI.	16
<b>Figura 10</b>	Câmara seca usada no preparo das amostras: (a) visão externa e (b) visão interna.	17
<b>Figura 11</b>	Fluxograma do preparo dos eletrólitos poliméricos.	18
<b>Figura 12</b>	Célula eletroquímica e controlador de temperatura.	19
<b>Figura 13</b>	(a) Curvas TG e (b) DTG para o copolímero puro e os eletrólitos poliméricos de diferentes concentrações de LiTFSI.	23
<b>Figura 14</b>	Curvas de DSC, do terceiro aquecimento, para o copolímero puro e os eletrólitos poliméricos de diferentes concentrações de sal: (a) faixa completa de temperatura estudada e (b) ampliação da faixa entre -100°C e 0°C.	25
<b>Figura 15</b>	Comportamento eletroquímico de um eletrólito polimérico (a) Circuito Equivalente e (b) Diagrama de Nyquist.	26

<b>Figura 16</b>	Diagrama de Nyquist do eletrólito polimérico: (a) temperaturas entre 25°C e 60°C e (b) temperaturas entre 70°C e 110°C.	27
<b>Figura 17</b>	Diagrama de Arrhenius dos eletrólitos poliméricos sob (a) aquecimento e (b) resfriamento.	28
<b>Figura 18</b>	Curvas TG (preto) e DTG (vermelho) para o DWCNT-COOH.	30
<b>Figura 19</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura para o DWCNT-COOH, para diferentes magnitudes: (a) 5000, (b) 20000 e (c) 100000 vezes.	33
<b>Figura 20</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão para o DWCNT-COOH, para diferentes magnitudes e locais da amostra: (a) 97000, (b) 285000 e (c) 400000 vezes.	35
<b>Figura 21</b>	Espectros na região do infravermelho (a) DWCNT e (b) DWCNT-COOH.	37
<b>Figura 22</b>	Gráfico da corrente em função do potencial aplicado (a) faixa de potencial até 4V e (b) ampliação para a região com comportamento linear, até 1,4V.	38
<b>Figura 23</b>	Esquema das camadas na célula eletroquímica usada no estudo de interfaces NT/Eletrólito Polimérico.	40
<b>Figura 24</b>	Diagrama de Nyquist para o 1° Aquecimento do Sistema 1: (a) temperaturas entre 25°C e 50°C e (b) temperaturas entre 60°C e 100°C.	41
<b>Figura 25</b>	(a) Circuito equivalente que pode ser associado a dois semicírculos de comportamento ideal no diagrama de Nyquist mostrado na letra (b).	41
<b>Figura 26</b>	Gráfico da variação das resistências do sistema 1 em função da temperatura.	42
<b>Figura 27</b>	Curvas de Voltametria Cíclica, com velocidade de varredura de 5mV/s, usando uma janela de potencial de (a) 0,8V e (b) 2,4V.	44
<b>Figura 28</b>	Regressão linear simples das curvas de voltametria cíclica, usando uma janela de potencial de 0,8V. (a) Após o 1° ciclo de impedância e (b) após o 2° ciclo de impedância.	45

<b>Figura 29</b>	Diagrama de Nyquist para o 1° Aquecimento do Sistema 2: (a) temperaturas entre 30°C e 60°C e (b) temperaturas entre 70°C e 100°C.	46
<b>Figura 30</b>	Diagrama de Nyquist para o Sistema 2 (preto) e o eletrólito EP25 (vermelho), na temperatura de 30°C.	47
<b>Figura 31</b>	Gráfico da variação da resistência do sistema 2 em função da temperatura.	48
<b>Figura 32</b>	Curvas de Voltametria Cíclica, com velocidade de varredura de 5mV/s, usando uma janela de potencial de (a) 0,8V e (b) 2,4V.	49
<b>Figura 33</b>	Esquema da dupla camada elétrica formada na interface NT/eletrólito.	50
<b>Figura 34</b>	Esquema das mudanças ocorridas nos sistemas após a infiltração do eletrólito polimérico nos eletrodos de CNT: (a) sistema 1 e (b) sistema 2.	51

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b>	Dados de degradação térmica do copolímero puro e dos eletrólitos poliméricos, obtidos das curvas de TG e DTG.	24
<b>Tabela 2</b>	Dados de DSC do copolímero puro e dos eletrólitos poliméricos, obtidos através da terceira corrida de aquecimento.	25
<b>Tabela 3</b>	Dados de degradação térmica do DWCNT-COOH, obtidos das curvas de TG e DTG.	31
<b>Tabela 4</b>	Principais bandas do espectro de infravermelho e suas atribuições.	38
<b>Tabela 5</b>	Capacitância do sistema 2 em função da janela de potencial e da temperatura.	50
<b>Tabela 6</b>	Principais características de cada um dos sistemas de interface CNT/eletrólito.	51

## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

INTRODUÇÃO	1
<b>1.1. Eletrólitos poliméricos</b>	1
1.1.1. Eletrólitos poliméricos x eletrólitos líquidos	2
1.1.2. Formação dos eletrólitos poliméricos	2
1.1.3. Alternativas para as propriedades dos eletrólitos	3
1.1.4. Mecanismo de transporte iônico	4
1.1.5. Condutividade	4
<b>1.2. Nanotubos de carbono</b>	5
1.2.1. Formas estruturais dos átomos de carbono	5
1.2.2. Classificação dos nanotubos de carbono	7
1.2.3. Propriedades	10
1.2.4. Síntese	11
<b>1.3. Nanocompósitos poliméricos</b>	13
OBJETIVOS	15

### **CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS**

<b>2.1. Eletrólitos poliméricos</b>	16
<b>2.2. Eletrodos de nanotubos de carbono</b>	20
<b>2.3. Células para o estudo de interfaces CNT/eletrólito polimérico</b>	21

### **CAPÍTULO 3 – ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS**

<b>3.1. Caracterização por análise térmica</b>	23
<b>3.2. Caracterização elétrica</b>	26

### **CAPÍTULO 4 – NANOTUBOS DE CARBONO**

<b>4.1. Caracterização por análise térmica</b>	30
--	----

<b>4.2.</b>	<b>Caracterização por microscopia eletrônica</b>	<b>32</b>
<b>4.3.</b>	<b>Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho</b>	<b>37</b>
<b>4.4.</b>	<b>Caracterização por medidas elétricas de corrente direta</b>	<b>38</b>
<b>CAPÍTULO 5 – INTERFACES</b>		
<b>5.1.</b>	<b>Sistema 1</b>	<b>40</b>
5.1.1.	Estudo por espectroscopia de impedância	40
5.1.2.	Estudo por voltametria cíclica	44
<b>5.2</b>	<b>Sistema 2</b>	<b>46</b>
5.2.1.	Estudo por espectroscopia de impedância	46
5.2.2.	Estudo por voltametria cíclica	49
<b>5.3.</b>	<b>Comparação entre os dois sistemas de interface</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS</b>		
	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>54</b>

## INTRODUÇÃO

Este trabalho de mestrado envolveu o estudo da interface de dois materiais avançados, utilizados como eletrodo e eletrólito em diversos dispositivos eletroquímicos, os nanotubos de carbono e eletrólitos poliméricos. Diversas pesquisas são guiadas para o desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos que utilizam estes materiais, devido à crescente demanda por processos diferenciados de produção e estocagem de energia.

Trabalhos individuais sobre nanotubos de carbono e eletrólitos poliméricos são recorrentes na literatura, contrastando com o baixo número de trabalhos sobre a interface destes materiais <sup>(1)</sup>, justificando a relevância da investigação que será apresentada neste manuscrito.

### 1.1. Eletrólitos Poliméricos

Os eletrólitos poliméricos compõem uma classe de condutores iônicos descoberta na década de 70 por Wright e colaboradores, porém este tipo de material tornou-se intensamente pesquisado apenas dez anos após sua descoberta <sup>(2)</sup> quando Armand e colaboradores demonstraram seu potencial para uso em baterias com eletrodo de lítio.

Diversos tipos de eletrólitos poliméricos podem ser desenvolvidos, fato que levou à divisão destes em grupos de acordo com suas principais características. O avanço das pesquisas na área de eletrólitos poliméricos partiu de sistemas denominados eletrólitos secos, posteriormente foi seguido pelo desenvolvimento de material tipo gel com a adição de altas concentrações de um componente líquido e finalmente avançou na preparação de compósitos <sup>(3)</sup>.

Cada grupo de eletrólitos apresenta suas especificidades, porém, todos eles são constituídos por uma matriz polimérica com heteroátomos bons doadores de pares de elétrons e um sal solúvel na matriz. Diversos fatores influenciam as propriedades do material final, como por exemplo, o tipo de polímero usado, o grau de cristalinidade da matriz, o tipo e a concentração do sal utilizado, a técnica e temperatura de preparo, entre outros.



As principais características necessárias para a aplicação destes sistemas são alta condutividade, boa resistência mecânica, estabilidade térmica e eletroquímica e compatibilidade com eletrodos.

#### 1.1.1. Eletrólitos poliméricos x eletrólitos líquidos

Os eletrólitos poliméricos apresentam vantagens em relação aos eletrólitos líquidos no que diz respeito à formação de filmes finos com alta área superficial, o que permite a construção de dispositivos com altos valores de densidade de potência <sup>(4)</sup>. Além disto, estes sistemas são sólidos, eliminando problemas recorrentes de vazamentos e de perda de solvente.

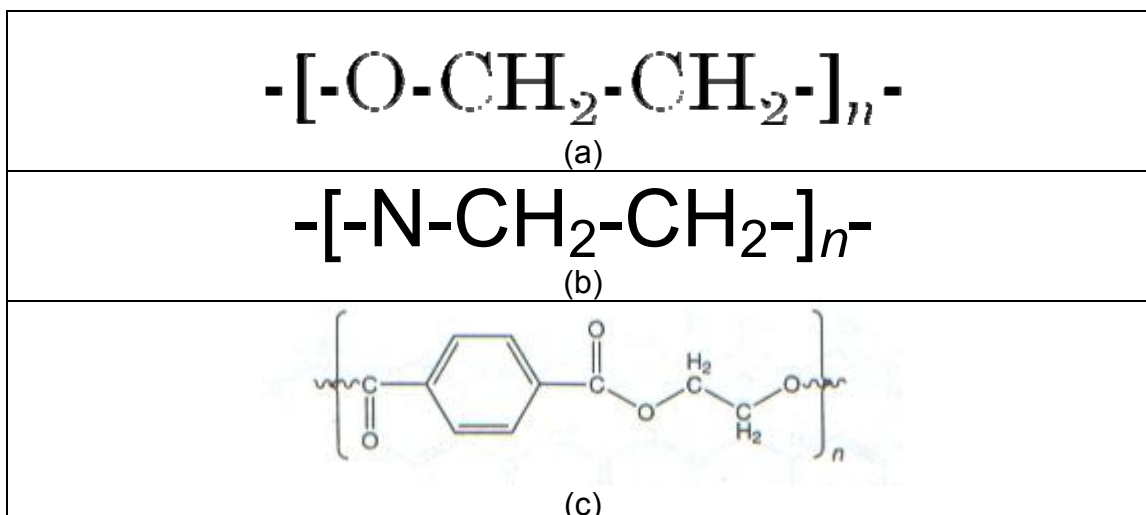
O uso de eletrólitos secos, por outro lado, introduz algumas limitações ao desempenho, tais como os baixos valores de condutividade, limitando o uso dos materiais principalmente sob temperatura ambiente.

Os eletrólitos poliméricos apesar de constituírem sistemas complexos e com algumas dificuldades a serem superadas continuam a motivar as pesquisas pelo seu potencial no desenvolvimento de dispositivos secos.

#### 1.1.2. Formação dos eletrólitos poliméricos

A formação de um eletrólito polimérico depende do tipo de matriz polimérica, da natureza do sal e da compatibilidade entre estes dois materiais.

A matriz polimérica escolhida deve ser capaz de solvatar fortemente cátions <sup>(5)</sup>, através dos heteroátomos presentes na cadeia polimérica, tal característica é observada em poliéteres, poliiminas e poliésteres, classes de polímeros ilustradas na figura 1.



**Figura 1:** Estruturas químicas dos (a) poli(óxido de etileno), (b) polietilenoimina, (c) poli(etileno tereftalato) <sup>(6)</sup>.

O sal usado, por sua vez, deve ser constituído por ânions volumosos e que apresentem apenas uma carga negativa, possibilitando um aumento na solubilidade dos íons em virtude destes ânions apresentarem uma certa estabilidade quando dissociados. Os sais mais comuns na literatura para estes sistemas são sais de lítio, como por exemplo, o perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) e o hexafluorofosfato de lítio ( $\text{LiPF}_6$ ).

O fator inicial determinante para a formação do eletrólito polimérico é a capacidade de dissolução do sal na matriz polimérica. Esta dissolução é favorecida por sais com baixa energia de rede iônica cristalina e por polímeros com alta constante dielétrica, características que se associam à força das ligações íon-dipolo formadas entre o cátion do sal e os heteroátomos da cadeia polimérica. As interações envolvidas nos processo de formação do eletrólito polimérico modificam a entalpia e entropia do sistema e para que esta formação seja possível o balanço energético deve ser tal que reduza a energia livre de Gibbs.

### 1.1.3. Alternativas para as propriedades dos eletrólitos

Ao longo dos anos, algumas estratégias na tentativa de melhorar as propriedades dos eletrólitos foram testadas, entre elas destacam-se a adição de moléculas com baixa massa molar <sup>(2)</sup> e o uso de copolímeros <sup>(3)</sup>.

As moléculas com baixa massa molar funcionam como plastificantes, elas aumentam a solubilidade do sistema, reduzem os valores de fusão, transição vítrea e cristalinidade. Por outro lado, estes plastificantes ocasionam a perda de estabilidade mecânica dos filmes e desfavorecem as propriedades interfaciais.

O uso de copolímeros para a fabricação de eletrólitos poliméricos é de grande interesse devido a sua capacidade de auto-organização em estruturas supramoleculares <sup>(7)</sup>. Uma das opções investigadas para copolímeros é a classe de copolímeros bloco em que coexistam uma fase amorfa e uma fase cristalina como, por exemplo, o copolímero polietileno-b-poli(óxido de etileno) estudado neste trabalho, possibilitando o desenvolvimento de eletrólitos com altos valores de condutividade iônica sem comprometimentos significativos nas propriedades mecânicas da matriz.

#### 1.1.4. Mecanismo de transporte iônico

O mecanismo de transporte de cargas nos eletrólitos poliméricos é um intermediário entre sistemas líquidos e sólidos cristalinos <sup>(8)</sup>. Nos sistemas poliméricos os sítios de solvatação são covalentemente ligados à cadeia polimérica através de ligações flexíveis e não ocorre o deslocamento das cadeias poliméricas e dos íons, como no caso dos líquidos.

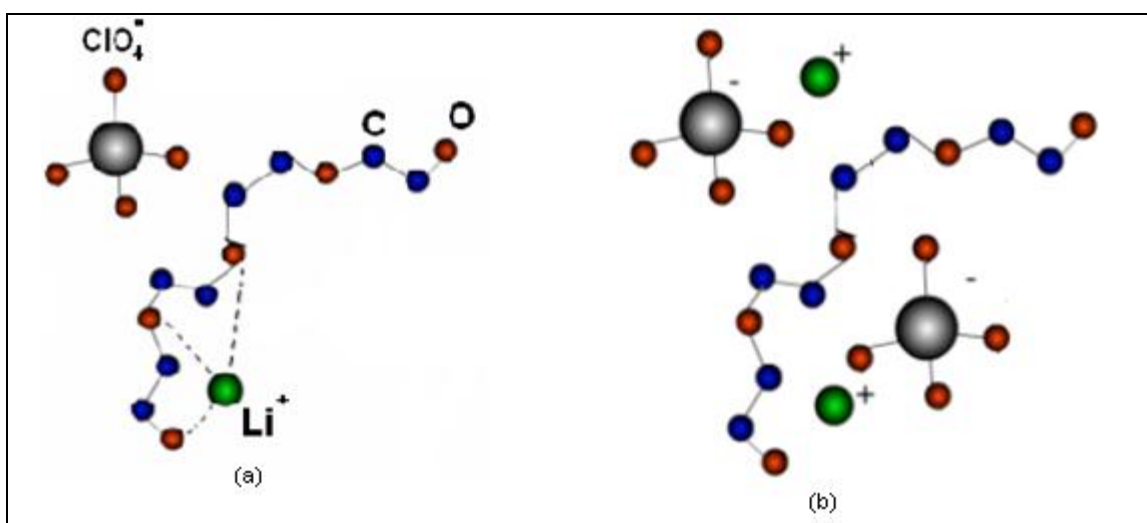
O mecanismo, neste caso, é guiado pela solvatação/dessolvatação dos cátions ao longo da cadeia, que é possível graças ao movimento segmentacional das cadeias, que ocorre acima da transição vítrea do polímero.

O transporte iônico nos eletrólitos poliméricos é significativo apenas na fase amorfa do eletrólito, justificando a necessidade do uso de polímeros predominantemente amorfos na composição dos materiais.

#### 1.1.5. Condutividade

O aumento na concentração de sal normalmente é acompanhado por um aumento na condutividade do sistema por existir um número maior de portadores de carga, porém, a condutividade não apresenta comportamento linear com a

concentração de sal do sistema. A partir de determinada concentração de sal ocorre a formação de pares iônicos, tripletos ou agregados superiores. As espécies agregadas podem ser neutras ou eletrostaticamente carregadas, portanto, a concentração de espécies portadoras de carga no eletrólito depende do mecanismo de agregação. Grandes concentrações de sal nos eletrólitos levam à formação de muitas interações íon-dipolo, entre o cátion e os heteroátomos do polímero, enrijecendo a cadeia e refletindo no aumento da transição vítrea do polímero e reduzindo a condutividade. Tais interações são mostradas na figura 2.



**Figura 2:** Interações em sistemas de eletrólitos poliméricos. (a) Formação da interação íon-dipolo entre a cadeia e o cátion. (b) Formação de pares iônicos<sup>(8)</sup>.

## 1.2. Nanotubos de Carbono

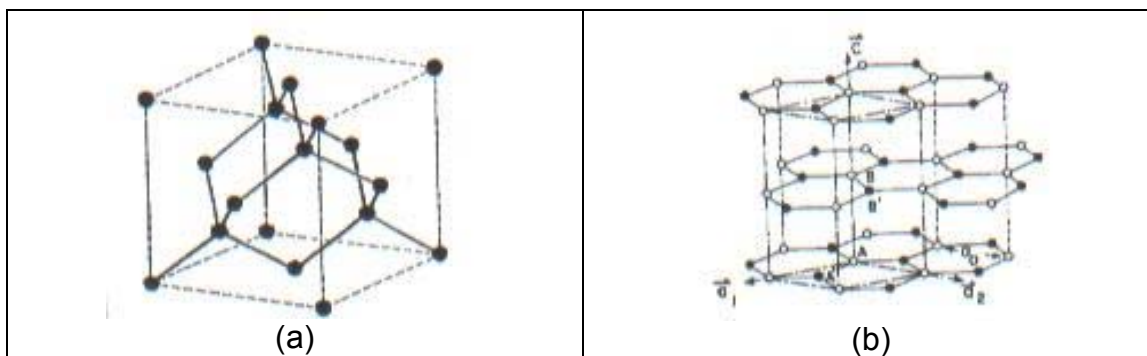
### 1.2.1. Formas Estruturais dos Átomos de Carbono

O Carbono é um dos mais importantes elementos da tabela periódica, devido às diferentes estruturas que este elemento é capaz de formar, de acordo com a natureza das ligações entre dois átomos de carbono adjacentes. Atualmente, estruturas de carbono com hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  são observadas na natureza e são sistematicamente produzidas, levando a um grande leque de diferentes propriedades.

Antes da década de 80, apenas dois materiais de carbono eram conhecidos: o diamante e o grafite. O diamante apresenta cada átomo de carbono ligado

fortemente a outros quatro átomos, conferindo uma hibridização  $sp^3$  ao material. O arranjo destes átomos ocorre com simetria cúbica, como se cada átomo estivesse posicionado em um vértice de um tetraedro, como mostrado na figura 3(a). Suas principais propriedades são, por exemplo, a alta dureza e o caráter de isolante elétrico.

No grafite, por sua vez, cada átomo de carbono liga-se a três outros átomos, desta forma este material apresenta hibridização  $sp^2$ . As propriedades do grafite de baixa dureza, fácil separação de camadas, condutividade eletrônica, entre outras, são explicadas pelos tipos de ligações presentes em sua estrutura. Neste caso, cada átomo faz três ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ , fora do plano, com os átomos vizinhos, resultando em uma configuração planar e com a presença de elétrons livres no nível  $\pi$ , figura 3(b).

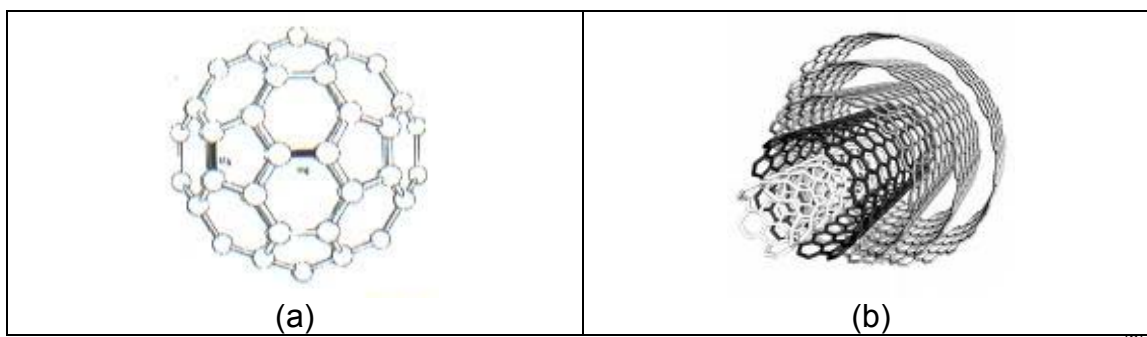


**Figura 3:** Estrutura (a) do diamante e (b) do grafite <sup>(9)</sup>.

Em 1985, Kroto e colaboradores <sup>(10)</sup> sintetizaram uma nova classe de estruturas do carbono, conhecida como fulereno. Nesta classe, as ligações atômicas estão organizadas em superfícies curvas, semelhantes a uma bola figura 4(a) e podem apresentar um número de átomos de carbono variado, sendo a estrutura com 60 átomos (C60) a mais conhecida. O C60 tem o diâmetro de aproximadamente 1nm e simetria icosaédrica, conferindo-lhe propriedades químicas e físicas únicas, exploradas em várias áreas da bioquímica e da medicina.

Posteriormente, em 1991, Sumio Iijima <sup>(11)</sup>, observou por microscopia eletrônica um novo tipo de estrutura finita de carbono, os nanotubos, mostrado na figura 4(b). Este nome foi empregado devido à estrutura tubular, com dimensões

nanométricas. A formação da estrutura dos nanotubos pode ser pensada como folhas de grafite enroladas em cilindros. As propriedades destas estruturas são dependentes do número de cilindros presentes, do diâmetro e comprimento do tubo e da maneira pela qual estas folhas se enrolam.



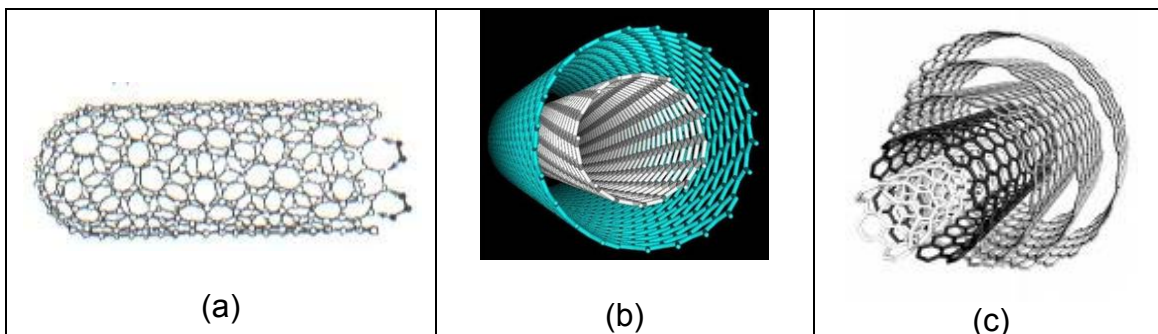
**Figura 4:** Estrutura (a) do fulereno C60 e (b) de um nanotubo de carbono de paredes múltiplas <sup>(9)</sup>.

### 1.2.2. Classificação dos Nanotubos de Carbono

Algum tempo depois da observação da primeira estrutura de nanotubo de carbono, novas categorias deste material foram sintetizadas e visualizadas e despertaram grande interesse científico <sup>(12-15)</sup>. Duas formas principais de classificação deste tipo de material são empregadas, a classificação quanto ao número de paredes presentes e a quiralidade em cada tubo.

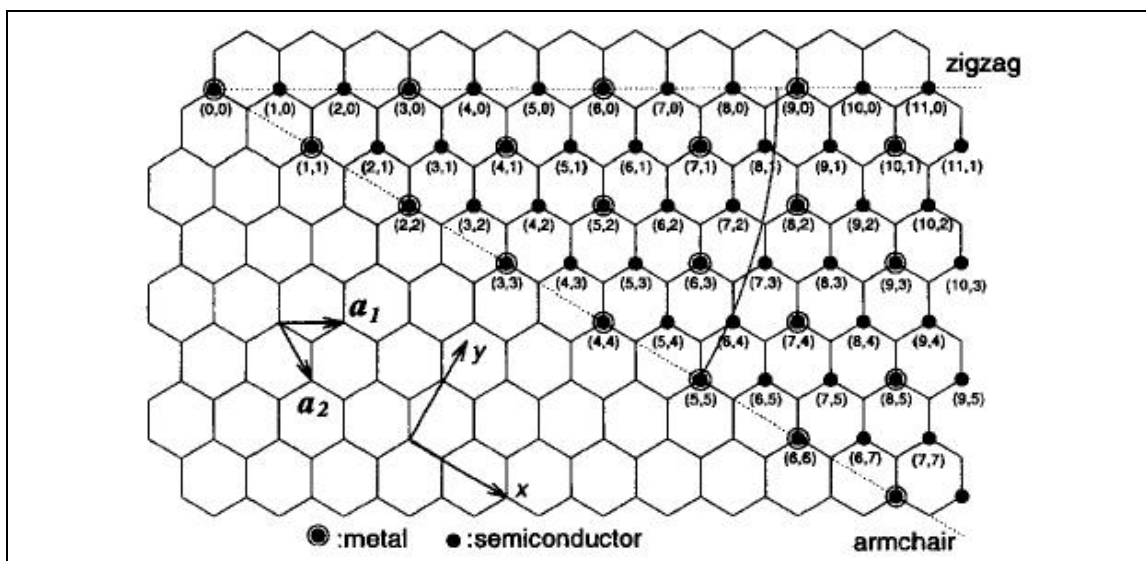
Em relação ao número de paredes, os nanotubos podem ser divididos em três principais categorias, figura 5:

- (1) Nanotubos de parede única ou simples (SWCNT), constituídos por uma única camada cilíndrica;
- (2) Nanotubos de parede dupla (DWCNT), constituídos por dois cilindros concêntricos, espaçados por 0,34-0,36 nm;
- (3) Nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT), constituídos por vários cilindros concêntricos, espaçados por 0,34-0,36 nm, valor equivalente ao espaçamento inter-planar do grafite.



**Figura 5:** Estrutura dos tipos de CNT: (a) SWCNT, (b) DWCNT e (c) MWCNT <sup>(16,17)</sup>.

Outra característica muito importante na classificação dos nanotubos é a maneira como cada estrutura semelhante à folha de grafite é enrolada, resultando em diferentes quiralidades do material <sup>(9)</sup>. A célula unitária que define um nanotubo de carbono é uma folha de grafite em duas dimensões, como mostra a figura 6. Esta célula unitária é definida por dois vetores: o vetor quiral ( $C_h$ ) e o vetor translação (T), que é paralelo ao eixo do nanotubo e perpendicular ao vetor quiral.



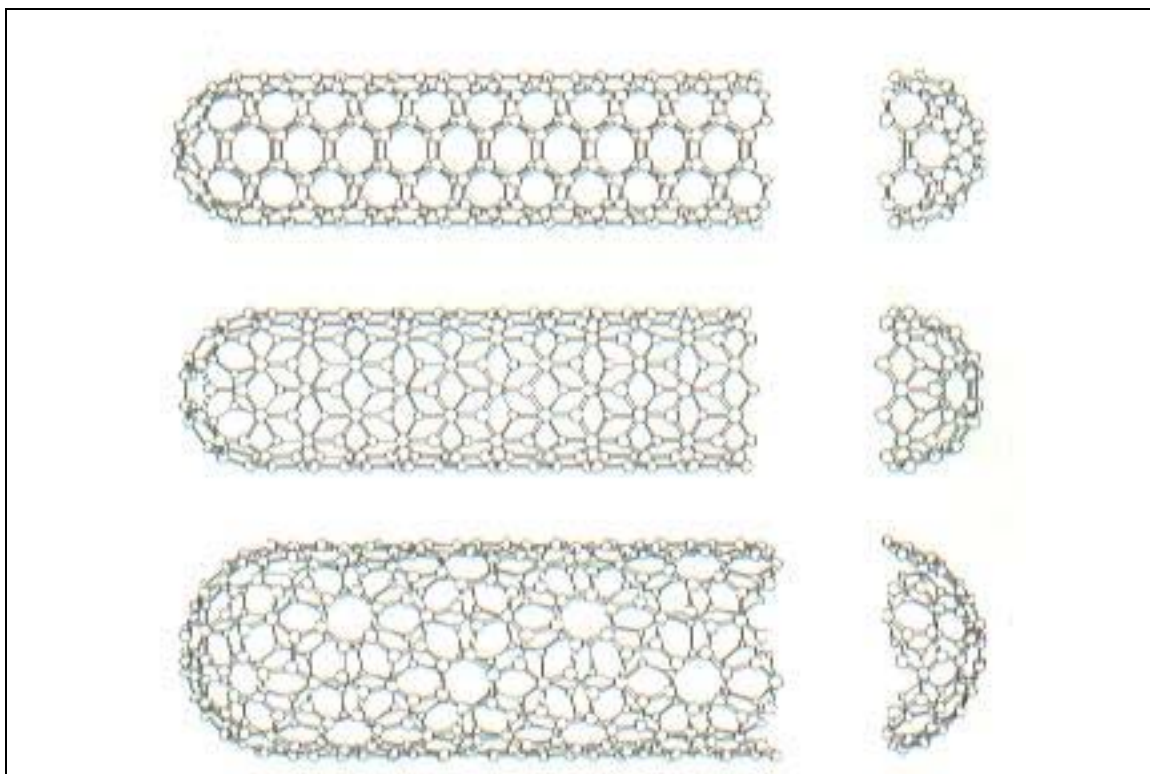
**Figura 6:** Folha de grafite mostrando o vetor quiral ( $C_h$ ) e o ângulo quiral ( $\theta$ ) <sup>(18)</sup>.

A definição do vetor quiral é mostrada na equação 1, onde  $a_1$  e  $a_2$  são os vetores unitários da célula e  $n$  e  $m$  são números inteiros nas direções  $x$  e  $y$  da camada de grafite.

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (\text{equação 1})$$

Os valores de  $n$  e  $m$  do vetor quiral e o ângulo quiral ( $\Theta$ ) definem como a folha de grafite é enrolada, podendo assumir uma das três classificações

mostradas na figura 7. Os nanotubos *zigzag* e *armchair* possuem características aquirais, ao contrário dos nanotubos *quirais*. Na prática, nenhum tipo de tubo é formado preferencialmente, e, nos nanotubos que possuem mais de uma parede, cada camada pode apresentar uma das estruturas acima.



**Figura 7:** Modelo de SWCNT *armchair*, *zigzag* e *quiral*, de cima para baixo <sup>(18)</sup>.

O número de paredes, o diâmetro e a quiralidade dos tubos apresentam grande influência nas propriedades da amostra, principalmente quanto ao caráter eletrônico (condutores ou semicondutores) <sup>(19)</sup>. No caso dos DWCNTs cada tubo pode apresentar quiralidade diferente, conferindo um conjunto de possibilidades de combinação altamente interessante aos nanotubos deste tipo.



### 1.2.3. Propriedades

Os nanotubos de carbono são estruturas com propriedades mecânicas, elétricas e térmicas extraordinárias, o que torna estes materiais de grande interesse para a pesquisa em diversas áreas.

A resistência mecânica (tensão de ruptura sob tração) dos nanotubos de carbono é a maior dentre os materiais conhecidos, da ordem de 200 GPa (100 vezes superior ao aço), para o caso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Além desta alta resistência mecânica os nanotubos apresentam baixa densidade (1/6 da densidade do aço), o que os torna um material extremamente interessante <sup>(20)</sup>.

A elasticidade dos nanotubos de carbono foi objeto de vários estudos, baseados em Microscopias de Força Atômica (AFM), em que uma ponta de cerca de 35 nm de espessura é usada para analisar o material. Concluiu-se que os nanotubos apesar de serem extremamente rígidos no sentido do comprimento, são flexíveis se pressionados na radial <sup>(21)</sup>. As dimensões do raio interno do tubo e o número de camadas cilíndricas presentes influenciam na rigidez das estruturas.

Além das suas propriedades particulares, os nanotubos são amplamente estudados em aplicações onde estes são aliados a outros materiais, buscando-se novas características, como por exemplo, o aumento da resistência mecânica ou condução elétrica se aliados a polímeros.

Devido a sua descoberta recente, existem inúmeros obstáculos no que se diz respeito às aplicações dos nanotubos de carbono, entre eles destacam-se:

- o desenvolvimento de uma tecnologia barata e confiável para a síntese do material em quantidades elevadas (sem perder as especificações de interesse);
- o desenvolvimento de métodos adequados para a purificação, separação e modificação das amostras;
- o estabelecimento de modelos eficientes para previsão das variações das propriedades dos nanotubos quando combinados a outros materiais;

#### 1.2.4. Síntese

A síntese dos Nanotubos de Carbono <sup>(18)</sup> pode ser feita por três diferentes métodos, descritos sucintamente abaixo. Após a síntese os tubos devem freqüentemente passar por alguma etapa de purificação e funcionalização antecedente ao seu uso.

##### 1.2.4.1. Descarga por arco

O método de descarga por arco consiste na aplicação de uma corrente elétrica de alta intensidade entre dois eletrodos de grafite, com diâmetro entre 6 e 10 nm, separados por uma pequena distância (cerca de 1 mm) que permita a passagem da corrente e conseqüentemente a geração de um plasma. A temperatura na região do plasma é extremamente alta (3000 – 4000 °C) e permite que o grafite sublime, depositando-se posteriormente nas paredes da câmara de síntese.

O uso de catalisadores metálicos, tais como Fe, Co e Ni, é empregado para a produção de nanotubos de carbono de parede simples. Este método de síntese resulta em nanotubos com poucas imperfeições, devido às altas temperaturas de trabalho, porém gera uma grande quantidade de carbono amorfo e há uma quantidade significativa de catalisador presente nas amostras. Conseqüentemente etapas químicas e físicas complicadas de purificação fazem-se necessárias.

Os resultados da síntese são influenciados por vários fatores experimentais, destacando-se o tipo de gás inerte usado na câmara, a natureza da corrente elétrica, a voltagem, o tamanho dos eletrodos, a pressão do gás na câmara e o tipo de catalisador.

##### 1.2.4.2. Ablação por Laser

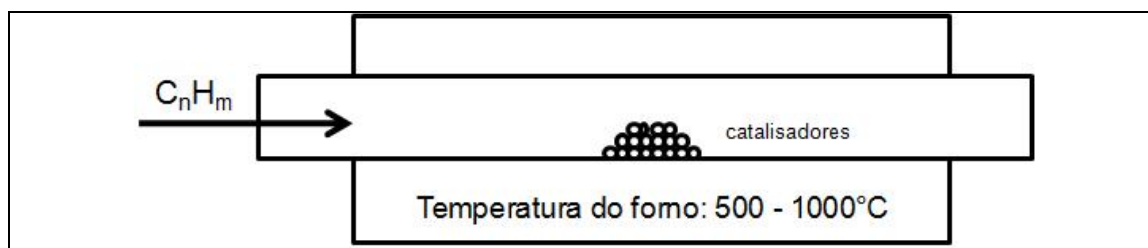
Este método de síntese é semelhante ao de descarga por arco, porém nesse caso a sublimação do grafite ocorre pela irradiação de um laser no alvo de grafite, na presença de um gás inerte. Neste processo as temperaturas usadas são mais baixas e os nanotubos formados apresentam maior pureza, porém etapas de purificação ainda são necessárias. Os principais parâmetros que influenciam a síntese por ablação por laser são: o tipo de catalisador usado, a

potência e o comprimento de onda do laser, a temperatura do forno, a pressão e o tipo de gás inerte.

A ablação por laser apresenta a vantagem de proporcionar uma síntese de nanotubos de parede simples (SWNT) ou de paredes múltiplas (MWNT) dependendo da escolha do uso de grafite puro ou grafite com acréscimo de metais de transição (catalisadores) no alvo.

#### 1.2.4.3. Deposição Química de Vapor (CVD)

A síntese por deposição química de vapor utiliza um gás, contendo átomos de carbono como, por exemplo, um hidrocarboneto, como matéria-prima para a síntese de nanotubos de carbono. Este gás é introduzido em um forno, juntamente com um catalisador metálico (Fe, Ni, Co), e aquecido até  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ , nesta temperatura ocorre a decomposição do gás (Figura 8). Os nanotubos crescem devido às partículas de carbono advindas do gás precursor, que se organizam com o auxílio do catalisador metálico.



**Figura 8:** Representação esquemática do forno usado na síntese por Deposição Química de Vapor.

Os catalisadores são nanopartículas com diâmetro inferior a 20 nm, elas se encontram dispersas sobre um substrato plano ou um material inerte de grande área superficial.

Esta técnica permite um controle melhor dos parâmetros de síntese, gerando, portanto, menor quantidade de carbono amorfo, ainda assim, processos de purificação são necessários.

Os nanotubos de carbono, por apresentarem um grande número de impurezas oriundas de seus processos de síntese e também por sua grande

variedade de características distintas, necessitam de caracterização prévia que forneça as especificações da amostra em cada caso.

### **1.3. Nanocompósitos poliméricos**

Os compósitos são formados pela mistura de dois ou mais materiais visando à obtenção de um novo sistema com propriedades diferentes e otimizadas se comparadas aos materiais puros. Pelo menos duas fases constituem um compósito: uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (carga). A nomenclatura nanocompósito é empregada para sistemas em que a matriz e/ou a carga apresentam dimensões nanométricas.

As propriedades esperadas de um compósito dependem das propriedades individuais de cada componente, a quantidade relativa de cada fase, as formas e tamanhos dos componentes de cada fase e a interação que ocorre entre a fase contínua e dispersa.

As cargas nanométricas despertaram grande interesse para as pesquisas envolvendo nanocompósitos, devido às potencialidades individuais destes materiais. Neste cenário, o desenvolvimento nas pesquisas de nanotubos de carbono gerou o interesse na aplicação destes como cargas em nanocompósitos poliméricos e cerâmicos.

Os nanocompósitos poliméricos utilizando nanotubos de carbono como carga foram primeiramente caracterizados em 1994 por Ajayan e colaboradores <sup>(22)</sup>. Após o trabalho de Ajayan diversos grupos de pesquisa começaram a desenvolver nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono visando diversas aplicações, entre elas o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores <sup>(23,24)</sup>, componentes para baterias de lítio <sup>(25,26)</sup>, desenvolvimento de filmes flexíveis, transparentes e com alta condutividade para aplicações em células solares <sup>(27)</sup>, componentes para células a combustível <sup>(28)</sup>, fabricação de transistores <sup>(1)</sup> e dispositivos de armazenamento de energia com filmes ultrafinos e flexíveis <sup>(29)</sup>. A otimização do desempenho dos dispositivos citados acima é atualmente impulsionada pelas pesquisas neste nanomaterial visto que as novas

formas de geração e armazenamento de energia são um desafio para a sociedade científica.

A obtenção de bons nanocompósitos para as aplicações desejadas encontra alguns desafios a serem superados, podendo-se destacar a dificuldade de dispersão homogênea dos nanotubos nas matrizes poliméricas. Visando a produção de um nanocompósito homogêneo, diversas formas de preparo destes materiais são descritas na literatura, entre as quais quatro são descritas abaixo.

- (1) Envolvimento dos nanotubos com polímeros, aproveitando a conformação helicoidal das cadeias poliméricas, a formação deste tipo de estrutura resulta no crescimento da força de interação na interface carga/matriz no compósito <sup>(30,31)</sup>. Para uma separação mais eficaz dos nanotubos banhos de ultra-som são utilizados.
- (2) Crescimento de nanotubos alinhados em um substrato com posterior infiltração da matriz polimérica, buscando uma melhor aderência polímero/nanotubo e contornar o problema da homogeneidade de distribuição dos tubos através do nanocompósito <sup>(32,33)</sup>.
- (3) Dispersão dos nanotubos e da matriz polimérica em solvente separadamente com posterior mistura dos componentes. Uma segunda etapa envolvendo a adição de não solventes para a precipitação do compósito é utilizada <sup>(34)</sup>.
- (4) Preparo de compósitos por deposição “layer-by-layer” de camadas de nanotubos e polieletrólitos. Tal método busca um controle molecular das camadas durante a construção, resultando em um material altamente homogêneo <sup>(35)</sup>.

Como descrito nesta seção os nanocompósitos poliméricos apresentam uma ampla gama de aplicações sendo que para a maioria delas é necessário um aprimoramento nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos materiais. No caso de dispositivos eletroquímicos do tipo proposto neste trabalho a matriz polimérica usada nos sistema é um eletrólito polimérico e o estudo da interface nanotubos/eletrólito polimérico torna-se um fator crítico para a produção de bons dispositivos.

## **OBJETIVOS DA PESQUISA REALIZADA**

(a) Desenvolver materiais projetados para o uso como eletrodos e eletrólitos de alto desempenho:

- camadas de nanotubos de carbono, com elevada pureza e condutividade eletrônica;

- eletrólitos poliméricos com alta condutividade iônica e estabilidade térmica e eletroquímica.

(b) Elaborar compósitos pela deposição controlada dos eletrólitos poliméricos nos eletrodos de nanotubos de carbono, favorecendo a molhabilidade entre os componentes.

(c) Estudo eletroquímico das interfaces formadas entre nanotubos de carbono e eletrólitos poliméricos. Estudo morfológico dos nanocompósitos formados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Eletrólitos Poliméricos

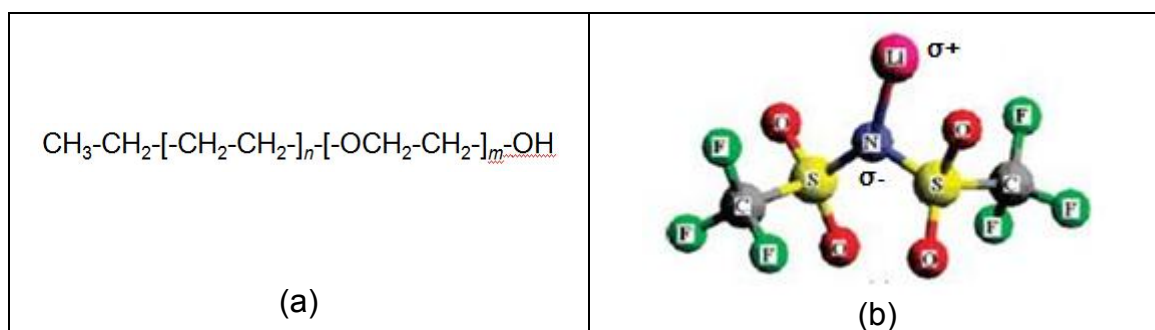
Para o preparo dos eletrólitos poliméricos foram utilizados os seguintes materiais:

- copolímero bloco (Aldrich): polietileno-b-poli(óxido de etileno), com 80% de unidades de óxido de etileno, massa molar de  $2250 \text{ g.mol}^{-1}$  e ponto de fusão de  $88,9^\circ\text{C}$ , segundo informações do fabricante. Este foi denominado COP neste trabalho.

- sal (Aldrich): bis-trifluorosulfonimida,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  ou LiTFSI.

- Acetonitrila P.A. (LabSynth Produtos para Laboratórios Ltda)

As estruturas químicas do copolímero e do sal são mostradas na figura 9, estes dois reagentes foram usados como recebidos, sendo que para o sal foram tomados cuidados de armazenamento, visto que este é altamente higroscópico. O solvente, acetonitrila, foi destilado para a purificação e redução da porcentagem de água, procurando desta maneira obter bons eletrólitos sem que o sal absorvesse quantidades significativas de água.



**Figura 9:** Estruturas químicas do (a) copolímero bloco e do (b) sal LiTFSI <sup>(36)</sup>.

#### Purificação da acetonitrila <sup>(37)</sup>

Primeiramente o solvente foi destilado, diversas vezes, na presença de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) até que este ficasse incolor na destilação. Em seguida

destilou-se o solvente em presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), com o objetivo de retirar traços de  $P_2O_5$ . Uma última destilação, apenas do solvente foi realizada para melhores resultados de pureza.

### Preparo dos Eletrólitos Poliméricos (EP)

Preparou-se uma série de três eletrólitos com diferentes concentrações de sal, 5, 12 e 25 % m/m. Para isto foram feitos cálculos para as massas necessárias de copolímero e de sal de modo que a soma de massas fosse equivalente a dois gramas.

As massas de copolímero foram pesadas para cada amostra e aproximadamente 20mL de acetonitrila foram adicionados a cada uma. Os recipientes ficaram sob agitação e aquecimento (aproximadamente  $90^\circ C$ ) por quatro dias, para a dissolução do copolímero. Os recipientes com as amostras foram levados para uma câmara seca sob atmosfera de nitrogênio ultra puro onde o sal foi pesado e adicionado a cada amostra. A câmara seca é mostrada na figura 10.

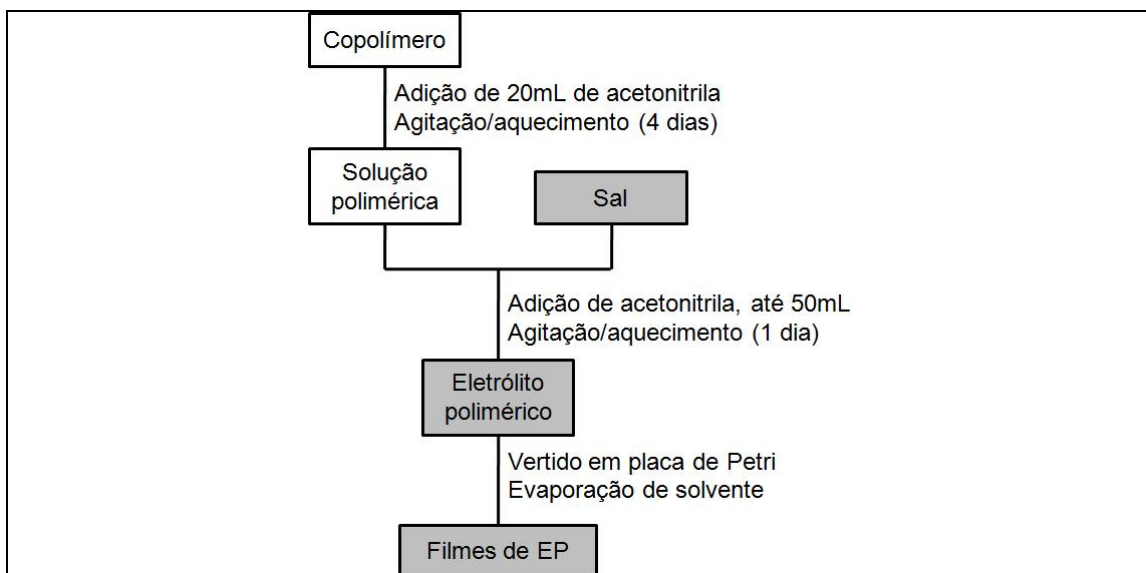


**Figura 10:** Câmara seca usada no preparo das amostras: (a) visão externa e (b) visão interna.

Após a adição de sal, completou-se o volume dos frascos para aproximadamente 50mL. O processo de agitação e aquecimento foi mantido por mais um dia, até a completa dissolução dos componentes. Verteu-se cerca de metade do volume de cada amostra em placas de Petri para a formação de filmes



após um repouso de 10 dias para a evaporação de solvente. Tanto os filmes quanto as soluções ficaram armazenadas na câmara seca, as amostras de eletrólitos são denominadas EP5, EP12 e EP25, de acordo com a concentração de sal. Um fluxograma do preparo dos eletrólitos é mostrado na figura 11.



**Figura 11:** Fluxograma do preparo dos eletrólitos poliméricos. As etapas destacadas em cinza foram feitas na câmara seca.

As amostras foram caracterizadas por análise térmica, com o uso de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para as medidas de TG utilizou-se o analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo, com o aquecimento entre temperatura ambiente e 900°C, com razão de aquecimento de 5°C/min e sob atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de gás de 100mL/min. Cerca de 10mg de amostra foram pesados em cada caso em cadinho de alumina. As medidas de DSC foram feitas no analisador TA INSTRUMENTS DSC 2920. Aqueceu-se as amostras de temperatura ambiente até 140°C, posteriormente, estas foram submetidas a dois ciclos de resfriamento-aquecimento entre -110°C e 140°C. A razão de variação de temperatura foi de 10°C/min, sob atmosfera de Hélio, com fluxo de gás de 70mL/min. Nesta medida foram usados cadinhos de alumínio para líquido, a fim de armazenar facilmente a quantidade de eletrólito necessária para a análise, cerca de 5mg. Os cadinhos foram pesados e lacrados dentro da câmara seca.

As propriedades eletroquímicas dos eletrólitos foram estudadas por Espectroscopia de Impedância, no analisador de frequências SOLARTRON SI 1287. A faixa de frequência usada foi entre 0,5 MHz e 0,5 Hz, sob 0V e amplitude de perturbação de 50mV. As amostras foram preparadas em uma célula eletroquímica (AN8080, Analógica instrumentação e controle, mostrada na figura 12), onde os eletrólitos foram colocados entre dois coletores de corrente de aço inox, com o auxílio de um anel de teflon para controlar a espessura (cerca de 2mm) e diâmetro (cerca de 6mm) das amostras e evitar que estas alterem as dimensões com as mudanças de temperatura. As medidas de espectroscopia de impedância foram feitas entre 25 e 110°C. Todo o preparo das amostras até vedar a célula eletroquímica foi realizado na câmara seca. As medidas de espessura foram feitas com um micrômetro digital MITUTOYO.



**Figura 12:** Célula eletroquímica e controlador de temperatura.

## 2.2. Eletrodos de Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono estudados foram fornecidos pela Nanocyl (Bélgica), sendo nanotubos de parede dupla, funcionalizados com grupos carboxílicos (COOH), segundo a empresa. A caracterização deste material foi feita por medidas de termogravimetria (TG), microscopia eletrônica, condutividade, espectroscopia Raman e na região do infravermelho.

Segundo a empresa os nanotubos de carbono foram sintetizados através do método de deposição química a vapor (CVD). A escolha de nanotubos funcionalizados é justificada pelo fato destes apresentarem melhor dispersão em solvente e na matriz sólida. A opção por uma amostra de parede dupla baseou-se na possibilidade de manutenção das características elétricas e mecânicas originais dos nanotubos, uma vez que a parede externa dos tubos sofre modificações devido aos grupos funcionais, porém a parede interna permanece intacta.

As medidas de TG foram feitas no analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo, com o aquecimento entre temperatura ambiente e 900°C, com razão de aquecimento de 5°C/min e sob atmosfera de ar sintético, com fluxo de gás de 50mL/min. Cerca de 5mg de amostra foi pesada, em cadinho de alumina.

Para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) o preparo da amostra foi feito de forma análoga ao do eletrodo que será produzido para o estudo de interface CNT/Eletrólitos. Este preparo consiste na dispersão dos nanotubos em dimetilformamida (DMF), com o auxílio de ultra-som, e a deposição de sucessivas camadas da dispersão em um substrato de interesse. Neste caso o substrato usado foi uma placa de aço inox de cerca de 1cm<sup>2</sup> de área e a deposição foi feita com o auxílio de uma seringa e uma placa de aquecimento a aproximadamente 200°C para a evaporação do solvente. O microscópio usado foi um FEI QUANTA 200-FEG, com canhão por emissão de campo (Field Emission Gun), as imagens foram obtidas sob alto vácuo, com spot 2, tensão de aceleração entre 5 e 12,5 kV e distância de trabalho de 9,5mm.

Para os estudos por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizou-se um microscópio FEI TECNAI G2, com canhão termiônico de filamento de tungstênio de 200 kV. Neste caso, o preparo de amostra consistiu na dispersão dos nanotubos em clorofórmio, com auxílio de ultra-som por 10min. Após a dispersão uma gota da suspensão foi depositada em uma gradinha (Holey Carbon 400 Mesh Cu) adequada para este tipo de microscopia.

As medidas espectroscopia na região do infravermelho foram feitas no espectrômetro IV SPECTRUM GX (Perkin Elmer), a faixa de medida foi entre 4500 e 370  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com KBr.

Para a caracterização por medidas elétricas de corrente direta o preparo da amostra foi feito de forma análoga ao do eletrodo que será produzido para o estudo de interface CNT/Eletrólitos. Este preparo consiste na dispersão dos nanotubos em dimetilformamida (DMF), com o auxílio de ultra-som, e a deposição de sucessivas camadas da dispersão em um substrato de interesse. Neste caso o substrato usado foi uma placa de vidro de cerca de  $1\text{cm}^2$  de área e a deposição foi feita com o auxílio de uma seringa e uma placa de aquecimento a aproximadamente  $200^\circ\text{C}$  para a evaporação do solvente. O equipamento utilizado foi uma fonte de corrente KEITHLEY 238.

### **2.3. Células para o estudo de Interfaces CNT/Eletrólito Polimérico**

Para o estudo de interfaces preparou-se um substrato de ouro através da deposição deste sob aço. Para a deposição da camada de ouro utilizou-se o equipamento KURT J. LESKER 108 SPUTTER COATER, sob vácuo de 0,02 mBar, fluxo de argônio e corrente de 25 mA.

De maneira análoga à descrita no preparo de amostras para MEV, eletrodos de nanotubos de cerca de 20  $\mu\text{m}$ , foram depositados sob os substratos de ouro. A interface CNT/Eletrólito foi construída de duas maneiras diferentes, originando os chamados Sistema 1 e Sistema 2 neste trabalho. Nos dois sistemas as espessuras foram estimadas através de diferenças de medidas feitas com um micrômetro digital MITUTOYO.

**Sistema 1:**

Depositou-se uma camada de solução de eletrólito sobre os eletrodos de CNT com o auxílio de uma seringa. A amostra foi mantida em repouso para a evaporação do solvente e formação do filme de eletrólito. Posteriormente a célula eletroquímica foi fechada com o eletrólito entre os eletrodos de CNT. Neste sistema a razão entre a espessura do eletrólito e cada eletrodo de CNT é de aproximadamente 2.

**Sistema 2:**

A camada de eletrólito foi preparada, sobre o eletrodo de CNT, com o auxílio de um anel de teflon, como descrito nos experimentos de caracterização dos eletrólitos. As diferenças entre estes dois sistemas foram o modo de deposição do eletrólito e a razão entre as espessuras do eletrólito/eletrodo, que neste caso foi aproximadamente 100.

Após a montagem das células eletroquímicas, a caracterização foi realizada por espectroscopia de impedância (EI) e voltametria cíclica (VC). Para o estudo do sistema 1 utilizou-se o analisador de frequências SOLARTRON SI 1287 e para o sistema 2 utilizou-se o AUTOLAB PGSTAT 30 ECOCHEMIE. Os equipamentos utilizados foram diferentes em virtude de problemas técnicos em um deles durante a caracterização das amostras. Nas medidas de EI a faixa de frequência usada foi entre 0,5 MHz e 0,5 Hz sob 0V e amplitude de perturbação de 50mV. Nas medidas de VC foram usadas janelas de potencial de no máximo 2,4V, com velocidade de varredura de 5mV/s.

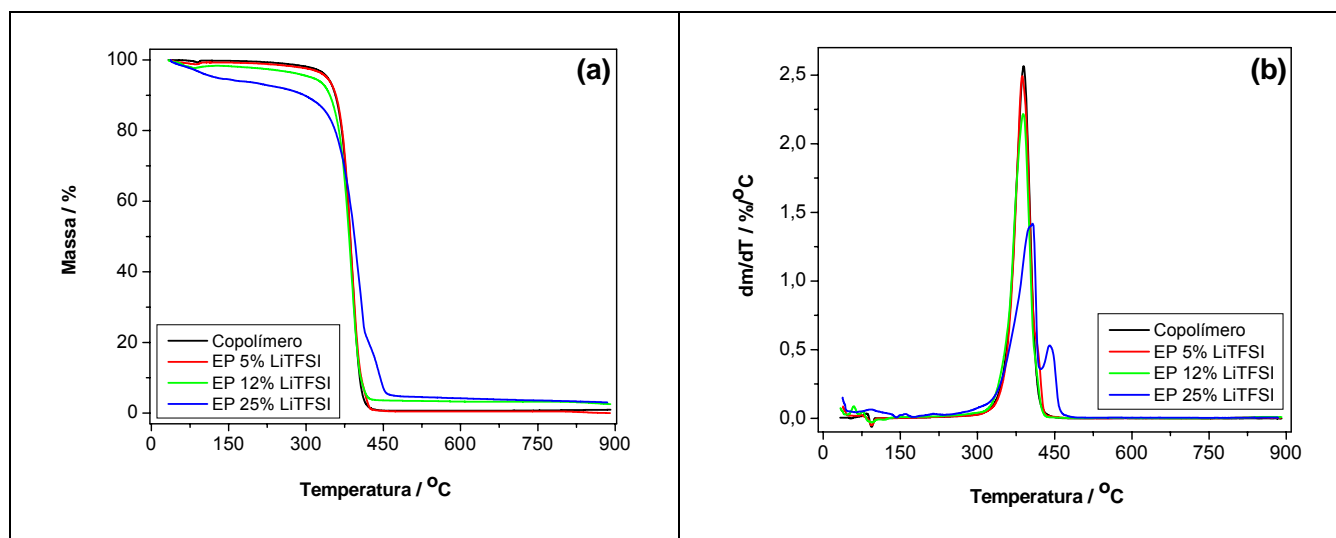
## ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

A caracterização dos eletrólitos poliméricos agrupa resultados de análise térmica e espectroscopia de impedância, como descrito no capítulo 2. Neste capítulo serão discutidas as principais propriedades de eletrólitos poliméricos baseados no copolímero bloco polietileno-b-poli(óxido de etileno) e no sal de bis-trifluorosulfonimida de lítio (LiTFSI). Para um estudo comparativo foram usadas três concentrações de sal: 5, 12 e 25% m/m. As amostras obtidas destas concentrações são denominadas EP5, EP12 e EP25, respectivamente.

Um estudo térmico da condutividade desta classe de materiais é fundamental para determinar as condições de atuação destes sistemas, uma vez que suas características elétricas sofrem grande influência da temperatura, resultante de fenômenos como transição vítrea, fusão e cristalização.

### 3.1. Caracterização por análise térmica

A figura 13 mostra os resultados de termogravimetria para o copolímero puro e os eletrólitos. Observa-se na figura que o copolímero apresenta apenas uma etapa de degradação térmica, indicando que os blocos de PEO e PE presentes no sistema estão provavelmente miscíveis, resultando em um sistema global com decomposição única.



**Figura 13:** (a) Curvas TG e (b) DTG para o copolímero puro e os eletrólitos poliméricos de diferentes concentrações de LiTFSI. As medidas foram feitas sob atmosfera de nitrogênio.

A adição de sal para a construção dos eletrólitos provoca algumas mudanças importantes no comportamento térmico do material. As curvas TG mostram que houve um aumento significativo no caráter higroscópico do sistema com o aumento da concentração de sal, devido a facilidade do LiTFSI absorver água. Esta absorção de umidade ocorreu quando as amostras foram transferidas da câmara seca para o equipamento TG, ou seja, através de um contato muito breve com a atmosfera ambiente. Para as medidas eletroquímicas posteriores a preparação de amostras não envolve nenhuma etapa de contato com o ambiente a fim de evitar absorção de umidade.

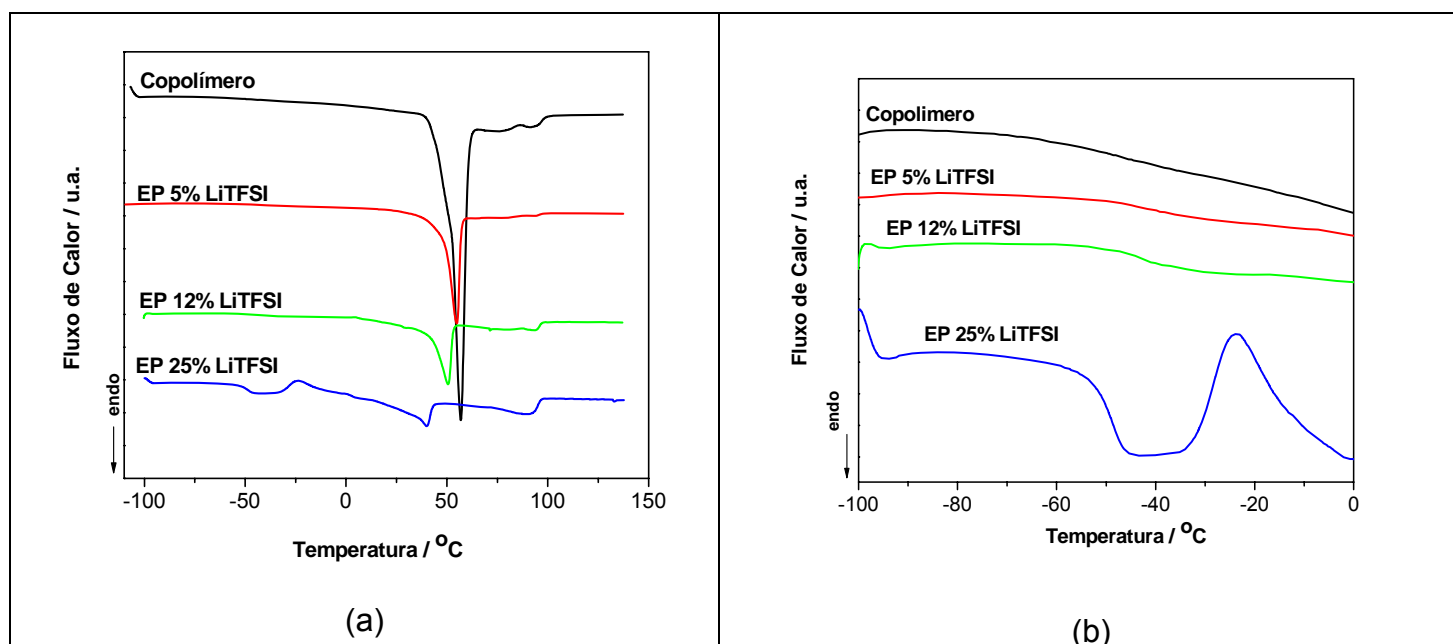
As alterações na degradação do material não foram muito significativas para as amostras com 5 e 12% de sal, como mostra a Tabela 1. No entanto, ao atingir a concentração de 25% de sal, notam-se mudanças evidentes na degradação, uma vez que neste caso a curva TG aponta duas etapas de decomposição, com seus máximos deslocados para valores maiores de temperatura.

Esta separação de eventos observada para maiores concentrações de sal pode ser resultado de uma separação dos domínios de cada um dos blocos do copolímero à medida que aumenta o número de cátions  $\text{Li}^+$  disponíveis para coordenar com os oxigênios das cadeias poliméricas do bloco PEO.

**Tabela 1:** Dados de degradação térmica do copolímero puro e dos eletrólitos poliméricos, obtidos das curvas de TG e DTG.

Amostra	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
Copolímero	283	451	389	98	1
COP5	286	451	387	97	< 1
COP12	256	444	389	93	2
COP25	253	421	407	72	
	421	487	440	15	3

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do copolímero puro e dos eletrólitos são mostradas na figura 14. A etapa analisada corresponde ao terceiro aquecimento das amostras, garantindo desta maneira que possíveis presenças de umidade e resíduos de solvente sejam evitadas. Além disso, a história térmica de todas as amostras foi padronizada.



**Figura 14:** Curvas de DSC, do terceiro aquecimento, para o copolímero puro e os eletrólitos poliméricos de diferentes concentrações de sal: (a) faixa completa de temperatura estudada e (b) ampliação da faixa entre  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ .

As transições vítreas ( $T_g$ ) obtidas para o copolímero puro em trabalhos anteriores <sup>(7)</sup> ( $-62^{\circ}\text{C}$  e  $-11^{\circ}\text{C}$ ) não são distintamente detectadas na figura 2(b), mas é possível observar a alargada queda de linha de base em toda esta região que pode ser associada às estas transições sobrepostas. Foi observada uma redução nos valores de transição vítrea com o aumento da concentração de sal, fato não esperado, já que o aumento do teor de sal implica num aumento de interações entre cátions  $\text{Li}^+$  e átomos de oxigênio do polímero. A tabela 2 sumariza os resultados de DSC.

**Tabela 2:** Dados de DSC do copolímero puro e dos eletrólitos poliméricos, obtidos através da terceira corrida de aquecimento.

Amostra	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{fusão}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ (J/g)
Copolímero	-	57	106
COP5	-38	55	37
COP12	-43	51	30
COP25	-49	40	20

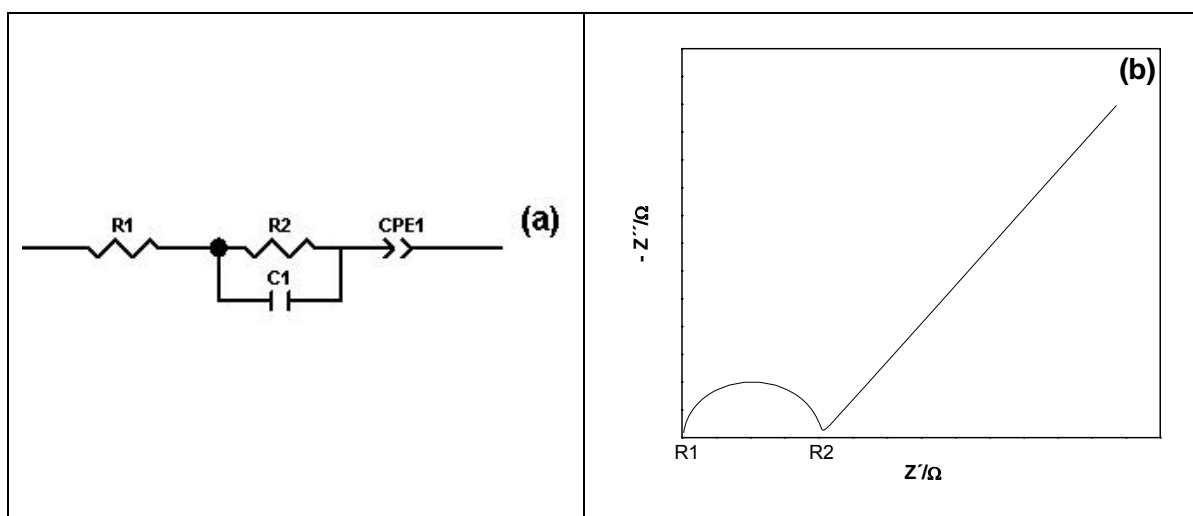


A cristalinidade do sistema reduziu consideravelmente com a adição de sal, tal fato é muito importante para as características elétricas dos eletrólitos, pois esta redução de cristalinidade resultará em um aumento de condutividade do sistema, como observado por vários autores <sup>(38,39,40)</sup>.

Um último evento térmico, em altas temperaturas, é observado principalmente nos sistemas com maiores concentrações de sal. Este fenômeno, acima de 90°C, é referente às fusões dos cristais dos blocos PE <sup>(7)</sup>.

### 3.2. Caracterização Elétrica

As medidas de espectroscopia de impedância dos eletrólitos mostraram um comportamento eletroquímico típico de eletrólitos poliméricos sólidos como amplamente discutido na literatura <sup>(41)</sup>. A seguir apresentamos um resumo de como são tratados os dados de impedância para estes eletrólitos.

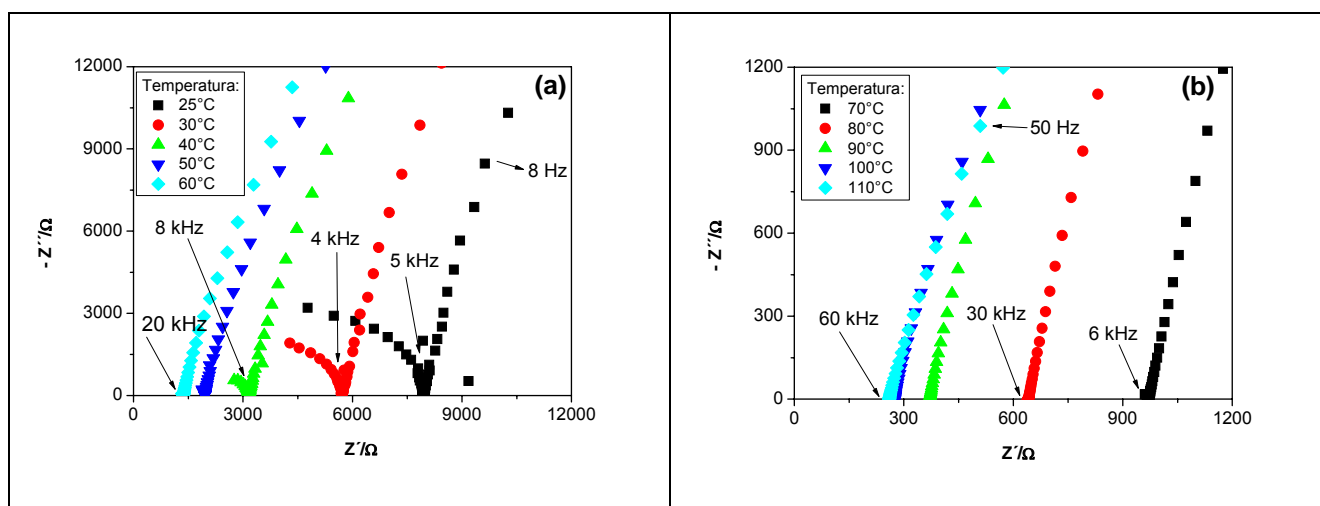


**Figura 15:** Comportamento eletroquímico de um eletrólito polimérico (a) Circuito Equivalente e (b) Diagrama de Nyquist.

O modelo de circuito equivalente proposto para estes sistemas é composto por uma resistência ( $R_1$ ), que pode ser associada à resistência à transferência de carga no coletor de corrente como mostrado na figura 15. O valor de  $R_1$  é praticamente nulo, devido ao uso de metais bons condutores como coletores de corrente. Uma segunda resistência ( $R_2$ ) está conectada em série à  $R_1$ .  $R_2$  pode ser associada às dificuldades de migração das espécies iônicas pela matriz polimérica, quando submetidas a um sinal de corrente alternada. Paralelamente a

esta resistência está presente uma capacitância (C1), elemento que representa a polarização do sistema sal/cadeia polimérica. Estes três elementos de circuito são responsáveis pela formação de um semicírculo no diagrama de Nyquist, em altas frequências. O terceiro elemento de circuito esperado seria uma segunda capacitância, devido à polarização que ocorre na superfície das placas dos coletores de corrente. Este elemento resultaria, em um sistema ideal, na formação de uma reta, com inclinação aproximadamente de  $90^\circ$ , na faixa de baixas frequências. Porém, um sistema real apresenta desvios da idealidade, neste caso devido a rugosidades nos coletores de corrente, levando à substituição da segunda capacitância por um elemento de constante de fase (CPE1)<sup>(42)</sup>. Esta substituição permite ajustar a reta dos valores experimentais para inclinações menores que  $90^\circ$ .

A figura 16 mostra o diagrama de Nyquist, da amostra de eletrólito EP25, para o intervalo de temperaturas estudadas. Os demais sistemas de eletrólitos apresentaram um comportamento eletroquímico semelhante ao mostrado na figura 16. À medida que a temperatura é elevada pode-se observar que os fenômenos são deslocados através da faixa de frequências de trabalho, impossibilitando a completa visualização dos elementos descritos anteriormente.



**Figura 16:** Diagrama de Nyquist do eletrólito polimérico: (a) temperaturas entre  $25^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$  e (b) temperaturas entre  $70^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$ .

A partir dos diagramas de impedância foram obtidos os valores de resistência para cada amostra e calculou-se a condutividade a cada temperatura estudada, segundo a equação abaixo.

$$\sigma = l / R.A$$

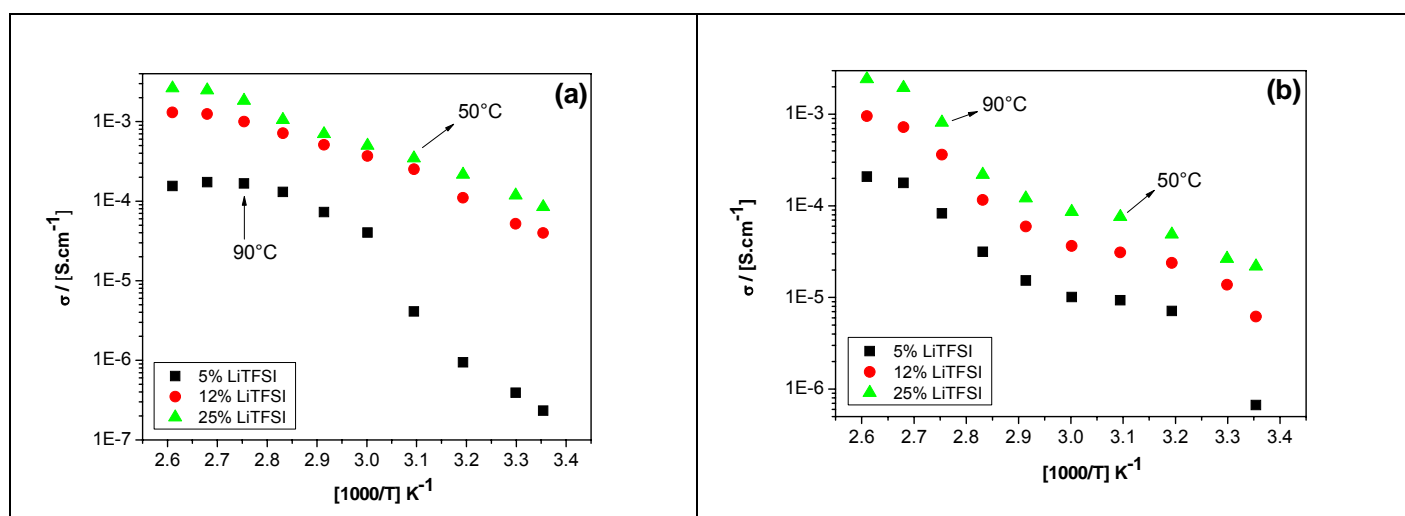
Onde:  $\sigma$  = condutividade, em  $S.cm^{-1}$ ;

$l$  = espessura, em cm;

$A$  = área, em  $cm^2$ ;

$R$  = resistência, em ohm.

O diagrama de Arrhenius dos eletrólitos, sob aquecimento das amostras, é visualizado na figura 17(a). Através dele, observa-se o aumento da condutividade, com a adição de sal, que ocorre devido à redução na cristalinidade do sistema, causada pela presença do LiTFSI, como discutido nos resultados de DSC. O aumento da temperatura também resulta em uma elevação na condutividade, pois a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas é facilitada em altas temperaturas favorecendo um transporte iônico mais eficaz <sup>(43,44)</sup>.



**Figura 17:** Diagrama de Arrhenius dos eletrólitos poliméricos sob (a) aquecimento e (b) resfriamento.

O comportamento da condutividade das amostras de eletrólito polimérico com corridas de resfriamento também foi analisado, figura 17(b).

Durante o aquecimento dos 3 sistemas, observa-se que a medida em que a concentração de sal é aumentada a dependência entre condutividade e temperatura torna-se praticamente linear, resultado já observado em estudos anteriores e possivelmente relativo à um mecanismo de condução do tipo Arrhenius <sup>(45)</sup>. A corrida de resfriamento permite a observação de uma queda abrupta de condutividade em temperaturas em torno de 90°C devido à cristalização dos blocos de PE. Além disso, observa-se um patamar de condutividade, na faixa de temperatura entre 40 e 60°C, sendo resultante das cristalizações dos blocos de PEO durante o resfriamento.

## NANOTUBOS DE CARBONO

Com o objetivo de caracterizar o tipo de nanotubo de carbono empregado nos estudos de interface, utilizaram-se medidas de análise térmica, microscopia eletrônica, condutividade, espectroscopia infravermelho. As condições experimentais utilizadas para cada técnica encontram-se descritas no capítulo 2. Neste capítulo, uma amostra comercial de nanotubo de carbono de parede dupla, funcionalizado com grupos carboxílicos (DWCNT-COOH) será estudada quanto a sua pureza, distribuição de diâmetro e comprimento, condutividade e presença dos grupos funcionais.

### 4.1. Caracterização por análise térmica

A medida de termogravimetria dos nanotubos em atmosfera de ar sintético é mostrada na figura 18, onde é possível observar que a degradação térmica ocorre em três etapas, sendo duas delas bem definidas pela DTG: a primeira com o pico máximo da DTG em 46°C e a segunda em 498°C. Uma terceira etapa intermediária a estes eventos é referente à perda das funcionalizações (COOH) dos nanotubos, esta etapa não é nítida na DTG por ser distribuída numa faixa ampla de temperatura (entre aproximadamente 100 e 300°C).

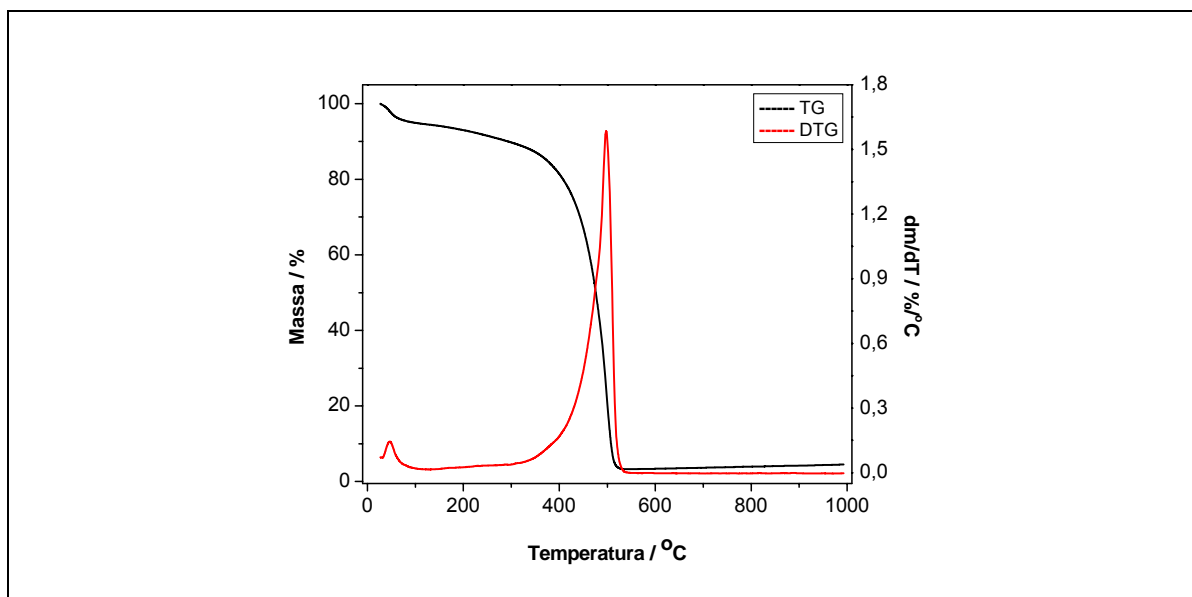


Figura 18: Curvas TG (preto) e DTG (vermelho) para o DWCNT-COOH.

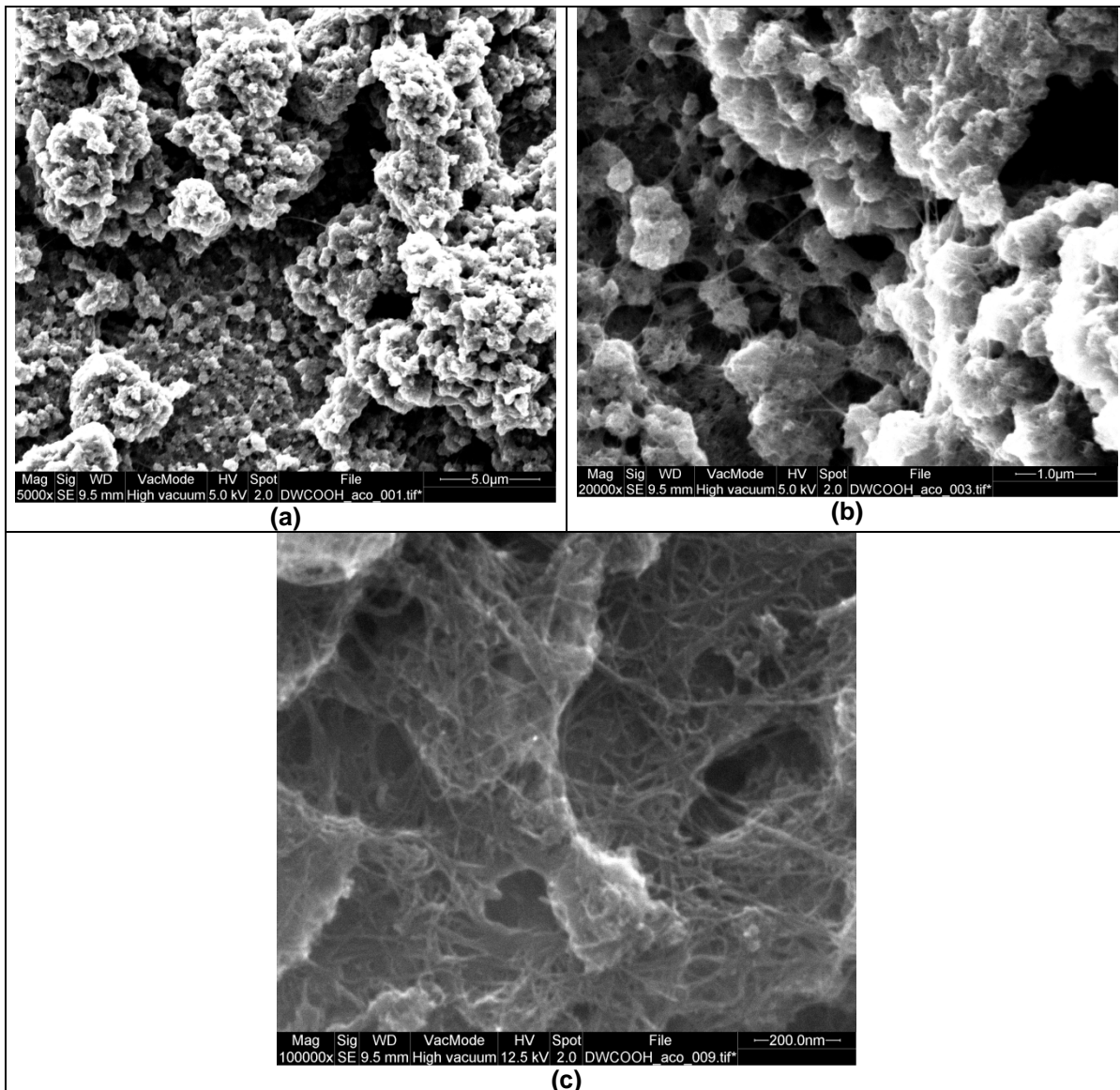
A primeira etapa de decomposição é relativa à perda de umidade e possíveis resíduos de solventes usados nos processos de funcionalização e purificação. Esta etapa apresentou uma perda de massa de aproximadamente 5%, como mostrado na tabela 3. A segunda etapa de decomposição envolve a perda das funcionalizações dos nanotubos, correspondente a cerca de 7% de perda de massa. A terceira etapa de decomposição refere-se à degradação térmica dos nanotubos, sua temperatura máxima é comparável aos dados da literatura <sup>(46)</sup> para tal evento. Nesta etapa, houve uma perda de massa de 84%. A derivada da curva TG apresentou um pico único e bem definido, relativamente estreito, para a degradação dos nanotubos, indicando que a presença de outros materiais carbonosos não é significativa. A presença de um resíduo de 4% da massa da amostra indica que estes nanotubos possuem poucas impurezas metálicas resultantes da síntese. O estudo de termogravimetria indica se tratar de uma amostra com bom grau de pureza, resultado importante para a investigação subsequente.

**Tabela 3:** Dados de degradação térmica do DWCNT-COOH, obtidos das curvas de TG e DTG.

Etapa de degradação	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
1°	30	98	46	5	
2°	99	340	296	7	
3°	340	549	498	84	4

#### **4.2. Caracterização por microscopia eletrônica**

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são mostradas na figura 19. Através da imagem 19(a), com aumento de 5000 vezes, é possível observar a formação de glóbulos de nanotubos, agrupados em estruturas maiores. Estes novelos estão distribuídos por toda a superfície, em diferentes alturas, resultando em uma rede de nanotubos com sobreposição de tubos em feixes ou individuais. Esta configuração é responsável pela presença de poros através da estrutura, resultado interessante para a aplicação na interface com eletrólitos poliméricos. Outra característica observada é que os diversos novelos estão conectados entre si por nanotubos.



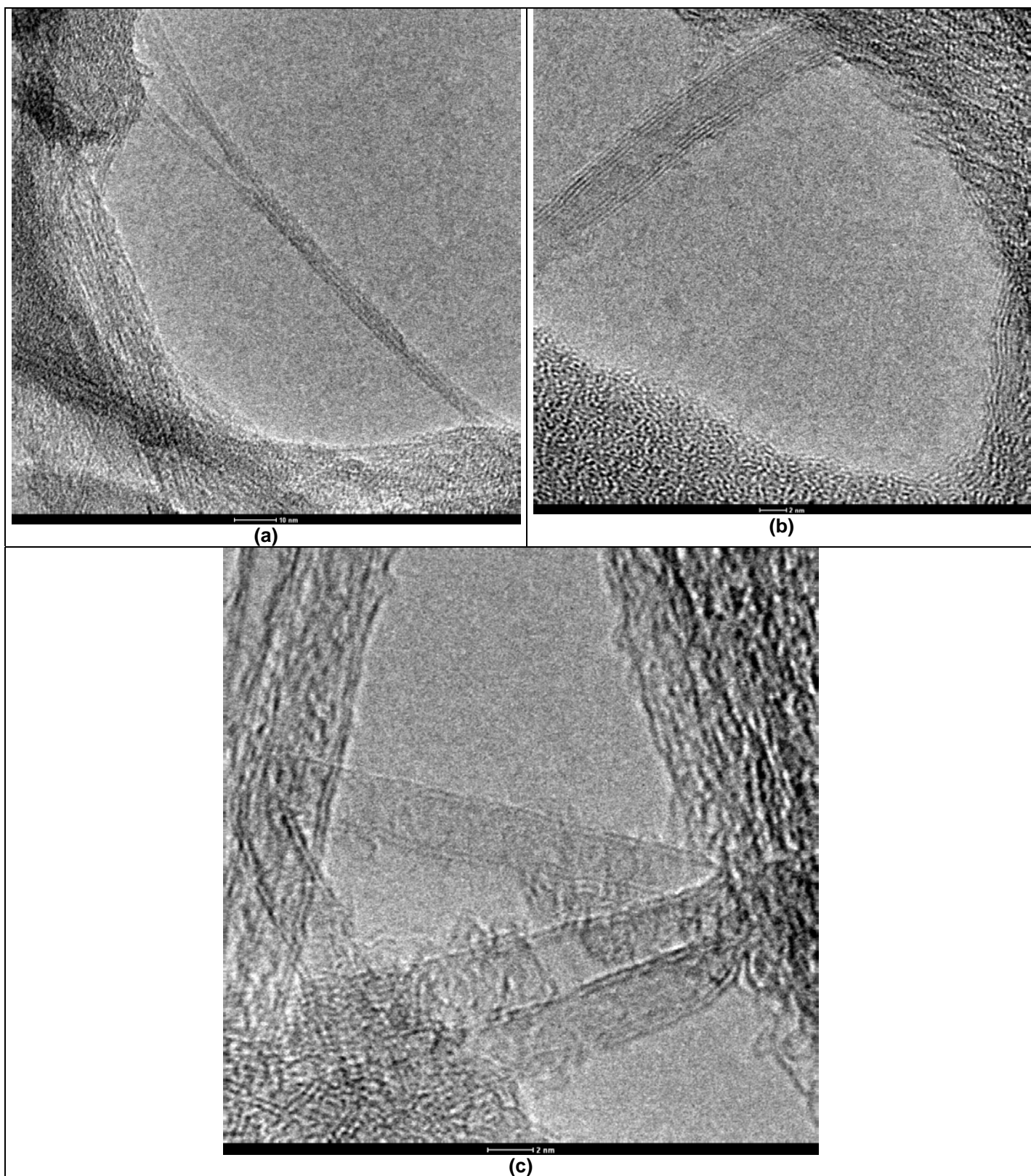
**Figura 19:** Microscopia Eletrônica de Varredura para o DWCNT-COOH, para diferentes magnitudes: (a) 5000, (b) 20000 e (c) 100000 vezes.

A figura 19(b), com uma ampliação de 20000 vezes, permite concluir que as estruturas de glóbulos são realmente constituídas de tubos entrelaçados, conectados entre si. Este tipo de imagem não permite um estudo a respeito do comprimento médio dos tubos, uma vez que estes não estão isolados. As variações observadas de diâmetros podem ser devido a uma real distribuição ampla destes ou a visualização de feixes com diferentes quantidades de tubos.



Um detalhamento maior das interconexões dos novelos, formando uma nanoestrutura em rede é mostrado na figura 19(c), onde um aumento de 100000 vezes foi utilizado.

A figura 20 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Observa-se na figura 20(a) um feixe de nanotubos, ilustrando uma das principais dificuldades de trabalhar com esta estrutura de carbono. A separação eficiente dos tubos é exaustivamente estudada na literatura <sup>(47,48)</sup> e de grande importância para as aplicações, já que os tubos em feixe perdem parte de suas propriedades de interesse. Novamente não é possível estimar o comprimento dos tubos, visto que em nenhuma das imagens obtidas encontrou-se um tubo inteiro isolado, pode-se apenas afirmar que este comprimento médio é superior a 100nm.



**Figura 20:** Microscopia Eletrônica de Transmissão para o DWCNT-COOH, para diferentes magnitudes e locais da amostra: (a) 97000, (b) 285000 e (c) 400000 vezes.

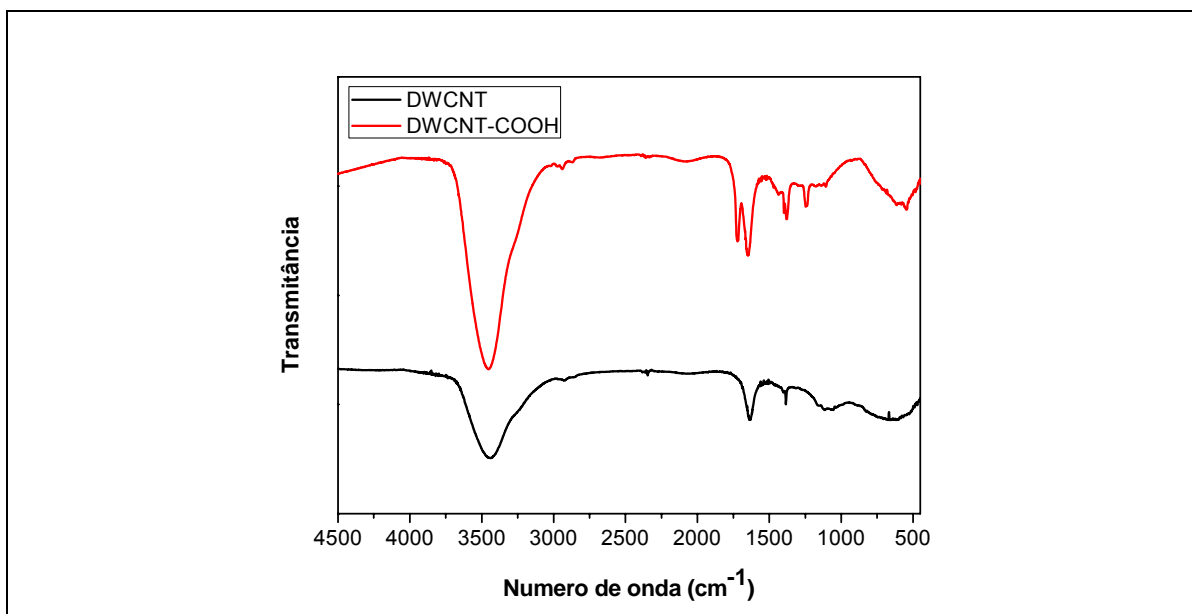
As imagens da amostra de CNT por transmissão permitiram observar além de tubos com paredes duplas, figura 20(c), tubos com paredes múltiplas, figura 20(b).

A figura 20(b), com aumento de 285000 vezes, evidencia a presença de tubos de paredes múltiplas na amostra, porém estes tubos são bem finos e com poucas paredes. A presença destes MWCNT pode interferir em algumas propriedades, devendo ser levada em conta dependendo da aplicação desejada. A figura 20(c) mostra um nanotubo de parede dupla, onde é possível visualizar um bom grau de perfeição ao longo do tubo e a capacidade dos nanotubos de curvar-se sem danificar a estrutura.

Por estas imagens não é possível concluir com precisão a respeito do diâmetro médio dos nanotubos, para isso um estudo estatístico seria necessário, porém pode-se afirmar que os tubos apresentam em torno de 5nm de diâmetro. Além disto, trata-se de uma amostra com poucas imperfeições estruturais, elevado grau de pureza e sem a presença de partículas metálicas do catalisador no interior dos tubos.

### 4.3. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho para nanotubos de parede dupla sem funcionalização (DWCNT) e funcionalizados com grupos carboxílicos (DWCNT-COOH) da mesma empresa (Nanocyl) são mostrados na figura 21.



**Figura 21:** Espectros na região do infravermelho (a) DWCNT e (b) DWCNT-COOH.

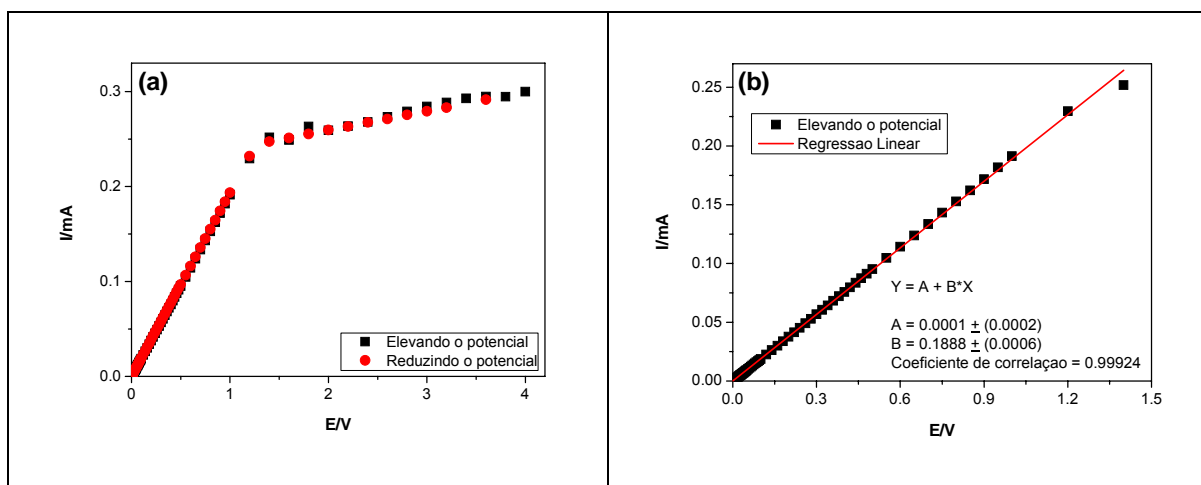
Nas duas amostras uma banda em torno de 3450  $\text{cm}^{-1}$  é observada, esta é associada à presença de grupos hidroxila, que podem ser originados pela umidade do ar e/ou por processos de oxidação durante a purificação dos nanotubos<sup>(49)</sup>. A banda relacionada a estiramentos C=C dos nanotubos também é visualizada para os dois espectros, em torno de 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Além das bandas descritas acima os nanotubos funcionalizados apresentam algumas bandas características do grupo COOH, evidenciando a presença destes grupos nas paredes dos nanotubos, estas estão localizadas em 1708, 1367 e 1233  $\text{cm}^{-1}$  e são associadas ao estiramento C=O, deformação do OH e estiramento C-O, respectivamente. A tabela 4 sumariza estes dados.

**Tabela 4:** Principais bandas do espectro de infravermelho e suas atribuições.

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuições
DWCNT	DWCNT-COOH	
3470	3450	OH
-	1708	C=O
1639	1638	C=C
-	1367	OH
-	1233	C-O

#### 4.4. Caracterização por medidas elétricas de corrente direta (4 pontas)

As medidas elétricas de corrente direta são mostradas na figura 22, onde é possível observar o comportamento do carpete de nanotubos emaranhados quanto diferentes valores de potencial são aplicados na amostra.



**Figura 22:** Gráfico da corrente em função do potencial aplicado (a) faixa de potencial até 4V e (b) ampliação para a região com comportamento linear, até 1,4V.

Estas medidas permitiram observar que os nanotubos apresentam comportamento linear entre a corrente e o potencial aplicado até um determinado valor de corrente a partir do qual um platô é observado. Este patamar de corrente é um indício de uma saturação de elétrons nas camadas de condução dos nanotubos, pode-se observar que este fenômeno elétrico é reversível, os pontos pretos do gráfico correspondem a uma corrida com elevação do potencial e esta foi seguida pela redução do potencial, representada pelos pontos vermelhos.

A partir do comportamento linear observado na figura 22(b), calculou-se a resistência do material, por regressão linear simples e pela aplicação da equação 1.

$$V = R I \quad (\text{equação 1})$$

Onde V é a voltagem aplicada, R a resistência do sistema e I a corrente medida.

O valor de resistência, encontrado pela regressão linear, foi de 5297  $\Omega$  e a partir dele pode-se calcular a condutividade do carpete de nanotubos emaranhados como mostrado abaixo.

$$\sigma = 1 / 4,53.e.R$$

Onde:  $\sigma$  = condutividade, em  $S.cm^{-1}$ ;

4,53 = fator geométrico do sistema de medida de corrente direta;

e = espessura, em cm;

R = resistência, em ohm.

A condutividade do carpete de nanotubos emaranhados é de  $10^{-2}$  S/cm em temperatura ambiente, valor consistente com o tipo de eletrodo construído com a presença de poros e heterogeneidades de relevo.

## INTERFACES

O estudo das interfaces Nanotubo de Carbono/Eletrólito Polimérico foi realizado por medidas eletroquímicas de Espectroscopia de Impedância e Voltametria Cíclica, como descrito no capítulo 2. O comportamento de dois sistemas será discutido neste capítulo, ambos são constituídos por nanotubos de carbono de dupla camada funcionalizados com grupos carboxílicos (DWCNT-COOH) e eletrólito polimérico contendo o copolímero bloco polietileno-b-poli(óxido de etileno) e 25% de sal de bis-trifluorosulfonimida, denominado EP25.

A Figura 23 é um esquema das camadas presentes no interior da célula eletroquímica empregada nestas medidas, sendo que as espessuras das camadas de cada componente não se encontram em escala, devido à variação na camada de eletrólito referente a cada um dos sistemas.



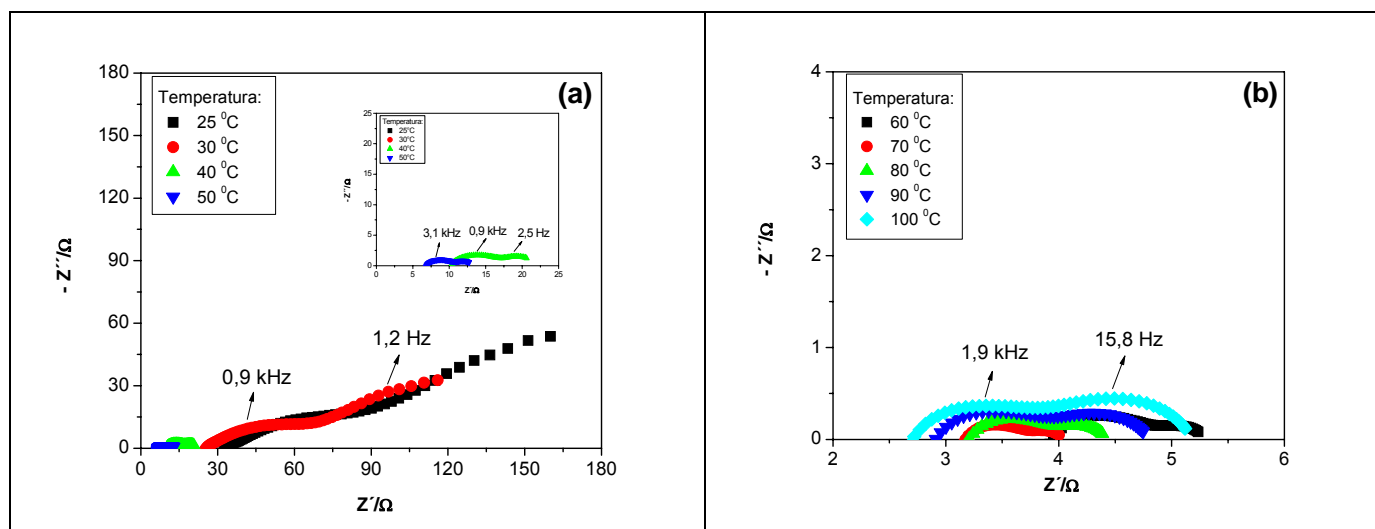
**Figura 23:** Esquema das camadas na célula eletroquímica usada no estudo de interfaces NT/Eletrólito Polimérico.

### 5.1. Sistema 1

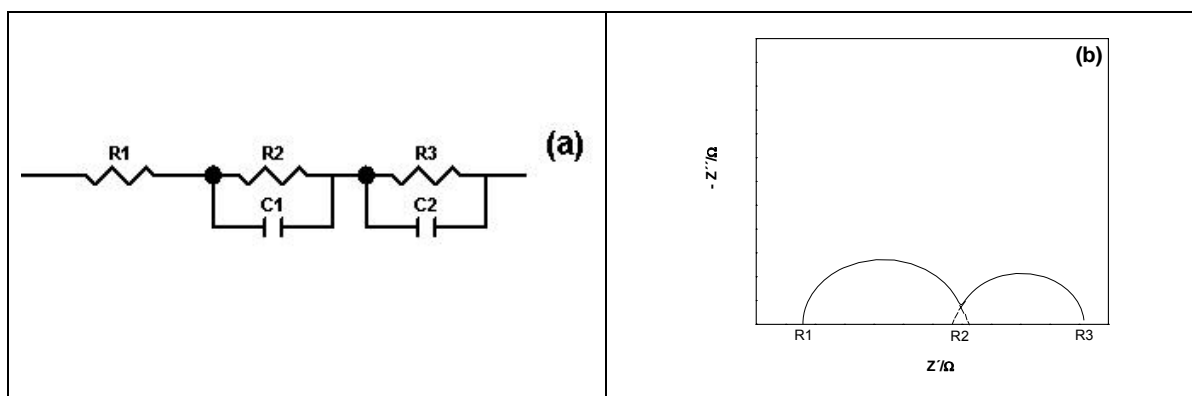
#### 5.1.1. Estudo por espectroscopia de impedância

Este sistema foi construído com cada camada de CNT medindo aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  e a camada de eletrólito medindo aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , a qual foi preparada pelo gotejamento da solução de eletrólito sobre as camadas de nanotubos. Após fechada, a célula eletroquímica foi submetida a medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura. Para tal estudo foram realizados ciclos de aquecimento/resfriamento, estabilizando a amostra em determinadas temperaturas para as medidas. Mediram-se dois ciclos de temperatura, intercalados por medidas voltametria cíclica, sob temperatura ambiente.

A figura 24 mostra os diagramas de Nyquist para o primeiro aquecimento da amostra. A formação de dois semicírculos, parcialmente sobrepostos, é observada em todo o intervalo de temperaturas analisado. A presença destes dois eventos distintos no diagrama de impedância é devido às diferentes interfaces presentes no sistema: metal/nanotubo, nanotubo/eletrólito e possivelmente metal/eletrólito – caso o eletrólito tenha infiltrado de tal forma a camada porosa de nanotubo que alcance o coletor de corrente. Este comportamento pode ser descrito pelo circuito mostrado na figura 25.



**Figura 24:** Diagrama de Nyquist para o 1º Aquecimento do Sistema 1: (a) temperaturas entre 25°C e 50°C e (b) temperaturas entre 60°C e 100°C.

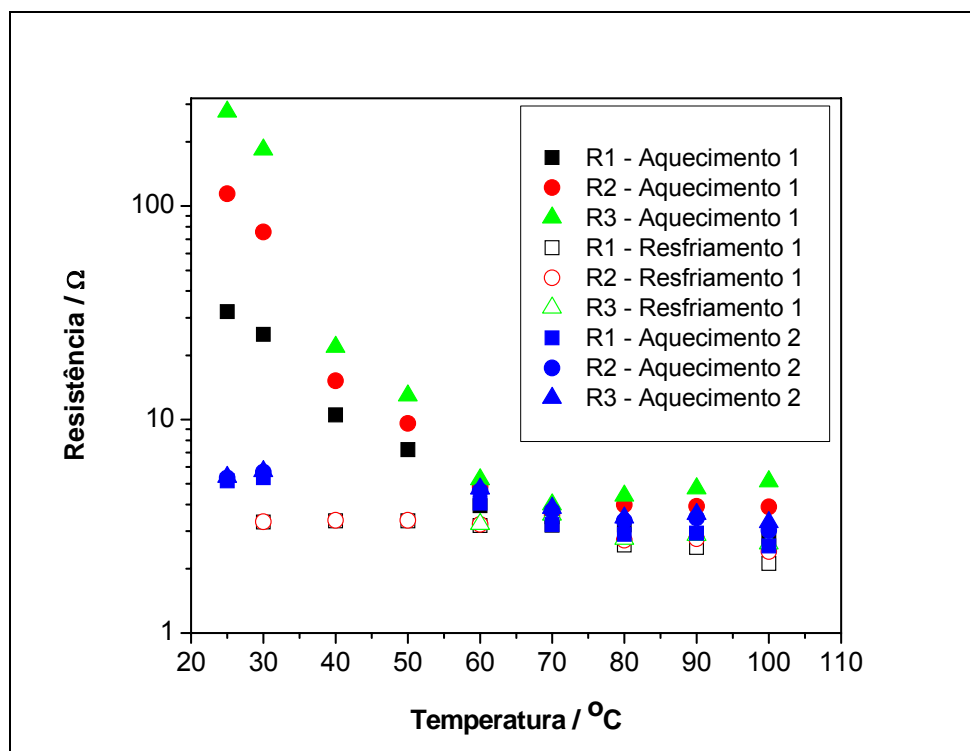


**Figura 25:** (a) Circuito equivalente que pode ser associado a dois semicírculos de comportamento ideal no diagrama de Nyquist mostrado na letra (b).

Como representado na figura 25, as medidas de impedância podem ser tratadas utilizando um circuito equivalente de três resistências associadas em



série, duas delas com capacitância em paralelo. As resistências representam impedimentos ao transporte de cargas ao longo do sistema. A ciclagem de temperatura não alterou os eventos visualizados nesta faixa de frequência, ocorreram mudanças apenas nos valores de resistências e na separação efetiva dos dois semicírculos. O comportamento destas resistências com a temperatura é descrito pela figura 26.



**Figura 26:** Gráfico da variação das resistências do sistema 1 em função da temperatura. Os símbolos fechados são referentes ao aquecimento e os símbolos abertos ao resfriamento. Os símbolos fechados azuis representam a segunda corrida de aquecimento.

Pode-se observar, figura 26, que no primeiro aquecimento, R1, R2 e R3 decrescem rapidamente com o aumento da temperatura, até aproximadamente 70°C. A partir deste ponto pequenas variações ocorrem com as três resistências. Este comportamento é esperado, devido à presença do eletrólito, que normalmente apresenta forte relação de sua resistência em função da temperatura, como discutido no capítulo 3. Porém, neste caso os valores de resistência são bastante inferiores, se comparados ao comportamento do eletrólito puro. Por exemplo, a 80°C o eletrólito puro apresenta resistência de aproximadamente 630 Ω e as resistências da célula mostraram valores em torno

de  $3 \Omega$ , com um fator geométrico similar para estas duas medidas. Os baixos valores de resistência deste experimento são realmente surpreendentes e serão discutidos em maiores detalhes posteriormente.

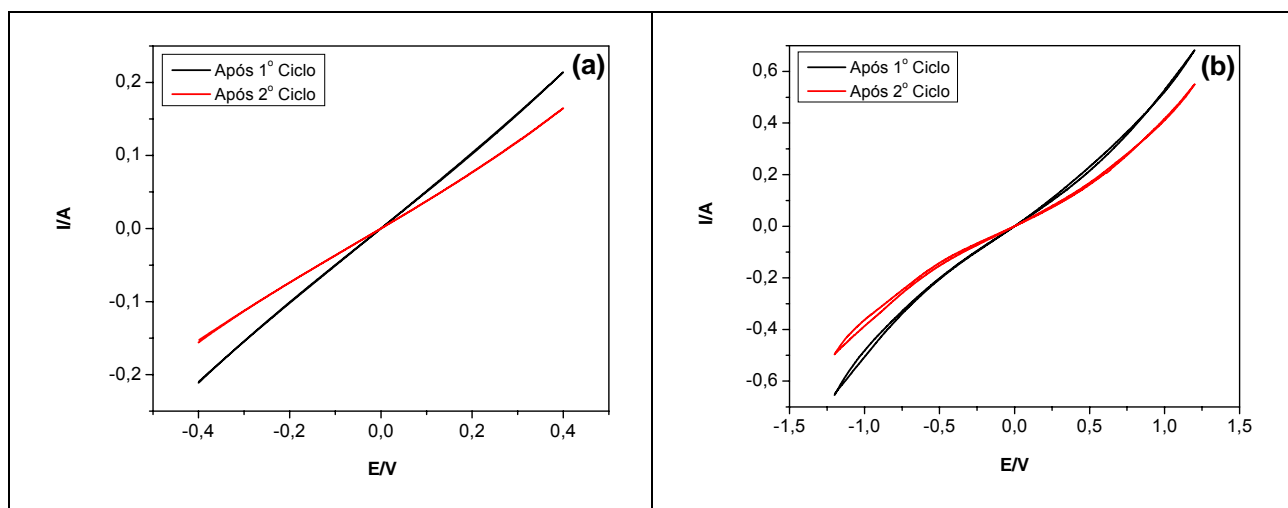
Analisando a figura 26, observa-se também que durante o primeiro resfriamento os valores de R1, R2 e R3 encontram-se próximos entre si para todas as temperaturas, sendo que a partir de  $50^{\circ}\text{C}$  os semicírculos não são distinguidos na impedância, resultando em apenas dois valores de resistência. A ausência de grandes variações nas resistências do sistema, em função da variação da temperatura no resfriamento, pode indicar que este se tornou um material com condutividade predominantemente eletrônica, obtida neste caso pela presença dos nanotubos de carbono. Na verdade, os baixos valores de resistência observados desde o primeiro aquecimento para esta célula indicam que o mecanismo de deslocamento de carga em questão não é associado à condução iônica através do eletrólito polimérico.

A figura 26 mostra o comportamento do segundo aquecimento em relação à primeira ciclagem. É claro neste gráfico que o segundo aquecimento comporta-se de maneira similar ao resfriamento anterior do sistema, tal observação permite supor que a interface NT/Eletrólito Polimérico necessita de um ciclo de acomodação, a partir da qual esta interface mostra seu comportamento reproduzível. Esta acomodação envolve provavelmente o escoamento do eletrólito a altas temperaturas de maneira a molhar mais eficientemente a camada emaranhada de nanotubos e também uma provável diminuição da espessura da camada de eletrólito levando à aproximação dos eletrodos contendo nanotubos recobertos com eletrólito.

As duas capacitâncias presentes no circuito equivalente podem ser relativas a polarizações nos contatos nanotubo/eletrólito e eletrólito/metal. Estas capacitâncias são responsáveis pela formação dos semicírculos nos diagramas de impedância e tornam-se indefinidas nas medidas, após o primeiro aquecimento. Tal observação em conjunto com os baixos valores de resistência, leva a crer que as polarizações no sistema são insignificantes após este primeiro aquecimento.

### 5.1.2. Estudo por voltametria cíclica

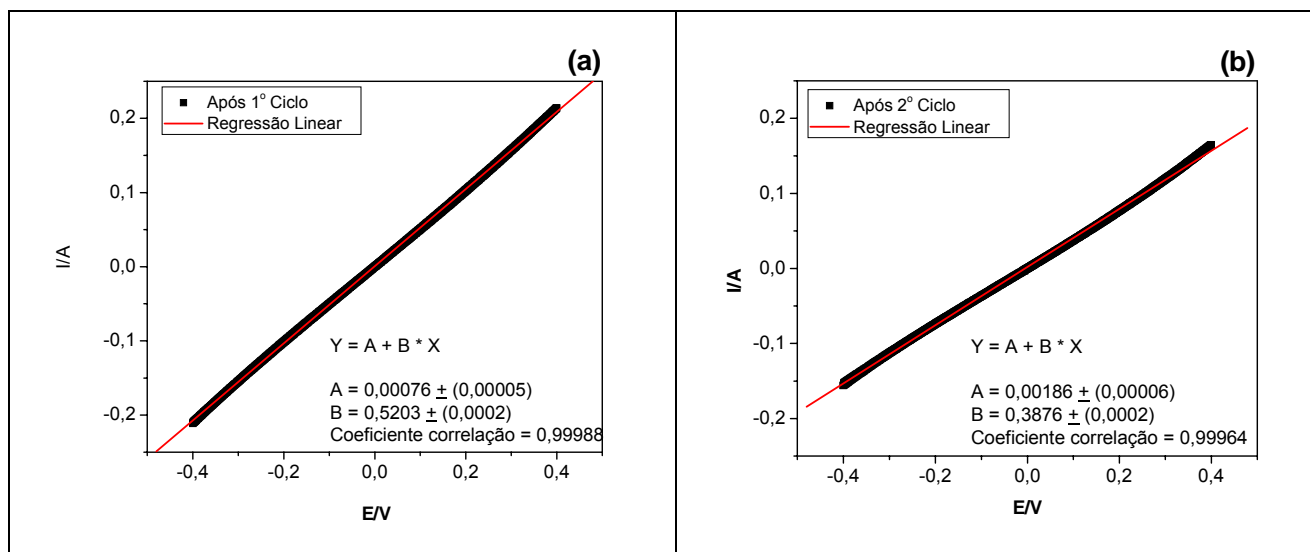
O estudo de voltametria cíclica foi feito em duas etapas, cada uma delas após um dos ciclos de impedância. Os resultados são mostrados na Figura 27.



**Figura 27:** Curvas de Voltametria Cíclica, com velocidade de varredura de 5mV/s, usando uma janela de potencial de (a) 0,8V e (b) 2,4V. As curvas pretas foram obtidas após o primeiro ciclo de impedância e as curvas vermelhas após o segundo ciclo.

As voltametrias mostram que o sistema é bastante condutor, pois altos valores de corrente são mostrados na figura 27, e estável eletroquimicamente até a janela de 2,4V, onde foi testado. Não houve armazenamento de carga nesta amostra, evidenciado pela quase sobreposição de linhas durante as etapas de ciclagem. Na janela de potencial de 0,8V, figura 5(a), observa-se um comportamento linear, ôhmico, que permite o cálculo da resistência do material, pela equação 1.

Pode-se calcular a resistência deste material por regressão linear simples como ilustrado na figura 28. O valor de resistência, encontrado pela regressão linear, para a voltametria foi de 1,92  $\Omega$  e 2,58  $\Omega$ , para medidas após e primeiro e segundo ciclos de impedância, respectivamente.



**Figura 28:** Regressão linear simples das curvas de voltametria cíclica, com velocidade de varredura de 5mV/s, usando uma janela de potencial de 0,8V. (a) Após o 1º ciclo de impedância e (b) após o 2º ciclo de impedância.

Os valores de resistência encontrados são referentes ao sistema global e são compatíveis com os obtidos por espectroscopia de impedância. Um pequeno aumento de resistência, conseqüente da redução de passagem de corrente, é observado após o segundo ciclo, indicando que o sistema continua sofrendo pequenas mudanças em relação ao contato na interface de interesse.

Esta seqüência de resultados, apesar de não tornar possível a atribuição de cada fenômeno de impedância à sua respectiva parte do sistema, indica que a primeira corrida de aquecimento é responsável, majoritariamente, pela infiltração do eletrólito na rede de nanotubos e aumento da molhabilidade entre os componentes, até que esta atinja um contato NT/Eletrólito eficaz, motivo da grande dependência das resistências com a temperatura.

Após a acomodação do eletrólito os resultados indicam que houve a formação de um material com características de um nanocompósito homogêneo entre os coletores de corrente. No nanocompósito a condutividade é da ordem de  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  e sofre pouca influência de variações de temperatura na faixa estudada, ou seja, o transporte eletrônico torna-se predominante. Analisando a literatura de nanocompósitos com nanotubos de carbono observa-se que este valor de condutividade é típico de materiais poliméricos com concentração de nanotubos acima de 4% em massa <sup>(34)</sup>. O mecanismo proposto para a

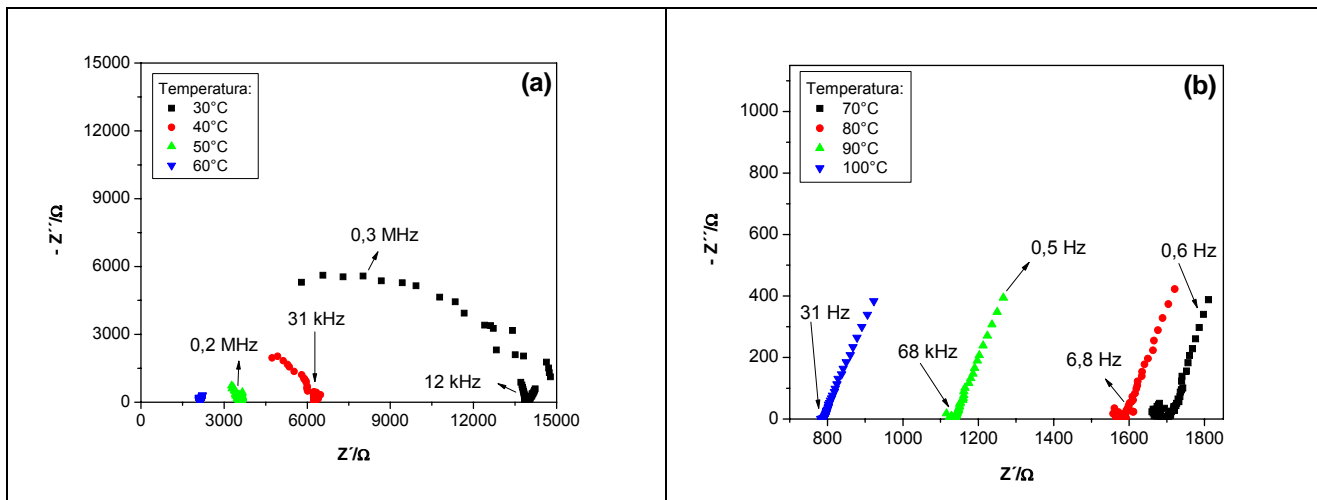
condutividade nestes materiais envolve o tunelamento de elétrons entre nanotubos através da camada isolante dos polímeros. Este nanocompósito não permite o acúmulo de carga na interface NT/Eletrólito.

## 5.2. Sistema 2

### 5.2.1. Estudo por espectroscopia de impedância

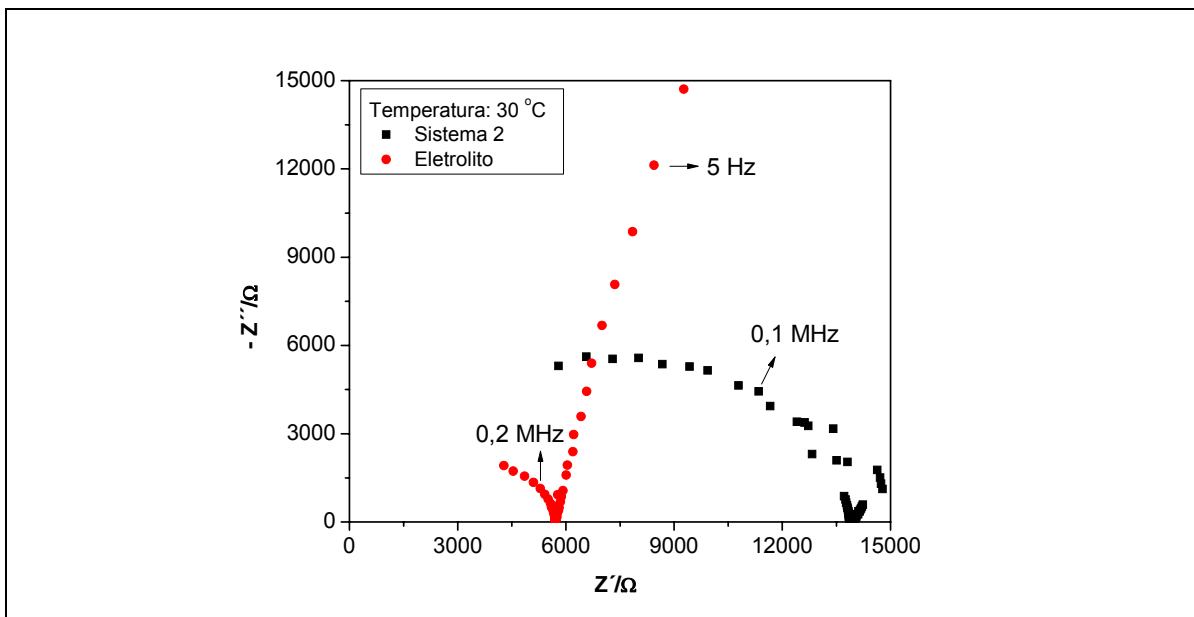
Este sistema foi construído aumentando-se a camada de eletrólito na tentativa de visualização do comportamento da interface NT/Eletrólito, sem a formação de um sistema com comportamento semelhante a um nanocompósito. Para tal objetivo, utilizou-se um anel de teflon para o controle da espessura do eletrólito, esta foi aproximadamente 2000  $\mu\text{m}$ , um valor cerca de cem vezes a espessura da camada de nanotubos (em torno de 20  $\mu\text{m}$ ). Após fechada, a célula eletroquímica foi submetida a medidas de espectroscopia de impedância e voltametria cíclica, de maneira análoga ao sistema 1.

Os diagramas de Nyquist para o primeiro aquecimento da amostra são mostrados na Figura 29. O comportamento deste sistema foi bem diferente do sistema 1. Neste caso os diagramas de impedância descreveram apenas um final de semicírculo e/ou a formação de uma reta com inclinações inferiores a  $90^\circ$ . O comportamento descrito pelo sistema 2 é representado pelo circuito equivalente usado para o estudo do eletrólito puro, capítulo 3.



**Figura 29:** Diagrama de Nyquist para o 1º Aquecimento do Sistema 2: (a) temperaturas entre 30°C e 60°C e (b) temperaturas entre 70°C e 100°C.

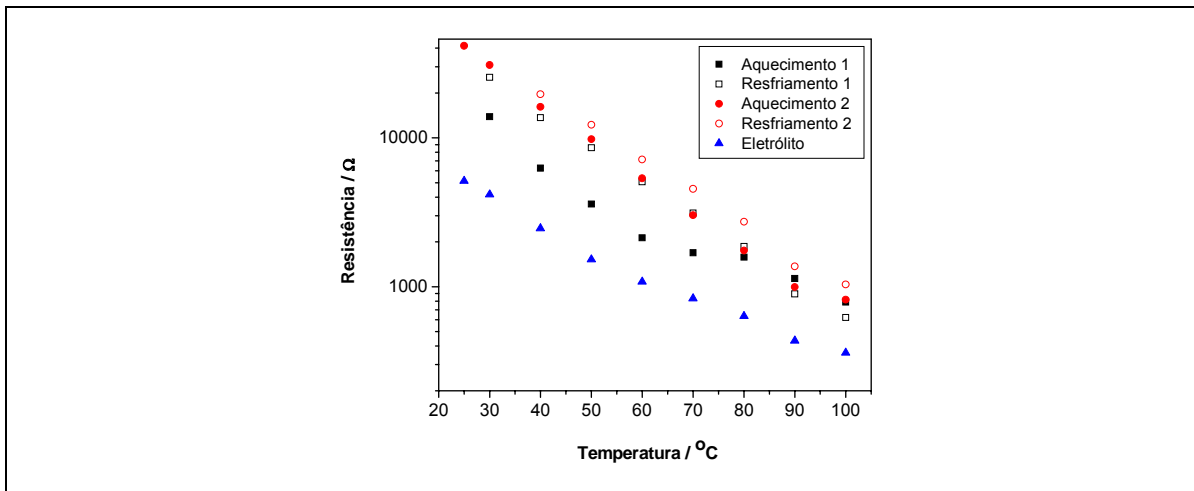
A Figura 29 ilustra claramente a forte dependência do comportamento deste sistema com a variação de temperatura, indicando que neste caso o eletrólito, ou seja, o transporte iônico de cargas tem um papel pronunciado na resposta eletroquímica global da célula. Outra observação relevante é a presença de altos valores de resistência nesta faixa de frequência, se comparados com o sistema anterior, comportamento esperado devido ao aumento significativo da camada de eletrólito. Através da figura 30 pode-se comparar os diagramas de impedância para o sistema 2 e para o eletrólito puro, sob temperatura de 30°C e com fator geométrico próximo.



**Figura 30:** Diagrama de Nyquist para o Sistema 2 (preto) e o eletrólito EP25 (vermelho), na temperatura de 30°C. Tanto o sistema 2 quanto o eletrólito puro foram construídos com a mesma área de contato para as medidas. A espessura das amostras diferem em aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , relativa às duas camadas de nanotubos de carbono do sistema 2.

O diagrama do eletrólito puro encontra-se em valores menores de resistência, indicando que o evento descrito para o sistema 2, nesta faixa de frequência, representa o comportamento global da amostra. Apenas uma resistência final é visualizada e esta provavelmente é uma soma de resistências relativas ao eletrólito, a camada de nanotubos e a interface destes dois materiais. Estas suposições sobre os resultados são possíveis visto que as amostras foram construídas com áreas e espessuras de valores próximos entre si.

A forma dos diagramas de impedância não alterou significativamente com as ciclagens de temperatura, houve apenas uma definição melhor do final do semicírculo para as temperaturas mais baixas. A figura 31 sumariza o comportamento desta resistência com as ciclagens de temperatura para as medidas de impedância.



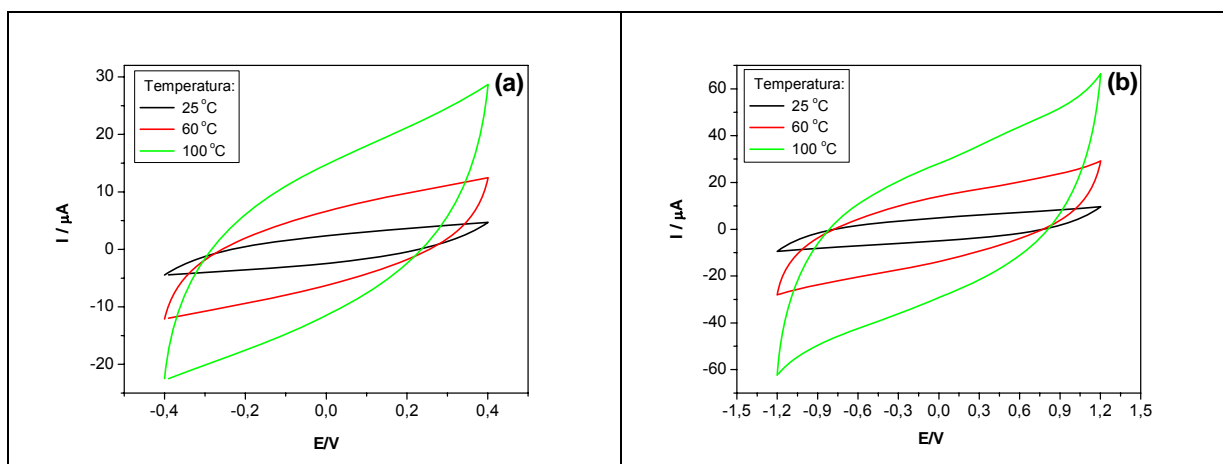
**Figura 31:** Gráfico da variação da resistência do sistema 2 em função da temperatura, em preto para a primeira ciclagem de impedância e vermelho para a segunda. Os símbolos fechados são referentes ao aquecimento e os símbolos abertos ao resfriamento. Os símbolos azuis representam o eletrólito EP25.

Houve uma redução significativa na resistência até aproximadamente 70°C, sendo que no primeiro aquecimento estes primeiros valores mostraram-se bem discrepantes em relação às demais corridas nas mesmas temperaturas. Tal comportamento pode ser atribuído a infiltração inicial do eletrólito na camada de nanotubos, após este primeiro aquecimento pode-se considerar que o sistema atinge uma condição em que seu comportamento não sofre alterações bruscas. A infiltração do eletrólito foi responsável por um aumento na resistência observada nas impedâncias, uma vez que os valores, a partir do primeiro resfriamento, são maiores e próximos entre si para os mesmos valores de temperatura. Este efeito é surpreendente e ainda não temos uma explicação definitiva para ele. Contudo, uma hipótese a ser considerada é que a formação de dupla camada elétrica na interface eletrólito/nanotubo pode estar aprisionando certa concentração de

portadores de carga, levando a um aumento da resistência medida para a migração iônica sob efeito de campo alternado na faixa de frequência estudada.

### 5.2.2. Estudo por voltametria cíclica

Após o primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento da amostra foram feitas medidas de voltametria cíclica sob temperatura ambiente, 60°C e 100°C. Os resultados são mostrados na figura 32.



**Figura 32:** Curvas de Voltametria Cíclica, com velocidade de varredura de 5mV/s, usando uma janela de potencial de (a) 0,8V e (b) 2,4V. As curvas pretas foram obtidas em temperatura ambiente, as vermelhas a 60°C e as verdes a 100°C.

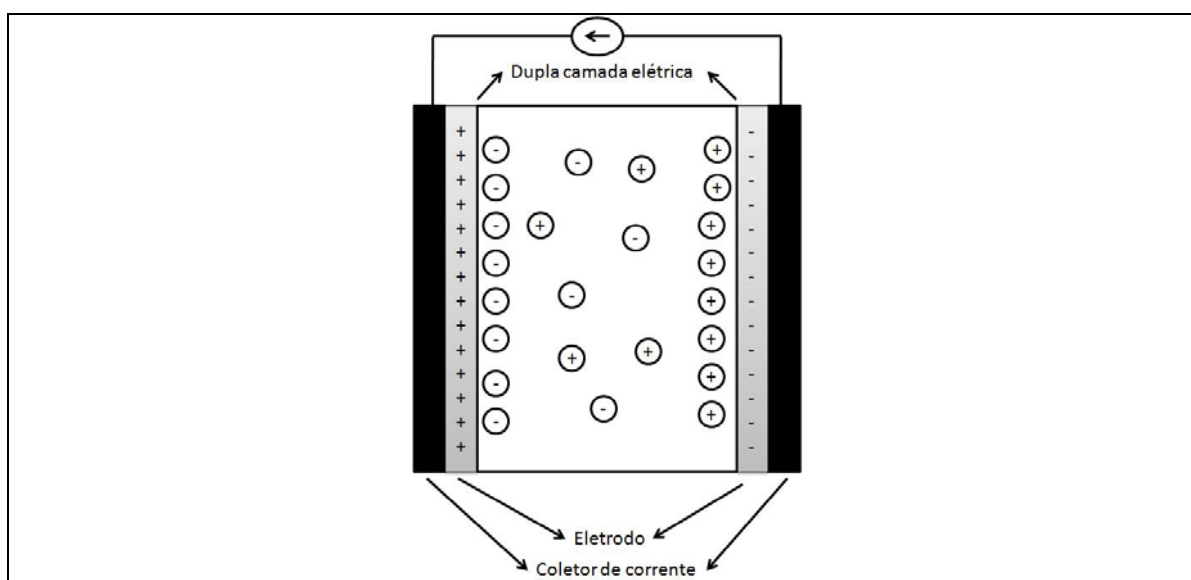
Semelhantemente ao sistema 1, esta amostra mostrou-se estável eletroquimicamente até uma janela de 2,4V, inclusive na temperatura de 100°C. Porém, neste caso a voltametria cíclica descreveu um comportamento bem diferente do apresentado para o sistema anterior, já que este arranjo possibilitou um armazenamento de carga pelo material, associado à área no interior da curva de voltametria. Em ambas as janelas de potencial medidas observa-se que o comportamento não é mais linear, a curva apresenta uma área relativa ao armazenamento de cargas na interface NT/eletrólito, comportamento capacitivo. Esta interface é responsável pela formação de uma dupla camada elétrica, representada esquematicamente na figura 33. A capacitância do sistema foi calculada pela área da curva de voltametria, os resultados encontram-se na tabela abaixo. A capacitância do sistema também foi calculada pelas medidas de



impedância, resultando em valores de aproximadamente 3 F/g para a faixa de temperatura estudada, compatíveis com os resultados de voltametria cíclica.

**Tabela 5:** Capacitância do sistema 2 em função da janela de potencial e da temperatura.

Janela de potencial (V)	Temperatura (°C)	Capacitância (F/g)
0,8	25	1,20
	60	3,57
	100	8,43
2,4	25	2,60
	60	7,53
	100	18,36



**Figura 33:** Esquema da dupla camada elétrica formada na interface NT/eletrólito.

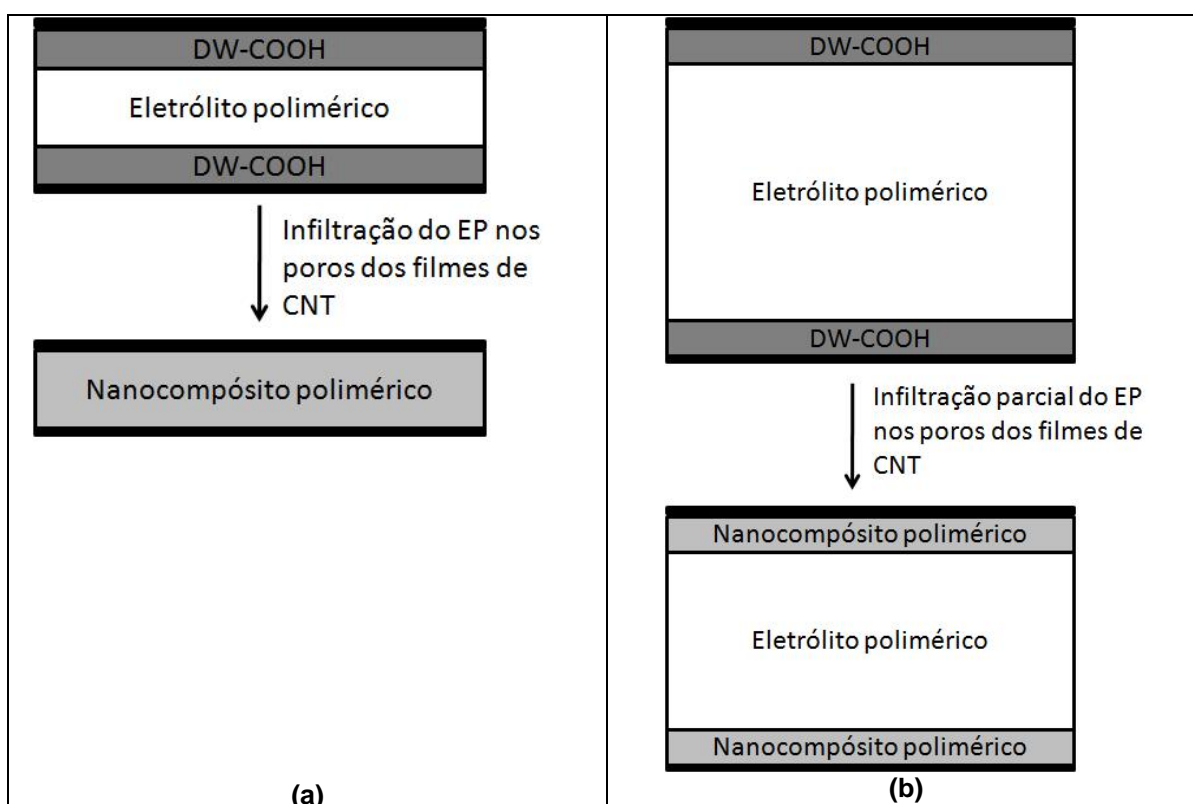
A dupla camada elétrica formada pela interface NT/eletrólito apresenta a capacidade de armazenamento de carga dependente da temperatura. Esta dependência é visualizada pela variação da área da curva em função do aumento de temperatura, sendo que em temperaturas mais altas ocorre a passagem de corrente pelo sistema com maior facilidade, aumentando a área. Este aumento é esperado devido ao fato de em temperaturas maiores torna-se mais fácil a mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente dos íons presentes no sal do eletrólito. Facilitar esta mobilidade significa aumentar o número de íons disponíveis para a formação da dupla camada, permitindo um acúmulo maior de carga no sistema.

### 5.3. Comparação entre os dois sistemas de interfaces

A alteração na relação de espessura entre as camadas de CNT e eletrólito polimérico resultou em comportamentos distintos dos sistemas, como discutido neste capítulo. Abaixo é apresentado um resumo sobre os resultados encontrados para os dois sistemas.

**Tabela 6:** Principais características de cada um dos sistemas de interface CNT/eletrólito.

	<b>Sistema 1</b>	<b>Sistema 2</b>
Sistema presente entre os coletores de corrente	Nanocompósito polimérico	Nanocompósito/ eletrólito polimérico
Comportamento na impedância	Visualização de dois eventos com baixos valores de resistência	Visualização de um evento com valor de resistência maior
Comportamento na voltametria cíclica	Não houve acúmulo de carga, sistema muito condutor	Houve acúmulo de carga, formação de dupla camada elétrica
Tipos de transporte de cargas significativos	Transporte eletrônico	Transporte iônico e eletrônico



**Figura 34:** Esquema das mudanças ocorridas nos sistemas após a infiltração do eletrólito polimérico nos eletrodos de CNT: (a) sistema 1 e (b) sistema 2.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos eletrólitos poliméricos baseados em PE-b-PEO/LiTFSI nas concentrações de 5%, 12% e 25% m/m de sal. Os três eletrólitos são estáveis termicamente até temperaturas em torno de 250°C, característica importante para a aplicação destes materiais em dispositivos eletroquímicos. A cristalinidade do sistema reduziu consideravelmente com a adição de sal, fato refletido no aumento da condutividade dos sistemas com concentrações maiores de sal. Os eletrólitos produzidos atingiram valores de condutividade de  $10^{-4}$  S/cm, em temperatura ambiente, valores apreciáveis para este tipo de material.

O tipo de nanotubo de carbono empregado neste estudo foi caracterizado por diversas técnicas, podendo concluir-se que este material apresenta elevada pureza, comprimento superior a 100nm, composição majoritária de tubos com paredes duplas, diâmetro em torno de 5nm e presença de grupos carboxílicos nas paredes dos tubos. A condutividade dos eletrodos construídos apenas com estes nanotubos é da ordem de  $10^{-2}$  S/cm, em temperatura ambiente.

Para o estudo da interface CNT/eletrólito polimérico proposta neste trabalho dois sistemas distintos foram construídos, variando a razão entre as espessuras do eletrólito e dos nanotubos. Ambos os sistemas foram caracterizados por impedância e voltametria cíclica. O sistema 1, onde a razão entre as espessuras foi igual a 2, indicou que houve a impregnação completa do carpete de nanotubos emaranhados, levando à formação de um nanocompósito com condutividade em torno de  $10^{-2}$  Scm<sup>-1</sup>. O segundo sistema, com razão entre as espessuras igual a 100, apesar da impregnação do eletrólito pelos nanotubos houve a separação efetiva entre os dois eletrodos de nanotubos de carbono, possibilitando o acúmulo de carga na dupla camada elétrica formada pela interface eletrólito/eletródo. O sistema apresentou capacitância de 18,4 F/g medida na janela de potencial de 2,4 V à 100°C. O comportamento da interface CNT/eletrólito polimérico mostrou-se dependente da quantidade relativa de cada componente e da temperatura, fatores que influenciam sensivelmente as propriedades eletroquímicas dos sistemas.

Novos estudos a partir dos resultados deste trabalho podem ser desenvolvidos, visando à aplicação dos nanotubos de carbono e dos eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos. Aliado à construção destes dispositivos, o emprego de novos tipos de nanotubos de carbono e eletrólitos podem ser explorados para a otimização das propriedades desejadas.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- (1) SIDDONS, G.P.; MERCHIN, D.; BACK, J.H.; JEONG, J.K.; SHIM, M. **Nano Letters** 4, 927-931, 2004.
- (2) STEPHAN, A. M.. **European Polymer Journal** 42, 21-42, 2006.
- (3) STEPHAN, A.M.; NAHM, K.S. **Polymer** 47, 5952-5964, 2006.
- (4) INGRAM, M.D.; PAPPIN, A.J.; DELALANDE, F.; POUPARD, D.; TERZULLI, G.; **Electrochimica Acta**, 43, 1601-1605, 1997.
- (5) BRUCE, P.G.; GRAY, F.M. **Solid State Electrochemistry**, Cambridge, 1997.
- (6) STEVENS, M.P. **Polymer chemistry – an introduction**, Oxford University Press, 1999.
- (7) GUILHERME, L.A.; BORGES, R.S.; MORAES, E.M.S.; SILVA, G.G.; PIMENTA, M.A.; MARLETTA, A.; SILVA, R.A.; **Electrochimica Acta**, 53, 1503-1511, 2007.
- (8) SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, 249-255, 2005.
- (9) LEITE, C.F. **Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante**. UFMG, 2005.
- (10) KROTO, H.W.; HEATH, J.R.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R.F.; SMALLEY, R.E. **Nature**, 318, 162-163, 1985.
- (11) IJIMA, S. **Nature**, 354, 56-58, 1991.
- (12) SEIDEL, R.; DUESCHER, G.S.; UNGER, E.; GRAHAM, A.P.; LIEBAU, M.; KREUPL, F.; **J. Phys. Chem. B**, 108, 1888-1893, 2004.
- (13) LEE, Y.D.; LEE, H.J.; HAN, J.H.; YOO, J.E.; LEE, Y.H.; KIRN, J.K.; NAHM, S.; JU, B.K.; **J. Phys. Chem. B**, 110, 5310-5314, 2006.

- (14) XIE, S.S.; LI, W.Z.; PAN, Z.W.; CHANG, B.H.; SUN, L.F.; **European Physical Journal**, 9, 85-89, 1999.
- (15) WANG, H.; LIN J.; HUAN, C.H.A.; DONG, P.; HE, J.; TANG, S.H.; ENG, W.K.; THONG, T.L.J.; **Applied Surface Science**, 181, 248-254, 2001.
- (16) Disponível em <[HTTP://www.physics.bc.edu/EMXDR/index.html](http://www.physics.bc.edu/EMXDR/index.html)>. Acesso em: 09 Março 2009.
- (17) Disponível em <[HTTP://nanonet.mext.go.jp/modules/magazine/48.html](http://nanonet.mext.go.jp/modules/magazine/48.html)>. Acesso em: 09 Março 2009.
- (18) DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, PH. **Carbon Nanotubes – synthesis, structure, properties and applications**. Springer, 2001.
- (19) TERRONES, M.; **International Materials Reviews**, 49, 325-377, 2004.
- (20) WONG, E.W.; SHEEHAN, P.E.; LIEBER, C.M. **Science**, 277, 1971, 1997.
- (21) PONCHARAL, P.; WANG, Z.L.; UGARTE, D.; HEER, W.A. **Science**, 283, 1513, 1999.
- (22) AJAYAN, P.M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D.; **Science**, 265, 1212-1214, 1994.
- (23) LAVALL, R.L.; BORGES, R.S.; CALADO, H.D.R.; WELTER, C.; TRIGUEIRO, J.P.C.; RIEUMONT, J.; NEVES, B.R.A., SILVA, G.G.; **Journal of Power Sources**, 177, 652-659, 2008.
- (24) WANG, J.; XU, Y.; CHEN, X.; SUN, X.; **Composites Science and Technology**, 67, 2981-2985, 2007.

- (25) CHEN, J.; LIU, Y.; MINETT, A.I.; LYNAM, C.; WANG, J.; WALLACE, G.G.; **Chem. Mater.**, 19, 3595-3597.
- (26) BAIBARAC, M.; CANTU, M.L.; SOL, J.O.; BALTOG, I.; PASTOR, N.C.; ROMERO, P.G.; **Composites Science and Technology**, 67, 2556-2563, 2007.
- (27) PENG, H.; **J. Am. Chem. Soc.**, 130, 42-43, 2008.
- (28) LIAO, S.H.; YEN, C.Y.; CHIHWENG, C.; LIN, Y.F.; MA, C.C.M.; YANG, C.H.; TSAI, M.C.; YEN, M.Y.; HSIAO, M.C.; LEE, S.J.; XIE, X.F.; HSIAO, Y.H.; **Journal of Power Sources**, 185, 1225-1232, 2008.
- (29) PUSHPARAJ, V.L.; SHAIJUMON, M.M.; KUMAR, A.; MURUGESAN, S.; CI, L.; VAJTAI, R.; LINHARDT, R.J.; NALAMSU, O.; AJAYAN, P.M.; **PNAS**, 104, 13574-13577, 2007.
- (30) LORDI, V.; YAO, N.; **J. Mater. Res.**, 15, 2770-2779, 2000.
- (31) KUILA, B.K.; MALIK, S.; BATABYAL, S.K.; NADI, A.; **Macromolecules**, 40, 278-287, 2007.
- (32) BOWER, C.; ROSEN, R.; JIN, L.; HAN, J.; ZHOU, O.; **Appl. Phys. Lett.**, 74, 3317-3319, 1999.
- (33) RARAVIKAR, N.R.; SCHADLER, L.S.; VIJAYARAGHAVAN, A.; ZHAO, Y.; WEI, B.; AJAYAN, P.M.. **Chem. Mater.**, 17, 974-983, 2005.
- (34) MUSUMECI, A. W. ; SILVA, G. G.; LIU, J.-W ; MARTENS, W. ; WACLAWIK, E. R.; **Polymer**, 48, 1667-1678, 2007.
- (35) PALONIEMI, H.; LUKKARINEN, M; RITALO, T.; AREVA, S.; LEIRO, J.; HEINONEN, M.; HAAPAKKA, K.; LUKKARI, J.; **Langmuir**, 22, 74-83, 2006.
- (36) CHEN, R.; WU, F; LI, L.; XU, B.; QIU, X.; CHEN, S.; **J. Phys. Chem. C**, 111, 5184-5194, 2007.

- (37) ASSUMPÇÃO, R. M. V.; MORITA, T.; **Manual de soluções, reagentes e solventes**, 1968.
- (38) ARMAND, M.; **Solid State Ionics**, 69, 309, 1994.
- (39) CHIU, C.Y.; HSU, W.H.; YEN, Y.J.; KUO, S.W.; CHANG, F.C.; **Macromolecules**, 38, 6640, 2005.
- (40) MARZANTOWICZ, M.; DYGAS, J.R.; KROK, F.; FLORJAŃCZYK, Z.; Z-MONIKOWSKA, E.; **Electrochimica Acta**, 53, 1518-1526, 2007.
- (41) BRUCE, P.G.; **Polymer Electrolyte Reviews 1**, 237-274, London, Elsevier Applied Science, 1987.
- (42) MACDONALD, J.R.; **Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems**, 1987.
- (43) NISHIMOTO, A.; AGEHARA, K.; FURUYA, N.; WATANABE, T.; WATANABE, M.; **Macromolecules**, 32, 1541-1548, 1999.
- (44) ARMAND, M.; **Advanced Materials**, 6, 278-286, 1990.
- (45) ARMAND, M.B.; **Polymer Electrolyte Reviews 1**, 1-22, London, Elsevier Applied Science, 1987.
- (46) MUSUMECI, A.W.; SILVA, G.G.; MARTENS, W.N.; WACLAWIK, E.R.; FROST, R.L.; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 88, 885-891, 2007.
- (47) LEE, K.P.; GOPALAN, A.I.; MANESH, K.M.; SANTHOSH, P.; KIM, K.S.; **IEEE Transactions on nanotechnology**, 6, 362-367, 2007.
- (48) GROSSIORD, N.; KIVIT, P.J.J.; LOOS, J.; MEULDIJK, J.; KYRYLYUK, A.V.; SCHOOT, P. V.; KONING, C.E.; **Polymer**, 49, 2866-2872, 2008.
- (49) KATHI, J.; RHEE, K.Y.; **J. Mater. Sci.**, 43, 33-37, 2008.