

**Estrutura e Propriedades de Materiais Eletrólitos e
Compósitos Poliméricos e sua Aplicação em Capacitores
Eletroquímicos de Dupla Camada**

Rodrigo Lassarote Lavall

UFMG-ICEx/DQ.688^a

T. 290^a

RODRIGO LASSAROTE LAVALL

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE MATERIAIS ELETRÓLITOS E
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E SUA APLICAÇÃO EM CAPACITORES
ELETROQUÍMICOS DE DUPLA CAMADA**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Belo Horizonte
2008**

L394
2008
T

Lavall, Rodrigo Lassarote

Estrutura e propriedades de materiais eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores eletroquímicos de dupla camada./ Rodrigo Lassarote Lavall. 2008.

157f.: il.

Orientadora:Glaura Goulart Silva

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

1. Físico-Química - Teses 2. Materiais - Teses 3. Capacitores eletroquímicos de dupla camada - Teses I.Silva, Glaura Goulart, Orientadora II. Título.

CDU:043



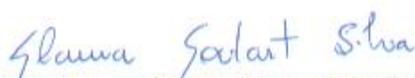
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

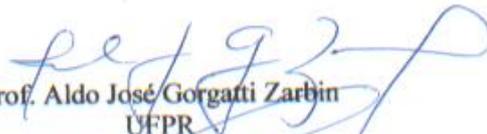


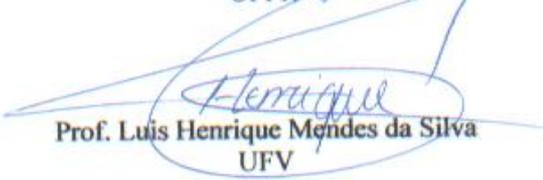
"Estrutura e Propriedades de Materiais Eletrólitos e Compósitos Poliméricos e sua Aplicação em Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada"

Rodrigo Lassarote Lavall

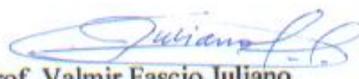
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG


Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin
UFPR


Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
UFV


Prof. José Caetano Machado
UFMG


Prof. Valmir Fascio Juliano
UFMG

Belo Horizonte, 31 de março de 2008.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação da
Prof.^a Dr.^a Glaura Goulart Silva

**“O que nós observamos não é a natureza propriamente dita, e sim a natureza
exposta aos nossos métodos de investigação.”**

Werner Heisenberg (1901-1976).

À Patrícia, com todo amor!

Aos meus avós (*in memoriam*) e a tia Dilma (*in memoriam*).

Aos meus pais, irmãos e ao meu sobrinho Vinícius.

AGRADECIMENTOS

- ✓ À minha orientadora, Prof. Dra. Glaura Goulart Silva, por proporcionar um ambiente de trabalho produtivo, pela orientação segura e constante incentivo. Muito obrigado Glaura!
- ✓ Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.
- ✓ Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.
- ✓ Ao Prof. Dr. Jacques Rieumont Briones pelas sugestões e discussões imprescindíveis.
- ✓ Aos professores José Caetano Machado e Luis Henrique Mendes da Silva (UFV) pelo exemplo de profissionalismo e dedicação à ciência.
- ✓ Ao Prof. Tulio Matencio pela disponibilidade e atenção nas discussões sobre eletroquímica.
- ✓ Às doutoras Clascídia Aparecida Furtado e Adelina Pinheiro pela atenção e discussões científicas.
- ✓ À professora Nelcy Della Santina Mohallem pelas análises de BET e convivência agradável no Laboratório de Materiais.
- ✓ Ao professor Bernardo R. A. Neves e, seus alunos Bráulio e Lino, pelas imagens de AFM.
- ✓ Aos professores e profissionais do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física, André Santarosa Ferlauto, Luiz Orlando Ladeira, Rodrigo Gribel Lacerda e Sergio de Oliveira, pelas discussões científicas e pelas amostras de nanotubos.
- ✓ Aos membros da banca examinadora pelas discussões e sugestões que muito enriqueceram este trabalho.
- ✓ Aos dois grandes amigos do “grupo do capacitor”, Raquel Silveira Borges e João Paulo Campos Trigueiro, com quem tive o grande prazer de trabalhar e compartilhar da amizade. Este trabalho deve-se em grande parte a vocês. Muito obrigado!
- ✓ Aos amigos Cezar Welter, Hállen Daniel Rezende Calado e Mercês Coelho da Silva pela amizade, discussões e indispensável ajuda no laboratório.
- ✓ Aos demais amigos do Grupo de Materiais Multicomponentes de Matriz Polimérica, Antônio Carlos, Ana Carolina, Aline e Marco Túlio pela agradável convivência e ajuda frequente.
- ✓ A todos os amigos do departamento de Química, em especial ao Alexandre (Xandão), Aline, Ana Paula, Ângela, Ângelo (Mocorongo), Bruna, Carla, Cíntia, Cristina (Cris), Diana, Daniela, Elisa, Érica, Fabiano, Fábio (Fabolino), Fernanda (Fernandinha), Fernando, Flaviana, Flávio, Frederico (Fulereno), Gabriel, Gaston, Gessy, Guilherme, Helton, Hosane, Jackson, Janine, Jarbas, Juliana, Júnia, Lucília, Marcelo Viana, Marcelo Speziali, Márcio, Meiriane, Michele, Naira, Olídio, Raquel, Roberta (Betão), Roberta (Gracinha), Rodrigo (Carioca), Rogério, Ronald, Rose Marie, Rosângela, Samuel, Soraia, Tarik, Taiane, Thiago (Di Linguíça), Valéria, Virgínia, Vítor (Vitinho) e Wendell pela amizade e convivência nesses quatro anos.

- ✓ À Paulete Maria Pitangueira pela amizade e paciência.
- ✓ A todos os funcionários de Departamento de Química da UFMG, por proporcionarem um ambiente de trabalho produtivo, em especial, à Kátia, Lílian e Raquel da SPG, Anderson, Sônia e Vany.
- ✓ Ao pessoal da cantina: Aninha, dona Geralda, dona Marlene e Silvano pela agradável convivência.
- ✓ Ao pessoal do xerox, Paulo, Renata, Sandra e Simone, pela paciência e atenção.
- ✓ Aos profissionais do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, Ana, William e Garcia pela competência e disponibilidade.
- ✓ Ao amigo Márcio Alvarenga (UFV), pelas análises de infravermelho do negro de fumo e MWNT.

- ✓ Ao amigo Djalma Meneses de Oliveira, pela amizade, conselhos e convivência nesses quatro anos.
- ✓ Aos amigos Augusto Faria de Oliveira e Luiz Cláudio de Melo Costa pela amizade e acolhida na chegada em Belo Horizonte.
- ✓ Ao grande Anderson Fuzer Mesquita, amigo desde os tempos de Viçosa, com quem pude trocar idéias e compartilhar planos de trabalho em Físico-Química.
- ✓ Aos amigos Cleverson Fernando Garcia, Marcelo Mendes de Carvalho, Marília Cláudia de Oliveira Paes de Lima, Leonardo Ramos Paes de Lima e Vitor Hugo Rodrigues dos Santos pela amizade, presença constante e apoio nas horas de aperto.
- ✓ Aos amigos de Viçosa, Cândida, Cláudia Rita, Cláudia (Gonça), Carminha, Eduardo (Dú), Elita, Gugu, Maria Helena, Marilda, Miguel, Luciana (Lú), Ricardo Carelli e Zé do Pedal, pela amizade e torcida.

- ✓ A toda a minha família pelo constante incentivo, em especial a tia Ivone e ao tio Fernando pela ajuda no início do doutorado.
- ✓ À Patrícia e Raíssa, com amor.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
ABREVIATURAS	viii
SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
INTRODUÇÃO	1
1 Blendas	1
2 Compósitos	2
2.1 Eletrodos compósitos (EC)	3
3 Eletrólitos Poliméricos (EP)	7
3.1 Condutividade iônica	9
3.2 Formação de eletrólitos poliméricos	10
4 Capacitores eletroquímicos de dupla camada	12
5 Técnicas Eletroquímicas de Caracterização	15
5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	15
5.2 Voltametria Cíclica (VC)	18
5.3 Cronocoulometria	20
OBJETIVOS	21
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS	
MATERIAIS E MÉTODOS	23
1 Sistemas com PEO e NF	23
2 Sistemas com TPU e MWNT	25
3 Caracterização	26

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES

1	Espectroscopia na região do Infravermelho	29
1.1	PEO100	29
1.2	Copolímero bloco NPPP	30
1.3	Copolímero bloco PPP	31
1.4	Poliuretana Termoplástica Texin 990R	32
1.5	Negro de Fumo (“Carbon Black”) (NF)	38
1.6	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (MWNT)	39
2	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	40
3	Termogravimetria (TG)	41
3.1	PEO 100	41
3.2	Copolímero NPPP	42
3.3	Copolímero PPP	42
3.4	TPU Texin 990R	43
3.5	LiClO ₄	44
3.6	Negro de Fumo	45
3.7	MWNT	46
4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
4.1	PEO 100	48
4.2	Copolímero NPPP	49
4.3	Copolímero PPP	49
4.4	TPU Texin 990R	50
5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52

5.1	MWNT	52
6	Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)	53
6.1	MWNT	53
7	Difração de Raios X (DRX)	54
7.1	Negro de fumo	54
8	Análises Texturais por Isotermas de Adsorção/dessorção de Nitrogênio	55
8.1	Negro de Fumo	55
8.2	MWNT	56
CAPÍTULO 4 – SISTEMAS COM PEO E NF		
1	Eletrólitos Sólidos Poliméricos (EP)	58
1.1	Preparo e deposição dos filmes	59
1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
1.3	Microsonda Eletrônica (ME)	61
1.4	Microscopia de Força Atômica (AFM)	62
1.5	Termogravimetria (TG)	63
1.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	65
1.7	Espectroscopia de Impedância (EI)	68
2	Eletrodos Compósitos (EC)	76
2.1	Preparo e deposição dos filmes	76
2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78

2.3	Microsonda Eletrônica (ME)	79
2.4	Microscopia de Força Atômica (AFM)	82
2.5	Termogravimetria (TG)	84
2.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	86
2.7	Espectroscopia de Impedância (EI)	87
3	Capacitor	93
3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	94
3.2	Voltametria Cíclica (VC)	97
3.3	Cronocoulometria	100
CAPÍTULO 5 – SISTEMAS COM TPU E MWNT		
1	Eletrólitos Sólidos Poliméricos (EP)	105
1.1	Preparo de soluções e deposição dos filmes	106
1.2	Termogravimetria (TG)	106
1.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	110
1.4	Espectroscopia de Impedância (EI)	113
1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	118
2	Eletrodos Compósitos (EC)	119
2.1	Preparo e deposição dos filmes	120
2.2	Microscopia Eletrônica de Varradura (MEV)	123
2.3	Terrmogravimatria (TG)	124

2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	127
2.5	Espectroscopia de Impedância (EI)	129
3	Capacitor	132
3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	133
3.2	Voltametria Cíclica (VC)	135
3.3	Cronocoulometria	137
	CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
	CONCLUSÕES	141
	PERSPECTIVAS	142
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
	ANEXOS	
	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	A
1	Artigos Publicados em Periódicos (completo)	A
2	Trabalhos Apresentados em Congresso	A

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Imagens de TEM de: (a) agregado (“high structure”) de NF [Ou et al., 2006] e (b) nanotubos de carbono SWNT e MWNT [Dresselhaus e Endo, 2001].	5
Figura 2	Estruturas para as partículas de negro de fumo. Os “gaps” 1, 2, 3, 4 e 5 são considerados menores para a primeira estrutura: “high structure”, mesmo para uma mesma distância média (d) entre os agregados [Foster, 1991].	6
Figura 3	Esquema da dupla camada elétrica segundo o modelo de Grahame [Northeastern University, 2005].	14
Figura 4	Representação da voltagem e corrente senoidais a uma determinada frequência. θ é o ângulo de fase [Bruce, 1987].	16
Figura 5	Diagrama de Nyquist para a impedância Z . Z' e Z'' são os componentes real e imaginário, respectivamente da impedância complexa $Z = Z' - Z''$ [Bruce, 1987].	17
Figura 6	Representação de elementos de circuitos no plano de Nyquist [Bruce, 1987].	18
Figura 7	(a) Sinal de excitação típico para a voltametria cíclica [Kissinger e Heineman, 1983]; (b) Voltamograma para um capacitor ideal.	19
Figura 8	(a) Sinal aplicado e (b) resposta obtida na Cronocoulometria de um único passo. (c) e (d) para o experimento em dois passos. Em (e), a resposta em corrente para o experimento em dois passos de potencial de onda quadrada [Aleixo, 2007].	21
Figura 9	Deposição das camadas por “spray casting”.	24
Figura 10	Célula eletroquímica de teflon para medida dos capacitores.	25
Figura 11	Fórmula da unidade monomérica para o PEO.	29
Figura 12	Espectro de infravermelho para o PEO100.	30
Figura 13	Fórmula estrutural do copolímero NPPP.	30
Figura 14	Espectro de infravermelho para o copolímero NPPP.	31
Figura 15	Fórmula estrutural do copolímero PPP.	31
Figura 16	Espectro de infravermelho para o copolímero PPP.	32
Figura 17	Fórmulas estruturais para a TPU (geral) e seus constituintes: isocianato (MDI), poliál-poliéter (PTMG) e extensor de cadeia (1,4-butanodiol). O MDI e o 1,4-butanodiol dão origem aos segmentos rígidos e o PTMG aos segmentos flexíveis da Texin 990R.	33

Figura 18	Espectro de infravermelho para a TPU Texin 990R.	33
Figura 19	Deconvolução das bandas de deformação axial NH (a) e deformação axial C=O (b).	35
Figura 20	Modelo de separação de fases nas poliuretanas [Lee et al., 1987].	38
Figura 21	Espectro de infravermelho o negro de fumo.	38
Figura 22	Espectro de infravermelho para o MWNT.	40
Figura 23	Curvas de calibração (a) e eluição para os polímeros (b) NPPP, (c) PPP e (d) TPU 990R em DMF.	41
Figura 24	Curvas TG e DTG em ar para (a) PEO 100, (b) copolímero NPPP, (c) copolímero PPP, (d) TPU. Em (e) as curvas TG e DTG para a TPU são em N ₂ .	44
Figura 25	Curvas TG e DTG para (a) LiClO ₄ em N ₂ , (b) NF em ar e (c) NF em N ₂ e (d) MWNT em ar. Para o LiClO ₄ é mostrada a curva DTA (em azul).	47
Figura 26	Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para (a) PEO100, NPPP e PPP e (b) TPU990R. Nos item (a) o destaque evidencia a Tg do PEO100, a primeira Tg do NPPP e a Tg do PPP. O destaque no item (b) corresponde à segunda corrida de resfriamento.	51
Figura 27	Imagens por microscopia eletrônica de varredura do MWNT.	52
Figura 28	Linhas de raios X para diferentes elementos obtidas por EDS.	53
Figura 29	Difratograma do NF. A imagem maior é uma ampliação para enfatizar a linha por volta de 50°, sendo que o difratograma completo é apresentado no destaque	54
Figura 30	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (BET) do negro de fumo (a) e distribuição de poros (b).	56
Figura 31	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (BET) do MWNT.	57
Figura 32	Micrografias das amostras: (a), (b) blenda (BLD); (c), (d) eletrólito EPPEONPPPa*, em diferentes magnitudes.	61
Figura 33	Espectros de EDS para a blenda (a) e eletrólito EPPEONPPPa (b).	62
Figura 34	Imagens de AFM: topográfica (direita) e por contraste de fases (esquerda) para o eletrólito EPPEONPPPa*. Escala: 1µm x 1µm.	62
Figura 35	(a) Curvas TG para PEO100, NPPP, blenda e eletrólitos; (b) curva DTG para PEO100, NPPP, blenda e (c) curva DTG para a blenda e eletrólitos.	64

Figura 36	Curvas DSC da segunda corrida de aquecimento para PEO100, NPPP, blenda e eletrólitos. No detalhe as Tg's da blenda e eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb.	66
Figura 37	Representação no diagrama de Nyquist de um eletrólito polimérico.	69
Figura 38	(a) Diagrama de Nyquist para o eletrólito EPPEONPPPa com dados da faixa de temperatura de 25°C-95°C; (b) diagrama de Nyquist dos três eletrólitos a 25°C; (c) um exemplo de simulação utilizando o programa FRA (pontos = dados experimentais; linha azul = resultado da simulação) em T = 65°C.	70
Figura 39	(a) Diagrama de Arrhenius para os eletrólitos; (b) Exemplo de cálculo dos parâmetros C_1' e C_2' . As linhas tracejadas em (a) apenas sugerem um comportamento.	72
Figura 40	Imagens por MEV dos compósitos: (a) e (b) CPEP5NF; (c) e (d) CPPEONPPP5NF; (e) e (f) CPPEONPPP10NF.	79
Figura 41	Espectros de EDS em diferentes pontos para os eletrodos: (a) CPPEONPPP5NF; (b) CPPEONPPP10NF; (c) e (d) CPEP5NF.	80
Figura 42	Imagem obtida por eletros retro-espalhados (esquerda) e mapa WDS de carbono (direita) para os eletrodos: (a) CPPEONPPP5NF; (b) CPPEONPPP10NF e (c) CPEP5NF.	81
Figura 43	Imagens de AFM para os compósitos: (a), (b), (c) CPPEONPPP5NF; (d), (e), (f) CPPEONPPP10NF; (g), (h) CPEP5NF. As imagens de (a) a (f) são de contraste de fases. As imagens (g) e (h) são topográficas (direita) e por contraste de fases (esquerda). Magnificações (comprimento x largura): (a) 10 x 10 μm ; (b) 3 x 3 μm ; (c) 1,2 x 1,2 μm ; (d) 8 x 8 μm ; (e) 3 x 3 μm ; (f) 2 x 2 μm ; (g) 5 x 5 μm ; (h) 20 x 20 μm .	83
Figura 44	Curvas TG (a) e DTG (b) para blenda, eletrólito EPPEONPPPa* e compósitos.	85
Figura 45	Curvas DSC (segunda corrida de aquecimento) para a blenda PEO:NPPP, eletrólito EPPEONPPPa* e compósitos.	86
Figura 46	Representação no diagrama de Nyquist de um eletrodo compósito.	88
Figura 47	Diagrama de Nyquist a 25°C para os compósitos.	89
Figura 48	Diagrama de Arrhenius para os diferentes compostos.	90

	Diagrama de Nyquist para os capacitores: (a) CEPEONPPP5 e (d) CEPEONPPP10 (nos destaques menores de (a) e (d) são apresentados os eventos em frequências altas e médias e, em tamanho maior, os eventos em toda a faixa de frequência). Detalhes da simulação para: (b) e (c) CEPEONPPP5 e (e) CEPEONPPP10. Em (b) e (e) é mostrada toda a faixa de frequência, enquanto que em (c) os eventos em frequências altas e médias. A linha azul representa a simulação e os círculos abertos os pontos experimentais.	95
Figura 49		
Figura 50	Voltamogramas típicos de capacitores eletroquímicos [Frackowiak e Béguin, 2001].	98
Figura 51	Voltamogramas após 20 ciclos a 5 mV/s para os capacitores: (a) CEPEONPPP5 e (b) CEPEONPPP10. Em (c) e (d), a simulação dos voltamogramas utilizando a Equação 25.	99
Figura 52	Curvas de carga e descarga para os capacitores (a) CEPEONPPP5 e (b) CEPEONPPP10 após 1000 ciclos. Na figura são mostrados os três primeiros e os três últimos ciclos.	100
Figura 53	Filme do eletrólito TPUPPP25Li obtido por “casting”.	106
Figura 54	Curvas TG (a) e DTG (b) para TPU, PPP, blenda e eletrólitos.	107
Figura 55	Curvas DSC para TPU, PPP, blenda e eletrólitos (a). Em (b) destaca-se a região de transição vítrea dos eletrólitos.	110
Figura 56	Esquemas para possíveis interações do Li^+ com as cadeias poliméricas da PUU: via segmentos flexíveis (a), rígidos e flexíveis (b) e segmentos rígidos (c) [Lee et al., 2004].	113
Figura 57	(a) Diagrama de Nyquist para o eletrólito EPTPUPPP25Li com dados da faixa de temperatura de 25°C-95°C; (b) diagrama de Nyquist dos três eletrólitos a 25°C; (c) um exemplo de simulação utilizando o programa FRA (pontos = dados experimentais; linha azul = resultado da simulação).	114
Figura 58	Diagrama de Arrhenius para os eletrólitos.	117
Figura 59	Micrografia da superfície da blenda (a) e eletrólito EPTPUPPP25Li (b) e da fratura em N_2 líquido para a mesma blenda (b) e eletrólito (d).	119
Figura 60	Suspensões do MWNT em (a) THF antes do ultra-som, (b) THF após ultra-som e 6h de repouso e (c) em TPU/THF após ultra-som e cerca de 12h em repouso.	121
Figura 61	Imagens dos filmes dos compósitos (a) CPTPU001 a CPTPU1, (b) CPTPU10 e (c) CPTPU20.	122
Figura 62	Imagens selecionadas de superfície de fratura de diferentes compósitos: (a) CPTPU005, (b) e (c) CPTPU1, (d) CPTPU10 e (e) e (f) CPTPU20.	124

- Figura 63** Curvas TG (a) e (b) e DTG (c) para a TPU, NF, MWNT e compósitos em ar. 125
- Figura 64** Curvas DSC para TPU e nanocompósitos (a). Em (b) destaque para as Tg's. 128
- Figura 65** Diagrama de Nyquist a 25°C para a TPU e compósito 0,01% MWNT, mostrando a diferença entre o condutor eletrônico (CPTPU001) e um isolante (TPU). 129
- Figura 66** Diagrama de Arrhenius para a TPU e nanocompósitos MWNT/TPU. 131
- Figura 67** Diagrama de Nyquist: (a) CETPU10 e (c) CETPU20 (nos destaques de (a) e (c) são apresentados os eventos em toda a faixa de frequência e em tamanho maior, os eventos em frequências altas e médias). Detalhes da simulação para: (b) CETPU10; (d) e (e) CETPU20. Em (d) é mostrada toda a faixa de frequência, enquanto que em (b) e (e) os eventos em frequências altas e médias. A linha azul representa a simulação e os círculos abertos os pontos experimentais. 133
- Figura 68** Voltamogramas após 10 ciclos a 5 mV/s para: (a) CETPU10 e (b) CETPU20. Em (c), a simulação do voltamograma utilizando a Equação 25. 136
- Figura 69** Curvas de carga e descarga para o capacitor CETPU20 após 500 ciclos. Na figura são mostrados os três primeiros e os três últimos ciclos. O aumento da carga deve-se a melhor acomodação do material. 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Modos vibracionais e respectivos números de onda para a TPU [Silverstein e Webster, 2000; Oprea et al., 2001; Wen et al., 2002].	34
Tabela 2	Deconvolução da banda de deformação axial NH.	36
Tabela 3	Deconvolução da banda de deformação axial C=O.	37
Tabela 4	Propriedades térmicas (da curva DSC da 2ª corrida de aquecimento) dos polímeros e copolímeros.	48
Tabela 5	Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.	65
Tabela 6	Propriedades térmicas, para os diferentes sistemas, retiradas da segunda corrida de aquecimento.	67
Tabela 7	Valores de C1 e C2 calculados para os diferentes eletrólitos.	75
Tabela 8	Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.	86
Tabela 9	Propriedades térmicas, para os diferentes sistemas, retiradas da segunda corrida de aquecimento.	87
Tabela 10	Valores dos elementos do circuito equivalentes descritos para CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10.	97
Tabela 11	Resultados obtidos para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10 por diferentes técnicas.	103
Tabela 12	Resultados de capacitores eletroquímicos de dupla camada baseados em filmes poliméricos.	104
Tabela 13	Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.	109
Tabela 14	Propriedades térmicas, para os diferentes sistemas, retiradas da segunda corrida de aquecimento.	111
Tabela 15	Valores de energias de ativação calculados para os diferentes eletrólitos e respectivos coeficientes de correlação (r).	118
Tabela 16	Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.	127
Tabela 17	Propriedades térmicas, para TPU e nanocompósitos, retiradas da segunda corrida de aquecimento.	128

Tabela 18	Valores dos elementos do circuito equivalentes descritos para CETPU10 e CETPU20.	134
Tabela 19	Resultados obtidos para o capacitor CETPU20 por diferentes técnicas.	140

ABREVIATURAS

ac - corrente alternada

AFM - Microscopia de Força Atômica

BD - 1,4-butanodiol

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BLD - blenda

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

CC - coletor de corrente de aço inox

CE - capacitor

CNT - nanotubo de carbono

CPE ou Q - elemento de constante de fase

CVD - Deposição Química de Vapor

DABA - ácido 3,5-diaminobenzóico

dc - corrente contínua

DMA - Análise Dinâmico-Mecânica

DMF - N,N-dimetilformamida

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG - derivada da primeira da massa em relação a temperatura

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EC - eletrodo compósito

EDA - etileno diamino

EDS - Espectroscopia de Dispersão de Energia

EI - Espectroscopia de Impedância

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EP - eletrólito sólido polimérico

EP-IDA - derivado do ácido iminoacético

EVMP - Espectroscopia de Vida Média do Pósitron

GSF - grau de separação de fases

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

ATR - Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada

IV - Espectroscopia na região do Infravermelho

ME - Microsonda Eletrônica
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MDI - 4,4-difenilmetano diisocianato
MVS - Microscopia de Varredura por Sonda
MWNT – nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NF - negro de fumo
NPPP - copolímero tribloco poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol) bis (2-aminopropil éter)
PBE - poli(bisfenol A-co-epicloridrina)
PE - polietileno
PEG - poli(etileno glicol)
PEO - poli(óxido de etileno)
PIB - poli(isobutileno)
PLOM – Microscopia Óptica com Luz Polarizada
PP - polipropileno
PPG - poli(propileno glicol)
PPO - poli(óxido de propileno)
PPP - copolímero tribloco poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol)
PTMG - poli(tetrametileno glicol)
PTMO - poli(óxido de tetrametileno)
PVME - poli(vinil-metiléter)
PU - poliuretana
PUU - poli(uretana-uréia)
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
RPM - rotações por minuto
SER - resistência equivalente em série
SWNT - nanotubo de carbono de parede simples
TDI - tolueno 2,4-diisocianato
TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEXIN 990R - poliuretana termoplástica a base de poliéter (Bayer)
TG - Termogravimetria
Tg - temperatura de transição vítrea

THF - tetrahidrofurano

TPU - poliuretana termoplástica

UV - ultravioleta

VC - Voltametria Cíclica

VTF - Vogel-Tamman-Fulcher

WDS - Espectroscopia de Dispersão de Comprimento de Onda

WLF - Williams-Landel-Ferry

SÍMBOLOS

Å - Angstroms

cP - Centipoise

F - Farad

H - Hertz

Pa - Pascal

K - Kelvin

S - Siemens

W - Watt

cm - centímetro

nm - nanômetro

m - metro

g - grama

kg - quilograma

h - hora

T - temperatura

T_{ref} - temperatura de referência

t - tempo

ΔS - variação de entropia

ΔH - variação de entalpia

σ - condutividade

θ - ângulo de fase

2θ - ângulo de difração

η - viscosidade

v - deformação axial ou estiramento

v_a - deformação axial assimétrica

v_s - deformação axial simétrica

ϖ - deformação angular fora do plano

ω - frequência radial

f - frequência em Hertz

D - coeficiente de difusão

k - constante de Boltzman
n - concentração de portadores de carga ou coeficiente da CPE
 r_i - raio para difusão
B - constante da Equação de VTF
C1 - constante da Equação de WLF
C2 - constante da Equação de WLF
C - capacitância
 E_i - potência inicial
 $E_{\lambda 1}$ - potencial de reversão
 $E_{\lambda 2}$ - segundo potencial
I - corrente
 I_0 - amplitude do sinal de corrente
 $I_{dl} = I_c$ - corrente capacitiva = corrente de dupla camada
 I_f - corrente Farádica
j - número complexo
L - indutância
Q - carga
 Q_{dl} - carga capacitiva
 Q_f - carga Farádica
R - resistência elétrica
V = E - diferença de potencial = voltagem
 V_0 - amplitude do sinal de voltagem
Z - impedância
 Z' - componente real da impedância
 Z'' - componente imaginário da impedância
 $1/Z = Y$ - admitância
 $|Z| = Z_0$ - módulo da impedância

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo fundamental de diferentes materiais (blendas, compósitos e eletrólitos poliméricos), todos no estado sólido, preparados com homopolímeros de poli(óxido de etileno) e poliuretana termoplástica à base de poliéter e copolímeros de poliéteres, empregando-se LiClO_4 como fonte de íons, negro de fumo nanoestruturado e nanotubo de carbono de paredes múltiplas como cargas condutoras. Adicionalmente, efetuou-se uma aplicação direta desses materiais no preparo de capacitores eletroquímicos de dupla camada no estado sólido (supercapacitores). As propriedades térmicas, morfológicas e elétricas dos materiais foram avaliadas, buscando-se correlação entre estruturas e propriedades. Desenvolveu-se uma metodologia reprodutível e de baixo custo para o preparo de fluídos e deposição de camadas. Foram preparados eletrólitos sólidos poliméricos cujos valores de condutividade iônica, à temperatura ambiente, estão entre os melhores valores descritos na literatura. Obteve-se boa dispersão dos materiais de carbono nas matrizes poliméricas, em suspensão e no estado sólido. Nanocompósitos com condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm foram produzidos com baixos limiares de percolação (principalmente nos sistemas com nanotubos de carbono). O preparo de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono é um tema atual da nanociência e, um dos grandes desafios encontrados nessa área está relacionado à dispersão dos nanotubos, que foi realizada com sucesso neste trabalho. Efetivou-se a construção de capacitores eletroquímicos de dupla camada totalmente sólidos, com dimensões que permitem miniaturização, preparados com material polimérico, nos quais problemas de vazamento de eletrólitos são evitados. O capacitor preparado com eletrodo compósito com 10% de negro de fumo em matriz PEO:NPPP apresenta desempenho, acessado pela capacitância específica (17 F/g), superior a outros capacitores sólidos descritos na literatura e com ciclabilidade de mais de 1000 ciclos.

ABSTRACT

In this work, a fundamental study of different materials (blends, composites and polymeric electrolytes), all in the solid state, was accomplished. These materials were prepared with poly(ethylene oxide) and thermoplastic polyurethane (polyether based) homopolymers and polyether copolymers, using LiClO_4 as ions source, nanostructured carbon black and multiwalled carbon nanotube as conductive fillers. Additionally, a direct application of those materials, in the preparation of all solid state double layer electrochemical capacitors (supercapacitors) was achieved. The thermal, morphological and electrical properties of the materials were investigated, looking for correlation between structures and properties. A reproductive and low cost methodology for fluid preparation and layer deposition was developed. Solid polymer electrolytes were prepared having values of ionic conductivity, at room temperature, among the best ones described in the literature. Good dispersions of carbon materials, both in suspension and in the solid state were obtained. Nanocomposites with conductivity of the order of 10^{-5} S/cm were produced with low percolation thresholds (mainly in the systems with carbon nanotubes). The preparation of polymeric nanocomposites with carbon nanotubes is a current theme in nanoscience and, the big challenge found in this area, related with the nanotubes dispersion, was successfully approach in this work. The construction of all solid state double layer electrochemical capacitors having dimensions that allow miniaturization, prepared with polymeric material, avoiding problems of leakage of electrolytes, was carried out. The capacitor prepared with composite electrode with 10% of carbon black and PEO:NPPP as polymeric matrix, presents performance, accessed by the specific capacitance (17 F/g), superior the other solid capacitors described in the literature, and with cyclability of more than 1000 cycles.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo fundamental de diferentes materiais como blendas, compósitos e eletrólitos poliméricos, todos no estado sólido, buscando-se correlacionar suas estruturas (química e física) com as propriedades obtidas. A partir das informações básicas, efetuou-se uma aplicação direta desses materiais no preparo de capacitores eletroquímicos de dupla camada no estado sólido (supercapacitores).

O tema abordado enfoca aspectos dentro da nanociência (com o estudo de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono e negro de fumo nanoestruturado) e baseia-se na investigação de materiais com aplicação em nanotecnologia, prevista como a catalisadora da próxima revolução tecnológica em nossa sociedade. Adicionalmente, a construção de dispositivos de armazenamento de energia no estado sólido, como os supercapacitores, constitui-se uma necessidade iminente, devido à crescente demanda em diferentes setores como os de informática e telecomunicações (com aplicações em dispositivos (digitais) eletrônicos portáteis) e automotivos (direcionados para sistemas híbridos bateria/supercapacitor em veículos elétricos) [Pandolfo e Hollenkamp, 2006].

Uma descrição sucinta dos diferentes sistemas estudados será apresentada neste capítulo, ressaltando-se o estado da arte dos materiais, necessário à discussão dos resultados obtidos no trabalho.

1 – Blendas

Produzir blendas, ou misturas de dois ou mais polímeros, é uma estratégia dentro da Ciência e Tecnologia de Polímeros que permite atingir um determinado conjunto de propriedades, através de contribuições sinérgicas dos componentes da mistura [Folkes e Hope, 1993; Ultracki, 1998; Zhu et al., 1999].

No grupo de Materiais Multicomponentes de Matriz Polimérica do Departamento de Química da UFMG, foram obtidos interessantes resultados fundamentais sobre blendas “modelo”, produzidos especialmente com o estudo térmico utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e estrutural empregando Espectroscopia de Vida Média do Pósitron (EVMP) [Machado et al.,

2000; Silva et al., 2000; Grandy et al., 2000; Queiroz et al., 2001; Ribeiro et al., 2003], além de estudos aplicados direcionados à proteção de superfícies [Alvial, et al., 2004].

O processo de mistura (“casting”, mecânica, compatibilização etc.) é determinante na estrutura final das fases do sistema. A microestrutura ou nanoestrutura (miscibilidade ou não, morfologia das fases e interfaces etc.), por sua vez, é determinante no desempenho final do produto como, por exemplo, em termos das propriedades mecânica e térmica [Folkes e Hope, 1993; Ultracki, 1998; Zhu et al., 1999].

A maioria das blendas poliméricas é constituída por polímeros imiscíveis e as fases separadas estão geralmente longe do equilíbrio termodinâmico [Kammer et al., 1993]. Os processos rápidos de evaporação de solvente, ou de mistura em massa com aquecimento, introduzem um conjunto complexo de parâmetros cinéticos e termodinâmicos que determinarão a estrutura das fases [Walheim et al., 1997].

É amplamente utilizado o estudo das mudanças na transição vítrea (T_g), freqüentemente caracterizada por DSC, dos polímeros constituintes da blenda para monitorar a sua estrutura [Lieberman et al., 1984; Silvestre, et al., 1987; Clark, 1992]. A técnica DSC modulada, um desenvolvimento recente da DSC, acrescenta um alto grau de resolução à análise de T_g 's sobrepostas [Reading et al., 1994; Hourston et al., 1997] e a possibilidade de investigar transições associadas a fases de dimensões nanométricas [Pak et al., 2001; Schonhals et al., 2002; Pak et al., 2003].

Uma aplicação em potencial para as blendas poliméricas é a mistura de dois polímeros gerando uma interface onde um terceiro componente, como uma carga, pode ser introduzido ou se alocar [Gubbels et al., 1994]. Assim, um compósito condutor pode ser formado pela utilização de uma blenda e uma carga condutora, visando diminuir o limiar de percolação necessário para aumentar a condutividade de um material [Gubbels et al., 1994]. Este tipo de compósito pode ser empregado na construção de capacitores eletroquímicos de dupla camada (supercapacitores).

2 – Compósitos

Compósitos poliméricos podem ser utilizados em diferentes aplicações, tais como escudos eletromagnéticos, camadas plásticas condutoras para proteção de

dispositivos de circuito integrado, sensores químicos, supercapacitores, entre outros [Ou et al., 2006].

Compósito é um material multicomponente formado por múltiplos domínios de fases diferentes (não gasosos) no qual pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua [Work et al., 2004]. A fase é a região de um material que não apresenta variação das propriedades termodinâmicas intensivas ao longo de sua extensão. Geralmente os materiais compósitos são formados pela matriz, fase contínua e de maior fração volumétrica da mistura, e fase dispersa (carga). No entanto, novos materiais como nanotubos de carbono decorados com nanopartículas e materiais nanoparticulados do tipo “core-shell”, que podem ser considerados compósitos, fogem a esta definição. Se num determinado compósito, pelo menos uma das fases tem pelo menos uma dimensão da ordem de nanômetros, ele é chamado de nanocompósito [Work et al., 2004]. Para compósitos poliméricos, a matriz é constituída de um material polimérico [Barra, 2005].

As propriedades dos compósitos são funções das propriedades das fases constituintes, suas quantidades relativas, forma e tamanho da partícula ou fibra, distribuição e orientação e interações entre fase dispersa e matriz [Ribeiro, 2000].

2.1 – Eletrodos compósitos (EC)

Eletrodos compósitos condutores (EC) são sistemas baseados na distribuição randômica de uma carga condutora ao longo de uma matriz polimérica isolante [Gubbels et al., 1995]. A escolha do par polímero/carga é crucial na produção dos EC's. Deve existir um balanço entre as interações carga-carga e carga-polímero. Se as interações carga-carga dominarem, então as partículas da carga tendem a se aderir e formar grandes agregados, ao invés de canais de contato entre partículas. Reciprocamente, uma adesão excessiva do polímero à carga, resulta na formação de uma camada isolante em torno das partículas da carga, impedindo a formação de canais condutores de corrente (‘caminhos de condução’) [Gubbels et al., 1995]. Um outro problema encontrado na produção de EC's é a quantidade de carga utilizada, que deve ser tão baixa quanto possível. Caso contrário, o processamento da mistura se tornará difícil, as propriedades mecânicas dos compósitos pobres, e o custo final

alto. Normalmente, as cargas mais utilizadas nesses compósitos são carbono ativado, fibras de carbono, negros de fumo e, mais recentemente, nanotubos de carbono.

O negro de fumo (NF) é uma forma particulada de carbono produzido por processos que envolvem decomposição térmica ou oxidação parcial de materiais hidrocarbônicos [Kinoshita, 1988]. Nesses processos são formadas estruturas em camadas, compostas de anéis de carbono hexagonais. Essas estruturas tendem a se empilhar em três ou quatro camadas formando cristalitos, cuja organização específica leva à formação de partículas primárias, as quais se fundem em agregados primários nanoestruturados (“low-structure”) [Huang, 2002; Pandolfo e Hollenkamp, 2006]. Devido às forças de van der Waals, esses agregados primários se juntam formando agregados mais amplos (“high-structure”) (Figura 1). O tamanho e a forma desses agregados, bem como o número de partículas por agregado, determinam a estrutura do negro de fumo. Dependendo do procedimento de preparo, o negro de fumo pode ser obtido na faixa de diâmetro de 10 a 100 nm, formando materiais extremamente porosos com altas áreas superficiais (100-2000 m²/g) [Kinoshita, 1988; Huang, 2002; Pandolfo e Hollenkamp, 2006].

Os nanotubos de carbono (CNT's) são cilindros longos compostos por átomos de carbono covalentemente ligados a outros três, formando estrutura hexagonal com hibridização sp², semelhante à observada nas folhas de grafeno constituintes do grafite [Ajayan, 1999; Dresselhaus e Endo, 2001; Moniruzzaman e Winey, 2006]. Existem dois tipos básicos de CNT: nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) (Figura 1). O SWNT pode ser considerado como uma folha única de grafeno enrolada ao longo de um eixo característico na forma de cilindro. Esse enrolamento pode se dar de diferentes formas, originando nanotubos com propriedades distintas: “zigzag”, “armchair” e “quiral” [Dresselhaus e Avouris, 2001]. O MWNT é formado por vários cilindros de grafeno enrolados ao longo de um eixo central com separação intercadas de aproximadamente 0,34 nm, indicativa do espaçamento interplanar do grafite [Dresselhaus e Avouris, 2001]. Esses nanotubos são produzidos basicamente por três técnicas, cada qual com suas próprias características: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). Tais técnicas produzem misturas de nanotubos de diferentes tipos, diâmetros e comprimentos, juntamente com diferentes tipos e quantidades de impurezas, principalmente carbono

amorfo, grafite e partículas metálicas dos catalisadores [Ajayan, 1999; Terrones, 2004].

Os CNT's apresentam combinação única de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas que os tornam excelentes candidatos para substituir ou complementar as cargas convencionais utilizadas no preparo de nanocompósitos poliméricos. Por exemplo, os SWNT's podem ser metálicos ou semicondutores, possuem módulo de Young entre 640GPa-1TPa, resistência a tração de 150-180GPa e condutividade térmica teórica de 6000 W/mK. Os MWNT's possuem características elétricas entre metal e semicondutor, apresentam módulo de Young de 0,27-0,95 TPa, resistência a tração de 11-63GPa e condutividade térmica entre 200-3000 W/mK (MWNT isolados) [Yu et al., 2000; Yang e al., 2004; Moniruzzaman e Winey, 2006]. Adicionalmente, os CNT's possuem alta flexibilidade, baixa densidade mássica e alta razão comprimento/diâmetro (tipicamente entre 300-1000). O grande desafio na utilização dos CNT's na produção de nanocompósitos polímero/nanotubo é a sua dispersão/distribuição na matriz polimérica, devido ao alto número de interações van der Waals ao longo dos tubos, formando grandes agregados.

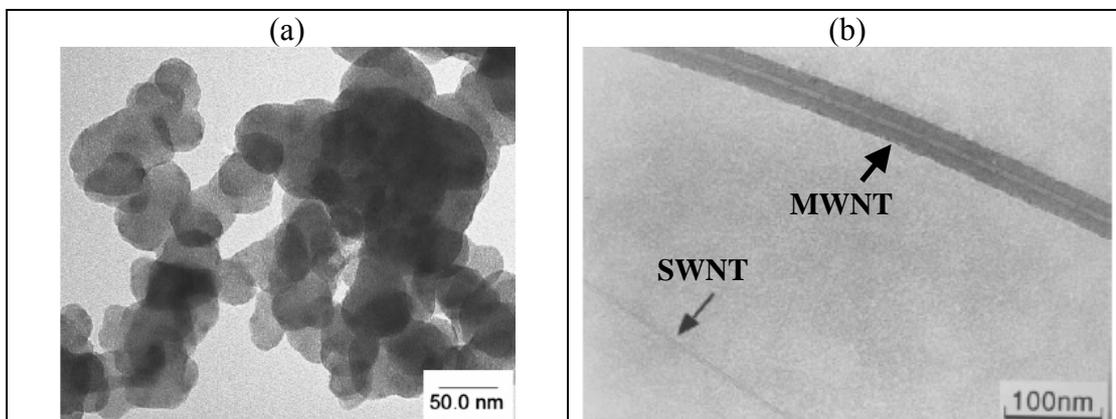


Figura 1 – Imagens de TEM de: (a) agregado (“high structure”) de NF [Ou et al., 2006] e (b) nanotubos de carbono SWNT e MWNT [Dresselhaus e Endo, 2001].

A teoria da percolação é a mais adequada para modelar a condutividade dos EC's [Gubbels et al., 1995]. Nesses eletrodos, uma carga altamente condutora (materiais de carbono) é acrescentada a uma matriz polimérica para promover uma rede tridimensional infinita das partículas da carga através dos componentes da matriz. Isso envolve a convergência de partículas a determinadas distâncias nas quais a probabilidade de transferência dos portadores de corrente entre as mesmas se torna

muito maior que zero [Gubbels et al., 1995]. Essa situação é conhecida como percolação e o limiar de percolação é caracterizado por uma queda aguda, de várias ordens de magnitude, na resistividade [Sandler et al., 2003]. Na teoria da percolação, o limiar de percolação (a menor concentração das partículas condutoras na qual caminhos condutores contínuos são formados) depende de parâmetros como morfologia, relação área/massa e distribuição de diâmetro de poros do material de carbono, tensão superficial e viscosidade da matriz polimérica, condições de dispersão, etc. [Carmona e Ravier, 2002]. Tem sido demonstrado, experimentalmente e teoricamente, que o limiar de percolação também depende fortemente da razão comprimento/diâmetro das partículas da carga [Sandler et al., 2003]. Foster (1991) avaliou as propriedades das partículas de NF em camadas condutoras, verificando que características como espessura dos filmes, quantidade de NF na matriz, estrutura das partículas e a presença de grupos funcionais na superfície dessas partículas exercem grande influência na condutividade eletrônica. Compósitos nos quais agregados maiores (“high-structure”) são maioria, caminhos condutores são formados com menores concentrações de NF, uma vez que a separação (“gap”) entre as partículas alongadas serão menores, e com isso menor a resistência à transferência de elétrons entre os agregados, como verificado na Figura 2. Para os nanotubos de carbono, devido a alta razão comprimento/diâmetro, a percolação é atingida com concentrações de nanotubos muito baixas, da ordem de 0,01-0,1% (em massa) desde que estejam favoravelmente dispersos na matriz [Musumeci et al., 2007].

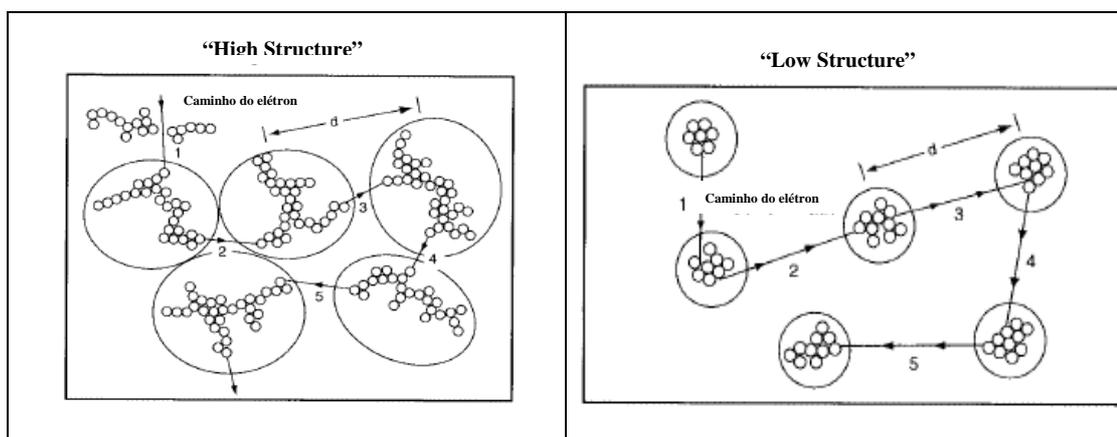


Figura 2 – Estruturas para as partículas de negro de fumo. Os “gaps” 1, 2, 3, 4 e 5 são considerados menores para a primeira estrutura: “high structure”, mesmo para uma mesma distância média (d) entre os agregados [Foster, 1991].

No campo dos EC's, Pernaut e Goulart (1995) propuseram uma abordagem nova na qual as partículas da carga (negro de fumo) eram dispersas em uma matriz contendo polímero e sal (eletrólito polimérico). Isso possibilita a obtenção de condutividades iônica (pela mobilidade dos íons na matriz) e eletrônica (fluxo de elétrons num caminho condutor – agregados primários de NF) para o eletrodo. Para compósitos desse tipo, valores de condutividade à temperatura ambiente de 10^{-6} - 10^{-1} S/cm (para compósitos com NF em diferentes concentrações) foram obtidos [Pernaut e Goulart, 1995; Furtado et al., 2001]. Nesses compósitos, a condutividade iônica é favorecida pela utilização de negro de fumo de alta área superficial e com presença de micro (< 2nm) e mesoporos (2-50nm).

3 – Eletrólitos Poliméricos (EP)

Eletrólitos poliméricos são uma classe inteiramente nova de condutores iônicos sólidos descoberta por P. V. Wright, M. B. Armand, J. M. Chabagno e M. Duclot no final da década de 70 [Shriver e Bruce, 1997]. Esses eletrólitos poliméricos podem ser preparados como filmes de apenas alguns micra de espessura, e sua flexibilidade permite a formação de interfaces com eletrodos sólidos, as quais permanecem intactas quando as células eletroquímicas são carregadas e descarregadas. A maioria das pesquisas em novos eletrólitos poliméricos têm sido guiadas pelo princípio de que o transporte iônico é fortemente dependente da movimentação local do polímero (movimentação segmentacional) na vizinhança dos íons [Shriver e Bruce, 1997]. Dois tipos gerais de eletrólitos poliméricos têm sido intensivamente investigados: sistemas sólidos polímero-sal e polieletrólitos. Um material polímero-sal típico consiste de um polímero hospedeiro, usualmente um poliéter, no qual um sal, como por exemplo, o perclorato de lítio (LiClO_4), é adicionado. Ambos, ânions e cátions podem se mover nesse tipo de eletrólito. Em contraste, polieletrólitos contêm grupos carregados, ânions ou cátions, covalentemente ligados à cadeia polimérica, de forma que apenas o contra-íon pode se mover quando na presença do solvente. [Silva et al., 2005].

A interação do poli(óxido de etileno) (PEO) e de outros polímeros polares com sais de metais já é conhecida há três décadas [Gray, 1997]. O PEO é o polímero mais intensivamente estudado para a formação de eletrólitos poliméricos, sendo

formado por unidades monoméricas $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ e encontrado como um sólido semi-cristalino. A estrutura tridimensional desse polímero foi desvendada analisando-se as orientações relativas dos grupos ao longo da cadeia polimérica (conformações da cadeia), investigadas utilizando espectroscopia Raman e na região do infravermelho [Matsura e Miyazawa, 1969; Maxfield e Shepherd, 1975], pela observação da conformação local dos grupos CH_2 adjacentes, enquanto que orientação de longa ordem foi determinada por dados de difração de raios X [Yoshihara et al., 1964; Liu e Parsons, 1969] de fibras orientadas. Esses estudos indicaram que o PEO cristalino tem uma estrutura helicoidal estendida, com unidades de repetição a cada $19,3\text{Å}$, consistindo de sete unidades $-(O-CH_2-CH_2)-$ em duas voltas da hélice. Essa conformação de cadeia é desordenada após a fusão. Muitos sistemas polímero-sal baseados em PEO podem ser obtidos como fases amorfas ou cristalinas, dependendo da composição, temperatura, método de preparo e massa molar do polímero. Os sistemas polímero-sal semicristalinos exibem, invariavelmente, uma condutividade inferior aos sistemas amorfos, acima de suas temperaturas de transição vítrea, nas quais os segmentos dos polímeros adquirem movimentação rápida [Shriver e Bruce, 1997]. Para esses sistemas polímero-sal semicristalinos, dados de Espectroscopia de RMN (“Pulsed Field Gradient Spin-Echo”) [Hayamizu et al., 2000; Price et al., 2004] também indicam que o transporte iônico ocorre predominantemente na fase amorfa.

Além de eletrólitos à base de PEO, são descritos na literatura sistemas polímero/sal utilizando poli(óxido de propileno)(PPO) e redes preparadas com poliuretana e copolímeros bloco de baixa massa molecular PEG-b-PPG [Cheradame e LeNest, 1987] entre muitos outros [Gray, 1997]. A poliuretana (PU) é um polímero produzido por reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliálcool (polióis-poliéteres são os mais utilizados) e outros reagentes, principalmente agentes de cura ou extensores de cadeia (dependendo do tipo de PU: PU rígidos ou elastômeros, respectivamente). Na PU termoplástica (TPU), sem reticulação, os extensores de cadeia reagem com o diisocianato para formar os segmentos rígidos. Os polióis dão origem aos segmentos flexíveis, que são geralmente incompatíveis com os segmentos rígidos, ocasionando separação de fases (segregação). Os segmentos rígidos são os responsáveis pelas propriedades termo-mecânicas das PU's, enquanto que os segmentos flexíveis controlam as propriedades de flexibilidade a

baixas temperaturas e resistência a solventes [Vilar, 2008]. Dados da literatura indicam que em eletrólitos sólidos poliméricos preparados com TPU e diferentes sais, tanto os segmentos rígidos quanto os segmentos flexíveis podem interagir com cátions como o Li^+ [Wen et al., 1999; Wen et al., 2002a e 2002b; Lee et al., 2003; Lee et al., 2004], influenciando a condutividade desse tipo de sistema.

3.1 – Condutividade iônica

A condutividade (σ) dos sistemas polímero-sal é fortemente correlacionada com a temperatura. Essa dependência da condutividade com a temperatura é descrita pelas equações empíricas de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) e Williams-Landel-Ferry (WLF) [Gray, 1997; Ratner, 1987]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left[-B/(T-T_0)\right] \quad (\text{VTF}) \quad (1),$$

modificada da equação original considerando a equação de Stokes-Einstein para o coeficiente de difusão D ($D = kT/6\pi r_i \eta$, sendo k a constante de Boltzmann e r_i o raio para difusão) [Bruce e Gray, 1997; Ratner, 1987]. B é uma constante, T_0 a temperatura na qual a condutividade tende a zero e σ_0 a condutividade na temperatura T_0 [MacCallum e Vincent, 1987].

$$\sigma = \sigma_{ref} \cdot \exp\left[\frac{C_1(T-T_{ref})}{C_2+(T-T_{ref})}\right] \quad (\text{WLF}) \quad (2),$$

modificada da equação original considerando a equação de Stokes-Einstein para o coeficiente de difusão D e a relação de Nernst-Einstein $\sigma = nQ^2D/kT$, com n igual a concentração dos portadores de carga e Q a carga desses portadores, assumindo-se que o sal se dissocia completamente no polímero [Bruce e Gray, 1997]. T_{ref} é a temperatura de referência (igual T_g ou $T_g + 50$), σ_{ref} a condutividade na temperatura T_{ref} e C_1 e C_2 são constantes.

Essas equações são consistentes com as teorias do volume livre e da entropia configuracional e são consideradas matematicamente equivalentes tomando-se $C_1 = B/(T-T_{ref})$ e $C_2 = T_{ref} - T_0$ [Fontanella, 1999; Angell, 1997]. A forma funcional da equação VTF, e também da equação de WLF, pode ser derivada da suposição de que os íons são transportados por movimentos não-randômicos de segmentos de polímero curtos [Bruce e Gray, 1997]. Tipicamente, os movimentos de polímero que são proeminentes acima da temperatura de transição vítrea são movimentos

torcionais ao redor das ligações C-C e C-O. O início desse movimento segmentacional ocorre próximo à temperatura de transição vítrea, T_g . Com o aumento da temperatura, a partir da T_g , verifica-se um aumento do número de ligações com energia acima da barreira rotacional. Supõe-se que os movimentos segmentacionais promovam a movimentação dos íons pela formação e quebra de esferas de coordenação do íon solvatado e, pela produção de espaços (volumes livres) dentro dos quais o íon pode se difundir sob a influência de um campo elétrico [Silva et al., 2005]. No entanto, segundo Ratner (1987), os eletrólitos sólidos poliméricos são geralmente complexos e a dependência da condutividade com a temperatura pode ser descrita como tendo: (i) comportamento do tipo VTF (ou WLF) em toda a faixa de temperatura; (ii) comportamento tipo Arrhenius (ativado e não dependente da movimentação segmentacional dos polímeros) a baixas temperaturas e VTF a altas temperaturas; (iii) comportamento tipo Arrhenius em toda a faixa de temperatura, mas com duas energias de ativação diferentes; (iv) comportamento tipo VTF para temperaturas pouco acima da T_g , mas comportamento Arrhenius em temperaturas mais altas e (v) comportamento que não segue nem VTF nem Arrhenius.

3.2 – Formação de eletrólitos poliméricos

Em geral, para a formação de eletrólitos poliméricos é necessário um polímero que é capaz de coordenar fortemente cátions. Alguns exemplos típicos são os poliéteres, poliiminas e poliésteres. Tipicamente, os cátions que são empregados na formação de sistemas polímero-sal contém ânions volumosos que possuem apenas uma carga negativa. Assim, o triflato de lítio ($\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$) forma sistema polímero-sal, enquanto que o fluoreto de lítio não. Os sais devem ser dissolvidos nos polímeros em concentrações bem altas, maiores que 2 moles/dm^3 . Entre os sais mais estudados estão os sais de lítio e sódio com I^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- e AsF_6^- [Gray, 1997].

A dissolução de um sal em um solvente (líquido ou sólido) deve ser acompanhada por uma redução na energia livre de Gibbs do sistema à pressão e temperatura constantes. Sendo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

deve-se considerar as variações da entropia e entalpia de dissolução. A variação de entropia (ΔS) global do processo é composta de duas partes: uma variação de entropia positiva, ΔS_s , devido à quebra de uma rede iônica cristalina regular do sal; e uma variação negativa na entropia, ΔS_p , quando as cadeias poliméricas mudam a conformação e perdem graus de liberdade devido à organização em volta dos íons (o que se reflete num aumento da T_g com o aumento da concentração de sal). As contribuições entálpicas estão relacionadas com: a energia de rede do sal - ΔH_s positivo; criação de sítios no polímero para a interação com o cátion - ΔH_p positivo; solvatação dos cátions pela formação de interações entre estes e o heteroátomo do polímero (oxigênios no caso de poliéteres) - ΔH_{s-p} negativo; e as interações eletrostáticas entre os íons dissolvidos - ΔH_i negativo [Bruce e Gray, 1997]. Geralmente, as interações íon-íon são suficientemente fortes e a dissolução pode ser considerada como um processo no qual algumas das interações íon-íon existentes no sal são substituídas pelas interações entre o cátion e o polímero. Assim, na prática, os principais fatores que determinam quando um sal irá se misturar em um polímero são a energia de rede do sal e a solvatação dos cátions pelas cadeias poliméricas [Bruce e Gray, 1997]. Na dissolução, ΔS_{total} é negativo, na maioria das vezes, $|\Delta H_s| < |\Delta H_{s-p}|$ e, dessa forma, ΔH_{total} é negativo e maior que $T\Delta S$. Portanto ΔG de mistura é negativo.

Uma limitação para a utilização de eletrólitos sólidos poliméricos é a sua baixa condutividade em relação a condutores iônicos líquidos à temperatura ambiente. Valores de condutividade à temperatura ambiente encontram-se entre 10^{-9} e 10^{-5} S/cm [Gray, 1997], no mínimo duas ordens de grandeza inferiores àqueles das soluções eletrolíticas orgânicas, dependendo do tipo de polímero utilizado, grau de cristalinidade da matriz, concentração de sal, técnica e temperatura de preparo, entre outros fatores.

Apesar da baixa condutividade relativa, o potencial dos eletrólitos sólidos poliméricos para a construção de dispositivos “secos” vem fomentando pesquisas para se obter sistemas poliméricos com cristalinidade reduzida, baixas temperaturas de transição vítrea e alto poder solvatante de sais, entre outros, que são fatores que influenciam a condutividade desses materiais [MacGlashan et al., 1999; Hata e Sato, 2002; Morris e Dixon, 2002].

4 – Capacitores eletroquímicos de dupla camada

Na sociedade moderna, o armazenamento e uso de energia são problemas centrais. Para esse propósito, são utilizados sistemas em pequena e larga escala, empregando máquinas de vários tipos como dispositivos transdutores das diferentes magnificações da energia.

A energia elétrica pode ser armazenada, por exemplo, em duas formas fundamentalmente diferentes [Conway, 1999]:

- (1) indiretamente em baterias, como energia química potencialmente disponível, requerendo reduções e oxidações Farádicas de reagentes eletroquimicamente ativos, para liberar cargas que podem realizar trabalho elétrico quando fluem entre dois eletrodos com potenciais diferentes (isto é, através da diferença de potencial entre os dois pólos de uma bateria);
- (2) diretamente, de uma forma eletrostática, como cargas elétricas negativas e positivas nas placas de um capacitor, um processo conhecido como armazenamento de energia não-Farádico.

A eficiência destes dois modos de armazenar energia elétrica é, em geral, substancialmente maior que os sistemas de combustão de combustíveis, os quais são limitados por considerações termodinâmicas [Conway, 1999].

Uma diferença importante aparece entre a reversibilidade de sistemas Farádicos dos não-Farádicos. No armazenamento de energia por capacitores, apenas o excesso e a deficiência de elétrons nas placas do capacitor devem ser estabelecidos nos processos de carga e descarga; nenhuma mudança química está envolvida [Conway, 1999]. Entretanto, com o armazenamento de energia eletroquímica nas baterias, através de reações Farádicas, interconvenções químicas nos materiais do ânodo e do cátodo devem acontecer, usualmente com mudanças de fase. A mudança global de energia dos processos de carga e descarga frequentemente acarreta irreversibilidade na interconvenção dos reagentes químicos nos eletrodos. Por isso, o ciclo de vida de uma bateria é usualmente restrito [Conway, 1999]. Em contraste, um capacitor é quase que ilimitadamente ciclável, uma vez que não existem mudanças química e de fase envolvidas no processo de carga e descarga [Conway, 1999]. Entretanto, por limitações geométricas, os capacitores convencionais armazenam uma quantidade de energia muito pequena, quando comparados às baterias.

O aumento na utilização de equipamentos eletrônicos portáteis como telefones móveis, computadores portáteis, etc.; bem como a iminente implementação de veículos elétricos, têm gerado uma grande demanda por novos dispositivos de estocagem de energia [Lee et al., 2002]. Todos esses equipamentos necessitam de fontes de energias otimizadas para gerar altas potência específica e densidade de energia [Emmenegger et al., 2003; Pernaut e Goulart, 1995]. Usualmente, as baterias têm sido utilizadas para esse fim. Entretanto, sua baixa densidade de potência e ciclo de vida curto são limitantes para utilização em muitos desses dispositivos [Emmenegger et al., 2003]. Com isso, novas abordagens para a substituição das baterias por capacitores têm sido tentadas, uma vez que estes possuem capacidade de fornecer uma maior quantidade de energia por unidade de tempo, além de possuírem ciclo de vida alto [Lee et al., 2002]. No entanto, como discutido anteriormente, a capacitância dos capacitores convencionais (que é da ordem de mF ou pF) é muito baixa [Lee et al., 2002]. Com o desenvolvimento de novos materiais, desde os anos 80, foi possível a construção de supercapacitores, como os capacitores eletroquímicos de dupla camada, que apresentam capacitância de várias dezenas de Farad (F) [Lee et al., 2002]. Esses supercapacitores ainda armazenam cerca de dez vezes menos densidade de energia (1-10 Wh/kg) que uma bateria convencional, mas são capazes de fornecer uma densidade de potência (1000-2000 W/kg) dez vezes maior que a fornecida pelas baterias, além de possibilitarem um número maior de ciclos de carga e descarga (> 100.000) [Emmenegger et al., 2003; Lee et al., 2002]. No entanto, sua utilização para a substituição das baterias como dispositivos de estocagem de energia só será viável se os valores de capacitância puderem ser ainda mais aumentados. Uma outra abordagem seria a associação de baterias e capacitores eletroquímicos para utilização como dispositivo de estocagem de energia em novos equipamentos [Xiao et al., 2003].

Nos capacitores eletroquímicos típicos, a carga elétrica é acumulada em uma dupla camada elétrica (Figura 3), principalmente por forças eletrostáticas, sem a transformação de fase nos materiais do eletrodo [Frackowiak e Béguin, 2001]. O armazenamento da energia elétrica é baseado na separação de espécies carregadas na dupla camada elétrica formada ao longo da interface eletrodo/eletrólito [Emmenegger et al., 2003; Frackowiak e Béguin, 2001]. A densidade de carga máxima é acumulada à distância do plano de Helmholtz exterior (ver Figura 3), isto

é, no centro dos íons solvatados atraídos eletrostaticamente [Frackowiak e Béguin, 2001]. No modelo da dupla camada elétrica proposto por Grahame em 1947 (Figura 3), há uma região compacta e outra difusa (distribuída na direção do “bulk” do eletrólito). A região compacta é formada por duas partes: uma camada interna de íons adsorvidos diretamente na superfície do eletrodo (plano de Helmholtz interior) e uma camada externa formada por íons solvatados (plano de Helmholtz exterior) [Northeastern University, 2005].

O capacitor eletroquímico contém um eletrodo positivo, com deficiência de elétrons, e outro negativo, com excesso de elétrons, ambos os eletrodos feitos com o mesmo material [Frackowiak e Béguin, 2001]. Geralmente, são utilizados eletrodos com cargas de carbono ativado ou fibras de carbono ativado com áreas superficiais específicas em torno de 1000-2000 m²/g para aumentar o volume de energia estocada, isto é, a capacitância [Lee et al., 2002].

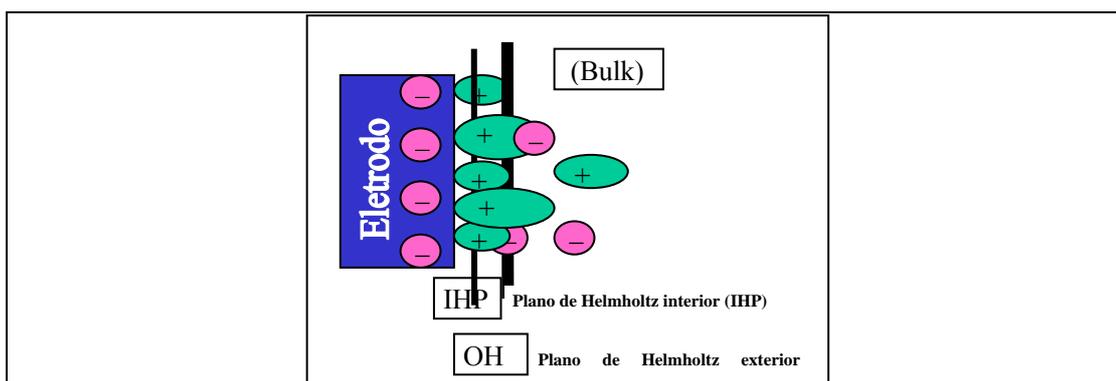


Figura 3 – Esquema da dupla camada elétrica segundo o modelo de Grahame [Northeastern University, 2005].

Atualmente, tem sido proposto o emprego de nanotubos de carbono para a construção de supercapacitores de alta performance. Projeções de mercado para a tecnologia de nanocompósitos mostram que existirá um mercado de cerca de US\$ 314 milhões para a produção de cargas baseadas em nanotubos de carbono por volta de 2009 [Sandler et al., 2003].

Abordagens empregadas nas pesquisas com supercapacitores preparados com eletrodos de carbono ativado, visando aumentar a capacitância via reações Farádicas rápidas (pseudocapacitância), também têm sido utilizadas nos supercapacitores baseados em nanotubos de carbono. São descritos processos de ativação de superfície (que acarretam funcionalização e defeitos na estrutura dos nanotubos), utilização de

polímeros eletricamente condutores na matriz (nos compósitos com os nanotubos), bem como a inserção de partículas eletroativas de óxidos de metais de transição [Frackowiak e Béguin, 2001].

5 – Técnicas Eletroquímicas de Caracterização

Nesta seção são apresentadas as técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Voltametria Cíclica (VC) e Cronocoulometria (CC). Todas estas técnicas se baseiam no registro das respostas elétricas ao longo do tempo quando submetidas aos diferentes estímulos que as caracterizam.

5.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE é frequentemente utilizada na observação de fenômenos de condução elétrica e de armazenamento de carga por princípios dielétricos para materiais tipicamente isolantes.

Nessa técnica, uma voltagem senoidal $V(\omega, t)$ é aplicada à célula eletroquímica, cujo resultado é uma corrente senoidal $I(\omega, t)$ do conjunto célula/amostra. O estudo de uma amostra puramente condutora geraria uma corrente elétrica em fase com o potencial elétrico aplicado. Já uma amostra puramente capacitiva geraria uma corrente senoidal fora de fase (90°) com o estímulo aplicado. O estudo de um material que conjuga ambas as propriedades condutora e capacitiva apresentará uma corrente elétrica senoidal dada pela superposição de ambas as correntes capacitivas e condutivas, que estará fora de fase, por um ângulo θ entre 0° e 90° (Figura 4). A magnitude deste deslocamento de fase indicará o comportamento predominante da amostra: condutor ($\theta \rightarrow 0$) ou capacitivo ($\theta \rightarrow 90^\circ$).

De forma similar à determinação da resistência elétrica em um material ôhmico, $R \cong V/I$, temos a grandeza chamada de impedância, Z , que é definida no experimento de potencial alternado e é dependente da frequência de medida (ω):

$$Z^*(\omega) \cong V^*(\omega, t)/I^*(\omega, t) \quad (4)$$

com * indicando a grandeza complexa e ω a frequência radial (rad/s), $\omega = 2\pi f$ (sendo f a frequência em Hertz (Hz)).

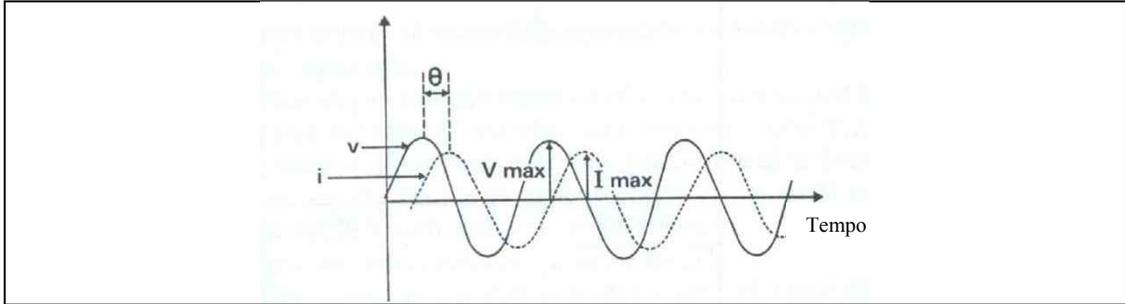


Figura 4 – Representação da tensão e corrente senoidais a uma determinada frequência. θ é o ângulo de fase [Bruce, 1987].

Nesse caso, dois parâmetros são necessários para relacionar a corrente que flui com o potencial aplicado: o módulo $= V_{\max}/I_{\max} = |Z|$; e a diferença de fase entre tensão e corrente $= \theta$. A combinação desses dois parâmetros representa a impedância Z da célula.

Assim, a diferença de potencial aplicada, $V(\omega, t)$, e a resposta em corrente $I(\omega, t)$, são frequentemente descritas na forma complexa:

$$V^*(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (5)$$

$$I^*(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t + \theta)} \quad (6)$$

com * indicando a grandeza complexa, $j = \sqrt{-1}$ e V_0 e I_0 as amplitudes.

Essas grandezas estão vinculadas aos dados experimentais pelas respectivas partes reais [Macdonald, 1987]:

$$V_{\text{medido}}(\omega, t) = \text{Re} \{V^*(\omega, t)\} = V_0 \cos(\omega t) \quad (7)$$

$$I_{\text{medido}}(\omega, t) = \text{Re} \{I^*(\omega, t)\} = I_0 \cos(\omega t + \theta) \quad (8)$$

Das equações (4), (5) e (6), a impedância é definida como:

$$Z^*(\omega) \cong V^*(\omega, t)/I^*(\omega, t) \cong |Z| e^{-j\theta} \quad (9)$$

A grandeza impedância pode, então, ser representada por: magnitude $|Z|$ e fase θ ; seus componentes x e y: $|Z|\cos\theta$ e $|Z|\sin\theta$ ou partes real e imaginária de um número complexo $Z = Z' - jZ''$ (Figura 5).

Um experimento típico de EIE consiste em determinar a impedância complexa de uma amostra como uma função da frequência do sinal e, apresentar os resultados na forma de um gráfico de impedância complexa [Bruce, 1987] (diagrama de Nyquist ou diagrama de Cole-Cole) (Figura 5).

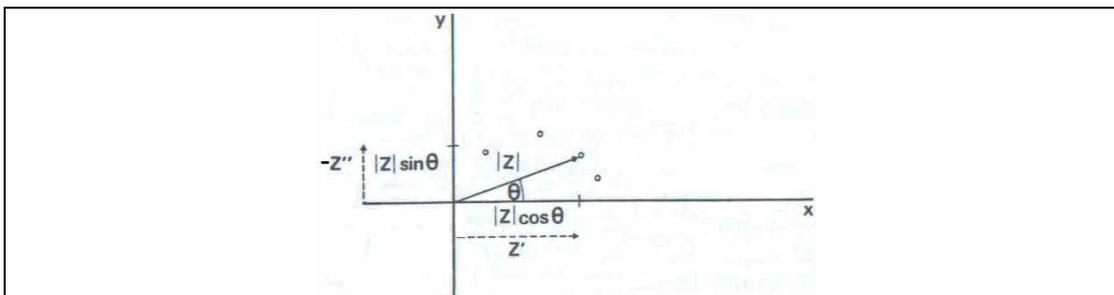


Figura 5 - Diagrama de Nyquist para a impedância Z . Z' e Z'' são os componentes real e imaginário, respectivamente da impedância complexa $Z = Z' - Z''$ [Bruce, 1987].

No diagrama de Nyquist, uma resistência pura, R , é representada por um ponto afastado da origem (Figura 6a) e, uma capacitância (C) por uma linha reta vertical na origem (Figura 6b). Uma resistência em série com uma capacitância é representada por uma linha reta vertical afastada da origem (Figura 6c), enquanto que uma resistência em paralelo com uma capacitância pode ser representada por um semicírculo iniciado na origem (Figura 6d). Cada ponto no diagrama de Nyquist representa a impedância a uma determinada frequência. Essas representações são utilizadas para interpretar o comportamento de sistemas físicos modelados por circuitos equivalentes. Em sistemas reais, desvios do comportamento de circuitos modelados são usuais. Por exemplo, a reta apresentada na Figura 6c encontra-se inclinada num ângulo menor que 90° e o semicírculo (Figura 6d) encontra-se geralmente alargado e rebaixado. Esses comportamentos não ideais podem ser explicados por uma variedade de fenômenos, dependendo da natureza do sistema em estudo. Entretanto, geralmente alguma propriedade do sistema não é homogênea (presença de poros no eletrodo, por exemplo) ou existe alguma dispersão no valor de determinada propriedade física do sistema em função de frequência. Um elemento de circuito, chamado Elemento de Constante de Fase (CPE) foi proposto, para representar os elementos, R , C , L (indutância) em um sistema real. Matematicamente, uma impedância CPE é:

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Y_{CPE} = Q^{\circ} (j\omega)^n \quad (10),$$

com Q° o valor numérico de $1/Z_{CPE}$ (admitância) em $1/\text{rad/s}$ e $0 < n < 1$. Quando $n = 0$ CPE = R e para $n = 1$, CPE = C.

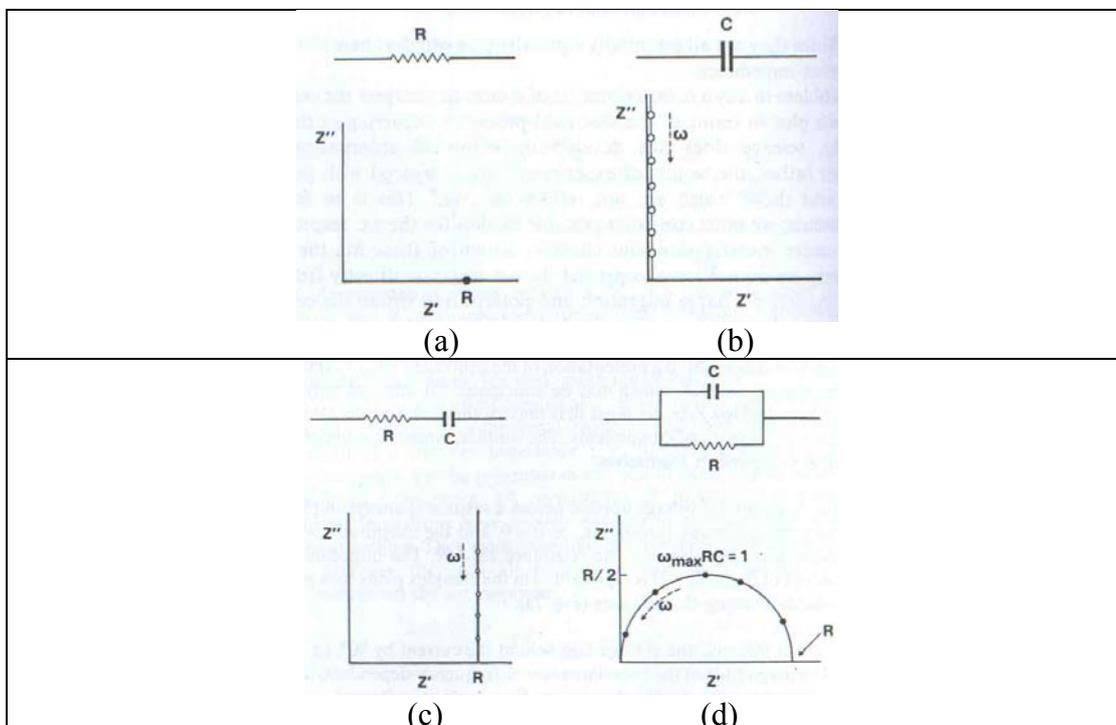


Figura 6 – Representação de elementos de circuitos no plano de Nyquist [Bruce, 1987].

5.2 – Voltametria Cíclica (VC)

Basicamente, na voltametria cíclica, aplica-se uma voltagem a um eletrodo de trabalho (na velocidade de varredura $\pm dV/dt$) que é variada linearmente de um valor inicial E_i até um limite pré-determinado, $E_{\lambda 1}$ (conhecido como potencial de reversão) no qual a direção de varredura é revertida (Figura 7a). A varredura pode ser finalizada ou a ciclagem continuada até outro valor pré-selecionado $E_{\lambda 2}$ (geralmente igual a E_i) [Mabbott, 1983]. A resposta, em corrente, é dependente do potencial, eventualmente do número de ciclos e do tempo e pode ser composta de uma corrente Farádica I_f , devida a reações de oxi-redução, e I_C resultante de uma contribuição capacitiva devido à dupla camada elétrica [Brett e Brett, 1993]:

$$I = I_c + I_f = C(dV/dt) + I_f \quad (11)$$

A célula eletroquímica é constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho e o outro um contra-eletrodo. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente [Aleixo, 2007]. Essa resposta em corrente é graficada em função do potencial aplicado e essa curva é chamada de voltamograma. Na VC normalmente realiza-se a varredura repetidamente e em sequência para monitorar os processos eletroquímicos em função do tempo. Geralmente, existem diferenças muito pequenas entre o primeiro ciclo e os ciclos subseqüentes. Entretanto, quando aparecem, essas mudanças geram informações importantes sobre os mecanismos das reações (oxi-redução) que porventura aconteçam no sistema [Mabbott, 1983].

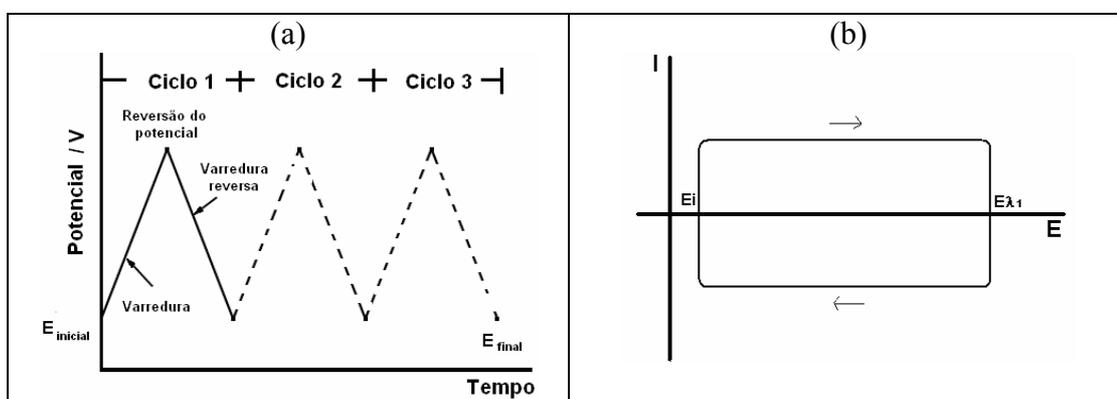


Figura 7 – (a) Sinal de excitação típico para a voltametria cíclica [Kissinger e Heineman, 1983]; (b) Voltamograma para um capacitor ideal.

Para um capacitor ideal, puramente eletrostático, $I = I_C$ e o voltamograma apresenta aspecto retangular, com o formato da curva numa direção de varredura de potencial sendo imagem especular do formato observado na outra direção, sem nenhuma variação de corrente com o potencial após o início e na reversão da ciclagem [Conway, 1999; Frackowiak e Béguin, 2001] (Figura 7b). Para capacitores reais, a capacitância, dq/dV , pode ser dependente de V , na faixa de varredura de potencial, ou da velocidade de varredura e o voltamograma se desvia do comportamento ideal mostrado na Figura 7b. Reações de oxi-redução também podem acontecer dando origem a pseudo-capacitâncias [Frackowiak e Béguin, 2001].

5.3 – Cronocoulometria

A cronocoulometria é um método de análise no qual a carga fornecida por uma célula eletroquímica é registrada no tempo. Ela é uma técnica de potencial controlado e utiliza passos de potencial de onda quadrada (Figura 8a e 8d). O experimento tipicamente se inicia a um potencial no qual nenhum processo acontece ($E_{inicial}$). O potencial é mudado instantaneamente para um valor em que se espera alguma resposta do sistema (reações de oxidação ou redução, por exemplo) (E do primeiro passo) e é mantido nesse potencial por um tempo pré-determinado (tempo do primeiro passo). Em um experimento de único passo de potencial, a medida é completada ao fim desse tempo (Figura 8a). Num experimento de passo de potencial duplo, o potencial é mudado instantaneamente para um terceiro potencial (E do segundo passo) no qual os processos anteriores (oxidação ou redução) são revertidos (Figura 8c). Com alguma frequência, o potencial do segundo passo é igual ao potencial inicial [Bott e Heineman, 2004]. A resposta em carga é registrada em função do tempo (Figura 8b e 8d) e é expressa como:

$$Q_{total} = \int_0^t Idt = Q_f + Q_{dc} \quad (12)$$

sendo Q_f a carga farádica e Q_{dc} a carga capacitiva (dupla camada).

Para capacitores eletroquímicos de dupla camada puramente eletrostáticos (sem a presença de pseudo-capacitâncias), $Q_{total} = Q_{dc}$.

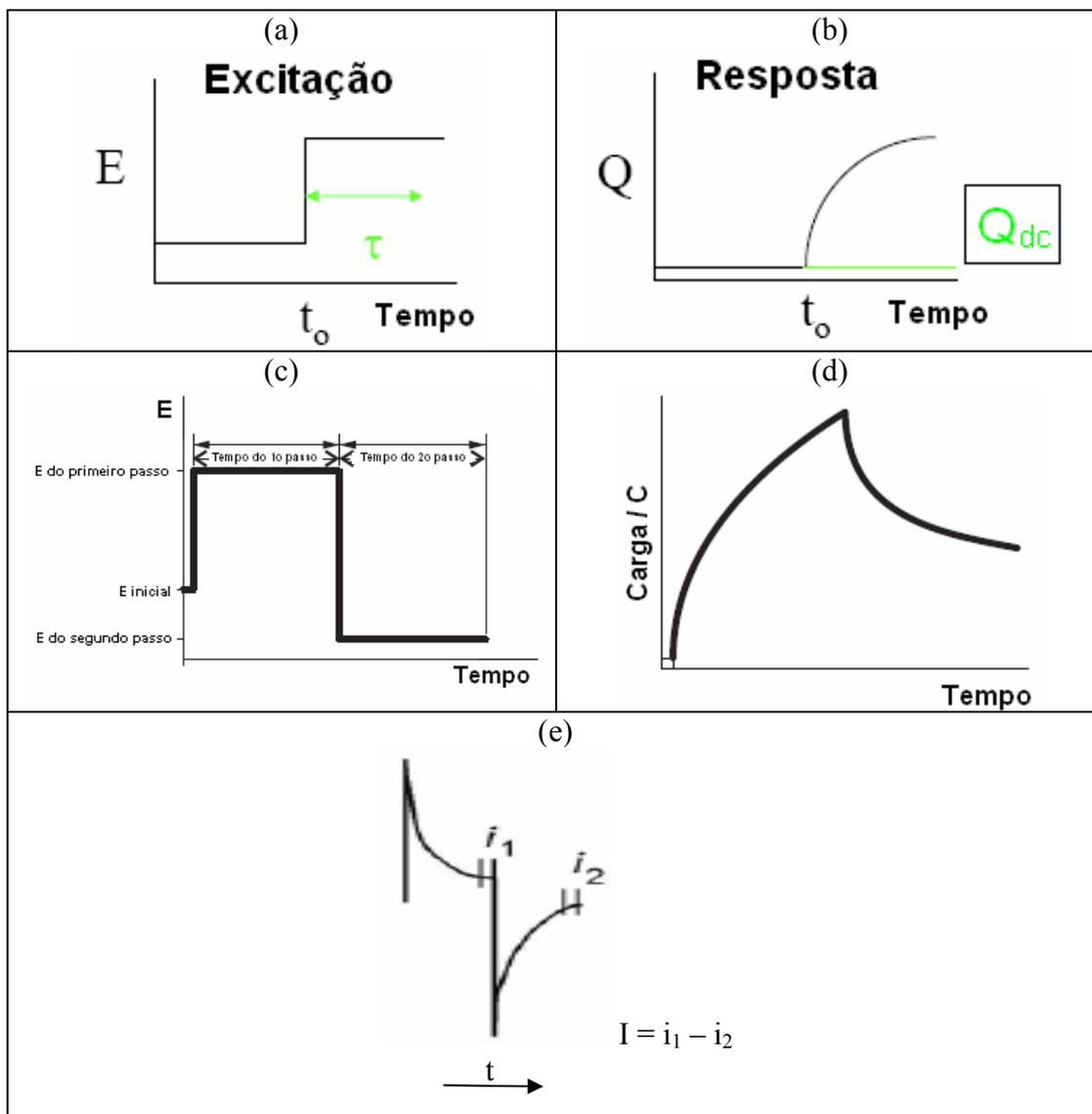


Figura 8 – (a) Sinal aplicado e (b) resposta obtida na Cronocoulometria de um único passo. (c) e (d) para o experimento em dois passos. Em (e), a resposta em corrente para o experimento em dois passos de potencial de onda quadrada [Aleixo, 2007].

OBJETIVOS

O presente trabalho foi dirigido ao estudo de matrizes poliméricas de poliéteres, poliuretana e blends poliméricas de poliéter/poliéter e de poliéter/poliuretana, para utilização na elaboração de eletrólitos poliméricos sólidos e eletrodos compósitos baseados em negro de fumo e nanotubos de carbono, com posterior emprego dos mesmos na produção de capacitores eletroquímicos de dupla camada (supercapacitores) no estado sólido.

Alguns objetivos específicos:

- Caracterizar matrizes poliméricas comerciais de poli(óxido de etileno) (PEO), poliuretana termoplástica a base de poliéter (TPU) e copolímeros blocos de poliéteres;
- Elaborar blendas poliméricas e compósitos utilizando poliéteres, TPU, negro de fumo e nanotubos de carbono;
- Preparar eletrólitos sólidos poliméricos a partir das diferentes matrizes pela adição de LiClO_4 ;
- Depositar filmes desses materiais por técnicas de “casting”, “spin-casting” e “spray-casting”;
- Estudar as propriedades das blendas, compósitos e eletrólitos por técnicas físico-químicas adequadas, como por exemplo:
 - Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): propriedades térmicas;
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microsonda Eletrônica e a Microscopia de Varredura por Sonda (MVS) (exemplo: Microscopia de Força Atômica - AFM): propriedades morfológicas;
 - Espectroscopia de Impedância (IE): propriedades eletroquímicas.
- Preparar por sobreposição de camadas de eletrodos compósitos e eletrólitos poliméricos sólidos, capacitores eletroquímicos de dupla camada no estado sólido;
- Avaliar as propriedades eletroquímicas desses capacitores por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE); Voltametria Cíclica (VC) e Cronocoulometria.

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes foram utilizados como recebidos com exceção do negro de fumo que foi lavado em água destilada e THF em banho de ultra-som por 3h e seco em estufa a vácuo: poli(óxido de etileno) (PEO) (Aldrich – MM = 100.000g/mol – dado do fabricante) (PEO100); poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol) bis (2-aminopropil éter) (H_2N -PPG-PEG-PPG- NH_2) (Aldrich – MM = 2.000g/mol – dado do fabricante, com 95% de unidades de PEG [Ribeiro, 2000]) (NPPP); poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol) (PPG-PEG-PPG) (Aldrich – MM = 2.000g/mol – dado do fabricante) (PPP); poliuretana termoplástica a base de poliéter Texin 990R (Bayer) (TPU); perclorato de lítio anidro ($LiClO_4$) (Aldrich); negro de fumo (NF) (Black Pearls 2000 – Cabot, 1500 m²/g, tamanho de partícula igual a 12 nm – dado do fabricante); nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWNT) preparado no “Laboratório de Nanomateriais” (FIS/UFMG) por deposição química de vapor (CVD) com etileno a 750°C e ferroceno como catalisador; tetrahidrofurano (THF) (Synth).

1 - Sistemas com PEO e NF

Soluções de eletrólitos poliméricos, em THF, foram preparadas utilizando perclorato de lítio $LiClO_4$ (18%, em massa) e blenda PEO:NPPP (80:20) (em massa). Essas soluções foram preparadas com agitação magnética e aquecimento (50°C em média) a temperaturas menores que a temperatura de ebulição do THF em frascos de teflon (100 mL) tampados para evitar evaporação do solvente. Dois procedimentos foram empregados: (i) o PEO e o NPPP foram adicionados num mesmo frasco e dissolvidos sem o sal que somente foi acrescentado após a completa dissolução dos polímeros (foi produzido o eletrólito EPPEONPPPa); (ii) os polímeros foram dissolvidos em frascos separados e o sal acrescentado à solução do NPPP. Somente após completa dissolução, as duas soluções foram misturadas para o preparo do eletrólito EPPEONPPPb. A viscosidade dos fluidos foi mantida abaixo de 15 cP (medida em viscosímetro de Ostwald) para proporcionar uma melhor deposição dos filmes pelas técnicas de “spray” e “spin casting”. Após a deposição, os sólidos obtidos foram secos em estufa à vácuo a 90°C por 24h. O aquecimento da

estufa foi desligado (mantendo-se o vácuo) e após atingido a temperatura ambiente os eletrólitos foram retirados e transferidos para um dessecador e mantidos sob vácuo até sua utilização. Uma amostra do eletrólito EPPEONPPPa foi seca somente no dessecador (sem utilização da estufa), com vácuo sendo realizado repetidas vezes para eliminação do solvente residual (EPPEONPPPa*, o * indica esse procedimento de secagem).

Dois tipos de compósitos foram preparados: (i) com matriz formada por blenda PEO:NPPP (80:20) e concentrações de NF de 5% e 10% (em massa) (CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF, respectivamente); (ii) matriz composta pelo eletrólito EPPEONPPPa* (blenda PEO:NPPP (80:20) e 18% (em massa) de LiClO_4) com concentração de 5% (em massa) de NF (CPEP5NF). Todos os compósitos foram preparados segundo o procedimento descrito acima para os eletrólitos EPPEONPPPa. O NF foi acrescentado após a dissolução dos polímeros ou dos polímeros + sal. Após o preparo, todos os fluidos foram levados a um banho com ultra-som por 5h. A deposição foi realizada por “spray” e “spin casting”. O compósito CPEP5NF foi seco como o eletrólito EPPEONPPPa* e os compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF como os eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPa.

Na técnica de “spin casting”, a velocidade de rotação do “spinning” variou entre 3000-6000 rpm dependendo da viscosidade da amostra. A viscosidade das amostras foi mantida em valores inferiores a 15 cP. Para a deposição dos filmes por “spray casting” foi utilizado um aerógrafo MP5 da marca LINCE. O frasco de teflon que continha o fluido foi acoplado ao aerógrafo e este foi vaporizado utilizando compressor na pressão de 20 psi. Assim, as camadas foram aspergidas sobre o substrato desejado (aço inox ou silício para a AFM), como mostrado na Figura 9.



Figura 9 – Deposição das camadas por “spray casting”.

Três diferentes capacitores (CE) foram preparados na seguinte configuração: CC/EC/EP/EC/CC (CC é o coletor de corrente de aço inox). O eletrólito (EP) empregado foi o EPPEONPPPa. Como eletrodos (EC) foram utilizados os compósitos CPEP5NF, CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF, sendo produzidos os capacitores CE5NF, CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10, respectivamente. As diferentes camadas foram depositadas diretamente uma sobre as outras por “spray casting”, após cada deposição as camadas eram secas em estufa á vácuo a 80°C antes da deposição da camada subsequente, não sendo utilizado nenhum tipo de separador entre as mesmas. O capacitor foi preparado na célula de teflon como mostrado na Figura 10 para a realização das medidas eletroquímicas.



Figura 10 – Célula eletroquímica de teflon para medida dos capacitores.

2 - Sistemas com TPU e MWNT

Soluções de eletrólitos poliméricos foram preparadas em THF utilizando perclorato de lítio LiClO_4 nas concentrações de 15, 20 e 25% (em massa), em relação à massa total do material, para o preparo dos eletrólitos EPTUPPPP15Li, EPTUPPPP20Li, EPTUPPPP25Li, respectivamente. A matriz polimérica utilizada foi a blenda TPU:PPP (50:50) (em massa). Esses eletrólitos foram preparados e secos segundo o procedimento descrito para o eletrólito EPPEONPPPb. A técnica de deposição escolhida foi a de “casting”.

Compósitos TPU/MWNT com concentrações de MWNT de 0,01 a 1% (em massa) foram preparados pela técnica de mistura em solução. A dispersão do nanotubo em THF foi misturada com a solução do polímero (à temperatura ambiente) e o compósito foi produzido por evaporação do solvente (“casting”) com

obtenção do filme [Sales, 2007]. Seguindo procedimento similar, foram preparados compósitos com 10% e 20% (10% MWNT + 10% NF) (% em relação à massa total do compósito). Nesses compósitos, os MWNT foram previamente dispersos em THF (1mg MWNT:100mL THF) com emprego de banho de ultra-som por 6h. A TPU (cerca de 50mg) foi dissolvida em 50mL de THF e, após solubilização, foi misturada à suspensão com nanotubo antes de qualquer sedimentação. A suspensão TPU/MWNT foi então submetida ao banho de ultra-som por 6h. O compósito com 20% de material de carbono foi preparado da mesma forma, sendo que o NF foi disperso separadamente em THF e submetido ao banho de ultra-som por 2h. A solução de TPU e suspensões com MWNT e NF foram misturadas e levadas ao ultra-som (6h). A deposição desses compósitos foi realizada por evaporação do solvente (“casting”) e os filmes obtidos foram secos como os eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb. Os compósitos foram nomeados de acordo com a quantidade de MWNT (ECTPU001 é o compósito com 0,01% (em massa) de MWNT e ECTPU10 é o compósito com 10% (em massa) de MWNT, por exemplo).

Os capacitores (CE) foram montados com os filmes preparados por “casting” na seguinte configuração: CC/EC/EP/EC/CC (CC é o coletor de corrente de aço inox). O EPTPUPPPP25Li foi utilizado como eletrólito. Como eletrodo compósito foram empregados filmes dos compósitos ECTPU10 e ECTPU20 para a preparo dos capacitores CETPU10 e CETPU20, respectivamente. Os filmes foram prensados uns sobre os outros sem a utilização de separadores e acondicionados em célula de teflon (Figura 10) para realização das medidas eletroquímicas.

3 - Caracterização

A superfície das amostras foi analisada em microscópio eletrônico de varredura JEOL JXA 8900RL (UFMG/CDTN), microsonda eletrônica JEOL JSM 840A (UFMG/CDTN) (por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (WDS)), microscópio de força atômica DIGITAL INSTRUMENTS MULTI MODE WITH CONTROLLER NANOSCOPE 4. As análises na microsonda e MEV foram realizadas sem nenhum recobrimento com carbono ou ouro, com os filmes depositados em placas de Al. Para as imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) os filmes foram

depositados em substrato de silício. A massa molar dos polímeros foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC), no cromatógrafo líquido Shimadzu com coluna GPC-803D 300 x 8 mm (Shimadzu) e detector de UV a 300 nm com o emprego de padrões de poliestireno com massa molar entre 418 e 382.000 g/mol. Utilizou-se dimetilformamida (DMF) como fase móvel com fluxo de 1,0 mL/min e volume de injeção de 20µL. As áreas superficiais do negro de fumo e MWNT foram determinadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas no sistema de sorção de gás automatizado NOVA 1200 da QUANTA CHROME, utilizando o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET):

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m \cdot c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m \cdot c} \quad (\text{BET}) \quad (13)$$

$$S = \frac{S_{\text{BET, total}}}{a}; \text{ com } S_{\text{BET, total}} = \frac{v_m \cdot N \cdot s}{V} \quad (14)$$

P e P_0 são as pressões no equilíbrio e de saturação, respectivamente, do adsorvato, na temperatura da adsorção, v é a quantidade de gás adsorvido, v_m é a quantidade de gás adsorvida na monocamada, c é a constante de BET, $S_{\text{BET, total}}$ é a área superficial total, S a área superficial específica, N a constante de Avogadro, s a seção transversal de adsorção, V é o volume molar do adsorvato e a é a massa molar das espécies adsorvidas.

As mesmas isotermas foram utilizadas para determinar a distribuição de poros pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH):

$$v_{\text{ads}}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i (r_i \leq r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i (r_i > r_c(x_k)) \quad (\text{BJH}) \quad (15)$$

$V_{\text{ads}}(x_k)$ é o volume do adsorvato (cm³/g) na pressão relativa x_k , V é o volume do poro (cm³/g), S a área superficial específica (m²/g), t é a espessura da camada adsorvida, r o raio do poro e r_c o raio médio na pressão relativa x_k .

Os espectros de infravermelho foram adquiridos com as amostras em pastilha (KBr) e por refletância (HATR), no espectrofotômetro PERKIN-ELMER FTIR Spectrum GX (UFMG) ou Spectrum 1000 (UFV). As medidas de raios X foram realizadas no difratômetro Rigaku modelo Geigenflex empregando fonte de cobalto K α ($\lambda = 1.790$ Å) com difração angular 2θ no intervalo entre 4° and 70°. A termogravimetria (TG) foi realizada no analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo, na faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C, em atmosfera de ar sintético (nitrogênio

em alguns casos) com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de gás de 100 mL/min em cadinho de alumina. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada no analisador TA INSTRUMENTS 2920 DSC em três ciclos de resfriamento/aquecimento entre -100°C a 120°C com taxa de aquecimento de 10°C/min (ou 20°C/min em alguns casos), sob atmosfera de hélio (He) e fluxo de gás de 50 mL/min. Nos materiais com TPU a faixa de temperatura empregada nessas varreduras foi de -120°C a 200°C. A segunda corrida de aquecimento foi utilizada para determinar as transições de fase. Em alguns casos, utilizou-se DSC modulada com aquecimento a 5°C/min e modulação de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ a cada 60s, com fluxo de hélio de 30mL/min para confirmação da Tg. As medidas elétricas dos eletrólitos e eletrodos foram realizadas em um analisador de frequência potenciostato/impedancímetro AUTOLAB PGSTAT30 ECOCHEMIE, em uma célula experimental composta de dois eletrodos bloqueadores de aço inox dentro de um sistema de aquecimento para controlar a temperatura entre 25°C e 95°C. Os filmes foram primeiro aquecidos até 100°C e mantidos nesta temperatura por 1h em seguida resfriados com a realização das medidas a cada 10°C entre 95°C e 25°C. Esse procedimento foi realizado para a uniformização das amostras e eliminação de umidade. A faixa de frequência empregada nos experimentos de impedância foi de 1 até 1×10^6 Hz a 0V com perturbação de 50mV. Para as medidas eletroquímicas os materiais foram secos cuidadosamente em estufa/dessecador sob vácuo. A espessura das camadas foi verificada utilizando medidor de espessura digital com precisão de 1 μm sob mesa de medição de alta exatidão da MITUTOYO.

Para os capacitores, as medidas eletroquímicas foram realizadas em um analisador de frequência potenciostato/impedancímetro AUTOLAB PGSTAT30 ECOCHEMIE ou SOLARTRON 1287 à temperatura ambiente. Para a EIE empregou-se a faixa de frequência de 1mHz até 1MHz a 0V em diferentes perturbações (5, 10, 50 mV). Os resultados foram analisados no programa FRA da EchoChimie ou no Zview versão 2.8d da Scribner Associates. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em quatro janelas de potencial diferentes (-0,2 a 0,6V; -0,6 a 1,0V; -0,8 a 1,2V e -1 a 1,4V) na velocidade de 5mV/s. A cronocoulometria foi realizada em um experimento de passo de potencial duplo com carga e descarga de 1V por 5 min e -1V por 5min.

**CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS
PRECURSORES**

Como descrito no Capítulo 2, foram utilizados poli(óxido de etileno) de massa molar 100.000g/mol (PEO 100), copolímero tribloco poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol) bis (2-aminopropil éter) (H₂N-PPG-PEG-PPG-NH₂) (NPPP) de massa molar 2.000 g/mol, copolímero tribloco poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol) (PPG-PEG-PPG) (PPP) de massa molar 2.000 g/mol e poliuretana termoplástica a base de poliéter (TPU) como matrizes poliméricas; perclorato de lítio (LiClO₄) como fonte de íons para os eletrólitos; negro de fumo (NF) de alta área superficial e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) como carga condutora para os eletrodos compósitos. Esses materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), cromatografia de permeação em gel (GPC), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), difração de raios X (DRX) e análises texturais por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

1 – Espectroscopia na região do Infravermelho

1.1 – PEO100

A fórmula estrutural para o PEO é mostrada na Figura 11.

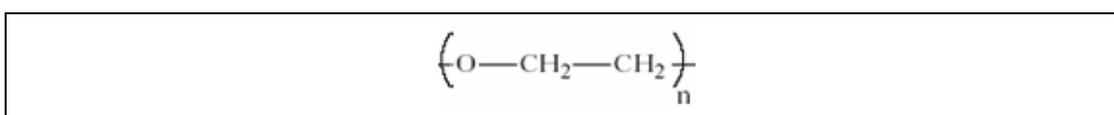


Figura 11 – Fórmula da unidade monomérica para o PEO.

No espectro de infravermelho do PEO100 (Figura 12), verifica-se as principais bandas relatadas na literatura para o poli(óxido de etileno) [Yoshihara et al., 1964, Dissanayake e Frech, 1995]. A banda alargada centrada em 3448 cm⁻¹ é devido à absorção de água pelo polímero ou pelo KBr. As bandas em 2859 (ombro), 2888 e 2946 cm⁻¹ são características de estiramento C-H, simétrica e anti-simétrica, dos grupos CH₂. A banda em 1965 cm⁻¹ deve-se a combinação de estiramento C-O-C e deformação angular (“rocking”) de CH₂. As bandas na região de 1242 cm⁻¹ a 1466 cm⁻¹ estão relacionadas à deformação angular dos grupos CH₂: 1242 e 1284 cm⁻¹

(“twisting”), 1341 e 1360 cm^{-1} (“wagging”) e 1466 cm^{-1} (“bending”). A banda em 1147 cm^{-1} deve-se ao estiramento CH_2 acoplado com estiramento C-O-C. A banda mais intensa e alargada centrada em 1100 cm^{-1} está relacionada com os estiramentos simétrico e anti-simétrico dos grupamentos C-O-C, e é própria de poliéteres. Em 1060 cm^{-1} observa-se acoplamento de estiramento C-O e estiramento C-C. As bandas em 959 e 840 cm^{-1} devem-se à deformação angular (“rocking”) anti-simétrica dos grupos CH_2 . Finalmente, a banda observada em 1638 cm^{-1} pode ser atribuída aos

grupos carboxilatos (estiramento assimétrico do , devido a oxidação do polímero causada por luz e calor [Morlat e Gardette, 2001; Hassouna et al., 2007].

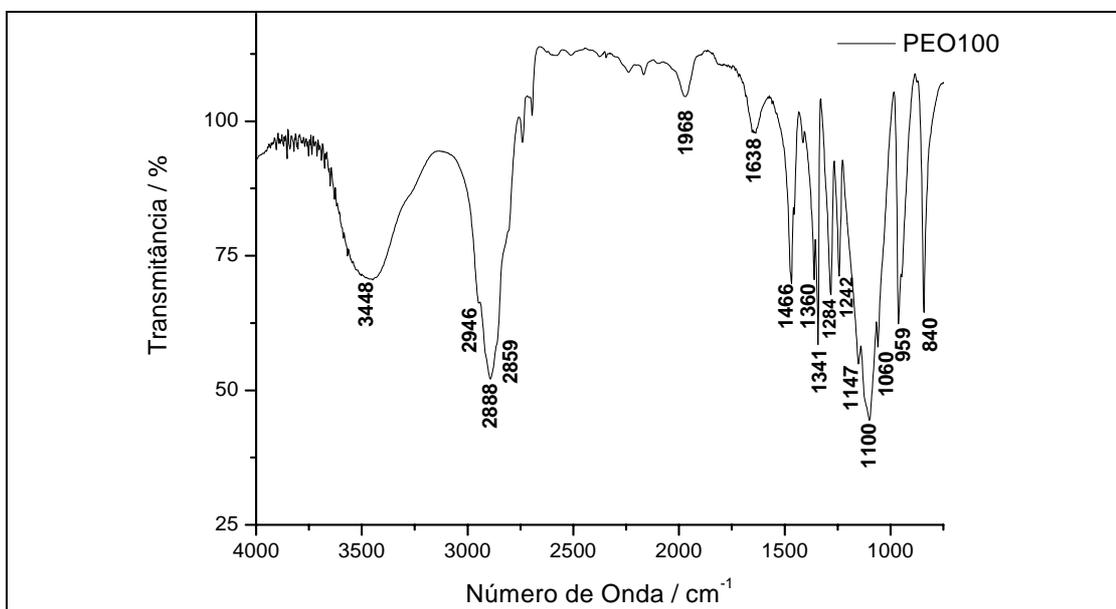


Figura 12 - Espectro de infravermelho para o PEO100.

1.2 - Copolímero bloco NPPP

O NPPP é um copolímero bloco formado por unidades de poli(etileno glicol) e poli(propileno glicol), segundo estrutura mostrada na Figura 13.

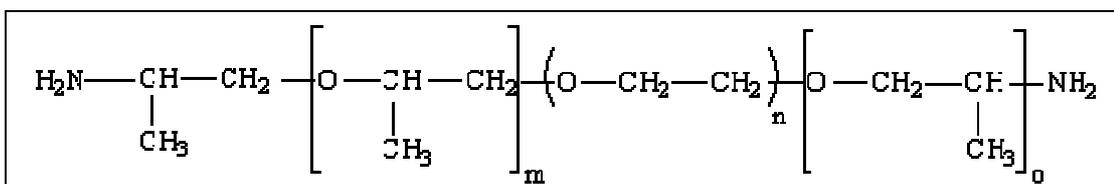


Figura 13 – Fórmula estrutural do copolímero NPPP.

No espectro de infravermelho desse copolímero (Figura 14), são verificadas as mesmas bandas observadas para o PEO. Pode ser destacado um deslocamento de cerca de 16cm^{-1} da banda relacionada aos estiramentos simétrico e anti-simétrico dos grupamentos C-O-C (1116 cm^{-1}). O estiramento C-N de aminas alifáticas acontece entre $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, coincidindo com as bandas de estiramento C-O-C e CH_2 do PEO. A banda alargada centrada em 3448 cm^{-1} é devida à absorção de água pelo polímero ou KBr e pode englobar estiramento N-H. De fato, esse copolímero tem cerca de 95% de unidades de PEG e somente 5% de unidades PPG (com terminação NH_2), que não foram detectáveis por IV. A banda em 1653 cm^{-1} deve-se ao processo de oxidação descrito para o PEO100.

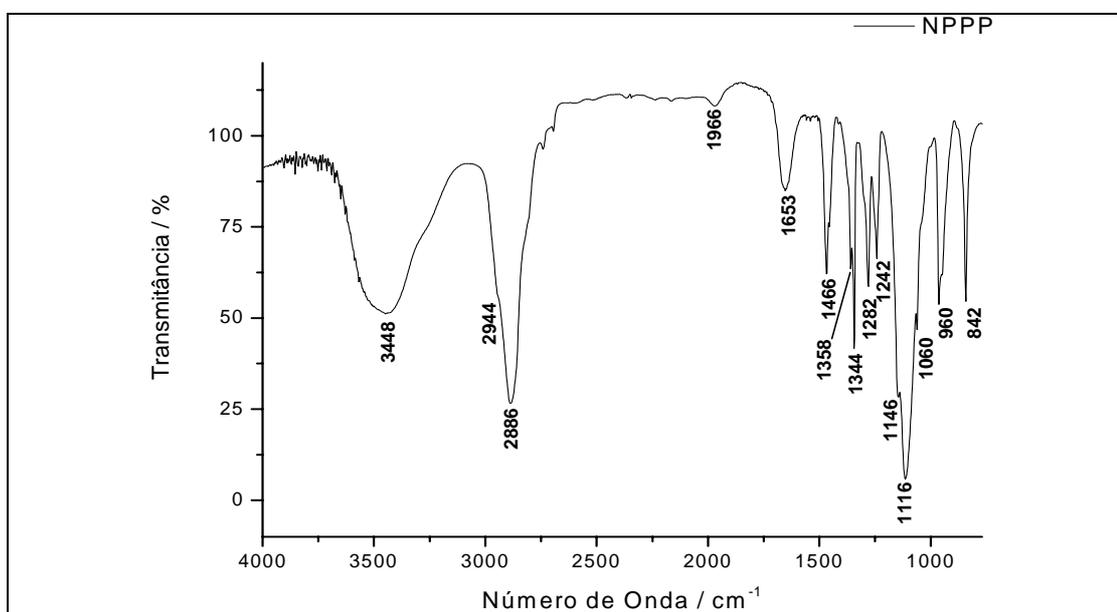


Figura 14 - Espectro de infravermelho para o copolímero NPPP.

1.3 – Copolímero bloco PPP

O PPP é um copolímero bloco de poliéter de baixa massa molar, que apresenta a estrutura mostrada na Figura 15.

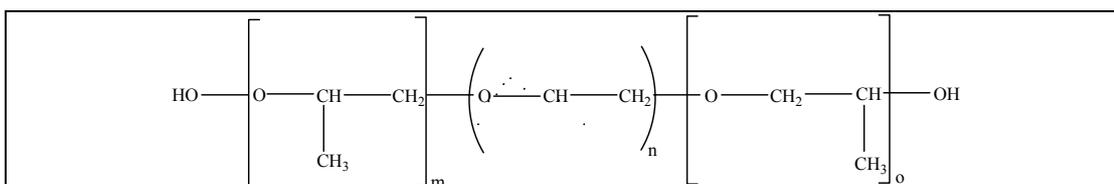


Figura 15 – Fórmula estrutural do copolímero PPP.

O espectro vibracional no infravermelho para esse copolímero é apresentado na Figura 16.

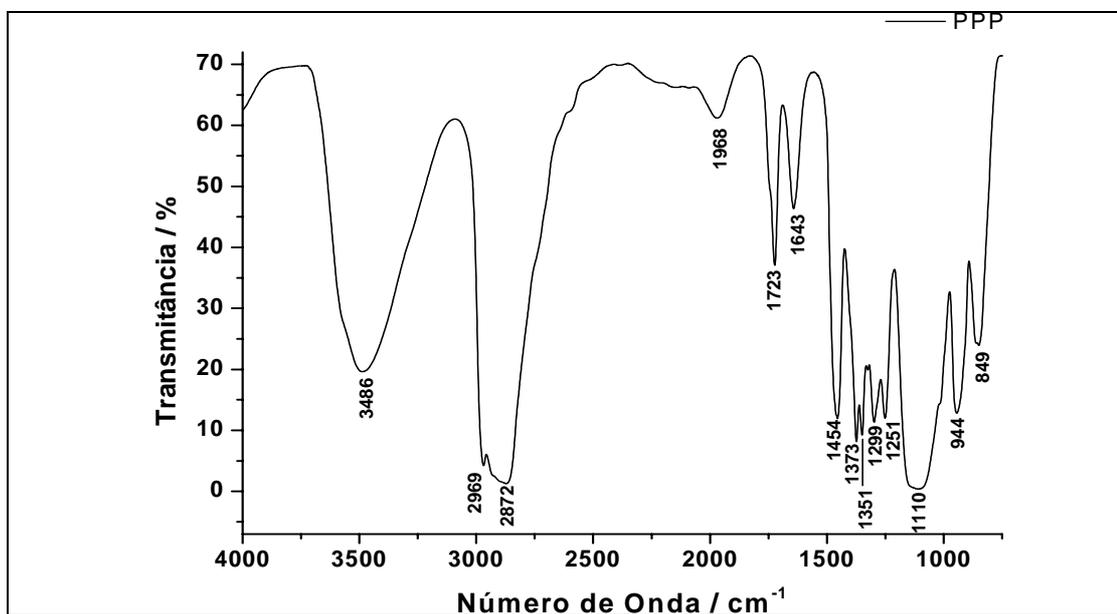
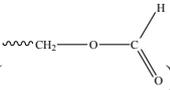


Figura 16 - Espectro de infravermelho para o copolímero PPP.

Para esse copolímero, verificou-se deslocamento da posição de todas as bandas em comparação ao PEO100. A banda alargada e centrada em 3486 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento O-H devido à absorção de água pelo polímero e O-H terminais. Na região de estiramento C-H, podem-se verificar contribuições dos grupos CH_3 do PPG (banda em 2969 cm^{-1}) além dos grupamentos CH_2 . A banda em 1373 cm^{-1} deve-se a deformação angular simétrica do CH_3 [Guo et al., 1999; Su et al., 2002]. As demais bandas são as descritas para o PEO100. Deve-se ressaltar que nesse copolímero, que possui massa molar menor que o PEO100 e o NPPP (ver dados de GPC no item 2 deste capítulo), há o aparecimento de banda em 1723 cm^{-1}

de carbonila de formato () além da banda em 1643 cm^{-1} (grupos carboxilatos), resultantes do processo de oxidação por luz e calor [Morlat e Gardette, 2001; Hassouna et al., 2007].

1.4 – Poliuretana Termoplástica Texin 990R

Segundo informações do fabricante, a TEXIN 990R é uma poliuretana termoplástica a base de poliéter, como mostrado na Figura 17.

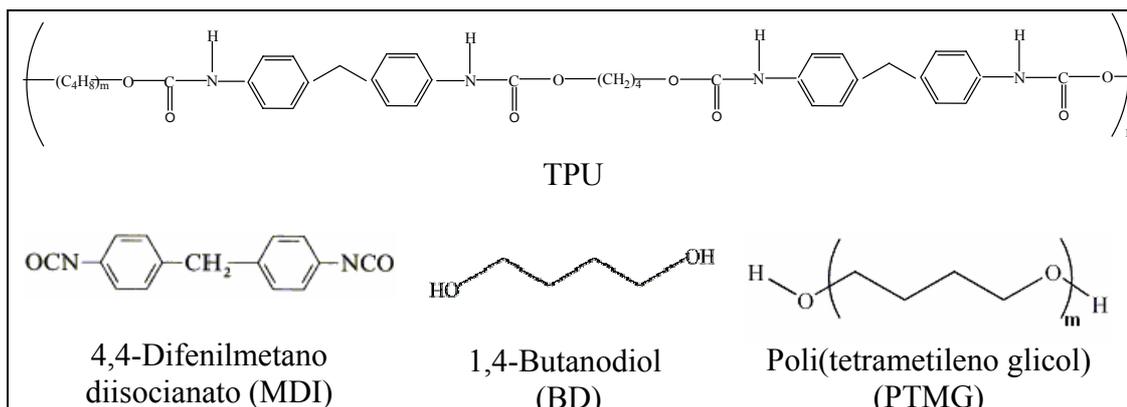


Figura 17 – Fórmulas estruturais para a TPU (geral) e seus constituintes: isocianato (MDI), poliál-poliéter (PTMG) e extensor de cadeia (1,4-butanodiol). O MDI e o 1,4-butanodiol dão origem aos segmentos rígidos e o PTMG aos segmentos flexíveis da Texin 990R.

Os dados obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 18) e sumarizados na Tabela 1 mostram bandas características da TPU.

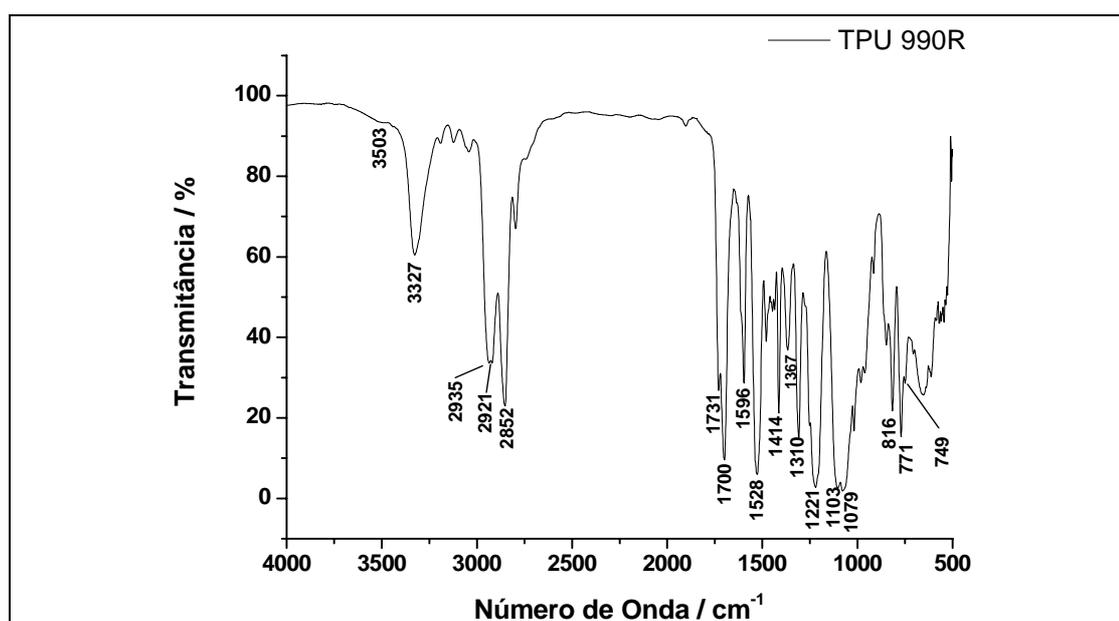


Figura 18 - Espectro de infravermelho para a TPU Texin 990R.

Modos de deformação axial NH do isocianato, deformação axial C-O-C do poliéter corroboram a estrutura bem como os modos de deformação angular fora do plano, na região em torno de 800 cm⁻¹, determinados pelos grupos aromáticos do MDI.

Tabela 1 – Modos vibracionais e respectivos números de onda para a TPU [Silverstein e Webster, 2000; Oprea et al., 2001; Wen et al., 2002].

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3503	NH, livre *	v
3327	NH, lig. de hidrogênio	v
2935, 2921	CH ₂ , alifático	v _a
2852	CH ₂ , alifático	v _s
1731	C=O, livre	v _s
1700	C=O, lig. de hidrogênio	v _s
1596, 1528	C=C, aromático	v
1221, 1103	C-O-C	v _a
1079	C-O-C	v _s
816, 771, 749	C-H, aromático	ω

v (deformação axial ou estiramento); v_a (deformação axial assimétrica); v_s (deformação axial simétrica); ω (deformação angular fora do plano); * pequeno ombro.

As bandas em 3503 e 3328 cm⁻¹, próprias de deformação axial do grupo N-H e as bandas em 1731 e 1700 cm⁻¹, características da carbonila, podem ser empregadas para o estudo do grau de interação entre os segmentos rígidos e flexíveis.

A natureza das ligações de hidrogênio presentes na estrutura de diferentes TPU's foram investigadas segundo o procedimento descrito por Digar e Wen (2001) e Wen et al. (2002), com base nas bandas de deformação axial NH (Figura 19a), e pelo que foi proposto por Lee et al. (2003), pelo emprego das bandas de deformação axial C=O (Figura 19b). Os procedimentos estão baseados na deconvolução das bandas características utilizando função Gaussiana [Lee et al., 2003].

Digar e Wen (2001) mostraram que a banda de deformação axial NH pode ser deconvoluída em quatro bandas. A banda 1, encontrada na região de 3500-3505 cm⁻¹ é atribuída à deformação axial de NH livre; a banda 2, entre 3407-3426 cm⁻¹, é devida ao “overtone” de frequências fundamentais na região da carbonila; a banda 3, na região de 3305-3327 cm⁻¹, é atribuída à deformação axial de NH interagindo com o oxigênio da carbonila do segmento rígido (isocianato) via ligação de hidrogênio e a banda 4, entre 3253-3290 cm⁻¹, é devida a deformação axial de NH interagindo com o oxigênio do grupo éter dos segmentos flexíveis também via ligação de hidrogênio. Para poliuretanas a base de poliéter, a fração dos oxigênios da carbonila que interagem por ligações de hidrogênio com N-H (banda 3) é usualmente empregada

para medir a extensão de separação de fases entre os segmentos rígidos e flexíveis, enquanto que a fração dos oxigênios dos éteres também interagindo por ligações de hidrogênio com N-H (banda 4) representam a extensão da mistura dessas fases [Digar e Wen, 2001]. Essa separação de fases geralmente é observada nas poliuretanas e está relacionada com a natureza química dos segmentos rígidos e flexíveis [Vilar 2008]. Digar e Wen (2001) observaram valores de porcentagem de áreas de 6,67%; 45,12%; 24,04% e 24,17% para as bandas 1, 2, 3 e 4, respectivamente para TPU(MDI/EDA/PPG/PTMG), indicando miscibilidade entre os segmentos rígidos e flexíveis. Esse procedimento foi empregado para a TPU Texin 990R e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.

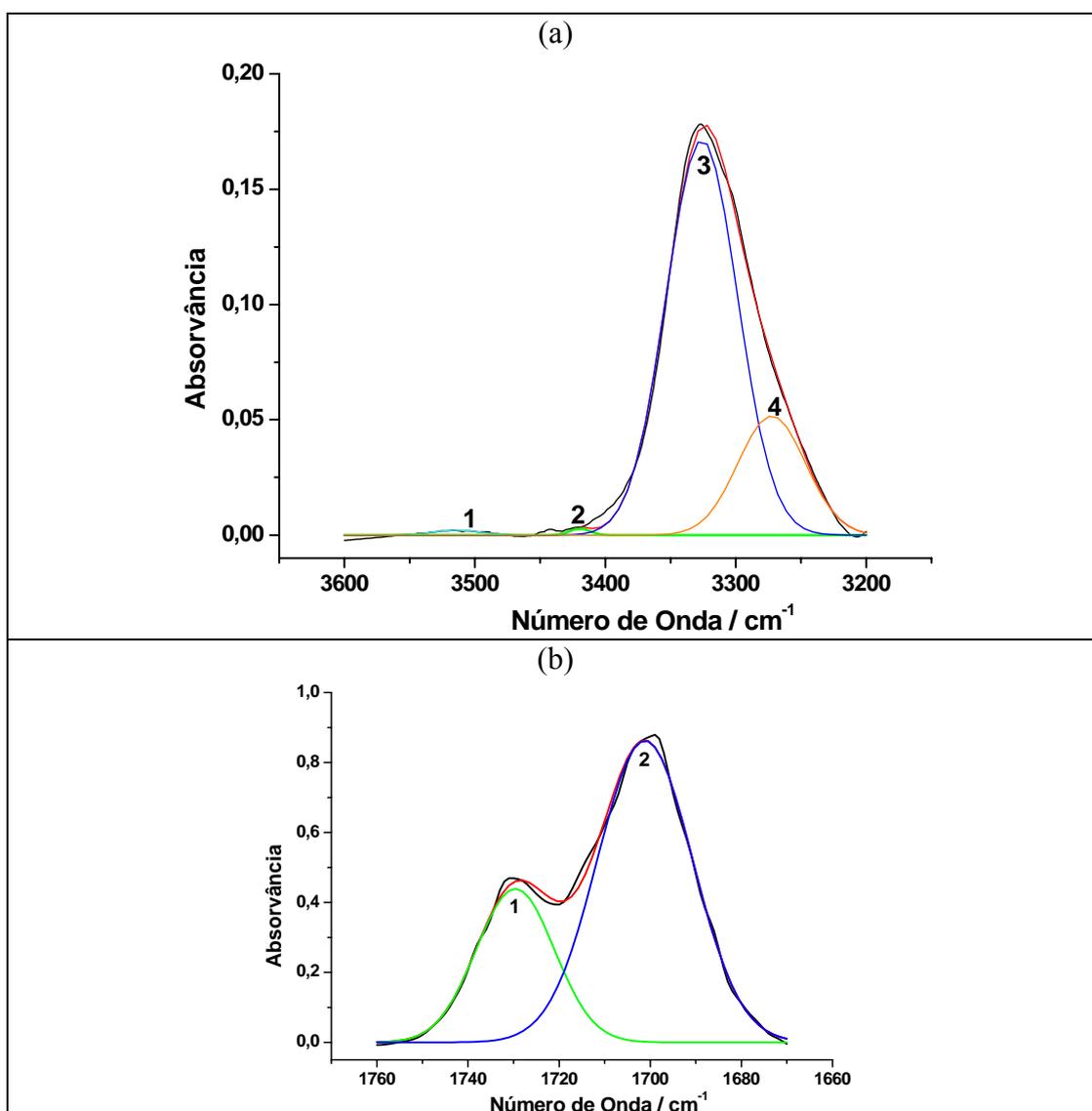


Figura 19 – Deconvolução das bandas de deformação axial NH (a) e deformação axial C=O (b).

Como pode ser observado nessa Tabela, os valores de 79,3% para a banda 3 e 17,9% para a banda 4 indicam alta separação de fases entre os segmentos rígidos e flexíveis na Texin 990R.

Tabela 2 – Deconvolução da banda de deformação axial NH.

Amostra	Pico/número de onda (cm ⁻¹)				Área (%)			
	Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4
TPU 990R	3509	3421	3327	3272	0,8	1,6	79,7	17,9

Segundo Lee et al., (2003), a banda de deformação axial NH não poderia ser usada para analisar quantitativamente as interações dos grupos uretânicos devido à resolução pobre e sua estrutura complexa. A deconvolução da banda de deformação axial C=O poderia ser empregada, considerando-se o estiramento C=O livre em torno de 1725 cm⁻¹ (banda 1) e o estiramento C=O participando de ligações de hidrogênio em cerca de 1707 cm⁻¹ (banda 2). Segundo esses autores, os grupos carbonila uretânicos livres (1725 cm⁻¹) e interagindo por ligações de hidrogênio (1707 cm⁻¹) são associados, respectivamente, às ligações de hidrogênio entre grupos uretânicos e o poliéter e às ligações de hidrogênio entre grupos uretânicos. Lee et al. (2003) prepararam uma série de TPU's a base de MDI, PEG e um derivado de ácido iminodiacético (EP-IDA), variando-se a proporção entre PEG:EP-IDA. Aplicando o procedimento descrito acima eles verificaram que a estrutura de separação de fases era dependente da proporção PEG:EP-IDA encontrado para uma das TPU's valores do ordem dos verificados para a Texin 990R (Tabela 3) com área da banda 1 igual a 65,7% e área da banda 2 igual a 24,9% [Lee et al., 2003].

Para ambos os procedimentos, as áreas das bandas foram normalizadas em relação à área total da banda característica de cada deformação. Dessa forma, a área em porcentagem tabelada (Tabelas 2 e 3), relaciona quantitativamente, com base na contribuição total do modo de estiramento característico, cada tipo de interação presente na estrutura da TPU.

Tabela 3 – Deconvolução da banda de deformação axial C=O

TPU – Banda de deformação axial C=O		
Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Área (%)
1	1731	25,9
2	1700	74,1

Embora haja discussão na literatura de qual seria a melhor estratégia para se avaliar a extensão da interação entre os diferentes segmentos presentes nas TPU's, pode-se observar que, no caso do presente trabalho, os dois procedimentos levam ao mesmo resultado, ou seja, mais de 70% das ligações de hidrogênio verificadas na TPU acontecem via interação segmento rígido-segmento rígido (Tabelas 2 e 3). Consequentemente, o maior número de ligações de hidrogênio entre grupos uretânicos conduz a formação de estrutura com presença de domínios rígidos altamente compactados que pouco interagem com os grupamentos flexíveis (indicando uma separação de fases) (Figura 20) mais disponíveis para possíveis associações com grupamentos provenientes de outros polímeros para o preparo de blendas e solvatação do ion Li⁺ no caso da formação de eletrólitos sólidos poliméricos.

De fato, Chen et al. (2000) propuseram que o grau de separação de fases (GSF) poderia ser estimado através da razão entre as intensidades das bandas de deformação axial C=O descritas acima:

$$GSF = \frac{R}{(R+1)} \times 100, \text{ sendo } R = \frac{I_{1700\text{cm}^{-1}}}{I_{1731\text{cm}^{-1}}} \quad (16)$$

Assim, o GSF para a Texin 990R é de 64%, o que indica uma alta separação de fases entre os segmentos rígidos e flexíveis, conforme constatado nos procedimentos descritos anteriormente. Chen et al. (2000) calcularam GSF de 47% para uma TPU(MDI/BD/PTMG) com os mesmos componentes da Texin 990R. No entanto, diferenças nas proporções de cada componente são determinantes para o GSF [Lee et al., 2003].

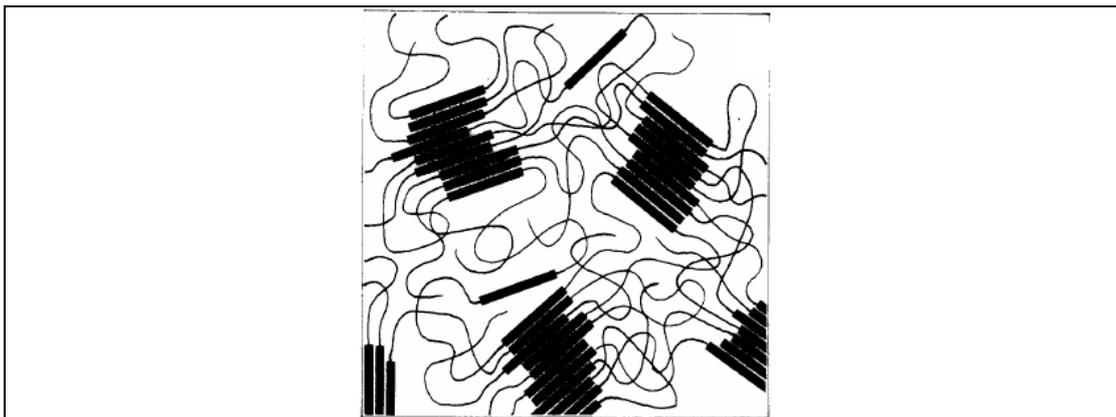


Figura 20 – Modelo de separação de fases nas poliuretanas [Lee et al., 1987].

1.5 – Negro de Fumo (“Carbon Black”) (NF)

Observando o espectro apresentado na Figura 21, verifica-se que o negro de fumo apresenta bandas em 3447, 1604, 1252, 1161, 1129, 790, 646 e 636 cm^{-1} .

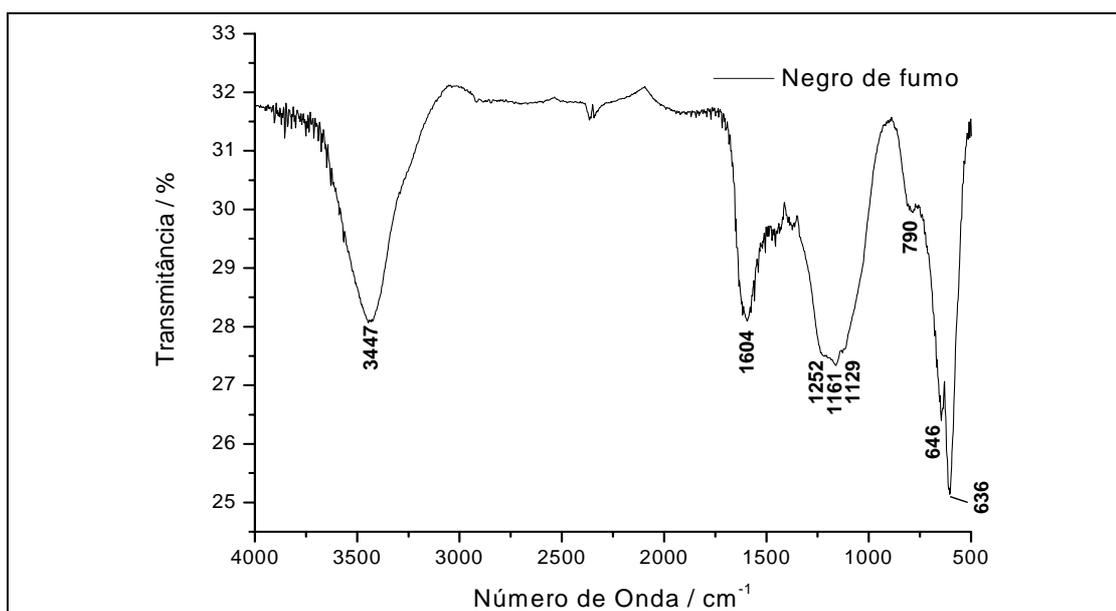


Figura 21 – Espectro de infravermelho para o negro de fumo.

A banda em 3447 cm^{-1} pode estar relacionada à absorção de água pelo NF ou à hidroxila de álcoois e fenóis. As demais bandas são devidas a funcionalização relacionada a processos oxidativos que acontecem na síntese do NF. A banda em 1604 cm^{-1} pode ser devida à presença de grupos carboxilatos (estiramento

assimétrico do ) , quinonas e grupos ceto-enólicos [Figueiredo et al., 1999]. As

bandas em 1252, 1161, 1129 cm^{-1} podem estar relacionadas ao estiramento C-O de éteres, lactonas, fenóis e anidridos carboxílicos [Figueiredo et al., 1999; Li et al., 2004]. As bandas em 790 cm^{-1} , 646 cm^{-1} e 636 cm^{-1} podem estar relacionadas à deformação angular C-H de alquinos e compostos aromáticos monossustituídos ligados à superfície do NF [Socrates, 1997; Silverstein, 2000].

1.6 – Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (MWNT)

É muito difícil obter um bom espectro de IV de nanotubos de carbono devido a problemas de perdas de radiação por reflexão/absorção [Kim et al., 2005]. Portanto, no espectro do MWNT apresentado na Figura 22, houve a necessidade de procedimentos para ajuste de linha base e suavização de ruídos. O objetivo dessa análise era de verificar a presença de possíveis grupos funcionais ligados covalentemente à superfície dos tubos, resultantes do procedimento de síntese, uma vez que não foi realizado procedimento de purificação. Como descrito por Kim e colaboradores (2005), a atividade no IV de grupo funcionais ligados à superfície é muito difícil de observar. Apenas grupos mais numerosos e que possuem forte atividade no IV serão detectados.

Sbai e colaboradores (2006) calcularam, utilizando método de momentos espectrais, os espectros de infravermelho de SWNT's com diferentes diâmetros e comprimentos. Segundo esses autores, os modos ativos no infravermelho seriam modos radiais e tangenciais dos tubos que aparecerias nas regiões de 806-854 cm^{-1} (singleto) e 1541-1585 cm^{-1} (dupleto), respectivamente. Esses valores poderiam aparecer deslocados para regiões de 850-900 cm^{-1} e 1540-1600 cm^{-1} , de acordo com o comprimento dos tubos. Para MWNT sintetizado por CVD, Kathi e Rhee (2008), atribuíram a banda em 1634 cm^{-1} ao estiramento C=C (modo tangencial). Dessa forma, no espectro do MWNT utilizado nesse trabalho (Figura 22), as bandas em 1636 cm^{-1} e 1556 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C=C dos tubos (modo tangencial). Na região esperada para os modos radiais, 806-854 cm^{-1} , há uma banda bem alargada centrada em 632 cm^{-1} , na qual esse modo deve estar contido.

Segundo Kim e colaboradores (2005) e Kathi e Rhee (2008), a banda em 3440 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento O-H de álcoois ou fenóis ou está relacionada à umidade. As bandas em torno de 2900 cm^{-1} (estiramento C-H) podem

estar relacionadas a contaminações de hidrocarboneto no espectrômetro [Kim et al., 2005]. A banda em 1432 cm^{-1} pode ser devida à deformação angular O-H de álcoois [Socrates, 1997]. A banda em 1168 cm^{-1} poder ser atribuída à combinação dos modos de deformação angular O-H e estiramento C-O de fenóis [Socrates, 1997]. Segundo Socrates (1997) e Kim e colaboradores (2005), a banda em 1036 cm^{-1} deve estar relacionada a estiramento C-O de álcoois primários. Finalmente, a banda alargada na região de $810\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ e centrada em 632 cm^{-1} , pode englobar vários modos, mas principalmente o estiramento Fe-O do catalisador [Socrates, 1997].

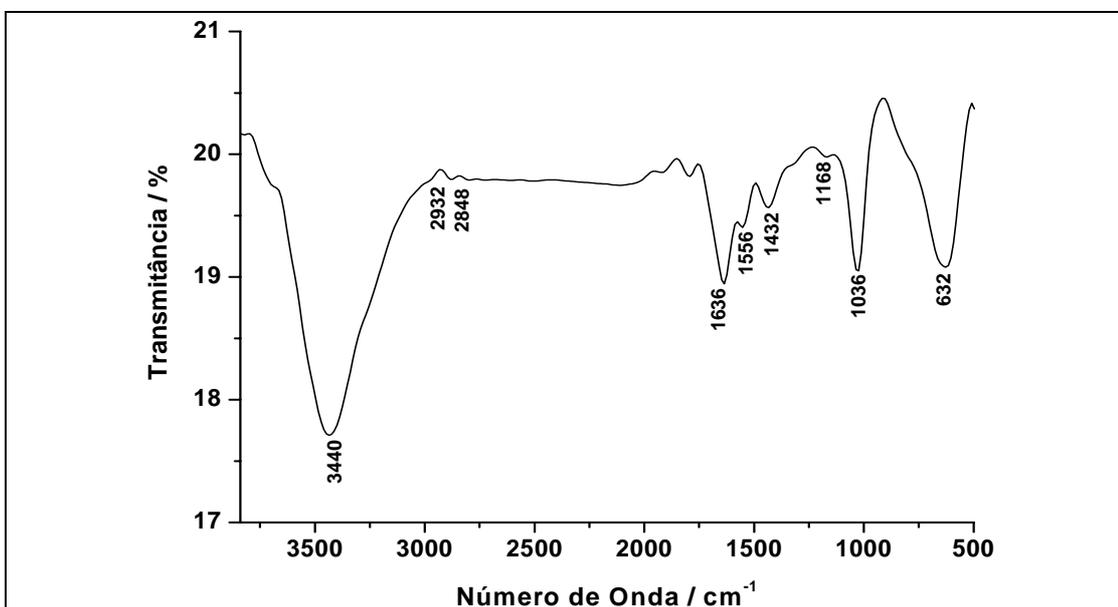


Figura 22 – Espectro de infravermelho para o MWNT.

2 – Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), empregando-se o poliestireno como padrão (Figura 23a), foi utilizada para a determinação da massa molar das matrizes poliméricas.

Na coluna disponível para a análise (GPC-803D 300 x 8 mm (Shimadzu)) foi necessária a utilização de DMF como fase móvel. Por esse motivo, a determinação da massa molar do PEO100, insolúvel no DMF, não pode ser realizada. A curva de eluição do copolímero NPPP é mostrada na Figura 23b. O valor de M_w obtido de 4965 g/mol é muito maior que o descrito pelo fabricante (2000 g/mol). Já o valor de

M_w obtido para o copolímero PPP (curva de eluição apresentada na Figura 23c) de 1591 g/mol é da ordem do valor informado pela Aldrich de 2000 g/mol. A determinação da massa molar da TPU foi imprescindível, uma vez que essa informação não consta nos dados do fabricante. A curva de eluição desse polímero é apresentada na Figura 23d. O valor encontrado de $M_w = 160.488$ g/mol é da mesma ordem de magnitude de outras TPU's, descritas na literatura, a base de poliéter e preparadas com o mesmo isocianato e extensor de cadeia utilizados na 990R [Wen et al., 2002].

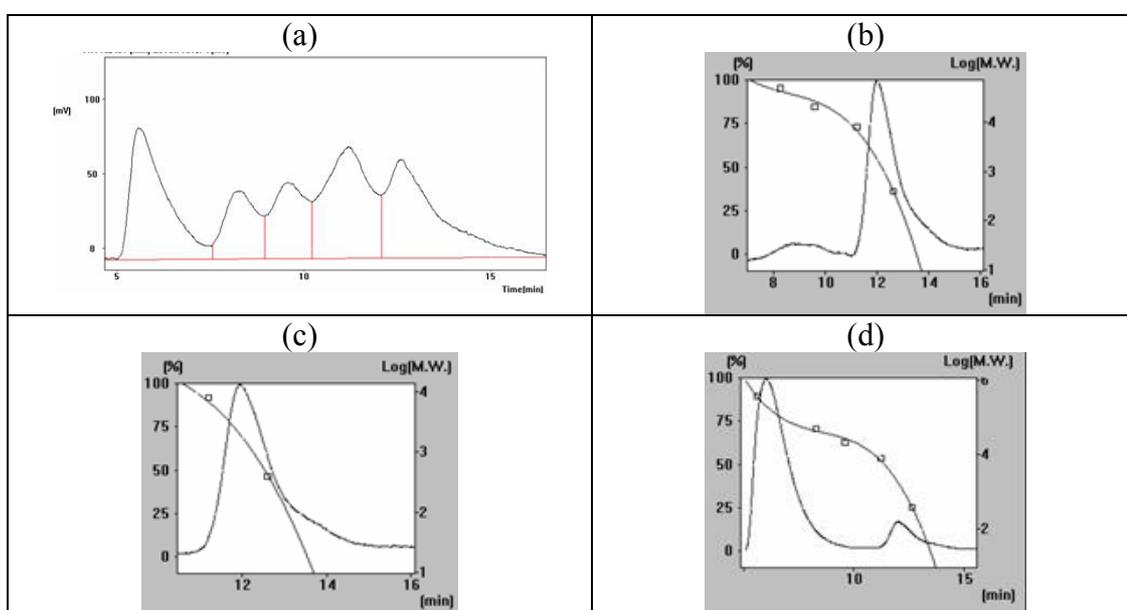


Figura 23 – Curvas de calibração (a) e eluição para os polímeros (b) NPPP, (c) PPP e (d) TPU 990R em DMF.

3 – Termogravimetria (TG)

Os resultados de termogravimetria dos materiais de partida serão descritos a seguir de maneira sucinta e, a discussão das mudanças observadas nas curvas TG dos materiais (blendas, eletrólitos e compósitos) preparados a partir destes será posteriormente elaborada.

3.1 – PEO 100

As curvas TG e DTG em ar para o PEO100 são mostradas na Figura 24a. A degradação oxidativa acontece em pelo menos três etapas que estão intimamente

relacionadas. Uma grande perda de massa ocorre entre 170°C ($T_{\text{inicial}} = 274 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e 375°C ($T_{\text{final}} = 347 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (94%) para o PEO100. Nesta faixa, a degradação acontece em pelo menos duas etapas. Pela análise da curva DTG, o PEO 100 apresenta dois picos não inteiramente separados, com máximos em 288°C e 335°C. Uma terceira etapa de degradação, provavelmente relacionada à decomposição de subprodutos das etapas anteriores acontece acima de 375°C (perda de massa de 3%) e um resíduo de 3% é verificado em 1000°C. Pela curva DTG, nesta etapa, observa-se um máximo em 406°C.

3.2 – Copolímero NPPP

Para esse copolímero bloco, verifica-se na curva TG (ar) (Figura 24b) que a degradação oxidativa acontece em pelo menos quatro etapas intimamente relacionadas. Uma grande perda de massa de 94%, ocorre entre 171°C ($T_{\text{inicial}} = 271 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e 391°C ($T_{\text{final}} = 348 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Nesta faixa, a degradação acontece em pelo menos três etapas. Observando as curvas DTG (Figura 24b), o NPPP apresenta três picos não inteiramente separados, com máximos em 224°C e 318°C e um ombro em 344°C. Uma quarta etapa de degradação, provavelmente relacionada à decomposição de subprodutos das etapas anteriores acontece acima de 391°C, com a degradação completa do polímero por volta de 600°C, sem a formação de resíduo. Pela curva DTG, nesta etapa, observa-se um máximo em 521°C.

3.3 – Copolímero PPP

As curvas TG e DTG em ar do PPP são mostradas na Figura 24c. Analisando a curva TG do copolímero pode-se verificar a ocorrência de três perdas de massa. A primeira perda de 2%, ocorrida em temperaturas inferiores a 150°C, está associada à eliminação de água. A degradação deste copolímero acontece em duas etapas consecutivas. Inicialmente ocorre uma grande perda de massa de 93% entre 150°C e 250°C, com máximo observado na curva DTG em 228°C. A perda dos 5% restantes se inicia em temperaturas acima de 250°C se completando por volta de 750°C sem a ocorrência de resíduo. Esse copolímero tem massa molar menor que o NPPP e por isso é menos estável termicamente (T_{max} da principal etapa de degradação 228°C é

significativamente menor que a observada para o NPPP em 318°C). A proporção entre os blocos também pode influenciar. O NPPP é composto de 95% PEG [Ribeiro, 2000] enquanto que os dados de DSC (discutidos mais a frente) parecem indicar que o PPP tem maior quantidade de PPG.

3.4 – TPU Texin 990R

Pelos dados das curvas TG da TPU em N₂ (Figura 24d) e em ar (Figura 24e), pode-se verificar que existem diferenças relacionadas à atmosfera empregada durante o processo de degradação em relação a quantidade de etapas, intervalos de temperatura, perdas de massa e resíduo obtido (3% em N₂). Xia e Song (2005) relataram que a degradação das TPU's é um processo complicado. Segundo esses autores [Xia e Song, 2005 e 2006], a degradação da poliuretana acontece, em geral, em dois estágios. O estágio inicial, estágio I, é devido principalmente à decomposição dos segmentos rígidos e envolve a dissociação da uretana nos isocianato e extensor de cadeia originais, os quais então formam amina primária, alquenos e dióxido de carbono. O estágio I é influenciado pela quantidade de segmentos rígidos. No estágio II subsequente, acontecem os mecanismos de despolicondensação e degradação do poliól, sendo, portanto afetado pelo conteúdo de segmentos flexíveis [Xia e Song, 2005]. Para a Texin 990R, observa-se máximos de degradação, indicados pela curva DTG, em 310°C, 345°C e 412°C em N₂ e em 341°C, 426°C e 555°C em ar. Em ar, acredita-se que os dois primeiros estágios estão relacionados aos fenômenos já descritos [Xia e Song, 2005] e que o terceiro estágio, ligado aos dois primeiros, está relacionado à degradação oxidativa subsequente de subprodutos com total queima do material em temperaturas acima de 650°C (em ar). Em N₂, pode-se verificar que a decomposição dos segmentos rígidos acontece por dois mecanismos diferentes e intimamente relacionados. Um dado importante é a constatação de que a TPU apresenta uma alta estabilidade térmica com T_{final} para o primeiro estágio de degradação em torno de 321°C em ar.

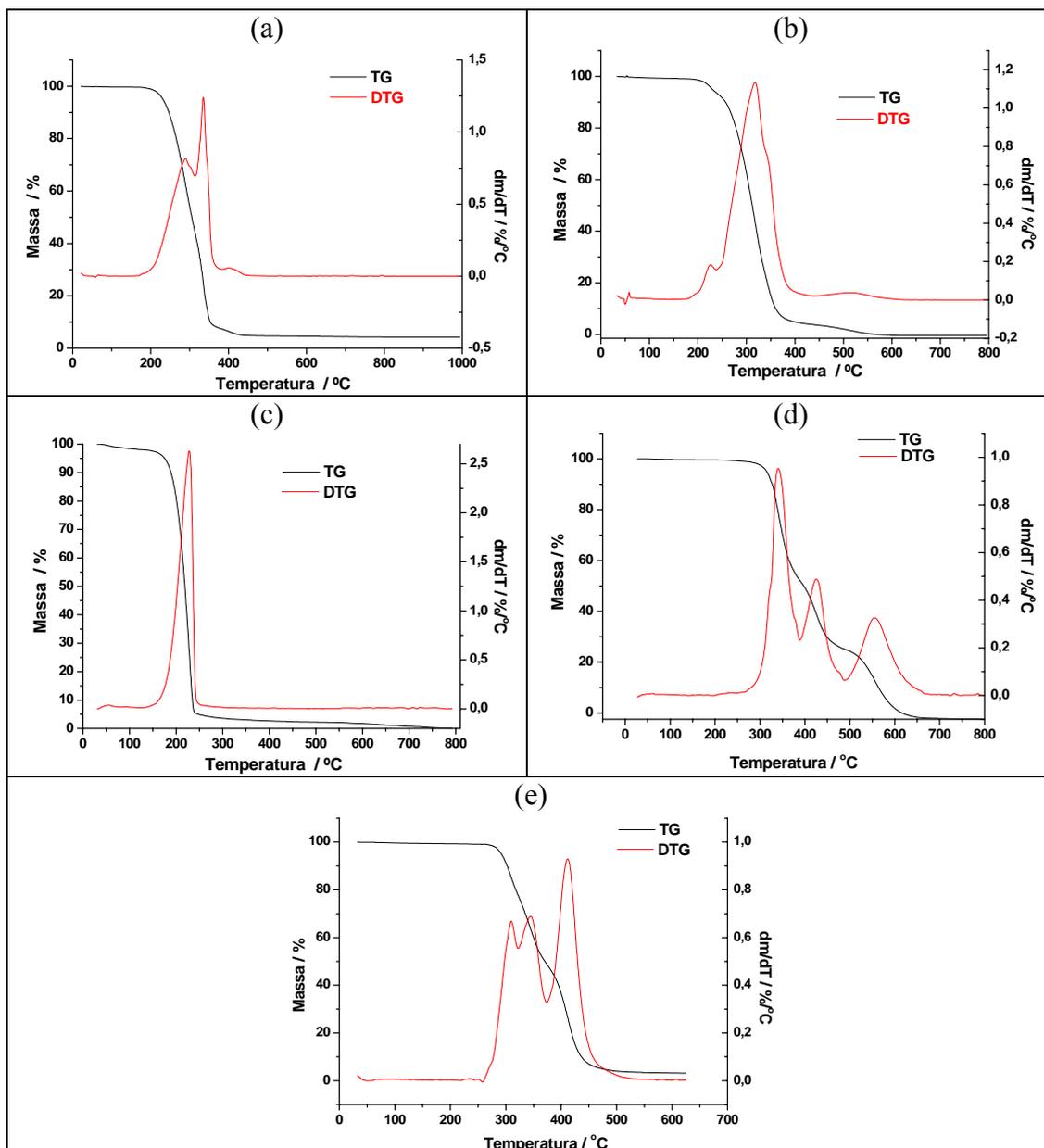


Figura 24 – Curvas TG e DTG em ar para (a) PEO 100, (b) copolímero NPPP, (c) copolímero PPP, (d) TPU. Em (e) as curvas TG e DTG para a TPU são em N_2 .

3.5 – $LiClO_4$

Para o $LiClO_4$, foi empregada atmosfera de N_2 (Figura 25a), uma vez que esse sal é explosivo, na faixa de $25^\circ C$ até $1000^\circ C$. Uma perda inicial de massa de 3% ocorre entre $T_{inicial}$ igual a $47^\circ C$ e T_{final} igual a $75^\circ C$, relacionada à perda de água. A pirólise ocorre em três etapas. A primeira etapa é observada entre $T_{inicial}$ igual a $495^\circ C$ e T_{final} igual a $507^\circ C$ com perda de 60% de massa. Nesta etapa, a taxa de degradação é máxima, para todo o processo. Da curva DTG, verifica-se um máximo

em 505°C. A degradação prossegue em dois estágios subseqüentes, em temperaturas acima de 600°C, com perda total de massa de 34%, com formação de resíduo em 1000°C de cerca de 3%, provavelmente devido a formação de nitreto de lítio. Nessa amostra, destaca-se um evento endotérmico, relacionado com a fusão do sal em 246°C observado na curva DTA (análise térmica diferencial).

3.6 – Negro de Fumo

Analisando as curvas TG e DTG (Figura 25b), verifica-se que o negro de fumo apresenta uma perda de massa inicial de 7% relacionada ao teor de umidade da amostra. A degradação oxidativa tem um $T_{inicial}$ em 615°C, T_{final} em 664°C e dois máximos em 640°C e 658°C (da curva DTG), com perda de massa de 91%. Amostras de carbono com diferentes nanoestruturas foram estudadas por Muller e colaboradores (2005). As medidas de TG foram conduzidas a 5°C/min em uma mistura de 5% O₂/N₂. Esse trabalho mostrou que carbonos mais reativos, que rapidamente se oxidam a 300°C, são formados por estruturas com muitos defeitos, com unidades não maiores que 3nm, formadas por aglomerados de alta área superficial e altamente funcionalizados. Esses mesmos autores, analisando imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), afirmaram que materiais carbonosos, estáveis até cerca de 600°C, são formados por partículas grandes com nanocristalitos de grafite [Muller et al., 2005]. De fato, foi relatado [Sircar, 1991] que amostras de NF com características distintas poderiam ser mais ou menos reativas frente à degradação. A amostra de negro de fumo utilizada neste trabalho apresenta dois máximos em temperaturas entre 600-700°C, provavelmente por possuir estrutura semelhante à descrita por Muller e colaboradores (2005), resultante do material de partida utilizado na sua produção, procedimento de preparo, tamanho de partículas e presença de nanocristalitos de grafite na estrutura. O resíduo contendo 2% da massa inicial deve estar relacionado à presença de materiais inorgânicos resultantes da produção do “Black Pearls 2000” [Sircar, 1991]. Óxidos metálicos podem catalisar a degradação oxidativa do negro de fumo [Sircar, 1991]. Soares e colaboradores (1997) observaram um resíduo de 6,7% após aquecimento do NF até 1000°C em atmosfera de ar. A presença de uma maior quantidade de óxidos

metálicos poderia deslocar os valores dos máximos de degradação para temperaturas menores.

Segundo Foster (1991), grupos funcionais oxigenados quimissorvidos estão presentes, em algum grau, em todos os tipos de negro de fumo. Uma vez que esses grupos podem ser seletivamente removidos com aquecimento até 960°C, em atmosfera inerte, eles são chamados na indústria de “voláteis” [Foster, 1991; Figueiredo et al., 1999]. Cerca de 90% de todos os negros de fumo são preparados em processos em forno a óleo. Nesses processos, todos os NF são oxidados e adquirem uma pequena quantidade de grupos oxigenados quimissorvidos, que originam “voláteis” entre 0,5% a 2,0%. Para aumentar o conteúdo de voláteis, os negros de fumo são pós-oxidados por uma variedade de técnicas [Foster, 1991]. Perdas de massa de cerca de 4% foram observadas para o NF utilizado neste trabalho, por aquecimento até 1000°C em atmosfera de N₂ (Figura 25c). A taxa de degradação é baixa para esse processo e, perdas de massa são observadas principalmente entre 225°C a 530°C e acima de 600°C, sendo que o processo parece continuar ocorrendo acima de 1000°C. Esses dados confirmam a presença de grupos funcionais na superfície das partículas do NF evidenciados por infravermelho.

3.7 – MWNT

Como já descrito no Capítulo 2, o MWNT foi utilizado como recebido, sem nenhum procedimento de purificação. Dados da literatura [Ajayan, 1999] indicam que os principais contaminantes encontrados nas amostras de nanotubos são carbono amorfo, grafite e partículas metálicas dos catalisadores e, em alguns casos, fulerenos. Dessa forma, a termogravimetria é uma técnica útil e relativamente barata para a determinação da quantidade real de nanotubos presentes nas diferentes amostras [Trigueiro et al., 2007].

As curvas TG e DTG para esse nanotubo em ar são apresentadas na Figura 25d. Pode-se verificar que a degradação acontece em apenas um estágio entre 447°C e 615°C com perda de massa de 81% com máximo em 566°C (calculado pela curva DTG). Esse nanotubo foi sintetizado por deposição química de vapor (CVD) utilizando ferroceno e etileno a 750°C [Trigueiro et al., 2007]. Dessa forma, o resíduo encontrado, de cerca de 19%, provavelmente é de óxido de ferro, indicando a

presença de 15% de Fe na amostra proveniente do catalisador. Dados de EDS corroboram essa afirmação. Em um trabalho do grupo, Trigueiro et al. (2007) empregaram um método baseado na análise das curvas de DTG por funções Gaussianas para analisar diferentes materiais de carbono, incluindo o MWNT utilizado nesta tese. Entretanto, o ajuste não foi possível para a amostra não purificada. Assim, MEV foi utilizada para complementar a caracterização do MWNT.

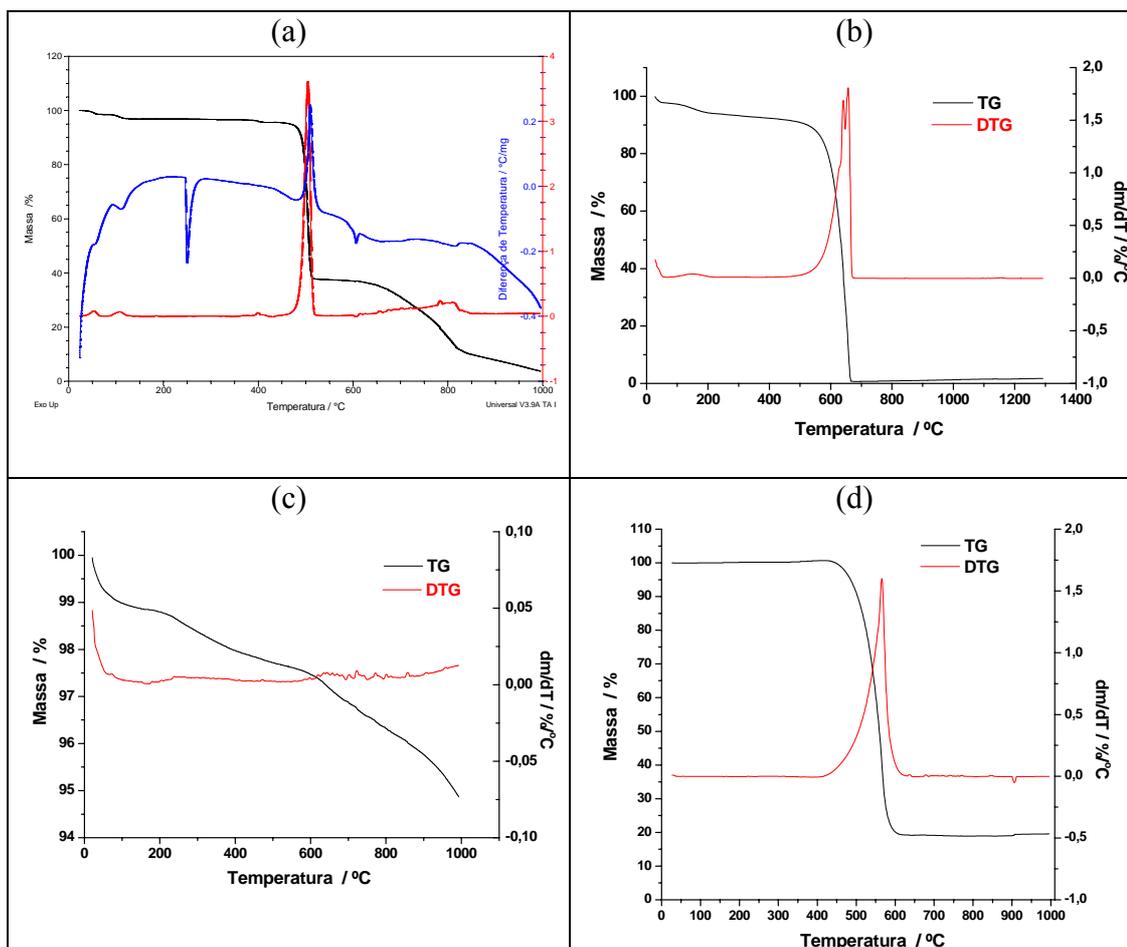


Figura 25 – Curvas TG e DTG para (a) LiClO₄ em N₂, (b) NF em ar e (c) NF em N₂ e (d) MWNT em ar. Para o LiClO₄ é mostrada a curva DTA (em azul).

4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a DSC foram empregadas três corridas de aquecimento/resfriamento de -100°C até 120°C (-120°C a 200°C para a TPU) no intuito de verificar a influência de umidade nas propriedades térmicas dos polímeros. Os valores descritos para a

temperatura de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização e fusão, bem como das entalpias associadas foram retirados da segunda corrida de aquecimento (Tabela 4). A eliminação de umidade é importante para a avaliação das propriedades térmicas. A água plastifica o polímero causando diminuição do valor da temperatura de transição vítrea (T_g).

Tabela 4 – Propriedades térmicas (da curva DSC da 2ª corrida de aquecimento) dos polímeros e copolímeros.

Amostra	T_g (“midpoint”) (°C)	T_{fus} (no pico) (°C)	$\Delta_{fus}H$ (J/g)
PEO100	-57	62	122
NPPP	-54 e 1	36*/45 e 54	115 e 5
PPP	-68	12	48
TPU 990R	-35	113 e 168	0,2 e 6

* Ombro.

4.1 – PEO 100

Observando os resultados da Tabela 4 e a curva DSC da Figura 26a, pode-se verificar uma única T_g em -57°C , valor típico para PEO de alta massa molar. O PEO100 é cristalino, apresentando fusão em 62°C com calor de fusão de 122 J/g. Geralmente, PEO's de alta massa molar são menos cristalinos que PEG's de massas molares menores. O valor de grau de cristalinidade (χ) pode ser calculado em relação à entalpia de fusão de um PEO 100% cristalino, informado como sendo de 196,8 J/g [Wunderlich, 1990], de acordo com a equação:

$$\chi = \frac{\Delta_{fus}H_{medido}}{\Delta_{fus}H_{100\%crist.}} \cdot 100 \quad (17)$$

Como esperado, devido à massa molar mais elevada do PEO100, o valor encontrado de $\chi = 62\%$ é bem menor que os obtidos em trabalho do nosso grupo para PEG's de massas molares entre 2.000 e 10.000g/mol que apresentam χ em torno de 89-94% [Machado et. al, 2007]. Entretanto, esse polímero ainda é altamente cristalino, o que é um problema a ser resolvido em relação à condutividade de eletrólitos sólidos poliméricos preparados com PEO como matriz.

4.2 – Copolímero NPPP

A curva DSC do copolímero NPPP é apresentada na Figura 26a. Para esse copolímero, verificam-se duas transições vítreas em -54°C e 1°C , relacionadas aos blocos de PEG e ao arranjo produzido pelas terminações PPG-NH₂, respectivamente. Como a Tg por volta de 1°C é muito maior que a verificada para o poli(propileno glicol) (PPG) (de aproximadamente -75°C [Brandrup, 1989]), supõe-se que esses grupos terminais estejam interagindo entre si através de ligações de hidrogênio. Da Tabela 4, pode ser observado que as medidas de DSC para o PEO100 e o NPPP mostram fusões com calores de fusão similares e diferenças nas temperaturas de fusão. O copolímero em bloco (MM = 2000g/mol, dado do fabricante) apresenta dois picos de fusão separados, com o primeiro apresentando um pequeno ombro em 36°C . Análise de RMN de ¹³C do copolímero em bloco, indicou que a quantidade total de poli(propileno glicol) (PPG) não excede 5% da amostra [Ribeiro, 2000]. Assim, o NPPP é um oligômero de poli(etileno glicol) (PEG) com terminações PPG-NH₂, sendo que o calor de fusão observado pode ser associado ao bloco de PEG. Considerando que o PPG equivale a 5% da amostra e o calor de fusão de 115J/g observado, pode-se calcular o calor de fusão devido somente aos blocos de PEG como sendo de 121J/g. Pelo emprego da Equação 17, obtém-se um χ de cerca de 62% para esse copolímero, valor muito menor do que o obtido para um PEG de massa molar 2.000 g/mol (massa do NPPP informada pelo fabricante) ou de 5.000 g/mol (massa molar do NPPP obtida por GPC) de 89 e 94%, respectivamente [Machado et al., 2007]. Isso indica a influência dos grupos NH₂ terminais na conformação desse copolímero. De fato, nosso grupo tem observado esse efeito de grupos terminais na cristalinidade de PEG's [Machado et al., 2007; Costa et al., 2007]. Um PEG de massa molar 1.000 com terminações CH₃ apresenta [Costa et al., 2007] χ maior que um PEG com terminação OH [Machado et al., 2007].

4.3 – Copolímero PPP

Na curva DSC para o copolímero PPP, apresentada na Figura 26a, observa-se claramente uma transição vítrea em -68°C . Esse valor é da ordem da Tg do poli(propileno glicol) [Brandrup, 1989] e foi associado, portanto, aos blocos de PPG

do copolímero. Não foi observada uma segunda T_g associada aos blocos de poli(etileno glicol), sugerindo que a fase amorfa está relacionada principalmente aos blocos PPG e que estes estão presentes em maior proporção no copolímero. Foi verificado um evento endotérmico centrado em 12°C devido à fusão dos cristalitos deste copolímero, envolvendo uma considerável entalpia de fusão de 48 J/g . De fato, esse copolímero é um líquido viscoso a temperatura ambiente. Geralmente, para o poli(etileno glicol) ou poli(óxido de etileno), observa-se uma fusão por volta de 60°C (ver dados do PEO100) com calores de fusão acima de 100 J/g . O poli(propileno glicol) é amorfo [Brandrup, 1989], o que sugere que este evento corresponde à fusão de cristalitos dos blocos de poli(etileno glicol) curtos e fortemente influenciados pelos blocos maiores do PPG. No entanto, o cálculo do grau de cristalinidade não é possível porque a proporção entre os blocos não é conhecida. Entretanto, os dados acima parecem indicar que os blocos de PPG são maiores que os de PEG.

4.4 – TPU Texin 990R

A curva DSC para a TPU 990R, obtida após a segunda corrida de aquecimento, é apresentada na Figura 26b. Os valores apresentados na Tabela 4 foram obtidos dessa segunda corrida de aquecimento.

Pelos dados da Tabela 4 pode-se verificar a presença duas T_g 's para a TPU em -35°C (T_{g1}) e 61°C (T_{g2}), relacionadas aos segmentos flexíveis e rígidos do polímero, respectivamente. Uma transição endotérmica em 168°C (com ombro em 113°C) com calor da ordem de $6,2\text{ J/g}$, foi observada. Da curva de resfriamento (destaque da Figura 26b) pode-se verificar um evento exotérmico por volta de 80°C (com calor de $6,5\text{ J/g}$). De acordo com van Heumen e Stevens (1995) dados de DSC indicam que além da T_g a baixas temperaturas, relacionada aos segmentos flexíveis, poliuretanas com concentrações de segmentos rígidos consideráveis podem apresentar até três transições endotérmicas. A primeira (t_1), em temperaturas na ordem de $70\text{-}100^\circ\text{C}$ está relacionada a ordenamento de curto alcance (“short-range”) dos segmentos rígidos; a segunda (t_2), na faixa de temperatura de $120\text{-}170^\circ\text{C}$ é devida ao ordenamento de longo alcance (“long-range”) e a terceira (t_3), para poliuretanas com altas concentrações de segmentos rígidos, acontecem em temperaturas superiores a 200°C e está relacionada à micro-cristalinidade apresentada pelos

segmentos rígidos [van Heumen e Stevens, 1995]. De acordo com os dados, observou-se para a TPU 990R os eventos relacionados ao ordenamento de curto e longo alcances (que estão se sobrepondo), com baixo calor de fusão.

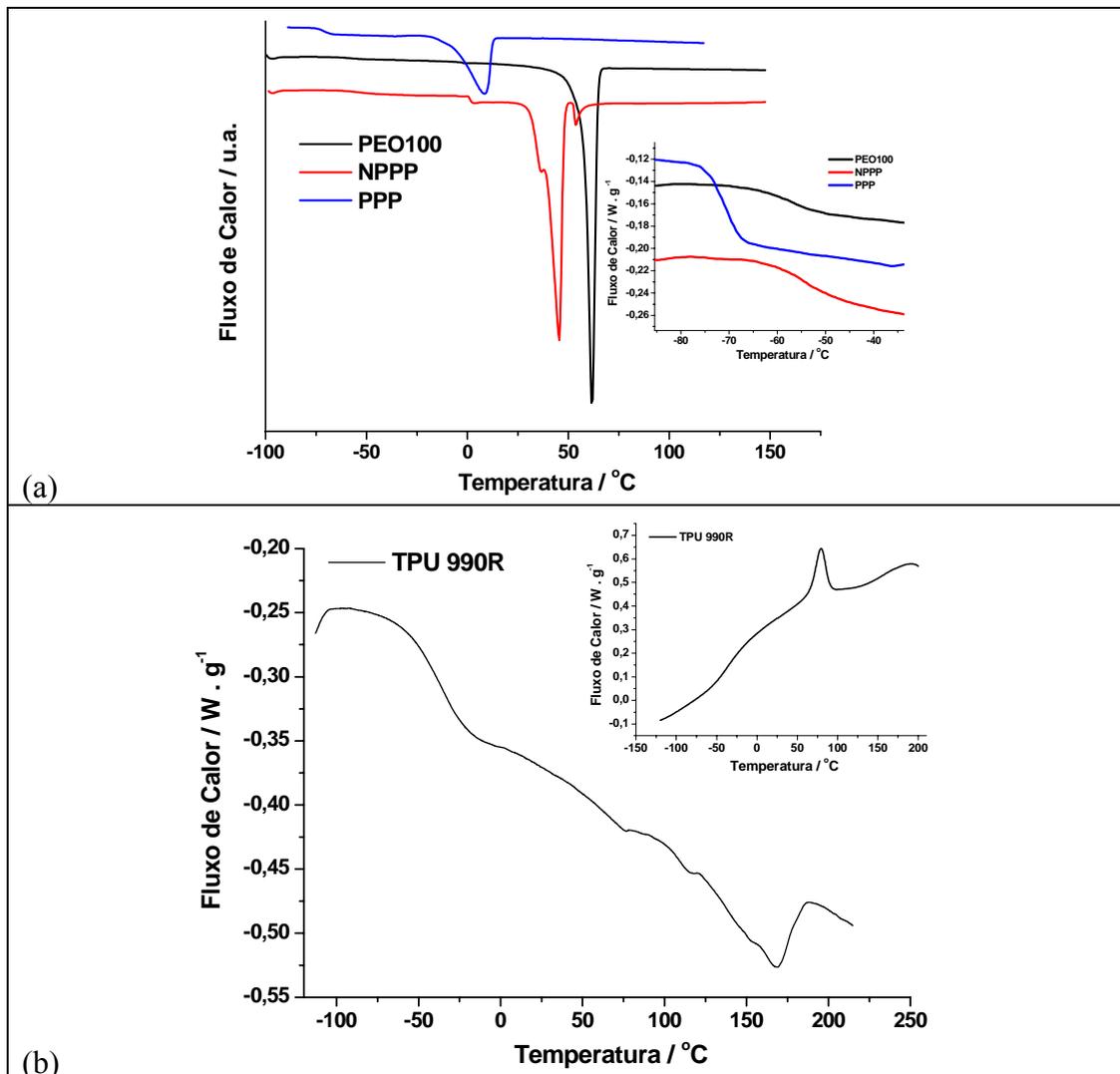


Figura 26 – Curva DSC da segunda corrida de aquecimento para (a) PEO100, NPPP e PPP e (b) TPU990R. Nos item (a) o destaque evidencia a Tg do PEO100, a primeira Tg do NPPP e a Tg do PPP. O destaque no item (b) corresponde à segunda corrida de resfriamento.

Dados da Bayer para a TPU 990R indicam fusão na faixa de 193-210°C e uma única Tg em -44°C [Bayer, 2006]. Essa diferença entre os valores observados e os fornecidos pelo fabricante pode estar relacionada à técnica empregada na determinação dos mesmos. A Bayer não informa a técnica utilizada para a determinação da fusão, mas a Tg foi calculada por Análise Dinâmico-mecânica (DMA). De fato, a Tg₁ observada para a TPU apresenta-se em larga faixa de

temperatura como pode ser verificado na Figura 26b e o valor tabelado é referente ao ponto médio dessa ampla faixa de -54 até -22°C.

5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.1 – MWNT

Imagens por microscopia eletrônica de varredura para o MWNT são apresentadas na Figura 27.

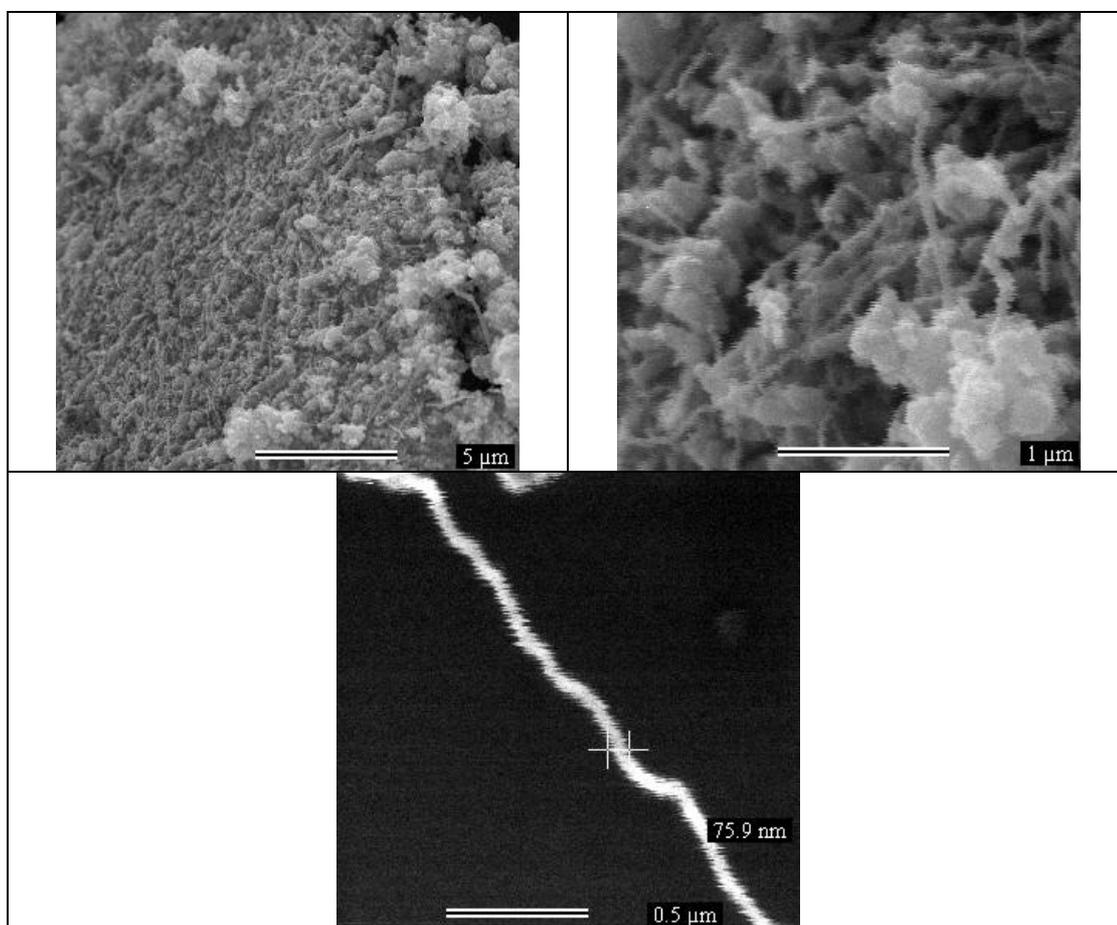


Figura 27 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura do MWNT.

Pode-se perceber a presença de grandes quantidades de nanopartículas, com nanotubos apresentando distribuição ampla de diâmetro (chegando a cerca de 76nm) e comprimento (que pode chegar a 5μm). Isso acarretaria uma razão comprimento/diâmetro de 66. De fato, dados da literatura [Moniruzzaman e Winey,

2006] demonstram que o MWNT pode apresentar diâmetros que vão de cerca de 3nm até algumas centenas de nanômetros e comprimentos que vão de algumas dezenas de nanômetros até centímetros, com razão comprimento/diâmetro que pode chegar a até 1000.

As micrografias indicam que existem outras partículas além dos nanotubos, que segundo Trigueiro et al. (2007), analisando imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para o mesmo MWNT purificado, são partículas gráficas, carbono amorfo e partículas metálicas do catalisador.

6 - Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

6.1 – MWNT

A EDS foi realizada para confirmar a composição superficial da amostra. Foram feitas análises em três pontos distintos do material obtendo-se a mesma composição. O resultado de um dos pontos é mostrado na Figura 28. Pode-se perceber que a amostra é composta basicamente de carbono e ferro, confirmando que o resíduo obtido na TG é de óxido de ferro (Figura 25d). O oxigênio pode ser proveniente desse óxido de ferro e o sinal pouco intenso de cobre pode ser devido ao suporte utilizado na análise.

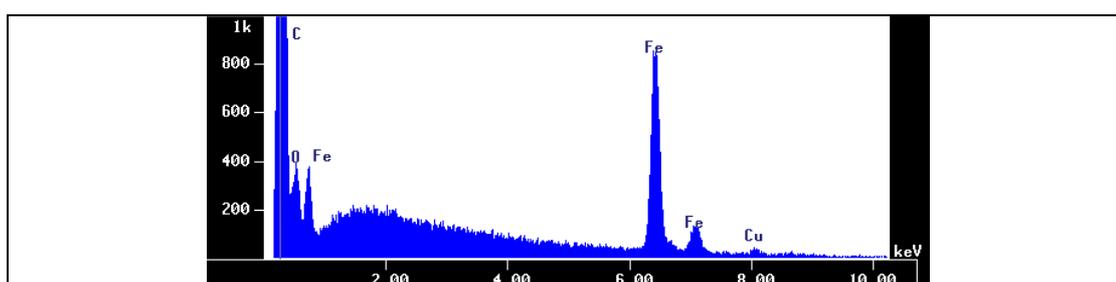


Figura 28 – Linhas de raios X para diferentes elementos obtidas por EDS.

7 – Difração de Raios X (DRX)

7.1 – Negro de fumo

Dados de TG sugeriram a presença de cristalitos de grafite na estrutura do NF. Assim, a difração de raios X foi realizada para a confirmação dessa informação. No difratograma obtido para o negro de fumo no intervalo de 2θ entre 4° e 70° (Figura 29), pode-se verificar picos alargados em aproximadamente 27° e 50° (2θ), com distâncias interplanares de $3,92\text{\AA}$ e $2,11\text{\AA}$, referente aos planos (002) e (101) do grafite, respectivamente. A distância interplanar entre folhas de grafeno (ao longo do eixo c) na estrutura hexagonal perfeita do grafite é de $3,35\text{\AA}$ (dada pelo plano 002) [Almeida Filho e Zarbin, 2006]. A distância interplanar referente ao plano (002), d_{002} , observada para o NF é muito maior que a verificada para o grafite, característica pertencente a uma classe de materiais a base de carbono conhecida genericamente como carbono desordenado [Bertholdo, 2001; Almeida Filho e Zarbin, 2006]. Essa classe de materiais é formada por compostos de carbono que podem apresentar hibridação sp , sp^2 e sp^3 e que possuem grande importância tecnológica, englobando as fibras de carbono, carbono poroso e o carbono ativado [Bertholdo, 2001].

A partir deste dado, observa-se para o negro de fumo estrutura de carbono desordenado e, a presença de cristalitos de grafite, sugerida por Wu e Wag (2002), não foi verificada por esta técnica.

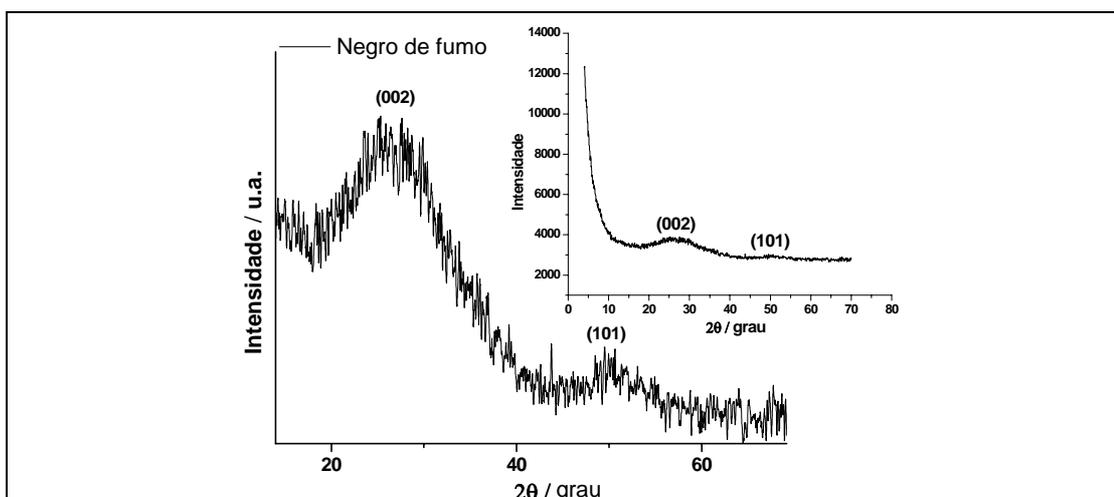


Figura 29 – Difratograma do NF. A imagem maior é uma ampliação para enfatizar a linha por volta de 50° , sendo que o difratograma completo é apresentado no destaque.

8 – Análises Texturais por Isotermas de Adsorção/dessorção de Nitrogênio

8.1 – Negro de Fumo

Geralmente, carbono ativado com alta área superficial e distribuição de poros controlada tem sido utilizado para a produção de eletrodos para capacitores eletroquímicos [Frackowiak e Béguin, 2001]. Esses carbonos são ativados por processos diversos para que altas áreas superficiais estejam disponíveis. Teoricamente, quanto maior a área específica do carbono ativado, maior a capacitância específica esperada. Na prática, a situação é mais complexa. A acessibilidade dos poros aos íons do eletrólito é um fator a ser considerado. A textura dos poros determina a condutividade iônica que está relacionada à mobilidade dos íons dentro dos poros. Assim, o movimento dos íons é mais dificultado em poros pequenos do que em poros maiores [Frackowiak e Béguin, 2001]. Um balanço entre os poros com diâmetro menores que 2nm (microporos) e poros com diâmetro entre 2-50nm (mesoporos) deve ser considerado. Os mesoporos possibilitam a maior mobilidade de íons, diminuindo a resistência interna e conseqüentemente contribuindo para um aumento na capacitância. A presença de microporos é crucial para a formação da dupla camada elétrica. Dependendo do eletrólito (tamanho dos íons), um material de carbono poroso conveniente deve ser selecionado [Frackowiak e Béguin, 2001].

A área superficial do NF foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando os dados de adsorção/dessorção de N₂ nas partículas de negro de fumo (Figura 30a). Verificou-se que a área superficial específica para o NF (Black Pearls 2000) é de 1680 m²/g. Esse valor é da ordem do informado pelo fabricante de 1500 m²/g, muito parecido com o valores calculados por outros grupos para a mesma amostra comercial da Cabot [Richner et al., 2002] e bem próximo aos carbonos ativados mais empregados (2000 m²/g) [Frackowiak e Béguin, 2001]. A distribuição dos poros, calculada pelo método BJH (Figura 30b), mostra a existência de mesoporos. Adicionalmente, a pressões relativamente baixas, a isoterma indica a presença de microporos no material [Frackowiak et al., 2002].

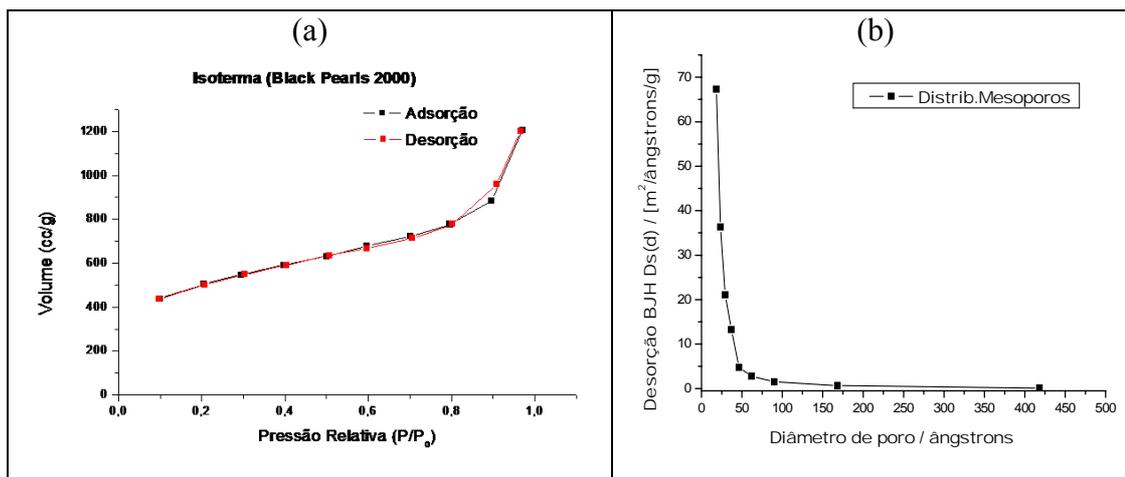


Figura 30 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (BET) do negro de fumo (a) e distribuição de poros (b).

8.2 – MWNT

Como foi discutido, fatores como área superficial, tamanho, distribuição e textura dos poros dos materiais de carbono, são determinantes para sua utilização como eletrodos em capacitores eletroquímicos [Conway, 1999; Frackowiak e Béguin, 2001], visando à obtenção de sistemas com alta capacitância. Analisando os dados da isoterma do MWNT (Figura 31), verifica-se que a área superficial é incrivelmente baixa (da ordem de 25 m²/g) principalmente se comparada à área superficial do NF. Esse resultado não é surpreendente, uma vez que dados da literatura indicam áreas superficiais bem menores que carbono ativado e fibra de carbono [Frackowiak et al., 2000; Li et al., 2004; Yoon et al., 2004]. Valores de área superficial tão baixos quanto 9,63m²/g (MWNT) foram relatados [Yoon et al., 2004], podendo chegar a 411m²/g (MWNT) [Frackowiak et al., 2000] dependendo do método e condições de síntese. A abordagem empregada na maioria dos casos é a ativação desses nanotubos com tratamento com plasma de NH₃ ou ácido, obtendo-se áreas superficiais que aumentam de 9,63 para 86,52 m²/g (MWNT) e de 188,73 para 279,01 m²/g (MWNT), respectivamente [Yoon et al., 2004; Li et al., 2004]. No entanto, Li et al. (2004) constataram que a ativação com ácido diminui a quantidade de microporos. Pela isoterma da Figura 31, verifica-se que os MWNT apresentam quantidade muito pequena de microporos (observado a pressões relativamente baixas [Frackowiak et al., 2002]) sendo que a histerese indica a presença de mesoporos.

No entanto, os nanotubos apresentam razão comprimento/diâmetro maior que as cargas normalmente utilizadas em capacitores, como o carbono ativado e negro de fumo, que é da ordem de 10 [Collins e Hagerstrom, 2007]. Assim, há possibilidade de se atingir condução eletrônica em nanocompósitos polímero/nanotubo em concentrações bem menores de carga (limiar de percolação), com a síntese de materiais altamente condutores [Musumeci et al., 2007]. A utilização dos nanotubos em eletrodos de capacitores eletroquímicos de dupla camada pode contribuir para a geração de dispositivos com alta densidade de potência [Du et al., 2005].

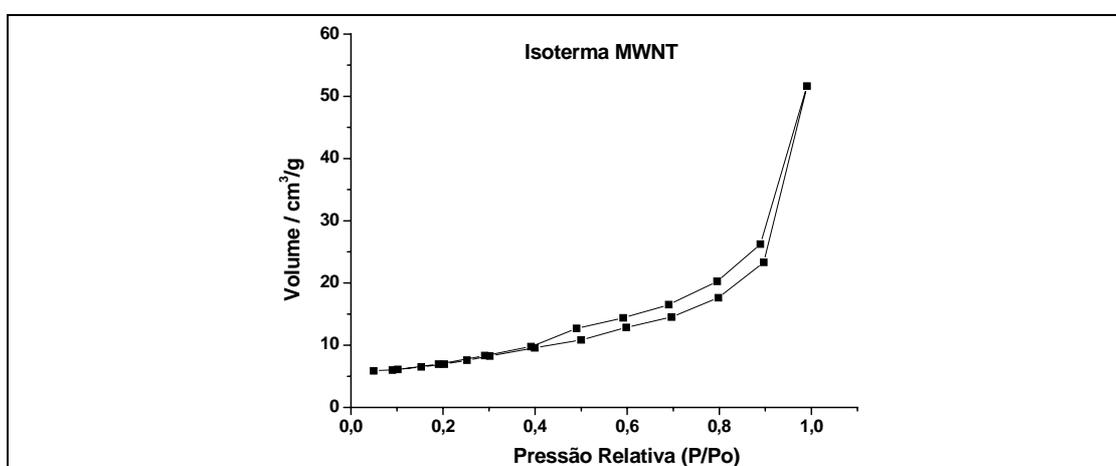


Figura 31 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (BET) do MWNT.

CAPÍTULO 4 – SISTEMAS COM PEO E NF

Neste capítulo serão discutidos os resultados dos materiais preparados com Poli(óxido de etileno) (PEO100) da Aldrich, copolímero bloco poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol) bis (2-aminopropil éter) – H₂N-PPG-PEG-NH₂) (NPPP) da Aldrich, negro de fumo da Cabot e percolorato de lítio (LiClO₄) da Aldrich.

1 – Eletrólitos Sólidos Poliméricos (EP)

Inicialmente, preparou-se soluções de eletrólito polimérico utilizando-se poli(óxido de etileno) de massa molar 8.000 g/mol como matriz polimérica e perclorato de lítio (LiClO₄) como fonte de íons. No entanto, todas as camadas preparadas curto-circuitaram durante as medidas de impedância devido à sua baixa estabilidade dimensional. A estratégia empregada para contornar esse problema foi a de utilizar uma matriz polimérica de alta massa molar para introduzir melhores características mecânicas nos filmes. Assim, novas formulações foram preparadas utilizando-se o PEO de massa molar 100.000 g/mol (PEO 100).

Ocorreram vários problemas com a utilização do PEO100 no preparo e deposição dos fluidos. Um tempo muito maior foi requerido para a dissolução no THF. Foram necessários aproximadamente sete dias de agitação, com aquecimento, para que a dissolução fosse alcançada. O sal foi adicionado após esse processo para evitar dificuldades adicionais. Além disso, a precipitação do material no frasco de armazenamento era frequente com a queda da temperatura. A deposição das camadas de eletrólito realizada por “spray casting” também ficou prejudicada devido à agregação do material no aerógrafo, ocorrendo entupimento na maioria das vezes.

Como relatado, as dificuldades de se utilizar uma matriz polimérica de alta massa molar no preparo de camadas do eletrólito foram inúmeras. Para contornar esses problemas, principalmente os relacionados à solubilização e deposição do eletrólito, utilizou-se como estratégia o preparo de blendas poliméricas. Com essa abordagem, buscou-se também diminuir a cristalinidade da matriz [Mendolia e Farrington, 1995] e aumentar a flexibilidade das cadeias do poliéter [Franco et al., 2000] para garantir os melhores resultados de condutividade iônica dos materiais. Assim, o copolímero poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol) bis(2-aminopropil éter) H₂N-PPG-PEG-PPG-NH₂ (NPPP) foi

misturado com o PEO100. A frequente precipitação do PEO100 nos fluídos e uma menor homogeneidade das camadas dos eletrólitos depositadas podem ser associadas à elevada massa molar do PEO100 bem como à presença de sal de lítio em alta concentração no meio. A tarefa de se formular fluidos para preparar camadas de eletrólitos para um dispositivo eletroquímico polimérico sólido é uma situação muito limitada. O sal é indispensável e, a utilização de um surfactante iônico para ajudar na dispersão da carga é inaceitável, pois este pode introduzir instabilidade eletroquímica. Assim, com a formação das blendas, o copolímero tribloco com terminação amino poderia agir como um surfactante não-iônico, promovendo uma morfologia especial pela interação com o PEO.

1.1 – Preparo e deposição dos filmes

Para o preparo dos eletrólitos, a concentração de sal (18% (em massa)) foi escolhida, considerando-se os melhores resultados de condutividade para sistemas baseados em PEO descritos na literatura [Gray, 1997] e verificados em outros trabalhos do grupo [Pernaut e Goulart, 1995; Furtado et al., 2001], garantindo uma alta concentração de espécies iônicas “livres” ($\cong 89\%$) [Furtado et al., 1999].

A proporção PEO:NPPP nas blendas foi testada (20 a 50% de NPPP em massa) na tentativa de se obter camadas com razoável estabilidade dimensional após a adição do sal. Com a deposição e secagem, verificou-se que os eletrólitos preparados com 20% de NPPP (em massa) foram os que apresentaram as melhores características mecânicas. Por isso, essa foi a composição utilizada em todo trabalho. Deve-se ressaltar que as blendas podem ser preparadas na forma de filme, o que não ocorre com os eletrólitos, que embora sólidos, não formam filmes devido à grande quantidade de sal utilizada.

Como descrito no Capítulo 2, dois procedimentos foram empregados para o preparo dos eletrólitos, que apresentam a composição de 18% de LiClO_4 (em relação à massa total do eletrólito) em matriz da blenda PEO100:NPPP (80:20). No primeiro, o PEO100 e o NPPP foram adicionados ao mesmo tempo num frasco com o THF e, após a solubilização dos mesmos (que ocorreu com aquecimento brando) o sal foi acrescentado para a produção do eletrólito EPPEONPPPa. Já o eletrólito EPPEONPPPb foi preparado com a dissolução de cada polímero em separado (feita

em frascos diferentes). O sal foi adicionado à solução do NPPP e, somente após completada a dissolução de todos os componentes (sob aquecimento brando), as duas soluções foram misturadas. Observou-se que com a formação da blenda, a dissolução do PEO100 foi mais rápida, sendo que as duas soluções de eletrólitos (EPPEONPPPa e EPPEONPPpb) foram menos sensíveis às variações de temperatura durante o tempo de armazenamento dos fluidos antes da deposição por “spin” e “spray casting”. A viscosidade dos fluidos foi mantida abaixo de 15 cP para proporcionar uma melhor deposição dos filmes pelas técnicas de “spray” e “spin casting”. Após a deposição, os sólidos obtidos foram secos em estufa à vácuo a 90°C por 12h e então transferidos para um dessecador e mantidos sob vácuo até sua utilização. Uma amostra do eletrólito EPPEONPPPa foi seca somente no dessecador (sem utilização da estufa), com vácuo sendo realizado repetidas vezes para eliminação do solvente residual. Esta amostra será denominada EPPEONPPPa* ao longo deste capítulo.

Foi verificado que a morfologia da superfície das camadas depositadas era independente da técnica utilizada para a deposição (“spin” ou “spray casting”). Por isso, em todo o trabalho, manteve-se apenas a técnica de “spray casting”, que é a técnica de execução mais rápida e menos trabalhosa, não sendo necessário controle de parâmetros como velocidade de rotação como na técnica de “spin casting”.

Os eletrólitos preparados foram caracterizados por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de impedância (EI) e microscopias.

1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV das superfícies da blenda e um dos eletrólitos (a superfície dos três eletrólitos é essencialmente a mesma) são apresentadas na Figura 32.

Pode-se verificar que existem grandes diferenças entre a superfície da blenda e dos eletrólitos, sendo que na primeira, estruturas filamentosas são detectadas. Não foram observadas esferulitas relacionadas à cristalização dos polímeros. Em aumentos maiores são verificadas rachaduras na superfície da blenda, que podem ter sido causadas durante a aquisição das imagens, e sugerem a fusão preferencial do copolímero (T_{fus} é menor que do PEO100). Já para o eletrólito, observa-se uma

superfície lisa e homogênea, sem a presença de fases distintas que poderiam ser relacionadas ao PEO ou ao NPPP isoladamente. As imagens mostram que o sal modifica drasticamente a estrutura e as propriedades dos polímeros. De fato, 18% (em massa) de sal deve ser uma composição próxima da eutética no diagrama de fases desse sistema e, portanto, a cristalização é inibida.

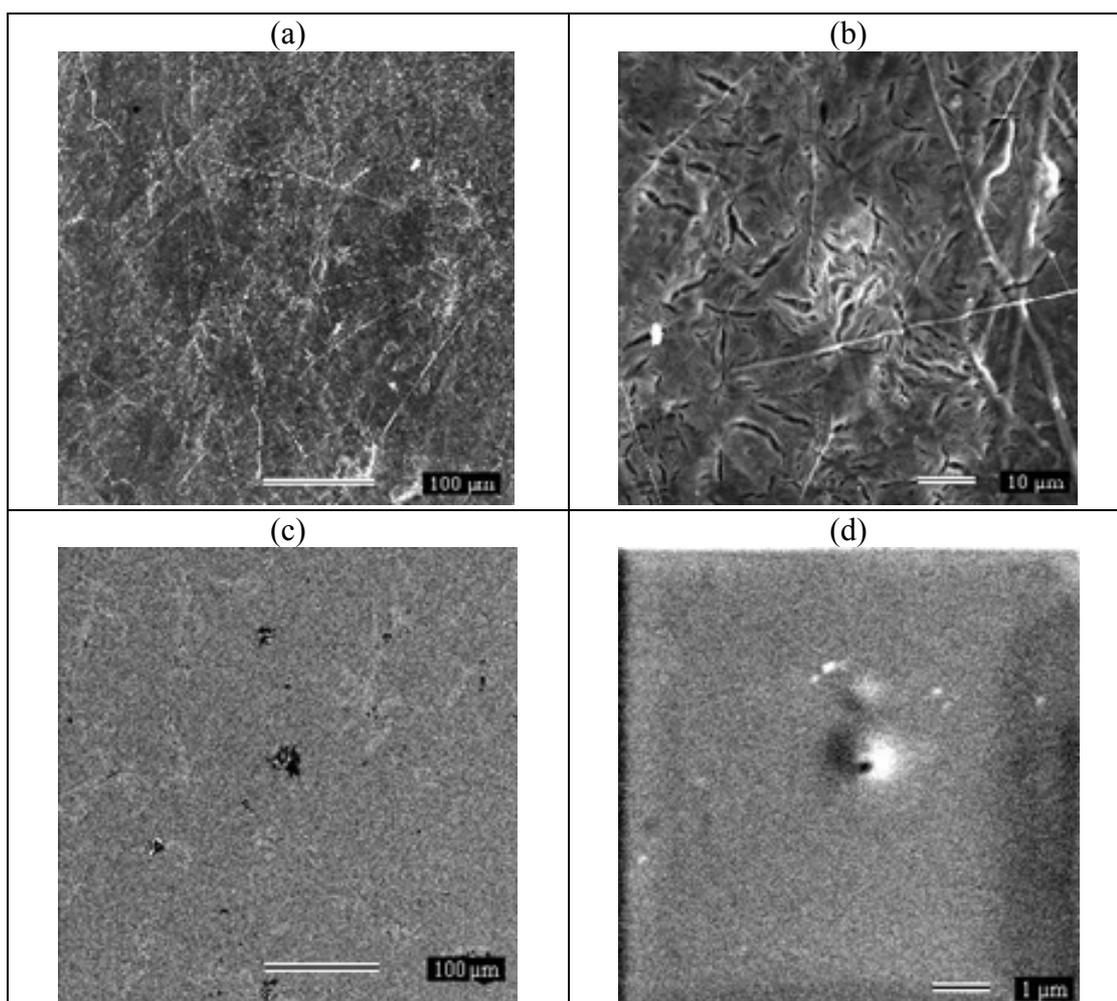


Figura 32 – Micrografias das amostras: (a), (b) blenda PEO:NPPP (80:20) (BLD); (c), (d) eletrólito EPPEONPPPa*, em diferentes magnitudes.

1.3 – Microsonda Eletrônica (ME)

A composição da superfície dos filmes foi analisada através de microsonda, por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) (Figura 33). Os espectros de EDS foram obtidos em diferentes pontos das amostras. Os sinais de carbono estão relacionados à matriz polimérica, enquanto que os de cloro aos ânions ClO_4^- do sal.

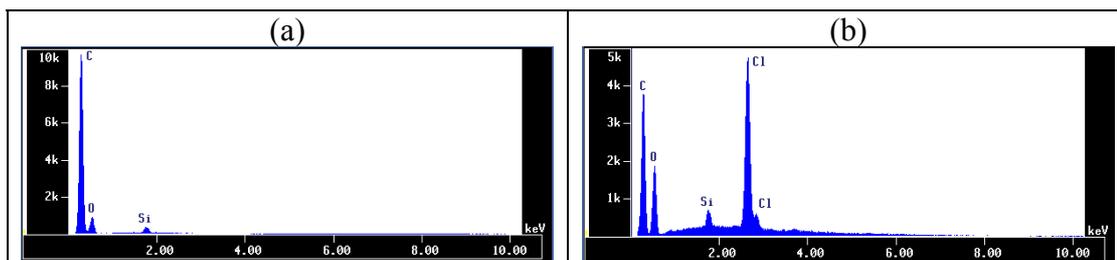


Figura 33 – Espectros de EDS para a blenda (a) e eletrólito EPPEONPPPa (b).

Não foram observadas variações para a razão C/Cl nos diferentes pontos analisados nos eletrólitos, corroborando os resultados de MEV de que a superfície dos eletrólitos é completamente homogênea, com o sal bem distribuído por todo o eletrólito sem ocorrência de precipitação. O Si observado foi atribuído às partículas de baixa granulometria da sílica gel do dessecador que podem ter aderido aos filmes durante a etapa de secagem sob vácuo.

1.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para reforçar o que foi observado por MEV e EDS, a microscopia de força atômica foi utilizada para verificar a presença de esferulitas (ou de lamelas que as compõem) relacionadas à cristalização dos polímeros nos eletrólitos (Figura 34).

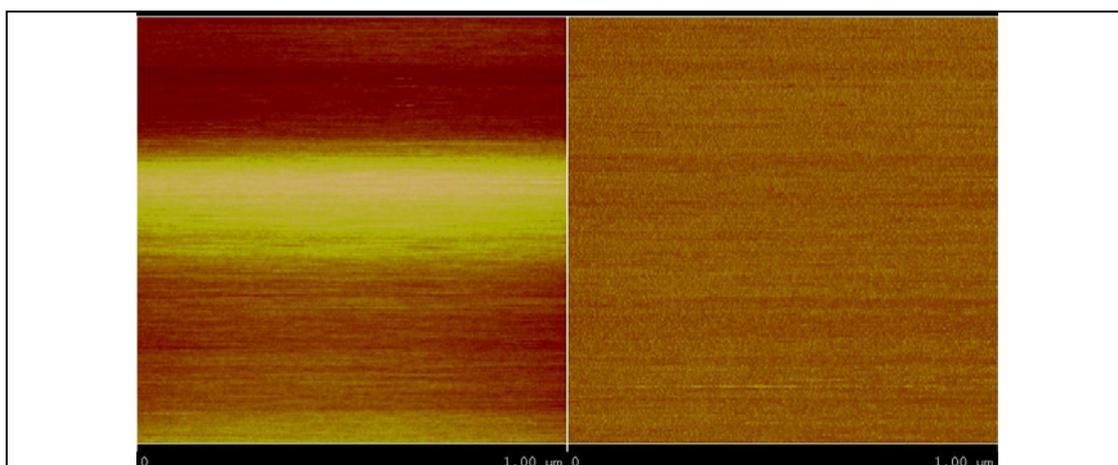


Figura 34 – Imagens de AFM: topográfica (direita) e por contraste de fases (esquerda) para o eletrólito EPPEONPPPa*. Escala: 1 μm x 1 μm.

Pode-se verificar que, semelhante ao observado no MEV, o eletrólito apresenta superfície completamente homogênea. A mesma composição química da superfície foi verificada nos espectros de EDS e corroborada pelas imagens de

contraste de fases. Esses resultados permitem concluir que não existe segregação de fase do sal de lítio ou do sistema polímero/sal. Essas imagens também confirmam o resultado de DSC que será apresentado a seguir de que a cristalinidade dos polímeros foi drasticamente diminuída com a adição do sal. Nenhuma esferulita, tão comum devido à cristalização do PEO [Machado et al., 2007], foi observada. Jaipal-Reddy e Chu (2002) utilizaram técnicas de difração de raios X, DSC e microscopia ótica com polarizador (PLOM) para estudar a evolução da cristalinidade com a concentração de sal em eletrólitos preparados com PEO 600.000g/mol e KI. Por PLOM eles verificaram que o tamanho das esferulitas diminuía com o aumento da concentração de sal até serem completamente destruídas na concentração de KI igual a 20% em massa, resultado corroborado por raios X e DSC [Jaipal-Reddy e Chou, 2002]. Rocco e colaboradores (2004) observaram o mesmo comportamento em eletrólitos preparados com a blenda PEO (600.000g/mol)/Poly(bisfenol A-co-epiclorohidrina - PBE(800-950g equiv⁻¹) e LiClO₄, constatando que a completa ausência de esferulitas em concentrações de sal iguais ou superiores a 10% (em massa) era devido à supressão da cristalinidade pelo LiClO₄ [Rocco et al., 2004]. De fato, como já discutido, a concentração de sal empregada nos eletrólitos EPPEONPPP era conhecida para o sistema PEO:LiClO₄ por levar à diminuição da cristalinidade [Gray, 1997].

1.5 – Termogravimetria (TG)

As curvas TG e DTG para o PEO100, NPPP, blenda e eletrólitos, em ar, são mostradas na Figura 35.

A degradação térmica da blenda acontece em pelo menos quatro estágios, com os três primeiros intimamente ligados, semelhante ao copolímero. As perdas de massa são da ordem das verificadas para os polímeros isolados (perdas globais). Há apenas uma pequena diminuição da estabilidade térmica em relação aos polímeros constituintes (curva TG).

Não existem grandes diferenças entre os eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb frente à degradação térmica. Uma primeira perda de massa é observada em temperaturas menores que 100°C resultante da eliminação de umidade em virtude da presença do sal, como pode ser verificado na Tabela 5. Após essa

etapa acontece a degradação dos eletrólitos em três estágios. A principal diferença observada entre os dois eletrólitos está relacionada à perda de massa em cada um dos estágios e à presença de resíduo no eletrólito EPPEONPPPa (Tabela 5). Pode-se verificar que o sal é responsável pelo aumento da estabilidade térmica desses sistemas (Tabela 5). Os máximos de degradação relativos aos dois primeiros estágios de degradação ocorrem por volta de 295°C e 374°C, respectivamente, para os dois eletrólitos. Apenas no último estágio, relacionado à degradação de subprodutos das etapas anteriores, é que se observa diferença de 45°C nesses máximos. A nova conformação das cadeias poliméricas, devido à coordenação do Li^+ pelos oxigênios dos grupamentos éteres, aparentemente protege as ligações C-C e C-O do rompimento pela ação da temperatura numa atmosfera oxidativa.

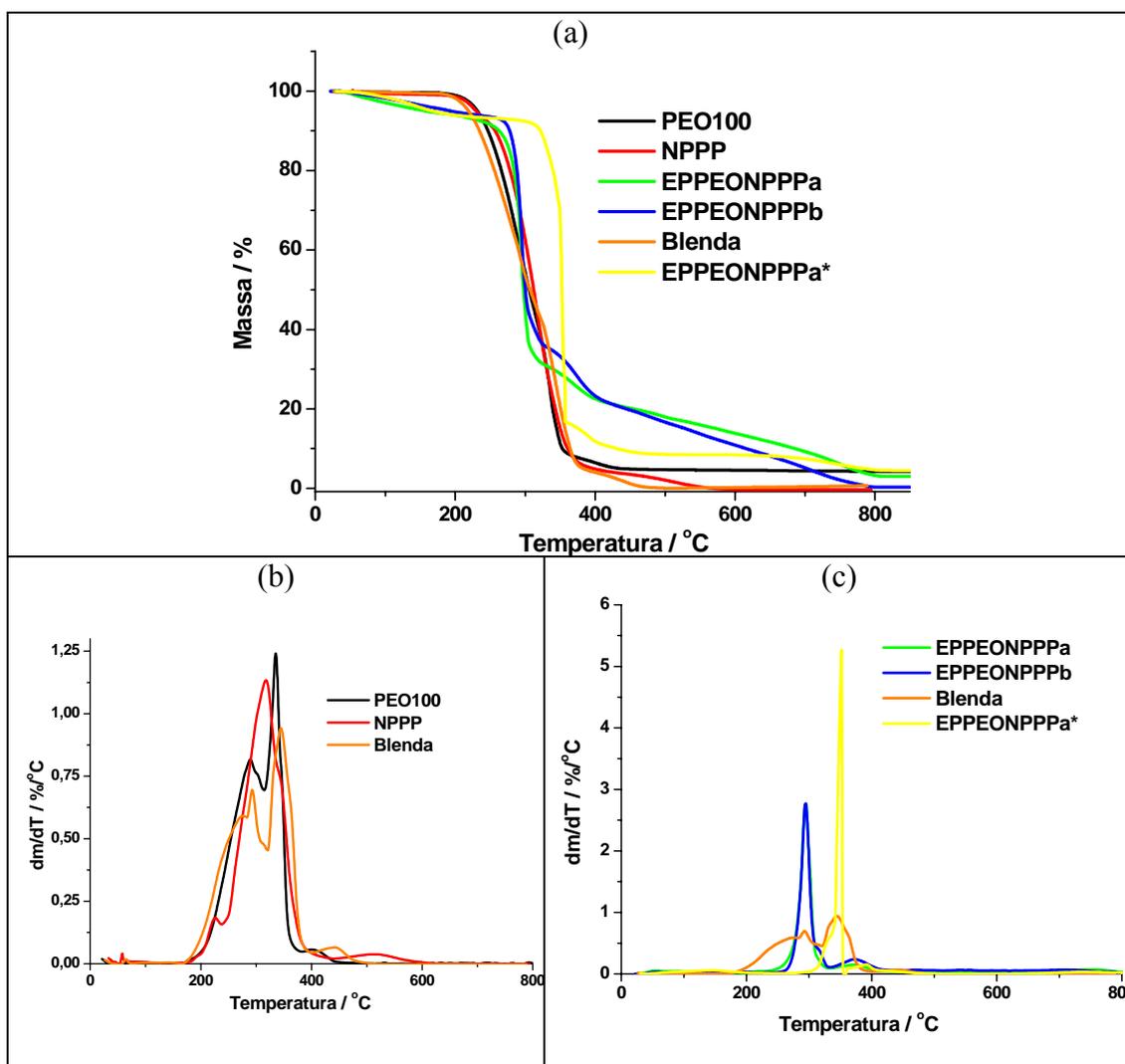


Figura 35 – (a) Curvas TG para PEO100, NPPP, blenda e eletrólitos; (b) curva DTG para PEO100, NPPP, blenda e (c) curva DTG para a blenda e eletrólitos.

Já o eletrólito EPPEONPPPa* apresenta um perfil de degradação bem distinto dos outros dois eletrólitos segundo as temperaturas e degradação e perdas de massa (Figura 35 e Tabela 5), indicando diferença estrutural em relação aos eletrólitos que foram secos em estufa. No entanto, como foi observado para os eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb, o sal é responsável pelo aumento da estabilidade desse eletrólito em relação a blenda, seguindo o que foi exposto acima.

Tabela 5 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.

Amostra	T _{inicial}	T _{final}	Perda de Massa (%)	T _{máx.}	Resíduo em 800°C (%)
PEO100	274	347	94	288	
				335	
	395	429	3	406	3
NPPP	271	348	94	224	
				318	
				344	
	476	559	6	521	0
BLENDA	268	365	96	274	
				294	
				346	
	422	468	4	443	0
EPPEONPPPa*	91	182	7	145	
	349	356	84	352	
				391	
	681	780	5	733	4
EPPEONPPPa	45	111	5	53	
	286	299	72	294	
	354	395	6	373	
	680	777	15	756	2
EPPEONPPPb	74	150	6	54	
	288	302	62	295	
	355	394	13	374	
	683	748	19	711	0

1.6 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Como no caso dos polímeros, para a avaliação das propriedades térmicas dos eletrólitos foram empregadas três corridas de aquecimento/resfriamento de -100°C até 120°C para verificar a influência de umidade na T_g, T_{fus}, T_{cris} e variação das

entalpias. Os valores descritos para essas propriedades foram retirados da segunda corrida de aquecimento (Figura 36 e Tabela 6) após eliminação de umidade, uma vez que a água plastifica o polímero causando diminuição do valor da temperatura de transição vítrea (T_g). A terceira corrida foi realizada para garantir que houve reprodutibilidade dos valores, dentro dos erros da medida.

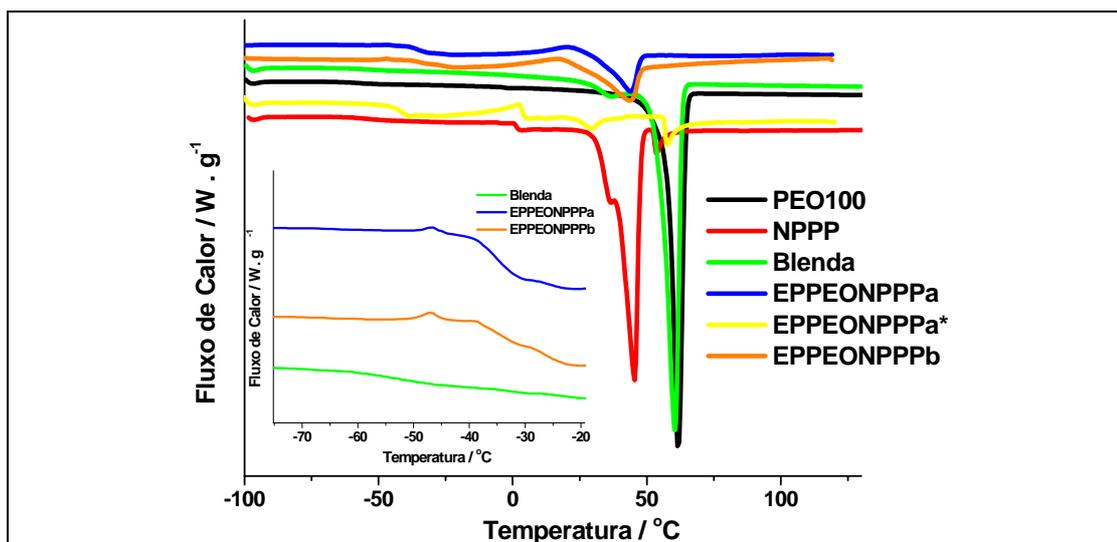


Figura 36 - Curvas DSC da segunda corrida de aquecimento para PEO100, NPPP, blenda e eletrólitos. No detalhe as T_g 's da blenda e eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb.

Analisando os valores obtidos para T_g , T_{fus} e $\Delta_{fus}H$, pode-se verificar que apenas uma transição vítrea foi observada para a blenda (BLD) em -52°C (mostrada no detalhe da Figura 36), indicando miscibilidade entre os polímeros. Deve-se considerar que existem apenas 20% (em massa) de NPPP na blenda e que 95% (em massa) do copolímero é formado por unidades de PEG. Dois picos endotérmicos são verificados em 36°C e 61°C , sendo que o primeiro, com $\Delta_{fus}H$ muito baixa, está possivelmente relacionado à fusão de estruturas associadas ao copolímero (provavelmente unidades de $\text{H}_2\text{N-PPG}$ próximas à região cristalina de PEG ou PEO100), enquanto que o segundo deve-se à fusão dos segmentos EO presentes no PEO100 e no copolímero. A cristalinidade não foi alterada com a formação da blenda.

Os dados apresentados na Tabela 6 mostram que os eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb são bem parecidos, em termos de propriedades térmicas. O procedimento de preparação é diferente no sentido de que os polímeros foram

dissolvidos separadamente e o sal acrescido à solução do NPPP antes da mistura das soluções para o preparo do EPPEONPPPb. Isso foi realizado para testar a possibilidade de solvatação preferencial do sal por um dos polímeros da blenda. Assim, do ponto de vista de suas propriedades térmicas, ambos os eletrólitos têm estrutura polímero/sal similares. A única T_g encontrada para esses dois eletrólitos confirma a miscibilidade entre o PEO e o copolímero. De fato, essa miscibilidade já havia sido observada na blenda e a presença do sal não alterou esse comportamento. No eletrólito seco apenas no dessecador (EPPEONPPPa*), observam-se duas T_g 's, sendo verificado um aumento na 1ª temperatura de transição vítrea para -41°C . A segunda T_g desse eletrólito é similar ao valor da 2ª T_g do copolímero ($T_g = 1^\circ\text{C}$) e parece indicar que não existem interações entre os cátions Li^+ e a parte PPG-NH₂ terminal. No entanto, no eletrólito preparado pelo mesmo procedimento e aquecido a 90°C (EPPEONPPPa), observa-se apenas uma T_g , indicando que o EPPEONPPPa* não alcançou o equilíbrio termodinâmico. Isso indica que o aquecimento em estufa foi importante para a compatibilização entre os polímeros.

Tabela 6 – Propriedades térmicas, para os diferentes sistemas, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

Amostra	T_g ($^\circ\text{C}$) “midpoint”	T_{crist} ($^\circ\text{C}$)	$\Delta_{\text{crist}}H$ (J/g)	T_{fus} ($^\circ\text{C}$)	$\Delta_{\text{fus}}H$ (J/g)
PEO100	-57	-	-	62	122
NPPP	-54 e 1	-	-	36*/45 e 54	115 e 5
Blenda	-52	-	-	36 e 61	2 e 125
EPPEONPPPa	-35	21	10	44	21
EPPEONPPPa*	-41 e 3	-	-	29 e 58	5 e 9
EPPEONPPPb	-35	17	11	44	23

* Ombro

Em todos os eletrólitos, a presença do sal causa um aumento na temperatura de transição vítrea da matriz, uma vez que há aumento da energia necessária aos movimentos rotacionais (das ligações C-C e C-O do polímero) devido à interação polímero/cátion. Isso resulta numa variação negativa da entropia, ΔS_p , com a mudança conformacional das cadeias poliméricas que perdem graus de liberdade por causa da organização em volta dos Li^+ [Bruce e Gray, 1997]. Houve também um decréscimo da temperatura de fusão principal e redução drástica da cristalinidade da matriz. É conhecido que eletrólitos poliméricos formam compostos cristalinos em

certas composições discretas de polímero e sal [Berthier et al., 1983; Quartarone et al., 1998; Gadjourova, et al., 2001]. No entanto, pode-se obter eletrólitos amorfos ao longo de extensa gama de composições e temperaturas [Gadjourova, et al., 2001]. No campo de eletrólitos poliméricos, a diminuição da cristalinidade é freqüentemente considerada um fator importante na melhoria da condutividade. O transporte iônico rápido acontece nas regiões amorfas do eletrólito devido à mobilidade dos segmentos de cadeia da matriz polimérica [Berthier et al., 1983; Quartarone et al., 1998]. De fato, nos eletrólitos preparados neste trabalho, esse efeito na cristalinidade era esperado porque a razão molar [O]/[Li] empregada é uma composição eutética conhecida para o sistema PEO:LiClO₄ [Gray, 1997] que conduz a uma diminuição da cristalinidade. Os resultados discutidos acima são típicos de eletrólitos sólidos poliméricos, no qual os cátions Li⁺ interagem com o oxigênio dos grupamentos éteres com a formação de estrutura amorfa mais rígida, mas com concorrente forte diminuição da cristalinidade [Armand, 1987; Gray, 1997].

1.7 – Espectroscopia de Impedância (EI)

A espectroscopia de impedância foi a técnica escolhida para a avaliação da condutividade dos filmes dos eletrólitos. O estudo da condutividade em função da temperatura foi conduzido no resfriamento após um primeiro aquecimento até 100°C (isoterma por 1h) para minimizar possíveis desvios na condutividade devido à presença de solvente residual (ou umidade) e de contato entre o eletrólito/coletor de corrente.

Bruce (1987) destaca que o comportamento eletroquímico de um eletrólito polimérico pode ser representado por um circuito equivalente no qual a migração dos íons, em um experimento de corrente alternada (como a espectroscopia de impedância eletroquímica), é representada por um resistor R_b , enquanto que a polarização dielétrica das cadeias poliméricas é simbolizada por um capacitor C_b . Esses dois elementos do circuito estão em paralelo e sua combinação dá origem a um semicírculo no plano de impedância complexo (diagrama de Nyquist) em altas frequências. A polarização de ambos cátions e ânions na superfície das placas do coletor de corrente bloqueador é representada por um capacitor C_e , em série com os elementos anteriores (R_b e C_b), o qual dá origem a uma linha vertical no plano de

impedância complexo em baixas frequências. O circuito equivalente total é representado por $(R_b C_b) C_e$ [Bruce, 1987]. Esse comportamento é descrito para um eletrólito ideal. Num eletrólito real, o semicírculo encontra-se significativamente alargado e rebaixado e a linha do capacitor, (dupla camada formada pelos íons na superfície das placas do coletor de corrente) desenvolve um ângulo menor que 90° com o eixo da impedância real (Z') no diagrama de Nyquist, devido à rugosidade do coletor de corrente (Figura 37) [Bruce, 1987]. Nesse caso a capacitância C_e é representada por um elemento de constante de fase (CPE ou Q) devido à não-idealidade do sistema.

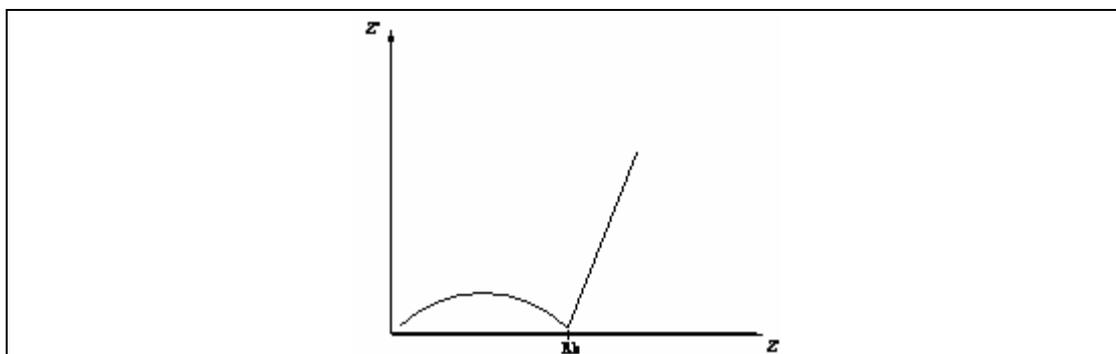


Figura 37 – Representação no diagrama de Nyquist de um eletrólito polimérico.

Na Figura 38 podem ser vistos os diagramas de Nyquist para os três eletrólitos. Nas temperaturas de 55°C a 95°C , os fenômenos descritos acima [Bruce, 1987] foram observados para os eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb, com o semicírculo significativamente rebaixado e a linha do capacitor desenvolvendo um ângulo menor que 90° com o eixo da impedância real (Z') no diagrama de Nyquist. Para temperaturas abaixo de 45°C , um segundo semicírculo começa a ser verificado em altas frequências, como pode ser constatado na Figura 38a, principalmente na temperatura de 25°C . Marzantowicz e colaboradores [Marzantowicz et al., 2006a; Marzantowicz et al., 2006b] fizeram um estudo detalhado da condutividade em função da variação de temperatura para eletrólitos preparados com PEO 5.000.000g/mol e $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, realizando medidas de espectroscopia de impedância e microscopia óptica com luz polarizada simultaneamente. Esses autores verificaram que abaixo da temperatura de fusão dos eletrólitos (para medidas realizadas por resfriamento após aquecimento acima da T_{fus}), os eventos observados no diagrama de Nyquist em frequências altas e médias mudavam de um semicírculo

destorcido para dois semicírculos, acompanhado pelo crescimento de esferulitas devido à cristalização do PEO. O aparecimento desses dois semicírculos está relacionado com a existência de uma fase cristalina densa, compactando a fase amorfa e criando um caminho muito tortuoso para os portadores de carga [Marzantowicz et al., 2006a; Marzantowicz et al., 2006b]. É provavelmente o que acontece nos eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb cuja temperatura de fusão é de 44°C.

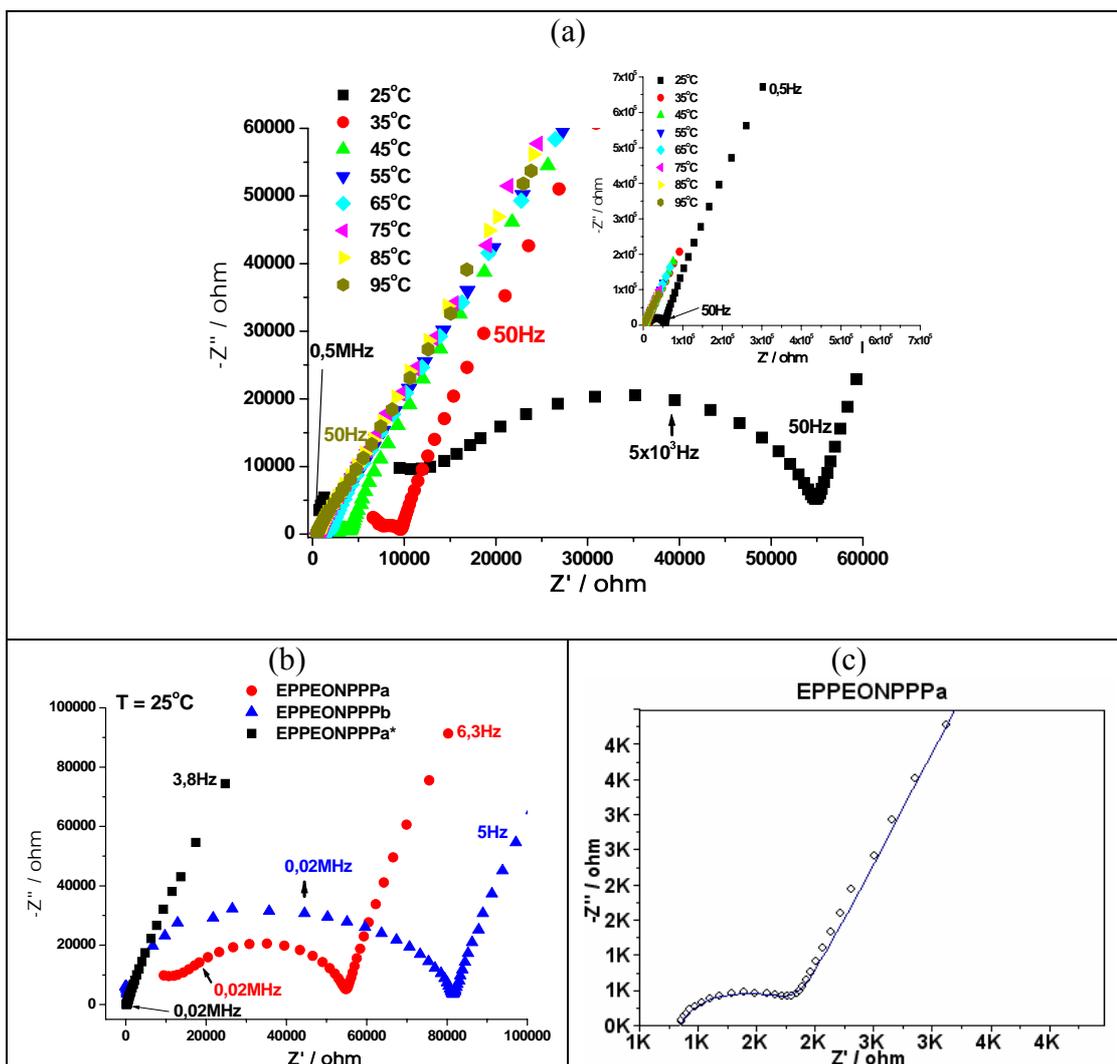


Figura 38 – (a) Diagrama de Nyquist para o eletrólito EPPEONPPPa com dados da faixa de temperatura de 25°C-95°C; (b) diagrama de Nyquist dos três eletrólitos a 25°C; (c) um exemplo de simulação utilizando o programa FRA (pontos = dados experimentais; linha azul = resultado da simulação) em $T = 65^\circ\text{C}$.

Para o eletrólito EPPEONPPPa*, verifica-se apenas o elemento relacionado à polarização dos cátions e ânions na interface eletrólito/coletor em toda a faixa de temperatura estudada. Aparentemente, todos os eventos estão deslocados para valores de frequências maiores nesse sistema. Assim, devido a uma limitação técnica do aparelho, não se consegue obter/observar a separação dos processos descritos anteriormente por Bruce (1987).

Pela Figura 38a, pode-se verificar um comportamento sistemático em função da temperatura para o eletrólito EPPEONPPPa: há a diminuição da resistência com o aumento da temperatura. Esse mesmo efeito também foi observado para os outros eletrólitos.

O comportamento eletroquímico apresentado nos diagramas de Nyquist (Figura 38) pelos eletrólitos EPPEONPPPa e EPPEONPPPb foi simulado segundo o circuito equivalente (RbQb)Qe descrito por Bruce (1987), utilizando o programa FRA do próprio AUTOLAB (EchoChimie) que se baseia no método de mínimos quadrados, para a obtenção dos valores de resistência. A capacitância C_e foi substituída por Q (elemento de constante de fase) devido ao desvio da idealidade dos sistemas. Várias tentativas foram realizadas até que os erros relacionados aos parâmetros (R, Q, n) ficassem abaixo de 5% (na maioria dos casos abaixo de 1%). A concordância entre os dados experimentais e a simulação pode ser verificada no exemplo da Figura 38c. Deve-se ressaltar que nas temperaturas abaixo de 45°C, não foi possível a simulação do primeiro semicírculo por ele estar incompleto, o que resultava em erros altos nos valores de R, Q e n. Para o eletrólito EPPEONPPPa*, apenas a reta observada foi simulada pelo circuito RQe.

Com os valores de resistência obtidos, calculou-se a condutividade desses eletrólitos com o emprego da Equação 1:

$$C = \frac{l}{A.R} \quad (18),$$

com os valores de espessura em torno de $l = 1,97\text{mm}$ e área fixa de $A = 28,27\text{mm}^2$ para todos os eletrólitos.

Na Figura 39a é mostrado o diagrama de Arrhenius para esses eletrólitos. Obteve-se valores de condutividade a temperatura ambiente na ordem de $1,54 \times 10^{-5}$

S/cm, $1,28 \times 10^{-5}$ S/cm e $8,68 \times 10^{-6}$ S/cm para os eletrólitos EPPEONPPPa*, EPPEONPPPa e EPPEONPPPb, respectivamente. Como discutido anteriormente, valores de condutividade a temperatura ambiente para eletrólitos poliméricos sólidos estão entre 10^{-8} e 10^{-5} S/cm [Gray, 1997] e dependem de fatores como grau de cristalinidade da matriz polimérica, concentração do sal, metodologia de deposição das camadas, entre outros parâmetros. Os valores de condutividade obtidos para os eletrólitos EPPEONPPP estão coerentes com os melhores resultados da literatura [Gray, 1997; Pernaut e Goulart, 1995; Quartarone et. al., 1998; Furtado et al., 2001].

Acima da fusão, observa-se um ligeiro aumento na condutividade dos eletrólitos (de cerca de duas vezes), indicando que embora aconteça cristalização, ela não tem um efeito tão marcante na condutividade.

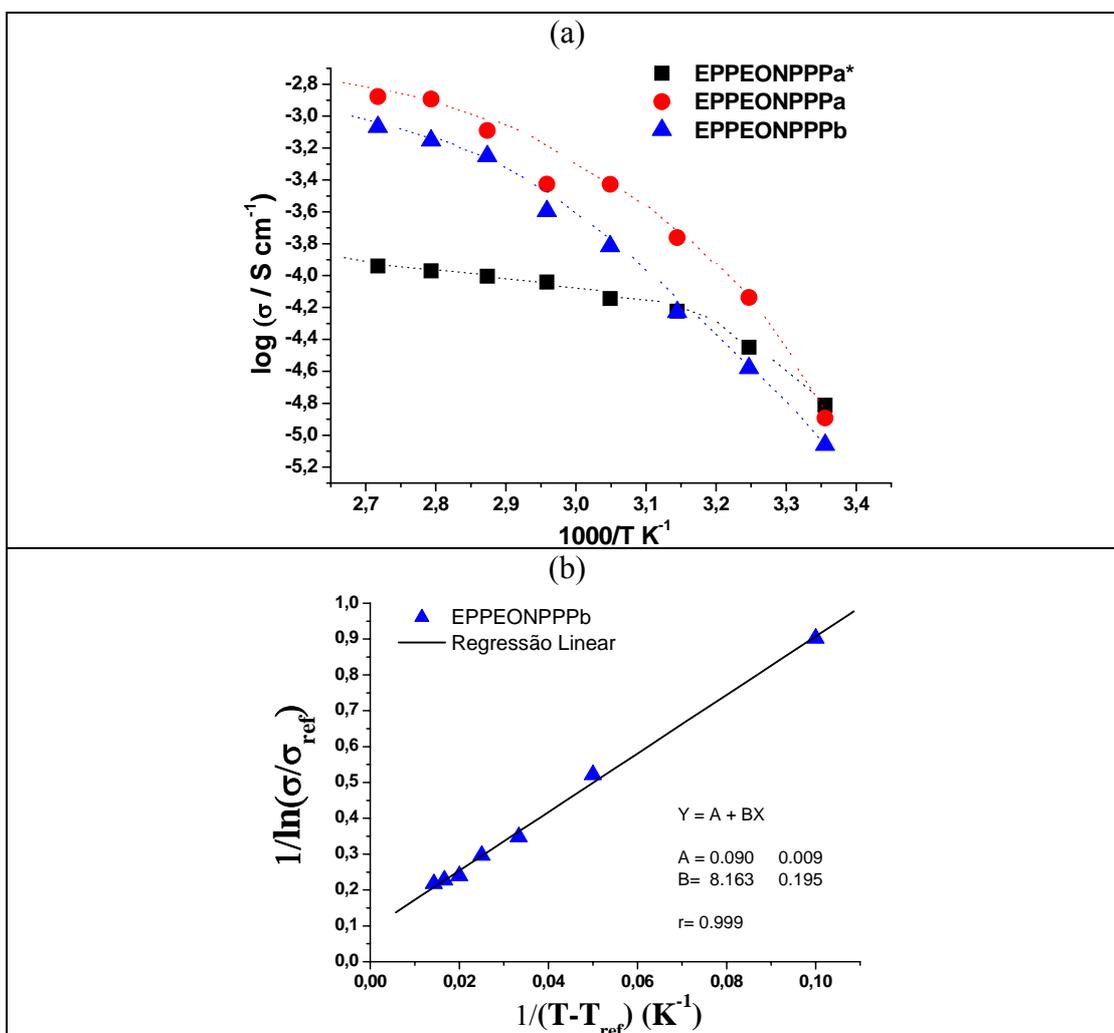


Figura 39 – (a) Diagrama de Arrhenius para os eletrólitos; (b) Exemplo de cálculo dos parâmetros C_1' e C_2' . As linhas tracejadas em (a) apenas sugerem um comportamento.

A dependência da condutividade iônica com a temperatura para eletrólitos completamente amorfos preparados com PEO e cátions Li^+ , apresenta um padrão típico no diagrama de Arrhenius (uma parábola decrescente) e, como já discutido, pode ser descrita por equações coerentes com a teoria do volume livre como as equações de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (Equação 1) e Williams-Landel-Ferry (WLF) (Equação 2) [Watanabe et al., 1987; Hamaide, 1994].

A equação de VTF originalmente foi utilizada com sucesso para líquidos superesfriados, enquanto que o formalismo de WLF foi aplicado a sistemas amorfos (alguns polímeros) [Williams et al., 1955; Bruce e Gray, 1997], indicando mecanismos de relaxação peculiares frente à variação de temperatura para esses sistemas. Como discutido anteriormente, essas duas equações são matematicamente equivalentes [Fontanella, 1999; Angell, 1997]. Ambas as equações descrevem mecanismos não ativados pelos quais os cátions se movem de um sítio para outro sem a necessidade de uma energia de ativação, devido ao acoplamento desse movimento com a movimentação segmentacional das cadeias dos polímeros [Albinsson e Mellander, 1992]. Por causa do modelo da entropia configuracional, T_0 , na equação VTF, é interpretado como a temperatura na qual a entropia configuracional é zero, o que se espera que aconteça abaixo da T_g . A mesma consideração se mantém para o modelo do volume livre, no qual a T_0 é considerada como a temperatura no qual o volume livre é zero, o que novamente ocorre abaixo da T_g (geralmente $T_0 = T_g - 50$) [Killis et al., 1982b; Albinsson e Mellander, 1992]. Já na equação de WLF, a T_g (medida por DSC) pode ser utilizada como temperatura de referência, considerando-se o fato de que a fração de volume livre é aproximadamente constante na T_g . No artigo original, os autores destacam que a T_g ou $T_g + 50$ poderiam ser valores usados como T_{ref} [Williams et al., 1955]. De fato, boas correlações entre dados de condutividade e dados mecânicos (por DMA) [Watanabe et al., 1987], de viscosidade [Albinsson e Mellander, 1992] e largura de linha de RMN de ^7Li [Killis et al., 1982b] têm sido obtidas e descritas com sucesso pela equação de WLF para complexos polímero-íon metálico.

Baril e colaboradores (1997) descreveram que a representação usual para os dados de condutividade descritos pela equação de WLF seria uma linha reta decrescente num gráfico de $\log \sigma \times (T - T_g)^{-1}$. Os dados de \log de condutividade dos eletrólitos EPPEONPPP foram plotados contra $(T - T_g)^{-1}$ e os coeficientes de

correlação de reta obtidos foram de $r=0,985$ para o EPTPUNPPPa, $r = 0,997$ para o EPTPUNPPPb e $r = 0,970$ (T_{g1}); $0,996$ (T_{g2}) para o EPTPUNPPPa*, indicando algum desvio do comportamento WLF (também verificado no diagrama de Arrhenius), que pode estar associado à natureza semi-cristalina dos eletrólitos e à faixa de temperatura limitada empregada nos experimentos. Outro efeito que pode ser levantado é a formação de par iônico ou até mesmo formação de cluster de quatro íons [Kakihana et al., 1990; Frech et al., 2004; Silva et al., 2005] não considerado pelos modelos. De fato, variações encontradas nos dados ajustados por ambas as equações, VTF e WLF, podem não ser necessariamente devido à falta de precisão dos dados, mas também referentes a desvios sistemáticos dessas equações dos dados experimentais. Por exemplo, a equação de WLF (e também a de VTF) não leva em consideração os processos de geração dos portadores de carga (dissociação do sal), mas apenas o transporte desses portadores. Uma vez que a condutividade iônica é dada pelo produto do número de portadores de carga (íons) e sua mobilidade, esses processos de geração dos portadores irão também afetar a condutividade [Watanabe et al., 1987]. No entanto, pouco se sabe sobre os processos de geração dos portadores de carga, como por exemplo, número de portadores de carga em função dos tipos de sal, concentração e temperatura [Killis et al., 1984; Watanabe et al., 1987].

Watanabe e colaboradores (1987) observaram desvios no perfil das curvas de log de condutividade em função do inverso da temperatura para eletrólitos semicristalinos preparados com rede de poli(óxido de etileno) e diferentes sais (LiCl, LiBr e LiSCN), associados a cristalinidade dos sistemas. Entretanto, esses autores calcularam os valores das constantes C_1 e C_2 da equação de WLF para esses eletrólitos. Assim, utilizou-se a forma linear da equação de WLF para a condutividade para calcular os valores de C_1 e C_2 para os eletrólitos EPPEONPPP [Killis et al., 1982a; Watanabe et al., 1986; Watanabe et al., 1987]:

$$\frac{1}{\ln(\sigma/\sigma_{T_g})} = \frac{1}{C_1} + \frac{C_2}{C_1(T - T_g)}, \text{ na } T_g \quad (19)$$

ou

$$\frac{1}{\ln(\sigma/\sigma_{ref})} = \frac{1}{C'_1} + \frac{C'_2}{C'_1(T - T_{ref})}, \text{ em } T_{ref} \neq T_g \quad (20)$$

Como os valores de condutividade na T_g não podem ser medidos nas nossas condições instrumentais, uma outra temperatura de referência foi utilizada (T_{ref} = 25°C) (exemplo na Figura 39b). Então, os valores das constantes C1 e C2 na T_g podem ser estimados pelas equações (21) e (22) [Watanabe et al., 1987]:

$$C_1 = \frac{C'_1 \cdot C'_2}{C'_2 - (T_{ref} - T_g)} \quad (21)$$

$$C_2 = C'_2 - (T_{ref} - T_g) \quad (22)$$

Os valores obtidos para os três eletrólitos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de C1 e C2 calculados para os diferentes eletrólitos.

Eletrólito	T _g (°C)	C1	C2
EPPEONPPPa	-35	23,6	45,7
EPPEONPPPa*	-41	NC	NC
	3	NC	NC
EPPEONPPPb	-35	33,2	29,8

NC = não foi possível calcular.

Os valores que mais se aproximam dos descritos no trabalho original de WLF (C1 = 17,4 e C2 = 51,6) [Williams et al., 1955] foram os obtidos para o eletrólito EPPEONPPPa. Valores diferentes dos verificados para as constantes ditas universais são frequentemente descritos, inclusive para eletrólitos completamente amorfos [Killis et al., 1982a; Watanabe et al., 1985; Watanabe et al., 1986; Fontanella et al., 1986; Watanabe et al., 1987]. Por exemplo, Fontanella e colaboradores (1986) descreveram valores de C1 = 8,8 e C2 = 44,4 para eletrólitos amorfos PPO₈LiClO₄ e Watanabe et al. (1987) publicaram valores de C1 = 8,89 e C2 = 46,6 para eletrólitos semicristalinos PEO/LiBr. Embora os valores de C1 sejam bem distintos, o valor de C2 é próximo ao obtido para o EPPEONPPPa. Nenhum registro foi observado na literatura para valores de C1 maiores que C2 como o obtido para o eletrólito EPPEONPPPb e nenhuma explicação plausível pode ser fornecida, uma vez que os dados desse sistema se ajustaram perfeitamente com o modelo, apresentando coeficiente de correlação de r = 0,999 (exemplo da Figura 39b). Não foi possível o cálculo de C1 e C2 para o eletrólito EPPEONPPPa* (valores negativos foram

obtidos) o que pode ser mais um indicativo de que esse sistema não atingiu o equilíbrio termodinâmico.

2 – Eletrodos Compósitos (EC)

Os mesmos problemas observados para os eletrólitos quando se utilizou PEO 8.000g/mol (camadas preparadas curto-circuitaram durante as medidas de impedância devido à sua baixa estabilidade dimensional) e PEO 100.000g/mol (dificuldade de dissolução, precipitação com armazenamento e dificuldades de deposição) foram encontrados no preparo dos compósitos. Portanto, a mesma abordagem anterior foi utilizada com emprego da blenda PEO/NPPP como matriz polimérica visando diminuir a cristalinidade da matriz, melhorar a solubilidade da mesma no THF, facilitar a deposição das camadas pela técnica de spray coating, bem como aumentar a dispersão do negro de fumo por interação da extremidade amino terminal da cadeia com o carbono (e com isso talvez aumentar a condutividade dos filmes). Como já mencionado, na blenda a terminação amino do tribloco pode agir como um surfactante não-iônico e, ao mesmo tempo, promover uma morfologia especial pela interação com o PEO, favorecendo a dispersão e organização do NF. Dados da literatura indicam que o negro de fumo apresenta grupos carbonila e hidroxila ligados covalentemente à superfície [Foster, 1991; Yoon, et al., 2004a]. Pelas análises de infravermelho, verifica-se que o NF (Black Pearls 2000 – Cabot) apresenta grupos funcionais ligados à superfície, como hidroxilas de álcoois ou fenóis (item 1.5 do Capítulo 3). Os grupos amina do copolímero podem interagir com grupos funcionais dessa natureza, presentes nas partículas de carbono, ajudando a passagem dos portadores de carga entre aglomerados carregados vizinhos. [Yoon, et al., 2004a].

2.1 – Preparo e deposição dos filmes

Dois tipos de compósitos foram preparados, como descrito na parte experimental (Capítulo 2): (i) com matriz formada por blenda PEO:NPPP (80:20) e concentrações de NF de 5% e 10% (em massa) (CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF, respectivamente); (ii) matriz composta pelo eletrólito

EPPEONPPPa* (blenda PEO:NPPP (80:20) e 18% (em massa) de LiClO_4) com concentração de 5% (em massa) de NF (CPEP5NF). Como as propriedades elétricas desses compósitos são de grande interesse para sua utilização em capacitores eletroquímicos, buscou-se concentrações de material que fossem favoráveis a dispersão, condução elétrica e aumento de capacitância. O limiar de percolação elétrico teórico para partículas esféricas é da ordem de 16% (em volume). Entretanto, o negro de fumo pode ser considerado como tendo partículas de razão de aspecto (comprimento/diâmetro) perto de 10 por causa dos agregados, presentes nos compósitos, que estão estendidos em uma direção [Tóth et al., 2005]. No caso de cilindros dispersos randomicamente, com razão de aspecto igual a 10, o limiar de percolação elétrico teórico é de 12% (em volume) [Munson-McGee, 1991]. Por isso, as concentrações de NF utilizadas neste trabalho foram na faixa de 5-10%. Deve-se salientar que concentrações maiores de NF poderiam resultar em condutividades mais altas e, principalmente, em aumento na capacitância dos capacitores. Entretanto, nesse caso, a dispersão ficaria comprometida e o tamanho dos agregados aumentaria. Adicionalmente, a molhabilidade da superfície do NF poderia ser severamente comprometida em um sistema totalmente sólido se as partículas não estão dispersas favoravelmente. Por isso, um balanço entre todos esses fatores deve ser perseguido.

Para o preparo dos compósitos, a dissolução dos materiais foi realizada pelo procedimento descrito para o eletrólito EPPEONPPPa. O negro de fumo foi acrescentado após a completa dissolução dos polímeros ou dos polímeros/sal. A viscosidade dos fluidos foi mantida abaixo de 15 cP para proporcionar uma melhor deposição dos filmes pela técnica de “spray casting”.

A estabilidade cinética em relação à sedimentação dos fluidos dos compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF foi grande. Apenas após uma semana de armazenamento foi verificada a deposição de material no fundo do frasco de armazenamento. No entanto, no compósito CPEP5NF, a estabilidade da suspensão não foi tão alta. Após 24h observou-se acúmulo de material no fundo do frasco de armazenamento. No entanto, durante o processo de deposição, a estabilidade foi mantida, proporcionando a completa distribuição do material sobre a superfície do suporte.

Os compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF formam filmes com boa estabilidade dimensional, mas com características mecânicas que não permitem determinados arranjos geométricos para a produção de capacitores (esses compósitos possibilitam miniaturização de dispositivos com deposição favorável sobre superfície metálica rígida, mas não é possível enrolar filmes, pois estes são quebradiços). Já o compósito CPEP5NF, embora sólido, possui baixa estabilidade dimensional, não formando filme devido à presença do sal.

A caracterização dos compósitos foi realizada por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de impedância (EI) e microscopias.

2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para superfície dos diferentes compósitos são apresentadas na Figura 40.

No compósito CPEP5NF, verifica-se a presença de duas regiões distintas: uma lisa e outra rugosa (Figura 40a), sugerindo que há regiões mais concentradas em NF que outras. Nas imagens com aumentos maiores (Figura 40b), pode-se observar as partículas de carbono dispersas por todo o filme. Como as camadas não foram recobertas com ouro, durante as análises, não foi possível diferenciar claramente as duas regiões (lisa e rugosa) na imagem ampliada (Figura 40b). Contudo, as partículas de NF podem ser observadas por todo o filme nessa imagem ampliada.

Já os compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF apresentam superfície bem distinta do compósito anterior. Em menores ampliações (Figura 40c e 39e) são verificadas rachaduras por toda a superfície dos filmes, como observado para a blenda. Como essas rachaduras não aparecem no compósito CPEP5NF, constata-se que a presença do sal induz uma maior miscibilidade entre os polímeros. Em aumentos maiores as partículas de carbono podem ser observadas (Figura 40d e 40f), podendo-se constatar que as mesmas estão distribuídas por todo o filme.

Com o intuito de verificar a composição da superfície desses filmes, utilizou-se a análise por microsonda.

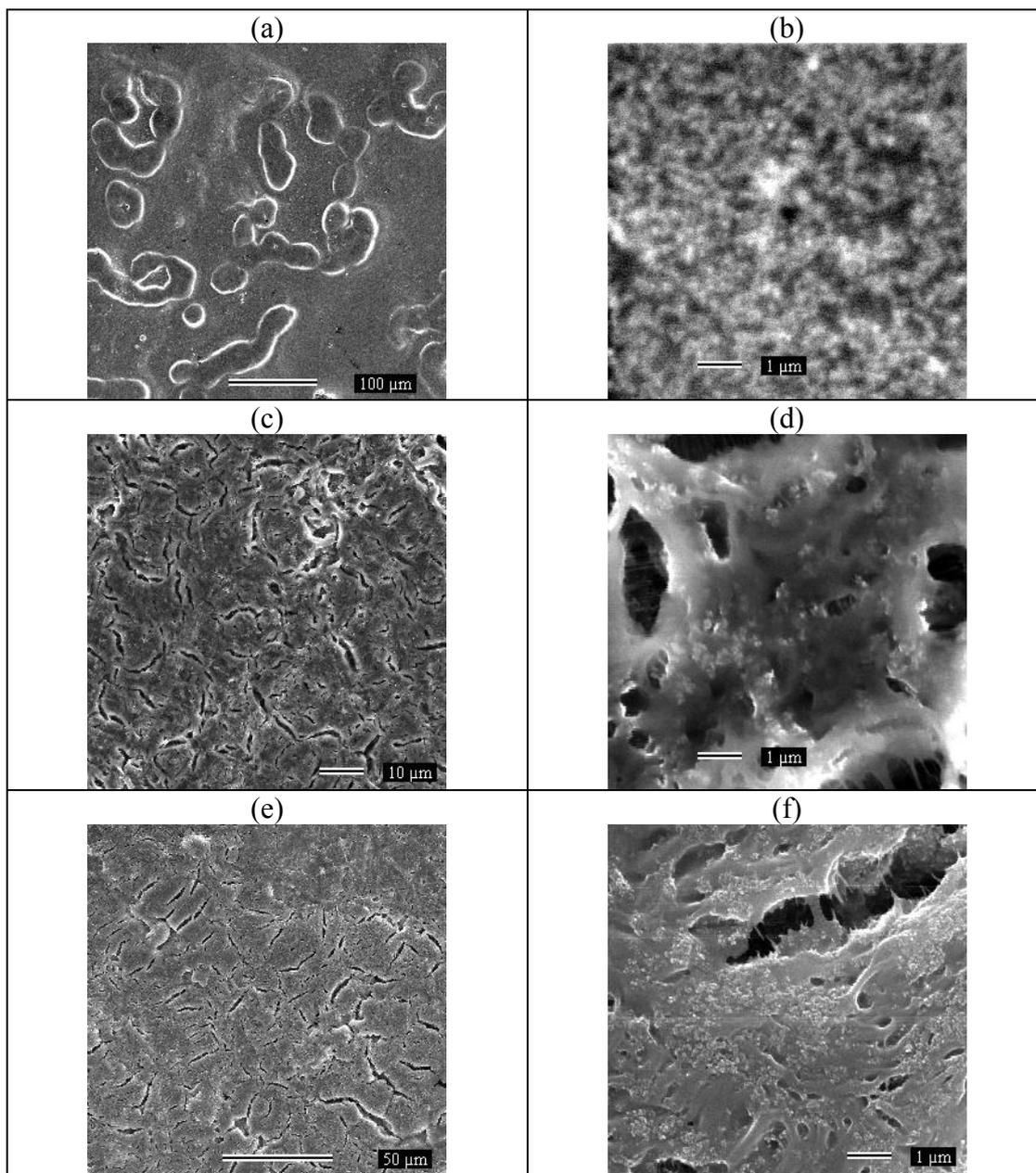


Figura 40 – Imagens por MEV dos compósitos: (a) e (b) CPEP5NF; (c) e (d) CPPEONPPP5NF; (e) e (f) CPPEONPPP10NF.

2.3 – Microsonda Eletrônica (ME)

A microsonda eletrônica foi empregada para as análises de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (WDS).

A composição da superfície dos filmes foi analisada através de microsonda, por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) (Figura 41). Os espectros de EDS

foram obtidos em diferentes regiões das amostras. Os sinais de carbono estão relacionados à matriz polimérica e ao NF, enquanto que os de cloro aos ânions ClO_4^- do sal.

Pode-se observar que nos compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF, não há diferença de composição superficial nos distintos pontos analisados (exemplos da Figura 41a e 41b), sugerindo que o NF está igualmente distribuído por toda a matriz polimérica. Já para o compósito CPEP5NF (Figura 41c e 41d), observa-se que a região rugosa apresenta maior concentração de carbono que a região lisa. A razão entre o sinal mais intenso de carbono e o de cloro (C/Cl) muda de 1,9 na região lisa para 3,1 na região rugosa.

Nos espectros de EDS, os outros elementos que foram detectados (Si e Ca) são relacionados a possíveis contaminações. O Si pode ser devido à sílica finamente dividida do dessecador, durante o processo de deposição e secagem das camadas.

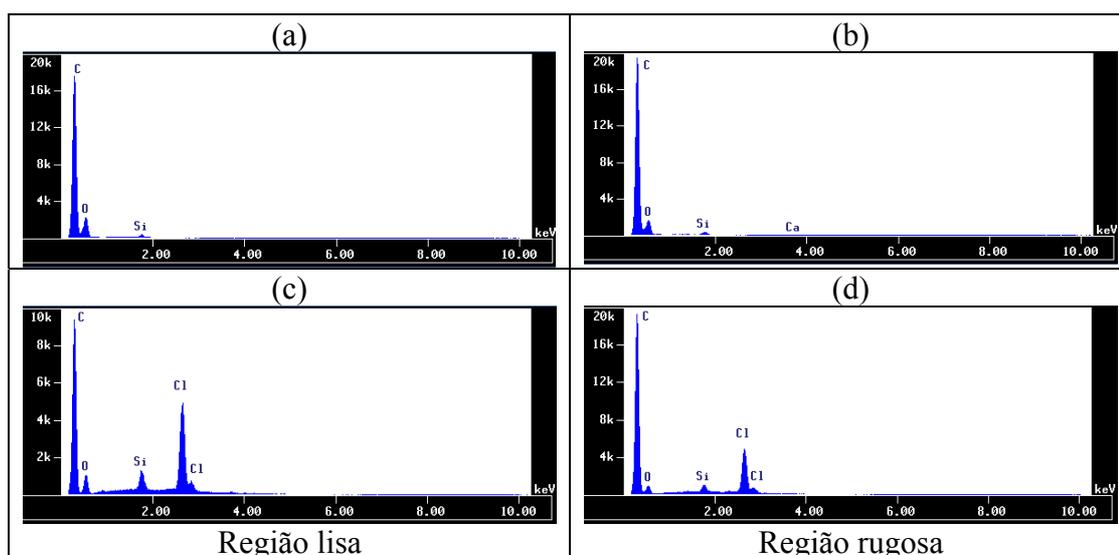


Figura 41 – Espectros de EDS em diferentes pontos para os eletrodos: (a) CPPEONPPP5NF; (b) CPPEONPPP10NF; (c) e (d) CPEP5NF .

Na Figura 42 são mostradas as imagens adquiridas por elétrons retroespalhados e o mapa de carbono obtido por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (WDS) para os diferentes eletrodos.

Para os compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF pode-se verificar o que foi observado por EDS. O material de carbono está bem distribuído por toda a matriz polimérica, não havendo, aparentemente, regiões com grandes aglomerados

de NF. Isso sugere que a composição empregada no preparo dos fluídos e as técnicas empregadas na sua deposição favorecem uma boa distribuição do negro de fumo pela superfície. Evidentemente, nas regiões das fraturas não há material detectável.

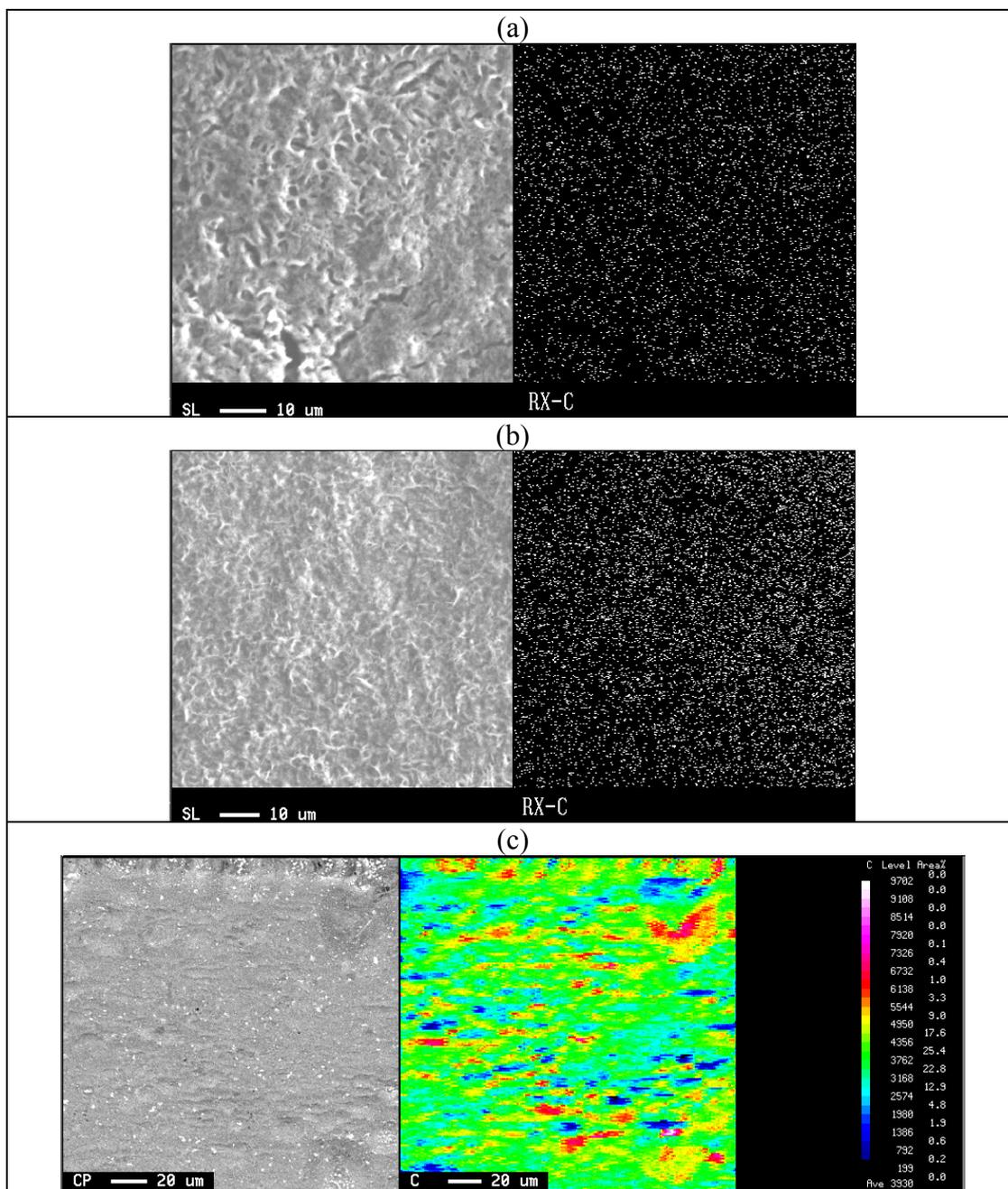


Figura 42 – Imagem obtida por eletros retro-espalhados (esquerda) e mapa WDS de carbono (direita) para os eletrodos: (a) CPPEONPPP5NF; (b) CPPEONPPP10NF e (c) CPEP5NF.

Analisando o mapa de carbono para o composto CPEP5NF (Figura 42c), pode-se verificar que o NF está distribuído pela superfície do filme formando

agregados alongados. Comparando o mapa de C e a imagem, verifica-se que regiões mais concentradas em carbono estão relacionadas com as regiões mais profundas na imagem e às regiões rugosas no MEV, evidenciando a diferença de composição na superfície desse compósito. A profundidade de análise da sonda nesta técnica é de aproximadamente 1 μ m.

As imagens obtidas por eletrons retroespalhados demonstram mais uma vez o que foi verificado por MEV. O sal muda completamente a estrutura desses materiais.

2.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

Detalhes da superfície dos compósitos podem ser melhor observados por Microscopia de Força Atômica (AFM).

Para os compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF são mostradas as imagens de contraste de fases (Figura 43a a 43f). As partículas do negro de fumo estão incrustadas nas lamelas do PEO e, aparentemente, não causam mudanças pronunciadas no arranjo de fases da matriz. Como observado no MEV, constata-se a presença das rachaduras que são inerentes às amostras ou causadas pelo processo de deposição das camadas. Essas rachaduras podem ter contribuído negativamente para os baixos valores de condutividade elétrica desses filmes, mas foram de extrema importância para a obtenção de capacitores sólidos com bons valores de capacitância, como será discutido mais a frente.

Dois tipos de estruturas são descritos na literatura [Cabot Corporation, 1990; Balberg, 2002; Carmona e Ravier, 2002] para as partículas de negro de fumo: (1) “low-structure black” e (2) “high-structure black” como apresentado na introdução deste trabalho. A primeira, “low-structure black”, pode ser descrita como um agregado com poucas esferas geométricas em contato, enquanto que a segunda é representada por partículas alongadas formadas por um emaranhado maior (ou cluster) de esferas [Cabot Corporation, 1990; Balberg, 2002]. Embora hajam esferas isoladas, a maioria das partículas do NF está formando agregados maiores nos compósitos sem o sal. A distribuição de tamanho dos agregados de negro de fumo foi analisada por vinte diferentes partículas em duas regiões distintas nas imagens de AFM de alta magnificação, para os compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF. O diâmetro médio obtido foi de 60-70 nm para ambos os compósitos, sem nenhuma diferença significativa entre eles.

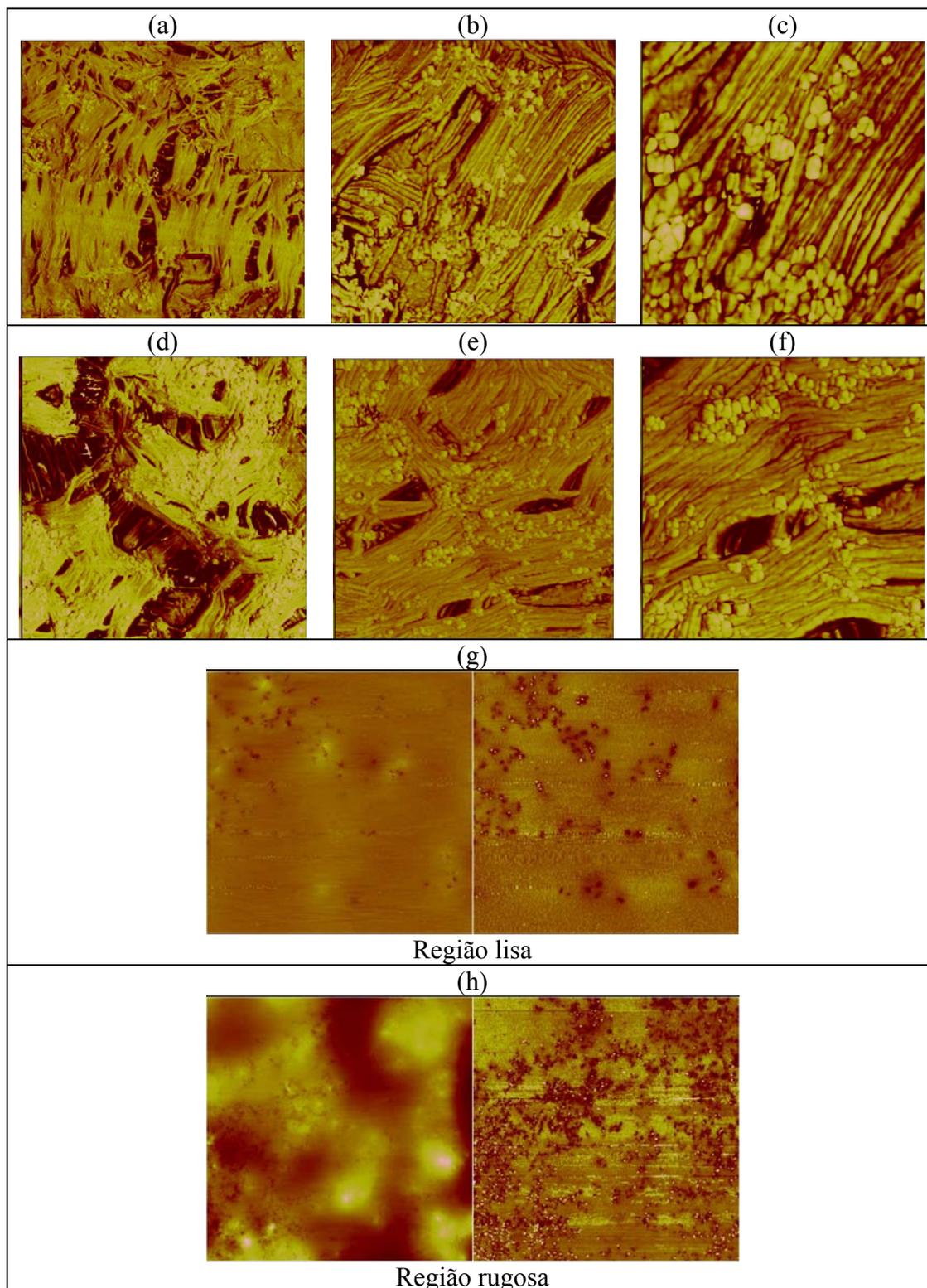


Figura 43 – Imagens de AFM para os compósitos: (a), (b), (c) CPPEONPPP5NF; (d), (e), (f) CPPEONPPP10NF; (g), (h) CPEP5NF. As imagens de (a) a (f) são de contraste de fases. As imagens (g) e (h) são topográficas (direita) e por contraste de fases (esquerda). Magnificações (comprimento x largura): (a) 10 x 10 μm ; (b) 3 x 3 μm ; (c) 1,2 x 1,2 μm ; (d) 8 x 8 μm ; (e) 3 x 3 μm ; (f) 2 x 2 μm ; (g) 5 x 5 μm ; (h) 20 x 20 μm .

Na imagem do compósito CPEP5NF (Figura 43g e 43e), verifica-se a presença de regiões lisas e rugosas, como já detectado anteriormente. Na fase rugosa existe maior concentração de NF, como já constatado por EDS. Em ambas as imagens, pode-se verificar que as partículas de NF estão dispersas na matriz do eletrólito com tendência a formar aglomerados sub-micrométricos.

2.5 – Termogravimetria (TG)

O comportamento frente à degradação térmica dos compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF é bem parecido (Figura 44 e Tabela 8). Sua degradação acontece em pelo menos quatro estágios semelhante à matriz (blenda PEO:NPPP). Porém, observa-se que a estabilidade térmica aumenta com o aumento da concentração de negro de fumo ($T_{inicial}$ e T_{max} nas curvas TG e DTG, respectivamente). Geralmente esse é um comportamento verificado em compósitos poliméricos em que a carga aumenta propriedades mecânicas e térmicas da matriz. De fato, Jakab e Blazsó (2002) verificaram um aumento da estabilidade térmica das matrizes poliméricas em compósitos preparados com negro de fumo e polietileno, poliestireno ou poli(acrilonitrila). No entanto, esses mesmos autores observaram que para o polipropileno ocorria o oposto [Jakab e Blazsó, 2002]. Em um estudo detalhado, Jakab e Omastová (2005) constataram que a quantidade de voláteis (grupos funcionais adsorvidos na superfície) presentes no negro de fumo era determinante no comportamento térmico de compósitos formados com polietileno (PE), polipropileno (PP) ou poli(isobutileno) (PIB). Negros de fumo com altas quantidades de voláteis promoviam a degradação térmica de compósitos com PP e PIB, enquanto que aqueles com pequenas quantidades de voláteis aumentavam a estabilidade térmica de todos os compósitos preparados [Jakab e Omastová, 2005]. Os resultados com os compósitos PEO:NPPP/NF estão coerentes com essa constatação. O Black Pearls 2000 possui grupos funcionais adsorvidos, como observado por infravermelho, mas estes estão presentes em pequena quantidade de acordo com os dados de termogravimetria (Capítulo 3). Esses resultados indicam uma possível interação entre o NF e a matriz polimérica.

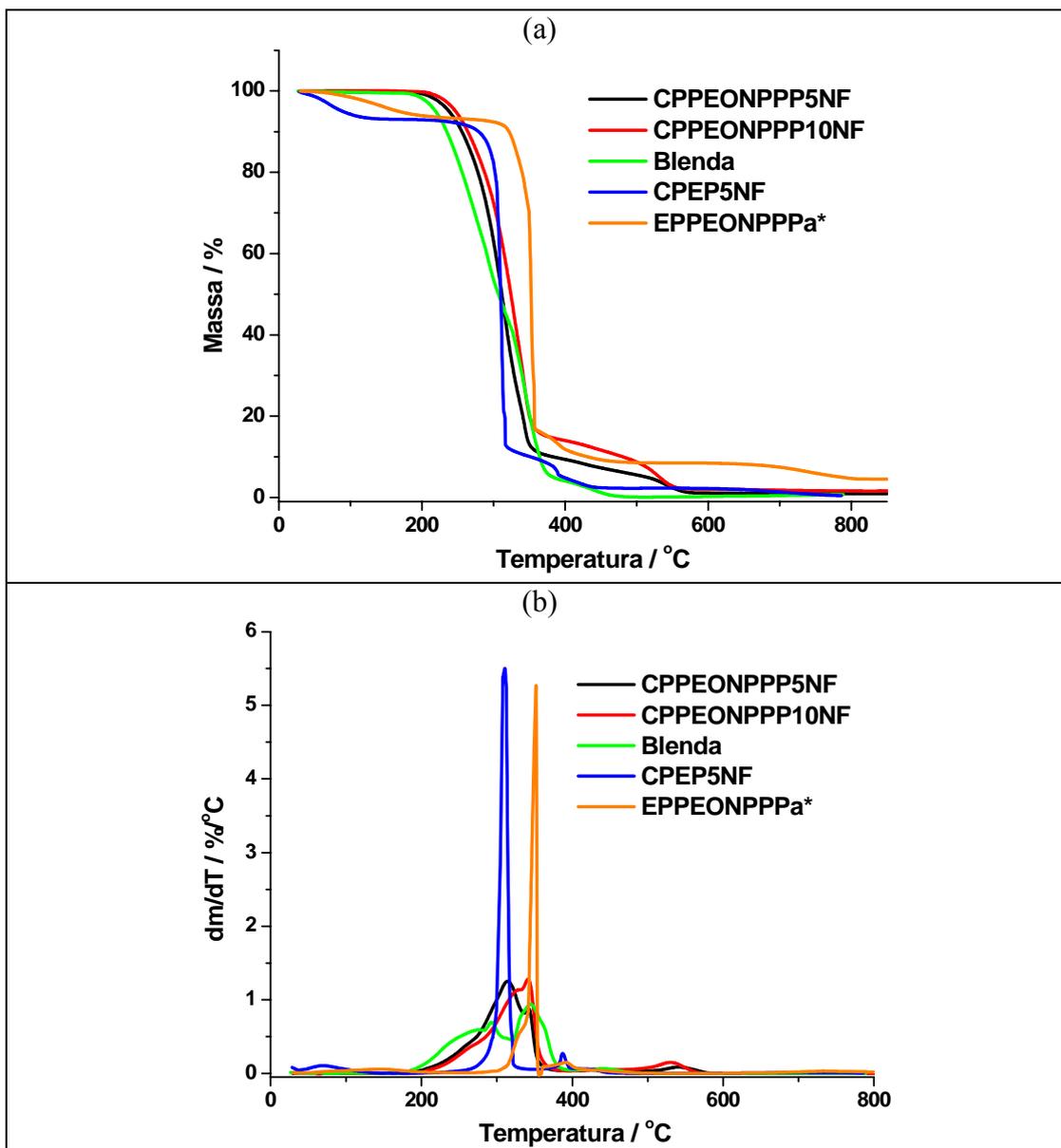


Figura 44 - Curvas TG (a) e DTG (b) para blenda, eletrólito EPPEONPPPa* e compósitos.

O compósito CPEP5NF (Figura 44 e Tabela 8) apresenta comportamento diferente dos outros dois. Inicialmente há perda de massa resultante da eliminação de umidade, devido à presença do sal na matriz (perda de massa observada é da ordem da verificada na matriz – eletrólito EPPEONPPPa*). No entanto, sua estabilidade térmica é menor que a do eletrólito EPPEONPPPa*. Aparentemente, o negro de fumo altera a estrutura mais estabilizada obtida pela coordenação dos íons Li^+ pelos poliéteres, expondo mais as ligações C-C e C-O a quebra oxidativa pela temperatura.

Tabela 8 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.

Amostra	T _{inicial}	T _{final}	Perda de Massa (%)	T _{máx.}	Resíduo em 800°C (%)
CPPEONPPP5NF	273	342	90	314	1
				342	
	524	565	9	425	
CPPEONPPP10NF	289	352	86	325	2
				343	
	497	550	12	438	
CPEP5NF	57	101	7	70	1
	305	315	82	311	
	384	397	8	387	
	655	740	2	698	

2.6 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC, obtidas da segunda corrida de aquecimento, para os diferentes compósitos são apresentadas na Figura 45. As propriedades térmicas desses materiais são destacadas na Tabela 9.

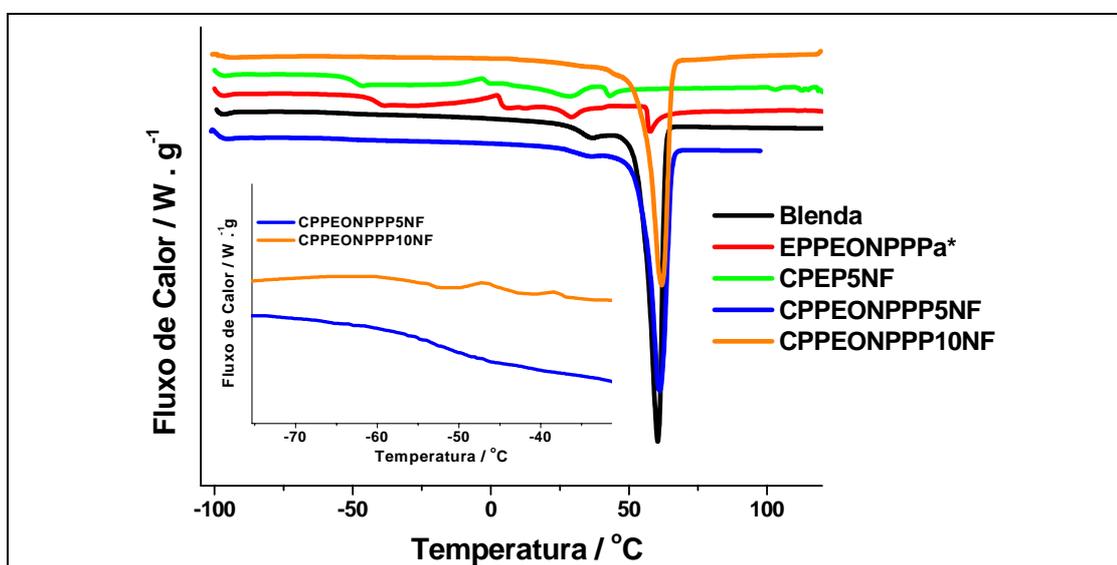


Figura 45 – Curvas DSC (segunda corrida de aquecimento) para a blenda PEO:NPPP, eletrólito EPPEONPPPa* e compósitos.

Nos compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF verifica-se, pelos dados da Tabela 9, que o NF não altera de modo significativo as propriedades da blenda. Esses compósitos apresentam apenas uma Tg em valor semelhante ao da

matriz (erro da medida em torno de 2°C) e, se for considerado que o calor de fusão observado deve-se apenas aos polímeros (descontando a massa de carbono) pode-se verificar que não há variação considerável na cristalinidade em relação à matriz (as imagens mostradas anteriormente parecem confirmar essa informação). Observa-se apenas uma ligeira diminuição da 1ª temperatura de fusão. Esses dados aparentemente conflitam com os dados de TG em relação à interação NF/matriz polimérica. No entanto, a dinâmica do sistema pode ser diferente em relação à faixa de temperatura observada pelas duas técnicas o que pode, em parte, explicar essa aparente contradição. Resultado semelhante foi observado por Xia e Song (2006) em compósitos SWNT/poliuretana termoplástica (TPU) preparados por técnica de mistura em solução.

Para o eletrodo CPEP5NF, verifica-se que o valor da primeira temperatura de transição vítrea diminui para -52°C. Isso claramente indica que as partículas de NF perturbam as interações entre o Li⁺ e a matriz de eletrólito provocando um aumento da flexibilidade dos segmentos de cadeia. Nenhuma mudança apreciável é observada para a 2ª T_g. A diminuição na segunda temperatura de fusão é um fator que pode indicar a interação entre o NF e a matriz polimérica.

Tabela 9 – Propriedades térmicas, para os diferentes sistemas, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

Amostra	T _g (°C) “midpoint”	T _{fus} (°C)	Δ _{fus} H (J/g)
PEO100	-57	62	122
NPPP	-54 e 1	36*/45 e 54	115 e 5
Blenda	-52	36 e 61	2 e 125
EPPEONPPPa*	-41 e 3	29 e 58	5 e 9
CPPEONPPP5NF	-53	34 e 61	2 e 117
CPPEONPPP10NF	-53	33*/62	116
CPEP5NF	-52 e -2	29 e 43	11 e 3

* Ombro

2.7 – Espectroscopia de Impedância (EI)

Para eletrodos compósitos como o CPEP5NF, foi verificado em trabalhos anteriores do grupo [Pernaut e Goulart, 1995; Pernaut e Oliveira, 1997; Furtado et al., 2001] a evolução da impedância com a concentração de negro de fumo à temperatura ambiente. Tal comportamento pode ser descrito por três processos de relaxação, com

seus respectivos circuitos equivalentes, a partir de altas frequências para baixas frequências. O primeiro processo intrínseco é associado à condução eletrônica/iônica intra-agregado no compósito (resistência pura R_1); o segundo processo está relacionado com processos interagregados (resistência em paralelo com um elemento de constante de fase, CPE, (R_2Q_2)); o terceiro é um processo extrínseco associado à impedância interfacial compósito/suporte metálico (o circuito equivalente muda de um pseudo-capacitor puro (Q_3) (interface bloqueadora para 0% de CB) para uma resistência em paralelo com um CPE (R_3Q_3)), com o aumento da concentração de carbono [Furtado et al., 2001]. Todos esses elementos estão em série de tal forma que o circuito equivalente total do compósito pode ser simbolizado por $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$. A representação desse circuito no diagrama de Nyquist é destacada na Figura 46.

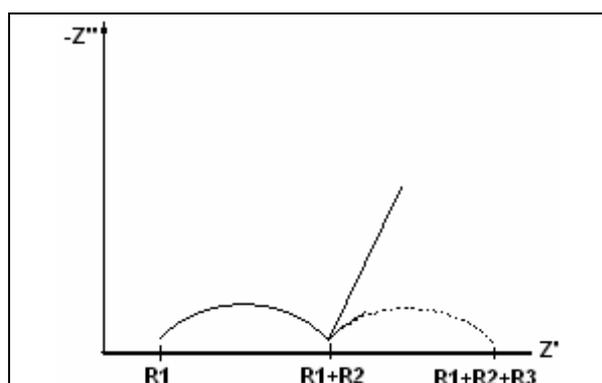


Figura 46 – Representação no diagrama de Nyquist de um eletrodo compósito.

Para compósitos do tipo polímero/NF, um primeiro semicírculo em frequências mais altas, está relacionado com fenômenos do seio (“bulk”) do eletrodo e a resistência associada caracteriza as propriedades elétricas do compósito, enquanto que a parte do espectro de impedância a frequências mais baixas descreve reações eletroquímicas no material (devido a grupos funcionais adsorvidos na superfície do NF) [Darowicki et al., 2000].

Na Figura 47 são mostrados os diagramas de Nyquist, à temperatura ambiente, para os compósitos preparados. No eletrodo compósito CPEP5NF, se todos os eventos descritos acima (resumidos na Figura 46) ocorreram, eles estão deslocados para valores de frequências maiores (não podendo ser observados por limitação da aparelhagem) e apenas a polarização na interface compósito/coletor é

verificada. Segundo Furtado e colaboradores (2001), os processos interagregados são visíveis apenas em eletrodos cuja concentração de carbono é baixa, uma vez que em concentrações mais altas de carbono a impedância intrínseca se torna muito baixa e somente a impedância interfacial é observada.

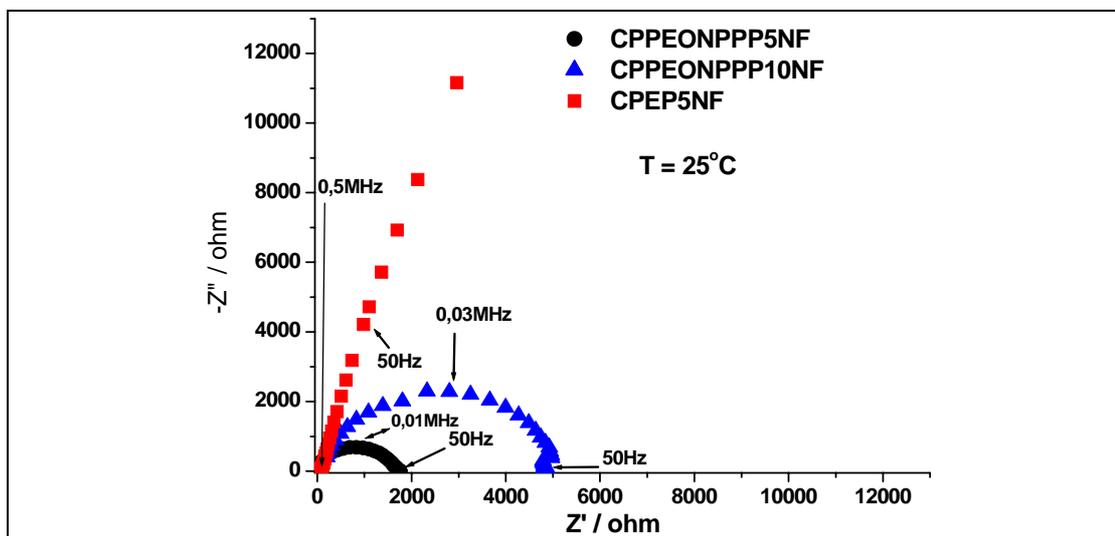


Figura 47 – Diagrama de Nyquist a 25°C para os compósitos.

Nos eletrodos sem o sal, observou-se apenas um semicírculo relacionado a processos no “bulk” do eletrodo, indicando que não existem reações eletroquímicas das espécies adsorvidas na superfície do NF, que poderiam acrescentar pseudocapacitâncias no capacitor eletroquímico preparado com esse tipo de compósito.

Medidas de EI foram realizadas na faixa de 25-95°C e, os eventos observados no diagrama de Nyquist para essa faixa de temperatura são os mesmos verificados para 25°C (Figura 47). Há uma pequena variação da resistência com a temperatura no compósito com 10% de NF enquanto que para o compósito CPPEONPPP5NF a resistência é praticamente constante em toda a faixa de temperatura estudada. No compósito CPEP5NF, há diminuição da resistência com a temperatura até 35°C, permanecendo praticamente constante a temperaturas superiores.

Esses dados foram simulados no FRA utilizando o circuito RQ (para o CPEP5NF) ou R(RQ) (compósitos sem sal). Como descrito para os eletrólitos, várias tentativas foram realizadas até que os erros relativos aos parâmetros (R, Q, n) ficassem abaixo de 5% (na maioria dos casos abaixo de 1%). Os filmes apresentaram espessura média de 65µm, 45µm e 20µm, para os compósitos CPPEONPPP5NF,

CPPEONPPP10NF e CPEP5NF, respectivamente, e a área é constante, determinada pela área do coletor de corrente 29,24mm². Com os valores das resistências e os dados geométricos dos compósitos, a condutividade foi calculada pelo o emprego da Equação 18. Os valores obtidos são apresentados no diagrama de Arrhenius da Figura 48.

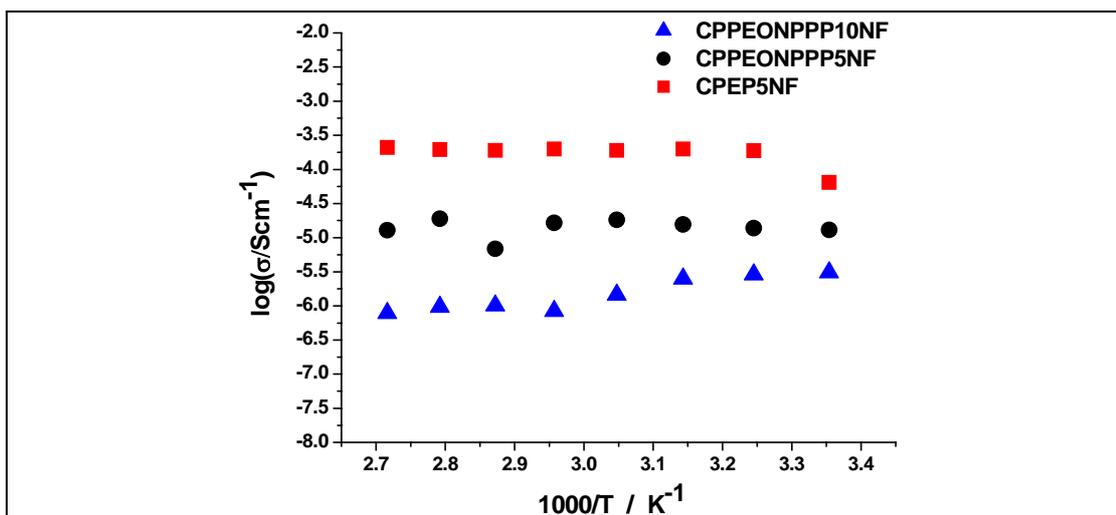


Figura 48 – Diagrama de Arrhenius para os diferentes compósitos.

Para o eletrodo CPEP5NF, a condutividade a 25°C é de 6×10^{-5} S/cm e aumenta abruptamente até 35°C (atingindo um valor de 2×10^{-4} S/cm) e permanece praticamente constante até 95 °C. Esse aumento após a primeira temperatura de fusão pode indicar um rearranjo favorável do material após a fusão de pequena quantidade do copolímero.

A condutividade do compósito CPPEONPPP5NF está em torno de 10^{-5} S/cm ($1,3 \times 10^{-5}$ a 25°C) e permanece praticamente constante com o aumento da temperatura. Para o compósito CPPEONPPP10NF, uma diminuição da condutividade em relação aos valores obtidos para o compósito com 5% foi observada. Aparentemente, as imagens e os dados de análise térmica não indicam a razão dessa diferença, mas a presença de um número maior de rachaduras (material mais poroso) pode ser um fator. Uma diminuição da condutividade em relação ao aumento da temperatura pode ser observada para esse compósito (σ a 25°C é de $3,09 \times 10^{-6}$ S/cm) chegando a 8×10^{-7} S/cm em 95°C.

Para eletrodos compósitos poliméricos sólidos com NF na concentração de 5% (m/m) nosso grupo reportou valores de condutividade de 2×10^{-6} S/cm e 4×10^{-5}

S/cm [Pernaut e Goulart, 1995; Furtado et. al, 2001]. O melhor valor foi obtido utilizando uma matriz de poliuretana sintetizada no laboratório e depositada por processo de “casting” convencional [Furtado et. al, 2001]. Neste trabalho, as características dos fluidos e a deposição por “spray casting” possibilitaram o preparo de camadas empregando polímeros comerciais, o que viabiliza a construção de dispositivos em escalas maiores, mas conservando as melhores propriedades eletroquímicas. Embora nos compostos preparados não tenha sido possível a obtenção de condutividade eletrônica da ordem de 10^{-3} S/cm, que seriam valores desejáveis para a maioria das aplicações, os resultados demonstraram que o procedimento relativamente simples empregado no preparo dos fluidos e deposição das camadas possibilitou alcançar valores de condutividade muito acima da condutividade da matriz devido a percolação. No limiar de percolação, um aumento na condutividade do compósito em várias ordens de magnitude é alcançado devido à obtenção de caminhos de condução pela formação de uma rede tridimensional infinita das partículas da carga na matriz [Gubbels et al., 1994; Carmona e Ravier, 2002; Sandler et. al, 2003; Yoon et al., 2004a; Martin et al., 2004]. Vários parâmetros como morfologia do negro de fumo (tamanho dos agregados), viscosidade da matriz, condições de deposição das camadas, entre outros, devem ser controlados para se obter limiares de percolação com menores concentrações de NF [Gubbels et al., 1994; Carmona e Ravier, 2002; Sandler et. al, 2003; Yoon et al., 2004a; Martin et al., 2004]. Nas formulações preparadas neste trabalho, buscou-se avaliar tais parâmetros para a obtenção de camadas as mais condutoras possíveis com a menor concentração de NF. Como já mencionado, Gubbels e colaboradores (1994) e Wu e colaboradores (2001) verificaram que o emprego de blendas poliméricas como matriz seria uma estratégia eficiente para baixar o limiar de percolação (utilizando menores concentrações de NF) em eletrodos compósitos, devido à localização do NF nas interfaces de blendas imiscíveis ou por indução de flutuação de fases em blendas miscíveis, com localização preferencial de um dos polímeros na superfície das partículas de NF. Essa última foi a estratégia perseguida nesta etapa do trabalho, com a utilização de um copoliéster de extremidade amino terminal que facilitasse a dispersão do NF e melhorasse a condutividade dos filmes. Os valores de condutividade à temperatura ambiente para os compósitos com 5% de NF em torno de 10^{-5} S/cm são aproximadamente quatro ordens de magnitude maiores que a

condutividade do PEO puro, da ordem de $3,2 \times 10^{-9}$ S/cm (a temperatura ambiente) [Mohan et al., 2007]. Valores de condutividade ainda maiores não foram obtidos provavelmente devido à separação inter-partículas pelo polímero puro isolante, cristalinidade e porosidade relativamente altas da matriz, no caso dos compósitos sem o sal. No compósito CPEP5NF, embora a matriz tenha condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm, muito acima do polímero puro, sua presença entre as partículas ainda gera uma resistência de contato muito maior que a esperada pelo contato carbono/carbono. De fato, esse é um fenômeno inerente ao campo de compósitos poliméricos, no qual as cargas condutoras estão dispersas numa matriz isolante que impede o contato direto entre estas, limitando a condutividade do meio.

A condutividade elétrica de compósitos formados pela dispersão de uma carga condutora em uma matriz isolante é associada a diferentes fenômenos, tais como transporte via saltos (“hopping”) e percolação com formação de uma rede tridimensional física [Dyre, 1988; Mandal et al., 1997]. A ocorrência de um mecanismo de condução específico depende de diferentes parâmetros, incluindo características geométricas das inclusões, interações partícula-partícula, tamanho dos agregados das partículas da carga e o comportamento reológico da matriz [Lux, 1993; Connor et al., 1998]. A resposta elétrica observada é, em muitos casos, o resultado de influência simultânea de mais de um parâmetro, tornando difícil explicar todos os resultados experimentais com o emprego de apenas um único modelo [Psarras, 2007].

Para a tentativa de aplicação dos modelos descritos acima, seria necessário o preparo de uma série de compósitos com várias composições, não se aplicando apenas para duas concentrações (5% e 10%) de NF. No entanto, informações acerca da variação da condutividade com a temperatura desses compósitos podem ser acessadas a partir de algumas considerações.

Segundo Psarras (2007), o tipo de mecanismo de condução e a natureza do contato entre as partículas ou “clusters” podem ser determinados pela avaliação da influência da temperatura na condutividade dc (corrente contínua) do sistema. Esses dados revelam que abaixo, e nas vizinhanças, do limiar de percolação (a baixas concentrações de NF) o mecanismo predominante na condução elétrica acontece via saltos (“hopping”) e a condutividade é fortemente dependente da temperatura (há aumento da condutividade com o aumento da temperatura). Em concentrações mais

altas de NF, acima do limiar de percolação, a contribuição do transporte por “hopping” na condutividade global do compósito é reduzida, passando a ocorrer um balanço entre “hopping” e condução via contato geométrico. Nessa região a condutividade é praticamente constante com a temperatura.

Os dados de condutividade dos compósitos obtidos neste trabalho foram determinados por corrente alternada (*ac*), que é fortemente influenciada pela frequência e temperatura [Psarras, 2003]. Em baixas frequências, a condutividade *ac* tende a ser constante, enquanto que a altas frequências essa condutividade se torna fortemente dependente da frequência. No regime de baixas frequências, a condutividade *ac* aumenta com a temperatura, permanecendo praticamente inalterada a altas frequências. As resistências utilizadas para o cálculo da condutividade dos compósitos produzidos neste trabalho foram obtidas a baixas frequências (na região na qual a reta ou os semicírculos tocam o eixo da impedância real na Figura 47, segundo dados da simulação). Dessa forma, a condutividade *ac* calculada corresponde à condutividade *dc*, segundo Psarras e colaboradores (2003). Para os compósitos CPEP5NF e CPPEONPPP5NF (e mesmo para o CPPEONPPP10NF), pode-se verificar que a condutividade se mantém praticamente constante com a temperatura (no compósito CPEP5NF isso ocorre após 25°C com a fusão da fração cristalina associada ao copolímero), indicando que na concentração de 5% (em massa) a percolação elétrica já ocorreu (como já mencionado, a condutividade a temperatura ambiente para o PEO puro é da ordem de 10^{-9} S/cm) e há um balanço entre os mecanismos de “hopping” e condução via contato geométrico. No entanto, devido aos valores de condutividade esse contato não é direto devido à presença do polímero isolante (ou do eletrólito) como discutido anteriormente. Esse valor para o limiar de percolação, de 5% (em massa), é menor que os preditos para compósitos preparados com o negro de fumo formando partículas esféricas [Munson-MacGee, 1991].

3 – Capacitor

Dois diferentes capacitores (CE) foram preparados na seguinte configuração: CC/EC/EP/EC/CC (CC é o coletor de corrente de aço inox). O eletrólito (EP) empregado foi o EPPEONPPP. Como eletrodos (EC) foram

utilizados os compósitos CPPEONPPP5NF e CPPEONPPP10NF, sendo produzidos os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10, respectivamente. O compósito CE5NF também foi utilizado na tentativa de preparo de capacitor. No entanto, o sistema formado não apresentou capacitância de dupla camada elétrica, porque aparentemente, as camadas de eletrólito e eletrodos se misturaram.

As diferentes camadas foram depositadas diretamente uma sobre as outras por “spray casting” conforme mostrado na Figura 9 (Capítulo 2). Após cada deposição, as camadas eram secas em estufa á vácuo a 80°C antes da deposição da camada subsequente, não sendo utilizado nenhum tipo de separador entre as mesmas.

Tipicamente, os dispositivos foram preparados com dois eletrodos de aproximadamente 30µm de espessura cada um e com eletrólito de 70µm de espessura, com área determinada pelo coletor de corrente igual a 1,26cm².

Os capacitores foram caracterizados por EIE, VC e cronocoulometria.

3.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 1Mhz até 1mHz em 0V a diferentes sinais senoidais de amplitude (5, 10, 50 mV) para verificação da linearidade do sistema. Nenhuma modificação em relação aos eventos observados na Figura 49 foi verificada com este procedimento, indicando boa linearidade desses sistemas. Os diagramas de Nyquist, obtidos com perturbação de 50mV, para os diferentes capacitores são apresentados na Figura 49.

Furtado e colaboradores (2001) descreveram o comportamento eletroquímico observado no plano de Nyquist para um capacitor eletroquímico de dupla camada no estado sólido. Segundo esses autores, um primeiro semicírculo, em altas frequências, é associado com o comportamento resistivo e capacitivo no “bulk” do eletrólito; um segundo semicírculo, é devido a impedância inter-agregado no eletrodo compósito e, uma reta a quase 90° em baixas frequências é atribuída à capacitância de dupla camada da interface carbono/eletrólito [Furtado et al., 2001].

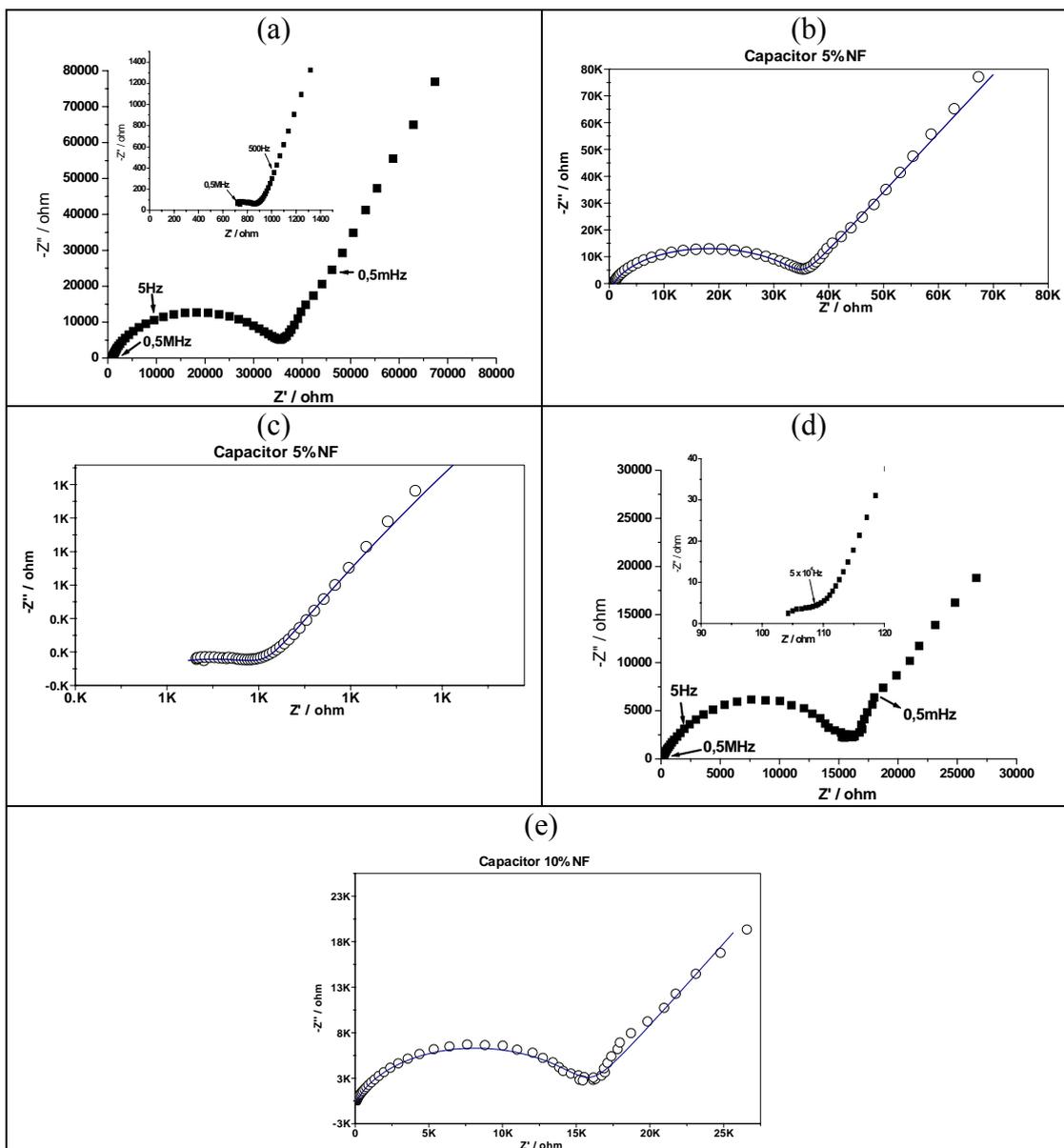


Figura 49 – Diagrama de Nyquist para os capacitores: (a) CEPEONPPP5 e (d) CEPEONPPP10 (nos destaques menores de (a) e (d) são apresentados os eventos em frequências altas e médias e, em tamanho maior, os eventos em toda a faixa de frequência). Detalhes da simulação para: (b) e (c) CEPEONPPP5 e (e) CEPEONPPP10. Em (b) e (e) é mostrada toda a faixa de frequência, enquanto que em (c) os eventos em frequências altas e médias. A linha azul representa a simulação e os círculos abertos os pontos experimentais.

Nos capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10 podem ser verificados os fenômenos descritos por Furtado e colaboradores (2001), embora o primeiro semicírculo não esteja tão evidente no capacitor com 10% de NF.

Os dois capacitores foram simulados no FRA (Echo Chimie) (Figura 49b, 49c e 49e). Como descrito para os eletrólitos e eletrodos compósitos, várias tentativas

foram realizadas até que os erros relacionados aos parâmetros (R, Q, n) ficassem abaixo de 5% (na maioria dos casos abaixo de 1%). No entanto, para o primeiro semicírculo, no capacitor CEPEONPPP5, erros em torno de 10-12% foram obtidos para Q_1, Y_0 e $Q_{1,n}$, enquanto que para o capacitor CEPEONPPP10, não foi possível a simulação (erros muito altos). Isso provavelmente aconteceu devido à presença de poucos pontos neste semicírculo. O capacitor CEPEONPPP5 pode ser representado, segundo os dados da simulação, pelo circuito equivalente R1(R2Q1)(R3Q2)Q3 e o CEPEONPPP10 foi simulado pelo circuito R1(R2Q1)Q2. Os valores encontrados para os elementos desses circuitos estão apresentados na Tabela 10. As capacitâncias associadas a cada evento foram calculados pelas Equações 23 e 24, deduzidas para o comportamento de semicírculo e reta, respectivamente:

$$C = \frac{1}{(2\pi \cdot R \cdot F_{rel.})}, \text{ com } F_{rel.} = \frac{1}{[2\pi \cdot (R \cdot Q)^{\frac{1}{n}}]} \quad (23)$$

$$C = \sqrt[n]{Q \cdot R^{(1-n)}} \quad (24)$$

A massa total de NF dos dois eletrodos foi estimada como sendo de 0,54mg e 0,53mg para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10, respectivamente. Considerando essas massas, a área de cada capacitor (determinada pela área do coletor de corrente como igual a 1,26 cm²) e o volume médio de 1,6 x 10⁻² cm³, os valores das capacitâncias por grama de material de carbono são iguais a 2,38 F/g e 12,45 F/g, os das capacitâncias por área de 1,02 mF/cm² e 5,23 mF/cm² e, os das capacitâncias volumétricas são de 0,08 F/cm³ e 0,41 F/cm³, para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10, respectivamente.

Tabela 10 - Valores dos elementos do circuito equivalentes descritos para CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10.

Elementos	Capacitores			
	CEPEONPPP5		CEPEONPPP10	
	Valor	Erro / %	Valor	Erro / %
R_1 / ohm	321	3,74	ND	-
R_2 / ohm	598	2,20	106,9	0,51
R_3 / ohm	34×10^3	0,50	$15,80 \times 10^3$	1,00
$Q_1, Y_0 / F$	$0,22 \times 10^{-5}$	12,10	ND	-
$Q_{1,n}$	0,51	9,58	ND	-
C_1 / F (calculado-Eq ₆)	$3,75 \times 10^{-9}$		-	-
$Q_2, Y_0 / F$	$0,39 \times 10^{-5}$	1,09	$0,16 \times 10^{-4}$	1,36
$Q_{2,n}$	0,83	0,26	0,80	0,32
C_2 / F (calculado-Eq ₆)	$2,58 \times 10^{-6}$		$1,14 \times 10^{-5}$	
$Q_3, Y_0 / F$	$0,44 \times 10^{-3}$	2,33	$0,19 \times 10^{-2}$	2,31
$Q_{3,n}$	0,72	0,69	0,73	2,48
C_3 / F (calculado-Eq ₇)	$1,29 \times 10^{-3}$		$6,60 \times 10^{-3}$	

Erro / % = erro da simulação.

3.2 – Voltametria Cíclica (VC)

Segundo Niu e colaboradores (2006), a voltametria cíclica é a técnica mais confiável e o método preferido para se estudar capacitores de dupla camada uma vez que promove informações detalhadas diretamente da capacitância de dupla camada, e de sua dependência com o potencial.

O voltamograma para um capacitor ideal deveria apresentar aspecto retangular, com o formato da curva numa direção de varredura de potencial sendo imagem especular do formato observado na outra direção, sem nenhuma variação de corrente com o potencial [Conway, 1999; Frackowiak e Béguin, 2001] (Figura 50, curva 1). Os capacitores reais fogem do comportamento ideal, apresentando frequentemente variação da corrente com potencial, devido à resistência ôhmica (Figura 50, curva 2), inclinação no início e final da varredura por causa da presença de material de carbono no eletrodo (Figura 50, curva 3) e reações de oxi-redução (Figura 50, curva 4) responsáveis pela presença de pseudo-capacitâncias, dependendo do material constituinte do capacitor [Frackowiak e Béguin, 2001].

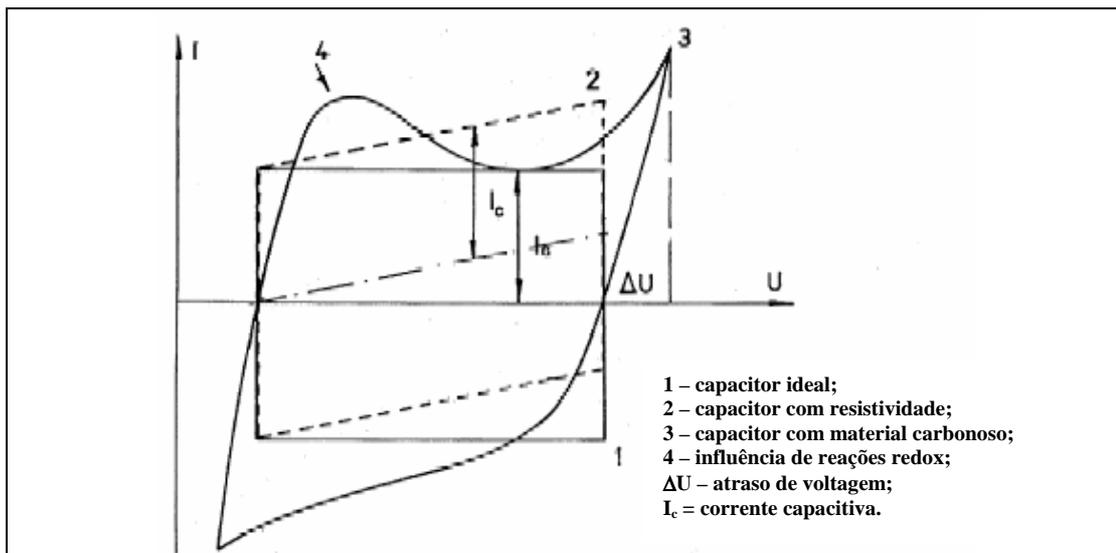


Figura 50 – Voltamogramas típicos de capacitores eletroquímicos [Frackowiak e Béguin, 2001].

A voltametria cíclica foi realizada a 5mV/s em várias janelas de potencial para todos os capacitores.

Os voltamogramas obtidos a 5 mV/s para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10 em várias janelas de potencial são mostrados na Figura 51.

O capacitor CEPEONPPP5 apresenta uma forma próxima a retangular, sendo observado variação da corrente com potencial, devido à resistência ôhmica e inclinação no início e final da varredura por causa da presença de material de carbono no eletrodo [Frackowiak e Béguin, 2001]. Já o capacitor CEPEONPPP10 mostra um desvio da forma retangular típica de capacitores de dupla camada ideais, apresentando também variação da corrente com potencial e inclinação devido à presença de material de carbono no eletrodo. A resposta em corrente para esse capacitor é quase uma ordem de grandeza maior que a observada para o capacitor com 5% (em massa) de NF. Picos redox não são evidentes em nenhum dos dispositivos. A discrepância da forma retangular observada nos voltamogramas é devido à resistência interna e porosidade do carbono, que produz a dependência da corrente com o potencial [Frackowiak e Béguin, 2001; Niu et al., 2006]. Nos dois dispositivos, uma boa estabilidade eletroquímica de cerca de 2,4V pode ser constatada.

As curvas de voltametria cíclicas foram ajustadas empregando-se a Equação 25 com a utilização do programa ORIGIN (Figura 51c e 51d), correspondente a resposta da corrente frente a varredura de potencial linear:

$$i(t) = vC(1 - e^{-\frac{t-\tau}{RC}}) + i(\tau)e^{-\frac{t-\tau}{RC}} + \frac{V}{R+r} \quad (25),$$

sendo i a corrente (A), v a velocidade de varredura (V/s), C a capacitância (F), R a resistência (Ω), t o tempo de varredura (s), τ o tempo na inversão da varredura (s), V o potencial a cada ponto e r a resistência ôhmica mostrada na Figura 50, curva 2.

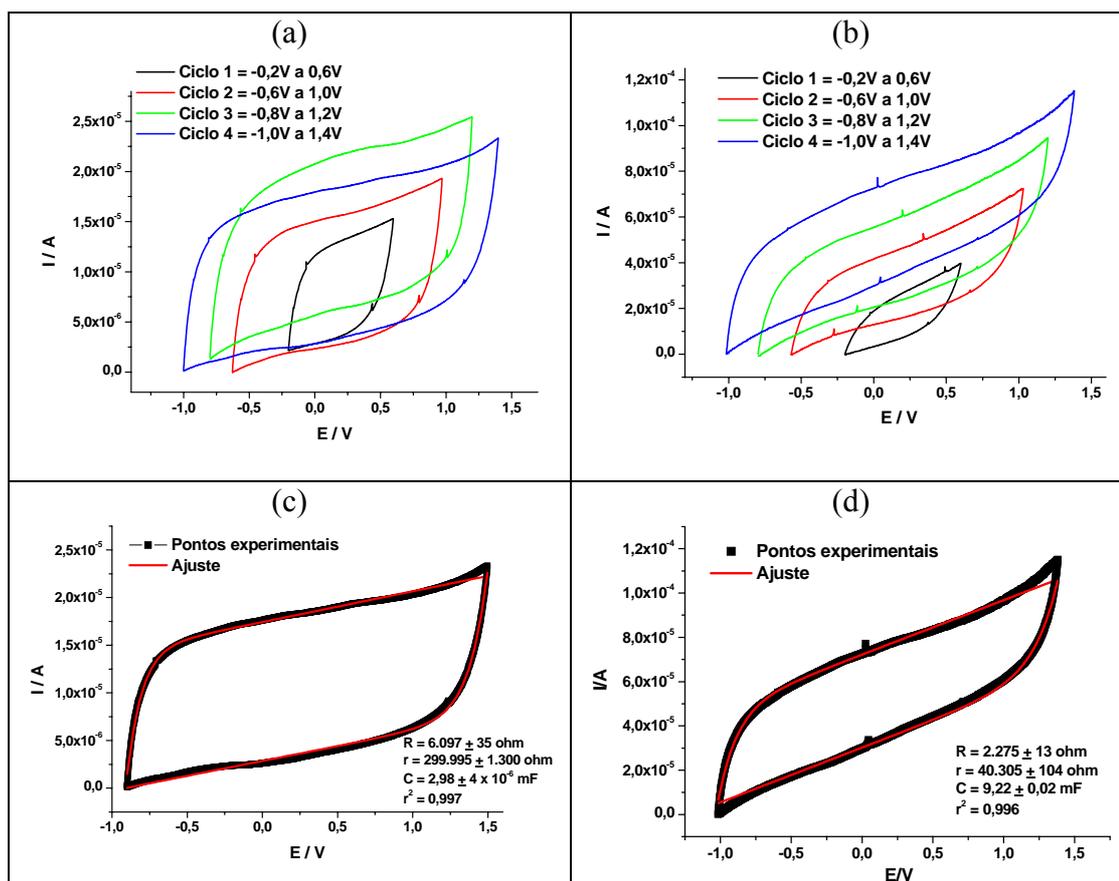


Figura 51 – Voltamogramas após 20 ciclos a 5 mV/s para os capacitores: (a) CEPEONPPP5 e (b) CEPEONPPP10. Em (c) e (d), a simulação dos voltamogramas utilizando a Equação 25.

As capacitâncias (em F) obtidas a partir da simulação foram de 2,98 mF e 9,22mF para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10, respectivamente. A partir desses valores, massas e características geométricas foram calculadas as capacitâncias por grama de material carbonoso iguais a 5,52 F/g e 17,40 F/g, os das capacitâncias por área de 2,37 mF/cm² e 7,31 mF/cm² e, capacitâncias volumétricas de 0,19 F/cm³ e 0,57 F/cm³, para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10, respectivamente.

3.3 – Cronocoulometria

A cronocoulometria foi realizada para verificar a ciclabilidade dos capacitores. As curvas de carga/descarga (Figura 52) não mostram perdas significativas de carga, mesmo depois de 1000 ciclos, sugerindo uma boa estabilidade eletroquímica dos capacitores que pode ser atribuída à estabilidade dimensional das camadas e à boa estabilidade eletroquímica do eletrólito (como foi observado por voltametria). Adicionalmente, pode ser verificado que o capacitor apresenta comportamento simétrico em relação aos processos de carga e descarga. Cerca de 10.000 ciclos de carga e descarga seriam recomendados para verificar a ciclabilidade dos capacitores eletroquímicos. Entretanto, o comportamento após 1000 ciclos permite uma primeira avaliação dos dispositivos, uma vez que a realização de 10.000 ciclos seriam inviáveis nas condições laboratoriais.

Valores de capacitância também podem ser obtidos por esta técnica e foram calculados através da Equação 26:

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (26)$$

com o valor da carga (Q) tomado após 5 min e potencial (V) de 2V (a diferença entre +1V e -1V).

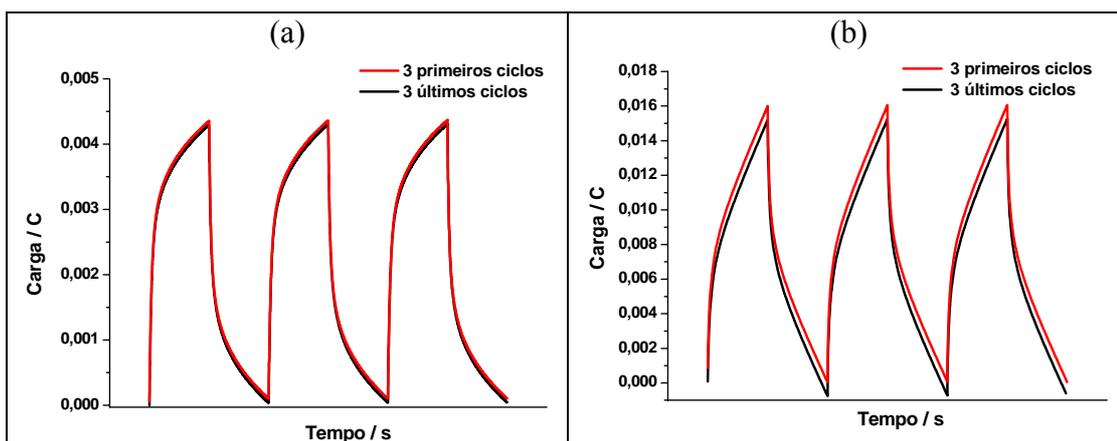


Figura 52 – Curvas de carga e descarga para os capacitores (a) CEPEONPPP5 e (b) CEPEONPPP10 após 1000 ciclos. Na figura são mostrados os três primeiros e os três últimos ciclos.

Os valores obtidos foram de 2,16 mF e 7,63 mF para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10, respectivamente. A partir desses valores, massas e

características geométricas foram calculadas as capacitâncias por grama de material de carbono iguais a 4,08 F/g e 14,40 F/g, os das capacitâncias por área de 1,71 mF/cm² e 6,06 mF/cm² e, os das capacitâncias volumétricas são de 0,15 F/cm³ e 0,48 F/cm³, para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10, respectivamente.

Os dados de cronocoulometria também possibilitaram o cálculo da densidade de energia e densidade de potência dos capacitores a partir das Equações 27 e 28, respectivamente e das massas de carbono dos capacitores:

$$E = CV^2 = QV \quad (27)$$

$$P = \frac{E}{t} = \frac{V^2}{4.R} \quad (28)$$

Os valores de densidade de energia e densidade de potência são iguais a 2,22 Wh.kg⁻¹ e 26,7 W.kg⁻¹, respectivamente para o capacitor CEPEONPPP5 e 8,00 Wh.kg⁻¹ e 96,00 W.kg⁻¹, respectivamente para o capacitor CEPEONPPP10. O valor de densidade de energia está na ordem dos valores descritos para capacitores eletroquímicos, mas a densidade de potência está abaixo do esperado [Lee et al., 2002]. Valores de densidade de energia e densidade de potência na faixa de 0,5-10 Wh.kg⁻¹ e 30-2000 W.kg⁻¹, respectivamente, foram descritos para capacitores eletroquímicos [Lee et al., 2002; Xiao e Zhou, 2003].

Pela Equação 28, a potência máxima do capacitor é proporcional ao quadrado da voltagem nominal aplicada (V²) e ao inverso da resistência em série equivalente (SER) [Pandolfo e Hollenkamp, 2006; Lewandowski e Galinski, 2007]. Então, valores altos de SER limitam a potência do capacitor. Entre os fatores que contribuem para a SER incluem: resistência do eletrodo, resistência interfacial entre o eletrodo e o coletor de corrente, resistência à migração dos íons se movendo em poros pequenos e resistência do eletrólito [Pandolfo e Hollenkamp, 2006]. Os valores acima geralmente são descritos para capacitores preparados com eletrólitos líquidos. Todos os capacitores preparados no presente trabalho são preparados com eletrólitos sólidos e, dessa forma, a resistência do eletrólito sólido (maior que de um eletrólito líquido) é um fator que pode contribuir para valores menores de densidade de potência (em relação aos valores descritos na literatura).

Na Tabela 11 foram resumidos os valores de capacitância obtidos pelas diferentes técnicas para ambos os capacitores com 5% e 10% (em massa) de negro de fumo nanoestruturado.

Como discutido anteriormente, a voltametria é considerada a técnica mais confiável para medir a capacitância de capacitores de dupla camada [Niu et al., 2006]. Os valores de capacitância obtidos por essa técnica serão os considerados nas discussões a seguir.

Aparentemente, a técnica empregada na deposição possibilitou ao eletrólito polimérico permear as camadas dos eletrodos, preenchendo as rachaduras observadas nos mesmos por MEV e AFM (Figura 40 e 43, respectivamente). Isso permitiu uma maior compatibilidade entre as camadas (eletrodo/eletrólito), garantindo propriedades eletroquímicas bem interessantes para esses dispositivos.

O capacitor com 10% de NF apresentou os maiores valores de capacitância específica e densidade de energia e potência, o que é um resultado promissor se for levado em consideração que a condutividade elétrica é pequena para ambos os compósitos. Os dados de DSC desses compósitos mostram que não há aumento na temperatura de transição vítrea ou diminuição da cristalinidade quando a quantidade de NF muda de 5% para 10%. Adicionalmente, as imagens de AFM indicam que as partículas de NF têm distribuição de tamanhos similares em ambos os compósitos. Vários parâmetros podem interferir nos valores de capacitância como área superficial do carbono, número e tamanho dos poros, razão cavidade/diâmetro dos poros e tortuosidade. Dessa forma, foi observado que apesar de um aumento de duas vezes na quantidade de carbono (de 5% para 10%) foi verificado um aumento de quase quatro vezes na capacitância. Uma melhor dispersão do negro de fumo no dispositivo com 10% de NF poderia explicar esse resultado. Entretanto, para confirmar essa suposição, seriam necessárias mais imagens de AFM. A tortuosidade, que é o grau no qual os poros do NF se desviam de uma linha reta [Kamath, 2004], também pode interferir na capacitância.

Tabela 11 – Resultados obtidos para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10 por diferentes técnicas.

Grandezas	Capacitor CEPEONPPP5			Capacitor CEPEONPPP10		
	EIE	CV ^a	Crono ^b	EIE	CV ^a	Crono ^b
Capacitância / mF	1,29	2,98	2,16	6,6	9,22	7,63
Capacitância específica (F.g ⁻¹) ^c	2,38	5,52	4,08	12,45	17,40	14,40
Capacitância por área (mF.cm ⁻²)	1,02	2,37	1,71	5,23	7,31	6,06
Capacitância volumétrica (F.cm ⁻³) ^d	0,08	0,19	0,15	0,41	0,57	0,48
Densidade de energia (Whkg ⁻¹)			2,22			8,00
Densidade de potência (Wkg ⁻¹)			26,70			96,00

^a Ciclo 4 entre -1,0 a 1,4V; ^b 2V; ^c considerando a massa de NF nos dois eletrodos; ^d volume médio dos capacitores = $1,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$.

Finalmente, é desejável comparar os resultados obtidos para os capacitores CEPEONPPP5 e CEPEONPPP10 com outros resultados reportados na literatura. O contexto da comparação deve ser o de capacitores eletroquímicos de dupla camada preparados com camadas sólidas de eletrólito e eletrodos compósitos ou, ao menos, aqueles preparados com eletrólitos poliméricos na forma de gel, mesmo considerando que os plastificantes presentes nos eletrólitos géis são os principais responsáveis pela condutividade iônica desses eletrólitos e molhabilidade dos eletrodos de carbono. A Tabela 12 mostra a capacitância por área do dispositivo a qual é largamente influenciada pelo conteúdo de material ativo (carbono) no eletrodo e do acesso dos portadores de carga à superfície do carbono, isto é, às propriedades dos poros e características do eletrólito. Quando dispositivos preparados com negro de fumo nanoestruturado disperso em filmes poliméricos sólidos (o presente trabalho e o trabalho de Furtado et al., 2001) são preparados com quantidades relativamente baixas de NF, o valor da capacitância por área é baixo, como esperado. De outra forma, quando a capacitância por massa é levada em consideração, os resultados obtidos para os capacitores totalmente sólidos são notáveis (Tabela 12).

Tabela 12 – Resultados de capacitores eletroquímicos de dupla camada baseados em filmes poliméricos.

Autores	Material ativo	Eletrólito	Capacitância específica (F.g ⁻¹)	Capacitância por área (mFcm ⁻²)
Furtado et al., 2001 ^a	Negro de fumo Black Pearls 2000 (10% em filme de eletrólito polimérico)	Poliuretana ₈ /LiClO ₄	8,4 ^a	4
Gu et al., 2000	Carbano ativado (1200 m ² /g) e 5% de carbono Lonza (KS-6)	PVDF-HFP (25%) + PC ₁₀ -EC ₁₀ /LiClO ₄	4,3	100
Staiti et al., 2002	65% de Black Pearls 2000/ 5% de fibras de grafite + 30% de Nafion	Membranas de ionômeros de Nafion 1100 entumescidas	13,2	175
Hashmi et al., 1997	Tecido de fibra de carbono ativado (2000 m ² /g)	PEO ₉ /LiCF ₃ SO ₃ plastificado com 50% PEG200	4	20
Presente trabalho	NF Black Pearls 2000 (10% em filme PEO:NPPP)	(PEO:NPPP) ₁₁ /LiClO ₄	17	7

^a Um resultado melhor foi obtido com eletrodo com 20% (em massa) de NF, entretanto, para comparação com o presente trabalho, o capacitor com 10% de NF foi destacado.

A capacitância de 17F/g é um valor relativamente alto considerando-se um dispositivo completamente sólido que pode ter seu desempenho melhorado pelo controle de uma série de fatores estudados neste trabalho.

Realizou-se um estudo empregando a blenda PEO:NPPP como matriz polimérica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas como carga condutora. No entanto, não foi obtida boa dispersão dos nanotubos nessa matriz. Assim, foi utilizada uma nova abordagem pelo preparo de uma blenda com polímeros menos cristalinos, como uma poliuretana termoplástica a base de poliéter e copolímero bloco (também a base de poliéter) e, nanotubos de carbono como carga, como será discutido no próximo capítulo.

CAPÍTULO 5 – SISTEMAS COM TPU E MWNT

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os dados dos materiais preparados com a poliuretana termoplástica Texin 990R (TPU) da Bayer, copolímero bloco poli(propileno glicol)-poli(etileno glicol)-poli(propileno glicol – PPG-PEG-PPG) (PPP) da Aldrich e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWNT) sintetizado no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, além do LiClO_4 e o negro de fumo trabalhados anteriormente.

1 – Eletrólitos Sólidos Poliméricos (EP)

Os eletrólitos preparados com PEO/NPPP e LiClO_4 (Capítulo 4) apresentaram boa condutividade iônica (10^{-5} - 10^{-3} S/cm) na faixa de temperatura de 25 a 95°C. No entanto, possuem baixa estabilidade dimensional o que limita a aplicação no desenvolvimento de alguns tipos de dispositivos.

Como descrito anteriormente, a poliuretana é um dos polímeros que possui grande diversidade de usos, principalmente devido às suas propriedades mecânicas superiores. Nesse contexto, a TPU Texin 990R foi empregada como matriz para o preparo de eletrólitos sólidos poliméricos, por possuir segmentos rígidos responsáveis pela resistência mecânica pretendida e segmentos flexíveis de poliéteres capazes de coordenar cátions como o Li^+ .

Inicialmente foram preparados eletrólitos TPU/ LiClO_4 com concentrações de sal de 15, 20 e 25% (em massa). Condutividades muito baixas em torno de 10^{-8} - 10^{-6} S/cm foram obtidas. A presença do sal elevou a Tg para valores em torno de 47°C. Tais valores tornaram esses eletrólitos inviáveis para o preparo de dispositivos.

O emprego de blendas poliméricas, como já discutido, é uma abordagem usual no campo de eletrólitos poliméricos na busca do sinergismo entre propriedades de interesse dos polímeros constituintes [Mendolia e Farrington, 1995]. Assim, numa nova abordagem, foram preparados eletrólitos com 15, 20 e 25% (m/m) de LiClO_4 empregando-se blenda TPU:PPP (50:50) (em massa) como matriz polimérica. Como avaliado no Capítulo 3, o PPP é um copolímero que apresenta baixa massa molar, Tg e cristalinidade menores que o NPPP (empregado no eletrólito com PEO). A intenção era preparar um sistema que apresentasse boas propriedades mecânicas devido à presença da TPU, altas concentrações de espécies iônicas livres como obtido no

eletrólito com PEO (Capítulo 4) e boa mobilidade iônica associada a baixas T_g e cristalinidade devido à presença do copolímero PPP.

As propriedades desse sistema foram avaliadas por TG, DSC, EI e MEV.

1.1 – Preparo de soluções e deposição dos filmes

Como descrito na parte experimental (Capítulo 2), a TPU, o copolímero e o sal foram dissolvidos em THF. No preparo da blenda, cada polímero foi solubilizado separadamente em THF e as soluções misturadas com obtenção de volume final de 100mL. O mesmo procedimento foi realizado para os eletrólitos, sendo que nestes, o sal foi acrescentado à solução contendo o copolímero. Todos os materiais foram solúveis em THF sob aquecimento brando, sem nenhum problema de solubilização, diferentemente do que foi observado para os sistemas com PEO 100 (Capítulo 4).

Os materiais sólidos: TPU, blenda e eletrólitos foram recuperados por “casting” convencional. Os filmes foram secos, para eliminação de solvente residual, em estufa a vácuo a 90°C por 12h.

Diferentemente do que foi verificado para os eletrólitos com PEO, foram obtidos filmes dos eletrólitos com boa estabilidade dimensional e mecânica (Figura 53).



Figura 53 – Filme do eletrólito TPUPPP25Li obtido por “casting”.

1.2 – Termogravimetria (TG)

As curvas TG e DTG para a TPU, PPP, blenda e eletrólitos, em ar, são mostradas na Figura 54.

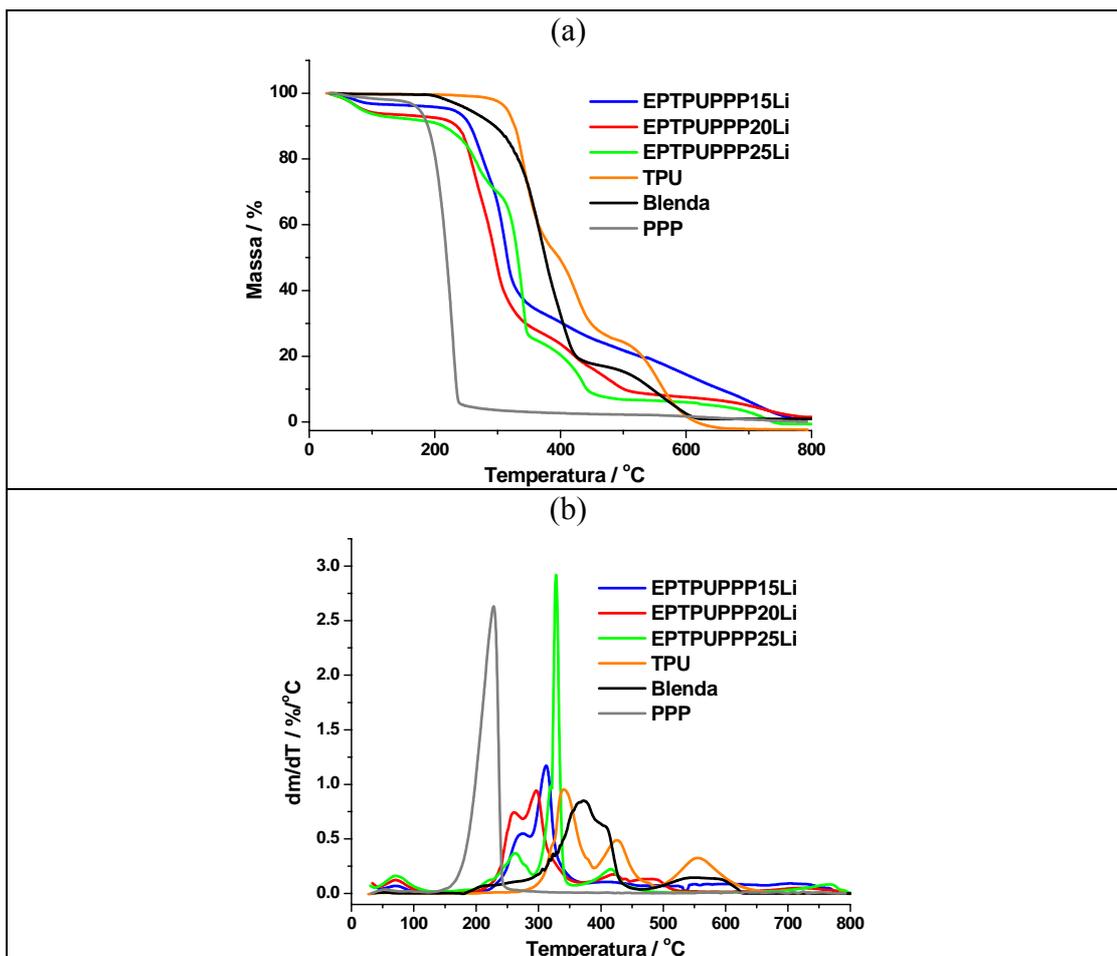


Figura 54 - Curvas TG (a) e DTG (b) para TPU, PPP, blenda e eletrólitos.

A degradação térmica da blenda TPU:PPP é complexa. Pelos dados da curva DTG, ela acontece em pelo menos quatro estágios, com máximos em 206, 373, 408, 556°C, sendo que os três primeiros são acoplados (Tabela 13). O primeiro estágio (com pequena perda de massa) tem máximo relacionado ao observado para o PPP (cerca de 22°C menor) enquanto que os outros três apresentam máximos ligados à degradação da TPU (341, 426 e 555°C). Deve-se destacar que houve um aumento no máximo devido à decomposição dos segmentos rígidos da TPU e diminuição do máximo de degradação relacionado aos segmentos flexíveis do polímero. Isso é um indício de certo grau de miscibilidade entre os dois polímeros na blenda. Uma perda de massa de cerca de 83% acontece no intervalo entre 216°C ($T_{inicial}$) e 423°C (T_{final}) e está relacionada aos três primeiros estágios de degradação da blenda. O último estágio acontece entre 510°C ($T_{inicial}$) e 604°C (T_{final}) com perda de aproximadamente 16% de massa. Um resíduo de 1% foi observado em 800°C. Verifica-se que a blenda apresenta boa estabilidade térmica (aproximadamente 70°C maior que o PPP). De

fato, como esperado, isso se deve a presença da TPU. Adicionalmente, o PPP é um líquido viscoso a temperatura ambiente, não sendo possível a formação de filmes, bem diferente da blenda que apresenta-se na forma de filme com boa estabilidade mecânica devido a presença da TPU.

O processo de degradação dos eletrólitos é influenciado pela concentração do sal. Inicialmente, uma primeira perda de massa é observada em temperaturas menores que 100°C resultante da eliminação de umidade. Essa massa perdida aumenta com a concentração de sal (3% para 8%, em massa) como pode ser verificado na Tabela 13. Após essa etapa acontece a degradação dos eletrólitos em pelo menos quatro estágios. Embora todos os máximos de degradação possam ser verificados pelas curvas DTG, as curvas TG mostram que os dois primeiros estágios são acoplados nos eletrólitos com 15 e 20% (em massa) de sal. Um comportamento diferente daquele da blenda foi verificado durante a degradação dos eletrólitos em relação às temperaturas de degradação e perdas de massa. O sal é responsável pelo aumento da estabilidade térmica nesses sistemas (Tabela 13). O máximo de degradação nos eletrólitos acontece por volta de 260°C (relacionado ao PPP), valor bem maior do que o observado para a blenda. Esse dado indica que a mudança conformacional oriunda da coordenação dos íons pelos oxigênios do PPP, com diminuição da entropia do sistema, resulta numa estrutura mais protegida e, portanto, menos suscetível à degradação térmica. Para os estágios de degradação relacionados com a porção da TPU, verificou-se que há uma diminuição da temperatura da degradação dos segmentos rígidos em relação à blenda (essa variação chega a 76°C para o eletrólito com 20% (em massa) de sal, mas sofre um aumento chegando a 45°C no eletrólito com 25% (em massa) de sal), enquanto que o estágio relativo à degradação dos segmentos flexíveis permanece praticamente inalterado após um ligeiro aumento de cerca de 13°C (da blenda para o eletrólito com 15% (em massa) de sal). Esse dado sugere que a presença dos íons pode causar rompimento de ligações de hidrogênio entre segmentos rígidos [Wen et al., 1999; Digar e Wen, 2001; Wen et al., 2002a; Lee et al., 2004] com coordenação do Li^+ pelos grupamentos uretânicos. A quebra de ligações de hidrogênio resulta numa estrutura menos compactada e a diminuição na temperatura de degradação pode estar relacionada com o enfraquecimento da ligação C-O, agora mais expostas, causado pela diminuição da densidade eletrônica devido à interação O- Li^+ [Furtado et al.,

1999]. Adicionalmente, há o ataque dos íons ClO_4^- às ligações, catalisando a degradação. O aumento de 13°C , relacionado aos segmentos flexíveis, parece indicar que há solvatação do Li^+ pelos oxigênios dos grupamentos éteres da TPU causando ligeiro aumento na miscibilidade segmento rígido/flexível (aumentando a temperatura de degradação desses segmentos flexíveis). No entanto esse evento não é sensível à variação da concentração do sal. Com relação às perdas de massa, não há grandes diferenças entre os eletrólitos nos três primeiros estágios de degradação (Tabela 13). No entanto, no último estágio observa-se perda de massa de 19% para o eletrólito com 15%, enquanto que para os eletrólitos com 20 e 25% (em massa) de LiClO_4 essa perda fica em torno de 8%.

Tabela 13 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.

Amostra	T _{inicial}	T _{final}	Perda de Massa (%)	T _{máx.}	Resíduo em 800°C (%)
TPU	321	357	43	341	
	412	446	30	426	
	526	596	27	555	0
PPP	55	92	2	54	
	179	236	93	228	
	328	773	5	NO	0
Blenda	324	411	83	206	
				373	
				408	
				556	1
EPTPUPPP15Li	60	88	3	73	
	277	326	60	267	
				313	
	350	450	17	421	
EPTPUPPP20Li	651	743	19	730	1
	59	92	6	71	
	252	314	66	258	
				297	
EPTPUPPP25Li	402	480	19	420	
				488	
	679	758	7	725	2
	58	95	8	72	
EPTPUPPP25Li	236	275	20	262	
	326	330	49	328	
	395	437	14	417	
	715	777	8	768	1

NO = Não observado.

1.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O mesmo procedimento utilizado na caracterização dos polímeros foi empregado nessa etapa, com valores de propriedades térmicas (Tabela 14) retirados da segunda corrida de aquecimento (Figura 55). O efeito da umidade é verificado mais intensamente nos eletrólitos, que tem suas T_g 's diminuídas devido à plastificação causada pelas moléculas de água adsorvidas em grande maioria devido à presença do sal. Por esta razão, os valores foram tomados após a eliminação da umidade na primeira corrida de aquecimento. A terceira corrida foi realizada para confirmar os valores da segunda corrida. Praticamente não houve alteração de transições e entalpias da segunda para a terceira corrida.

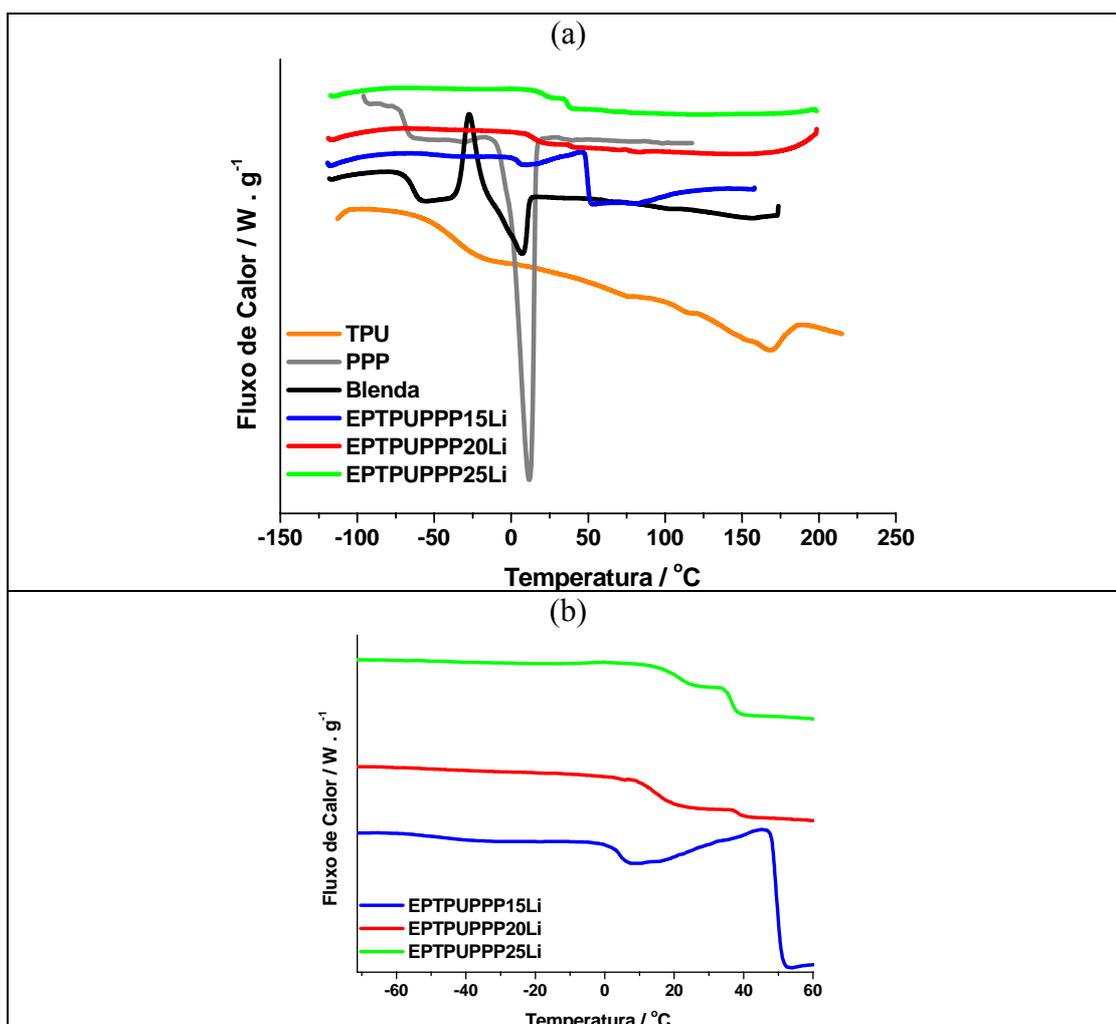


Figura 55 – Curvas DSC para TPU, PPP, blenda e eletrólitos (a). Em (b) destaca-se a região de transição vítrea dos eletrólitos.

Para a confirmação de Tg's não muito claras nas varreduras a 10°C/min, como a Tg₃ da blenda e a Tg₁ dos eletrólitos com 20% e 25% (em massa) de LiClO₄, foram realizados experimentos com varreduras a 20°C/min e de DSC modulada, como descrito na parte experimental.

Analisando a curva DSC (Figura 55a) e os dados da Tabela 14, pode-se verificar que a blenda apresenta duas Tg's em -64°C (Tg₁) e 62°C (Tg₃), relacionadas às fases amorfas presentes no PPP e segmentos rígidos da TPU, respectivamente. Não é possível afirmar se houve miscibilidade total dos componentes na blenda, uma vez que existe um evento exotérmico centrado em -27°C na região esperada para a Tg₂ (fase amorfa dos segmentos flexíveis). Um evento endotérmico pode ser visto em torno de 7°C (calor de fusão de 9,7J/g). Se for considerado que a fusão em 7°C está relacionada aos cristais presentes no PPP (que apresenta fusão em 12°C, devido às unidades de PEG), verifica-se que houve uma diminuição de mais de 50% na cristalinidade do copolímero com o preparo da blenda, efeito já relatado na literatura [Mendolia e Farrington, 1995]. Na curva DSC da blenda (Figura 55a) pode ser visto a cristalização (-27°C) na curva de aquecimento em valor bem menor que a fusão, com entalpia de cristalização da ordem de 9,8J/g.

Tabela 14 – Propriedades térmicas, para os diferentes sistemas, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

Amostra	T _g (°C) “midpoint”	T _{cris} (°C)	Δ _{cris} H (J/g)	T _{fus} (°C)	Δ _{fus} H (J/g)
TPU	-35 e 61	-	-	113 e 168	0,2 e 6
PPP	-68	-	-	12	48
Blenda TPU:PPP	-64 e 62	-27	10	7	10
EPTPUPPP15Li	-47 e 4 e 50	-	-	-	-
EPTPUPPP20Li	-46 e 16 e 39	-	-	-	-
EPTPUPPP25Li	-45 e 20 e 37	-	-	-	-

Os eventos térmicos observados para os eletrólitos são bem complexos. Todos os eletrólitos apresentam três temperaturas de transição vítrea em -47°C (Tg₁), 4°C (Tg₂) e 50°C (Tg₃) para o eletrólito com 15% de LiClO₄, -46°C (Tg₁), 16°C (Tg₂) e 39°C (Tg₃) para o eletrólito EPTPUPPP20Li e em -45°C (Tg₁), 20°C (Tg₂) e 37°C (Tg₃) para o eletrólito com 25% de sal, indicando a presença de três fases amorfas distintas. A presença de três Tg's foi confirmada por experimentos de DSC a 20°C/min e DSC modulada. A matriz polimérica é uma blenda formada

por um copolímero bloco PPG-PEG-PPG ($M_w = 1591 \text{ g/mol}$) e uma TPU formada por poli(tetrametileno glicol) (PTMG) (geralmente o PTMG apresenta $M_w = 2000 \text{ g/mol}$ [Digar e Wen, 2001]), um isocianato aromático (MDI) e o 1,4-butanodiol (BD) como extensor de cadeia. Os dados da Tabela 14 indicam que a mudança das T_g 's frente ao aumento na concentração de sal (15% a 25% de LiClO_4) segue três caminhos distintos: (i) a T_{g1} praticamente permanece constante (após aumento de cerca de 18°C em relação a T_{g1} da blenda); a T_{g2} aumenta e a T_{g3} diminui. Essas três T_g 's devem estar relacionadas com as regiões amorfas do PPP, os segmentos flexíveis de PTMG e segmentos rígidos da TPU, respectivamente.

Lee e colaboradores (2004), estudando o efeito do tamanho da cadeia de poliéter na condutividade de eletrólitos preparados com uma poli(uretana-uréia) (PUU (PEG/MDI/DABA)) e LiClO_4 em diferentes concentrações, propuseram três possíveis sítios de interação do Li^+ com a PUU, segundo a Figura 56. Pode-se supor que nos eletrólitos EPTPUPPP aqui estudados aconteçam às interações polímero/cátion mostradas na Figura 56.

Dados da literatura [Watanabe et al., 1985; Wen et al., 1999; Lee et al. 2004] indicam que há um aumento da T_g dos segmentos flexíveis de eletrólitos de poli(uretana-uréia) (PUU) à base de PPG (ou PEG) com o aumento da concentração de sal. Isso indica que a solvatação do Li^+ pelos segmentos flexíveis de PPG (ou PEG) diminui parcialmente a movimentação segmentacional do polímero devido à formação de entrecruzamento físico [Wen et al., 1999] como demonstrado no esquema (a) e (b) da Figura 56. Isso foi verificado também em eletrólitos preparados com diferentes TPU's tendo PEG, PEG/PTMG, PTMG como segmento flexível [van Heumen e Stevens, 1995; Furtado et al., 1999; Wen et al., 2002a; Lee et al., 2003]. No caso dos eletrólitos EPTPUPPP, tanto o PPG quando o PTMG da TPU podem interagir o Li^+ (esquemas (a) e (b) da Figura 56). Adicionalmente, segundo o esquema (b), pode haver aumento da miscibilidade entre os polímeros na blenda, bem como diminuição da separação de fases entre segmentos rígidos e flexíveis da TPU.

Com a presença do sal, pode ocorrer rompimento das ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos compactados que passam a coordenar os Li^+ segundo o mostrado nos esquemas (b) e (c) da Figura 56. Uma competição entre os eventos (b) e (c) da Figura 56 pode explicar a diminuição da T_{g3} com o aumento da concentração

de sal. De fato, Lee e colaboradores (2004) verificaram que a T_g dos segmentos rígidos dos eletrólitos de PUU (com PEG de massa molar 4000) diminuía com o aumento da concentração de sal (seguindo o esquema (b) da Figura 56), semelhante ao observado para a T_{g3} dos eletrólitos EPTPUPPP neste trabalho, atribuída aos segmentos rígidos interagindo com o Li^+ .

Nenhum evento endotérmico com entalpias consideráveis foi observado nos eletrólitos. Essa é mais uma indicação de que os íons Li^+ causam rompimento das ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos, pois eliminam qualquer ordenamento de curto ou longo alcance, como também verificado por van Heumen e Stevens (1995).

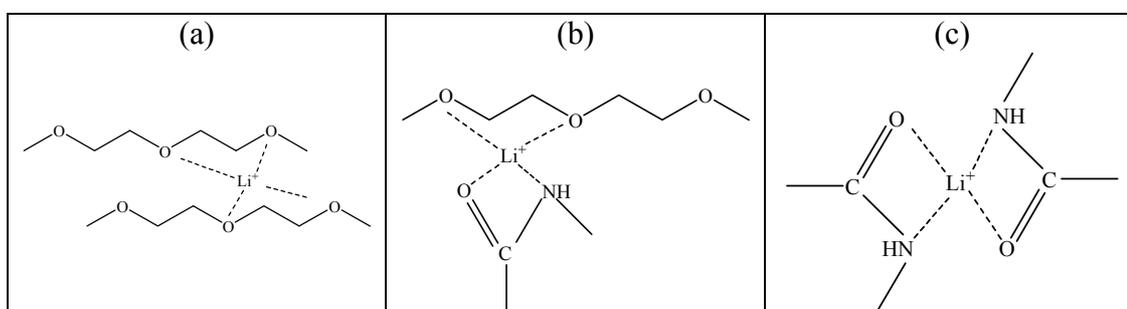


Figura 56 – Esquemas para possíveis interações do Li^+ com as cadeias poliméricas da PUU: via segmentos flexíveis (a), rígidos e flexíveis (b) e segmentos rígidos (c) [Lee et al., 2004].

Os resultados de análise térmica mostram que a morfologia de segregação de fases característica da TPU foi alterada devido à interação dos cátions Li^+ com os segmentos rígidos da TPU (esquema (c) da Figura 56) e pela promoção de mistura de fases, mesmo que pouco acentuada, entre os segmentos rígidos e flexíveis (esquema (b) da Figura 56).

1.4 – Espectroscopia de Impedância (EI)

Valores de condutividade, para os diferentes eletrólitos, foram calculados utilizando-se a Equação 18 descrita anteriormente (Capítulo 4), a partir dos valores de resistência obtidos das medidas de EIE e os dados geométricos dos filmes.

Os diagramas de Nyquist obtidos das medidas de impedância são mostrados na Figura 57. Resultados em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 57a

para o eletrólito com 25% de LiClO_4 (os eletrólitos com 15% e 20% seguem o mesmo comportamento): o destaque (em tamanho menor) mostra o diagrama completo, enquanto que no diagrama estendido podem ser vistos os fenômenos em frequências mais elevadas. Na Figura 57b são destacadas as medidas a 25°C para todos os eletrólitos na faixa de frequência de 70Hz até 1MHz, podendo-se visualizar a diminuição da resistência com o aumento da concentração do sal.

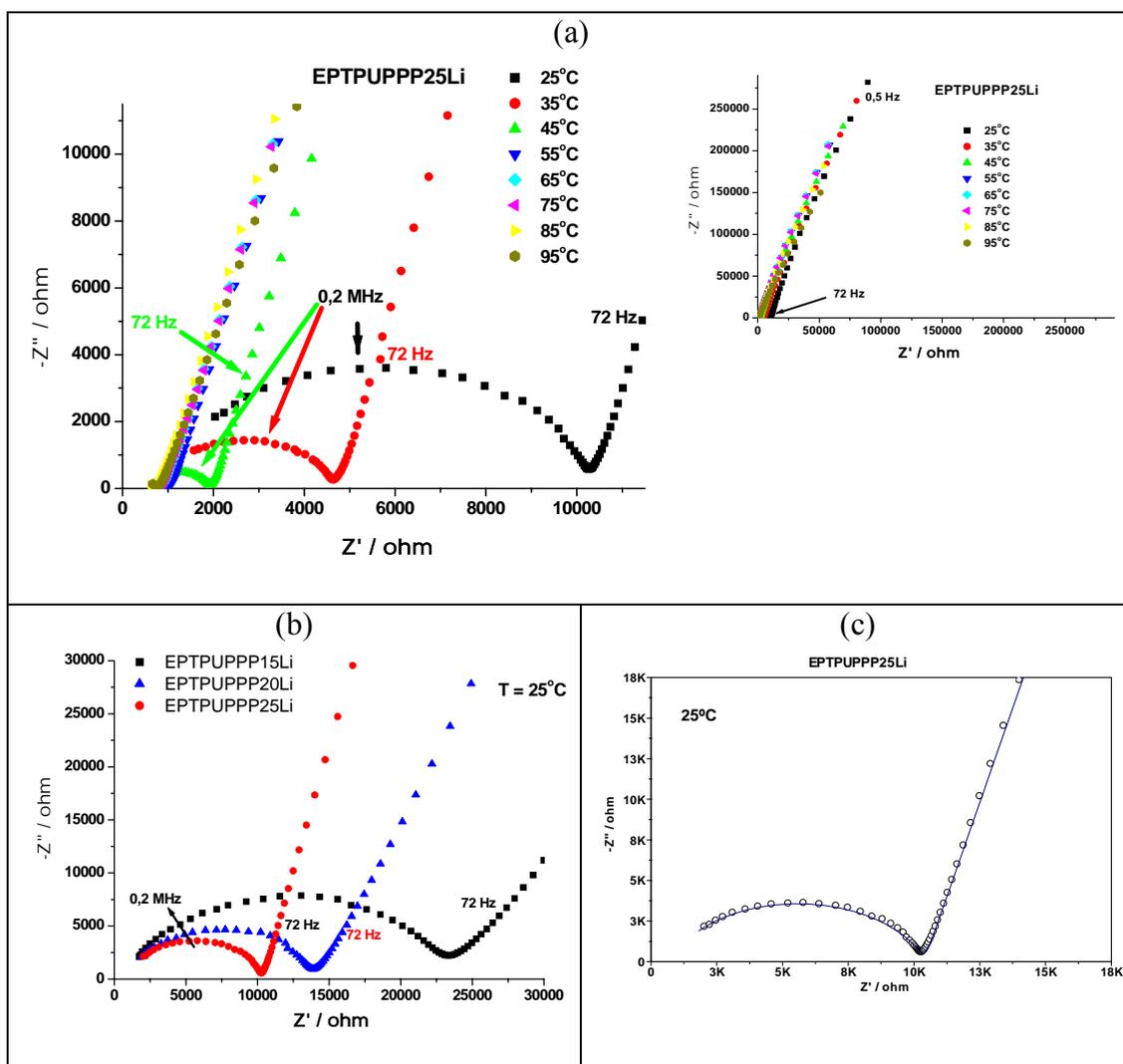


Figura 57 – (a) Diagrama de Nyquist para o eletrólito EPTUPPPP25Li com dados da faixa de temperatura de 25°C - 95°C ; (b) diagrama de Nyquist dos três eletrólitos a 25°C ; (c) um exemplo de simulação utilizando o programa FRA (pontos = dados experimentais; linha azul = resultado da simulação).

O comportamento eletroquímico dos três eletrólitos pode ser representado pelo circuito equivalente descrito por MacCallum e Vincent (1987) e discutido no Capítulo 4. No diagrama de Nyquist (Figura 57), verifica-se que o semicírculo

encontra-se rebaixado, alargado e incompleto (seria necessário medidas acima de 1MHz para observar o semicírculo completo devido a deslocamento para frequências mais altas) e, a linha relacionada com a capacitância de polarização (dupla camada formada pelos íons na superfície das placas do coletor de corrente) apresenta um ângulo menor que 90° com o eixo da impedância real (Z') no diagrama de Nyquist, devido à rugosidade do coletor de corrente (Figura 57) [MacCallum e Vincent, 1987].

O comportamento eletroquímico apresentado nos diagramas de Nyquist (Figura 57) foi simulado segundo o circuito equivalente $(R_b Q_b) Q_e$ (Q é o elemento de constante de fase, representando a capacitância com desvio da idealidade, no circuito descrito no item 1.7 do Capítulo 4; R_b é a resistência descrita nesse mesmo circuito), utilizando o programa FRA. Como nos casos anteriores, várias tentativas foram realizadas até que os erros relacionados aos parâmetros (R , Q , n) ficassem abaixo de 5% (na maioria dos casos abaixo de 1%). A concordância entre os dados experimentais e a simulação pode ser verificada no exemplo da Figura 57c. Os filmes dos eletrólitos com 15, 20 e 25% de sal apresentaram espessura de 80, 87 e 71 μm , respectivamente (medidas no micrômetro) e mesma área (determinada pela área do coletor de corrente), com valor de $29,24\text{mm}^2$.

A condutividade calculada (Equação 18) apresenta valores de $3,34 \times 10^{-7}$ a $3,17 \times 10^{-6}$ S/cm, $2,14 \times 10^{-6}$ a $1,17 \times 10^{-5}$ S/cm e $2,36 \times 10^{-6}$ a $3,45 \times 10^{-5}$ S/cm para os eletrólitos com 15, 20 e 25% (em massa) de LiClO_4 , respectivamente, na faixa de temperatura de 25°C a 95°C . Dados da literatura indicam valores de condutividade, a temperatura ambiente, para eletrólitos poliméricos sólidos à base de TPU entre 10^{-9} e 10^{-5} S/cm [Watanabe et al., 1985; Furtado et al., 2001; Wen et al., 2002a; Lee et al., 2003; Lee et al., 2004]. No nosso grupo, eletrólitos preparados com TPU (alifática sintetizada)/18%(em massa) LiClO_4 e blenda (60:40) PPP:TPU (alifática-aromática comercial - HUSTMAN)/25%(em massa) LiClO_4 , apresentaram condutividade a temperatura ambiente de 5×10^{-6} e 5×10^{-5} S/cm, respectivamente [Furtado et al., 2001; Trigueiro, 2007]. Nesse trabalho, o EPTPUPPP25Li apresentou a maior condutividade à T_{ambiente} e, após a T_{g3} , essa condutividade aumenta de $5,23 \times 10^{-6}$ (35°C) para $1,27 \times 10^{-5}$ S/cm (45°C), indicando um papel importante dos grupamentos rígidos da TPU Texin 990R no mecanismo de condução iônica desse eletrólito. Esse efeito foi verificado nos eletrólitos com 15% e 20% de sal.

Os dados de condutividade em função da temperatura geralmente são graficados em um diagrama de Arrhenius como o mostrado na Figura 58. O comportamento típico de eletrólitos sólidos poliméricos amorfos no diagrama de Arrhenius é descrito por uma curva contínua e, pode ser simulado pelas equações de VTF e WLF, como discutido no Capítulo 4 e apresentado na literatura [Watanabe et al., 1986; Gray, 1997; Carvalho et al., 2000]. Vários autores relataram comportamento da condutividade em função da temperatura para eletrólitos poliméricos preparados com TPU e PUU, descritos pelas equações de VTF e WLF [Watanabe et al., 1985; Watanabe et al., 1986; Furtado et al., 2001]. No entanto, esse comportamento não é relatado para todos os eletrólitos preparados à base de TPU e PUU, que também podem ser descritos pela equação de Arrhenius com uma energia de ativação ao longo de toda a faixa de temperatura [Wen et al., 2002b; Lee et al., 2003]; Arrhenius com duas energias de ativação diferentes [Lee et al., 2004]; podem apresentar comportamento que muda de Arrhenius para WLF, dependendo da composição da TPU [Carvalho et al., 2000; Wen et al., 2002a], concentração de sal [van Weumen e Stevens, 1995; Wen et al., 1999; Wen et al., 2001] e presença de plastificante [Digar e Wen, 2001]. Van Weumen e Stevens (1995) verificaram, em eletrólitos preparados com TPU(PTMO/MDI/BD) comercial (BF Goodrich) (que possui os mesmos componentes da Texin 990R) com LiCF_3SO_3 (0,67mmol/g de TPU), que em altas temperaturas os valores de condutividade obedeciam a equação de VTF e que em baixas temperaturas seguiam a equação de Arrhenius. Killis e colaboradores (1982a) também descreveram esse tipo de comportamento em redes poliméricas à base de poliéter-poliuretana com NaBPh_4 . Watanabe e colaboradores (1986) desenvolveram uma equação derivada experimentalmente da dependência com a temperatura da condutividade e mobilidade iônicas, relatando que a geração dos portadores de carga (dissociação do sal) é um processo que segue a equação de Arrhenius, enquanto que a migração desses portadores de carga obedece à equação de WLF.

Pode-se constatar (pelos dados de condutividade e pela Figura 58) que a condutividade dos eletrólitos EPTPUPPPP segue um comportamento que pode ser descrito pela equação de Arrhenius (Equação 29) [Lee et al., 2004] e apresenta duas energias de ativação diferentes. Isso sugere que nesses sistemas, a mobilidade iônica está desacoplada da movimentação segmentacional dos polímeros e ocorre via

“hopping”, o que pode estar relacionado com a formação de entrecruzamento físico [Wen et al., 1999] resultante da coordenação dos íons Li^+ pelo PPP e segmentos flexíveis e rígidos da TPU, como demonstrado no esquema da Figura 56. A condutividade aumenta com a concentração do sal e com a temperatura, por que (i) há um aumento de portadores de carga com o aumento da concentração de sal; (ii) em faixas de temperaturas diferentes há a diminuição da E_a [Killis et al., 1982a].

$$\sigma = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (29)$$

sendo A uma constante, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases e T a temperatura.

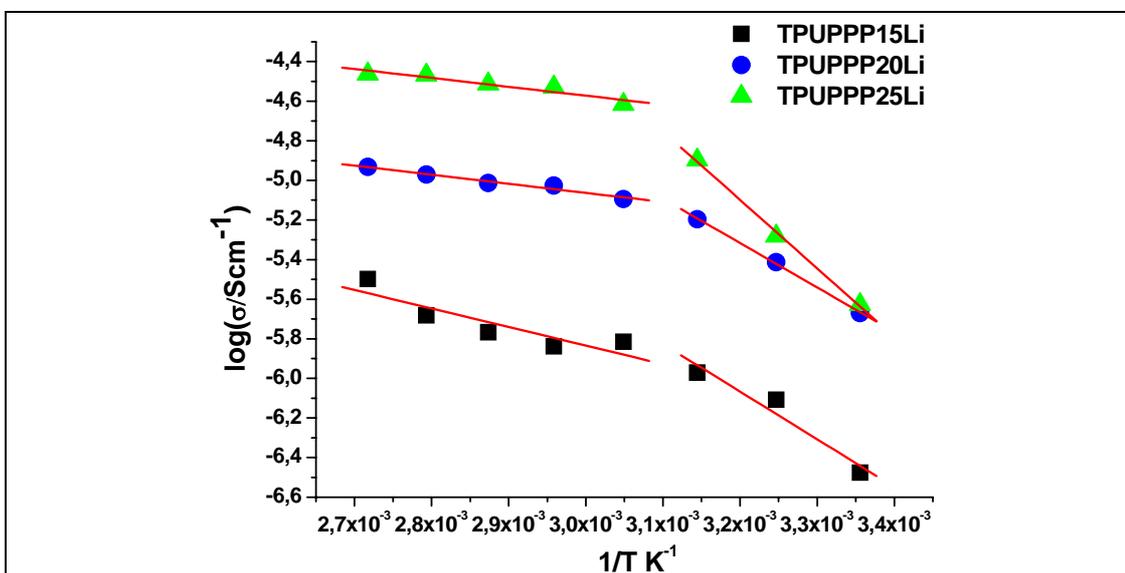


Figura 58 – Diagrama de Arrhenius para os eletrólitos.

Os valores de energia de ativação (E_a), calculados a partir dos dados apresentados na Figura 58 seguindo a Equação 30, estão listados na Tabela 15:

$$\log \sigma = \log A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (30)$$

A mudança de inclinação observada na Figura 58 parece ocorrer em torno da Tg_3 (Tabela 14). Pode-se verificar que em temperaturas abaixo dessa Tg , a energia de ativação aumenta com o aumento da concentração do sal, como foi observado por Killis e colaboradores (1982a). Para altas temperaturas (acima da Tg_3) a E_a diminui, indicando que efeitos cooperativos podem acontecer (r baixos em alguns casos indicam desvios do comportamento de Arrhenius) [Killis et al., 1982a].

Tabela 15 – Valores de energias de ativação calculados para os diferentes eletrólitos e respectivos coeficientes de correlação (r).

Eletrólito	E_{a1} (kJ/mol)	r_1	E_{a2} (kJ/mol)	r_2
EPTPUPPP15Li	20,0	0,972	7,8	0,893
EPTPUPPP20Li	18,7	0,999	3,8	0,983
EPTPUPPP25Li	28,8	0,999	3,7	0,949

E_{a1} para temperaturas menores; E_{a2} para temperaturas maiores.

1.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV de filmes da blenda 50:50 TPU:PPP e do eletrólito TPUPPP25Li são apresentadas na Figura 59. Esses filmes foram preparados por “casting”.

A superfície da blenda é essencialmente lisa e contínua, evidenciando a miscibilidade entre os polímeros verificada por DSC. A ondulação observada nas imagens (a) e (b) deve-se ao enrugamento do filme pouco espesso (da ordem de $46\mu\text{m}$) quando submetido ao plasma para recobrimento com ouro.

A presença do sal gera um eletrólito com textura superficial bem distinta da blenda. No entanto o filme é liso como a matriz polimérica. Sua espessura média é de $70\mu\text{m}$, resultado igual ao observado nas medidas com micrômetro. Em aumentos maiores, foram verificados cristais do LiClO_4 espalhados pelo filme devido à alta concentração de sal. Esses cristais também estão presentes, em menor quantidade, nos eletrólitos com 15 e 20% (em massa) de sal e acredita-se que sejam eles os responsáveis pela umidade verificada na análise térmica (TG e DSC). Certamente essa fração de sal não interfere na condutividade na faixa de medida, $25\text{-}95^\circ\text{C}$, pois não ocorreu a fusão do LiClO_4 (que acontece por volta de 246°C) e pode ser um dos fatores responsáveis pela menor condutividade desse eletrólito (e dos outros EPTPUPPP) em relação ao preparado com PEO.

Baseado nos dados apresentados, principalmente a condutividade superior, o eletrólito com 25% (em massa) de LiClO_4 foi o escolhido para o preparo de capacitores descritos na continuidade deste trabalho.

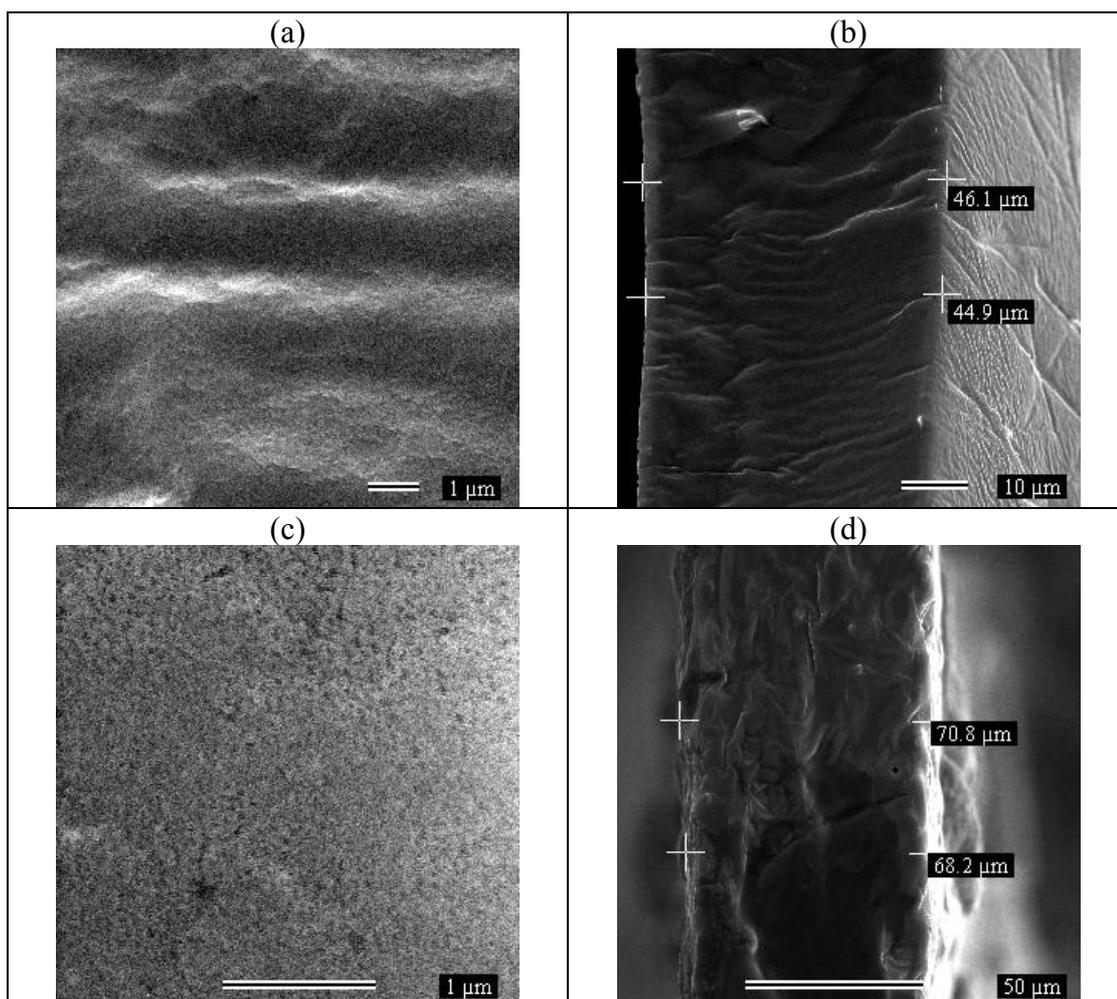


Figura 59 – Micrografia da superfície da blenda (a) e eletrólito EPTPUPPP25Li (b) e da fratura em N₂ líquido para a mesma blenda (b) e eletrólito (d).

2 – Eletrodos Compósitos (EC)

Compósitos poliméricos TPU/MWNT (Texin 990R) foram preparados por “casting”, na forma de filmes, nas concentrações de nanotubo de 0,01%, 0,02%, 0,05%, 0,1% e 1% (em massa) para estudo de propriedades de permeação de gases, por outro componente do grupo [Sales, 2007]. A técnica de “casting” foi utilizada devido à necessidade de se produzir filmes mais espessos que os preparados por “spray” ou “spin casting”.

Como complementação do trabalho anterior, as propriedades elétricas desses filmes compósitos foram estudadas e serão discutidas a seguir, juntamente com as propriedades térmicas e morfológicas. Adicionalmente, foram preparados outros dois compósitos com a Texin 990R (por “casting”, na forma de filmes) nas concentrações

de 10% de MWNT e de 20% (10% MWNT e 10% NF) (em massa), visando sua utilização em capacitores eletroquímicos.

2.1 – Preparo e deposição dos filmes

Devido à alta concentração de nanotubo utilizada nesses dois últimos compósitos, 10% de MWNT e de 20% (10% MWNT e 10% NF) (em massa), suspensões mais diluídas que as utilizadas com PEO:NPPP/NF tiveram que ser preparadas. Por isso, a deposição por “spray casting” (empregada nos eletrodos com PEO/NF) foi prejudicada e a técnica de “casting” foi mantida. Já foi mencionado (Capítulo 1) que a alta razão comprimento/diâmetro e o elevado número de interações de van der Waals entre os nanotubos de carbono leva a formação de agregados. O grande desafio no campo de nanocompósitos polímero/nanotubo de carbono é a dispersão dos nanotubos em tubos individuais (ou agregados de poucos tubos) nas matrizes poliméricas [Moniruzzaman e Winey, 2006; Ajayan e Tour, 2007], principalmente quando altas concentrações de nanotubos são empregadas.

A técnica empregada para o preparo dos nanocompósitos TPU/MWNT foi a mistura em solução, considerada mais efetiva quando são utilizadas cargas de dimensões muito pequenas [Moniruzzaman e Winey, 2006], que envolveu três passos básicos: dispersão do nanotubo em THF, mistura com a solução do polímero (à temperatura ambiente) e recuperação do compósito por evaporação do solvente (“casting”) com obtenção do filme.

No primeiro passo, a dispersão dos MWNT em THF foi realizada com o emprego de banho de ultra-som por 6h. O ultra-som é necessário para dispersão moderada dos nanotubos em solvente, porque promove a separação dos tubos [Moniruzzaman e Winey, 2006]. Antes do banho com ultra-som, o nanotubo fica todo sedimentado no fundo do frasco (Figura 60a). As suspensões são estáveis por cerca de 4h sem sedimentação de material, o que começa a acontecer após esse tempo (Figura 60b).

A TPU foi dissolvida em 50mL de THF e, após solubilização, foi misturada à suspensão com nanotubo, antes de qualquer sedimentação, no segundo passo. A suspensão TPU/MWNT foi então submetida ao banho de ultra-som por 6h. Essa suspensão é estável por mais de 12h (Figura 60c) quando começa ser observada

sedimentação do material. O compósito com 20% de material de carbono foi preparado da mesma forma, sendo que o NF foi disperso separadamente em THF e submetido ao banho de ultra-som por 2h. A solução de TPU e suspensões com MWNT e NF foram misturadas e levadas ao ultra-som (6h). Sedimentação do material foi verificada após 12h.

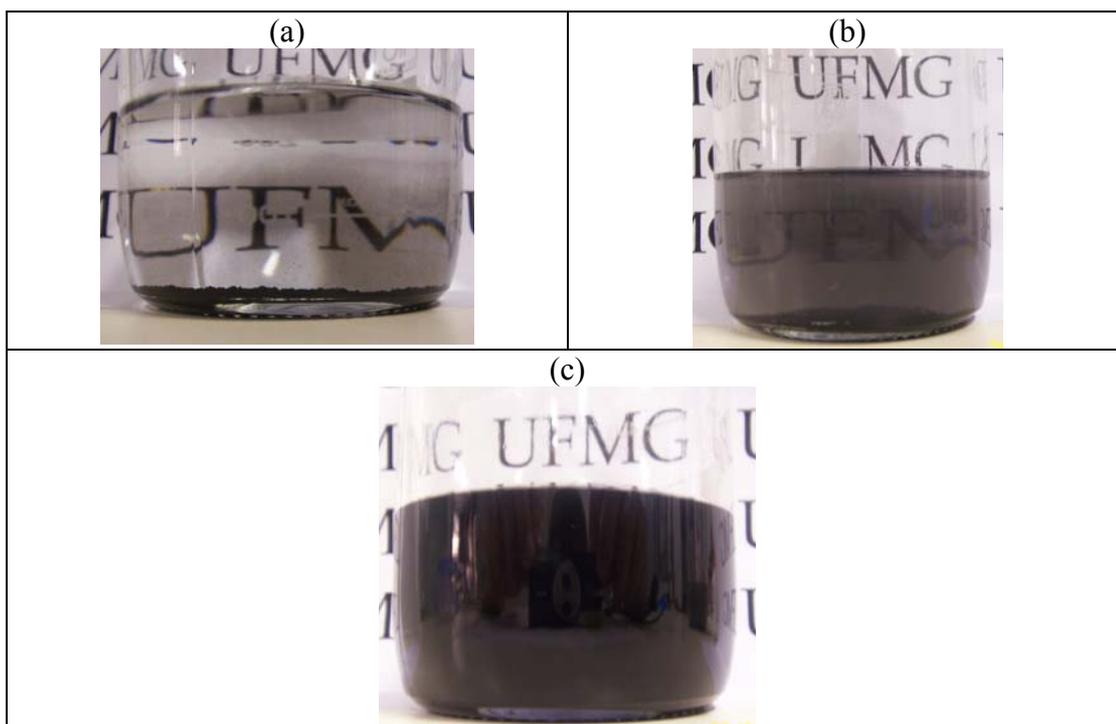


Figura 60 – Suspensões do MWNT em (a) THF antes do ultra-som, (b) THF após ultra-som e 6h de repouso e (c) em TPU/THF após ultra-som e cerca de 12h em repouso.

Shvartzman-Cohen e colaboradores (2004) empregaram copolímeros bloco (de poliéteres) para dispersão de nanotubos de carbono em soluções aquosas ou em solventes orgânicos. Esses pesquisadores verificaram que a utilização de ultra-som, em condições brandas, favorecia a separação dos feixes de nanotubos com a formação de nanotubos individuais, os quais por seletiva adsorção dos copolímeros blocos seriam mantidos isolados, devido à repulsão estérica entre as unidades individuais de CNT/copolímero bloco. A suspensão obtida com os nanotubos pela utilização da TPU (Figura 60c) indica que ocorre um mecanismo semelhante. Os “blocos” da TPU (segmentos rígidos e flexíveis) interagem com os nanotubos e os mantém separados por tempo suficiente para a deposição dos filmes. Na literatura, são propostas duas principais abordagens para o preparo de nanocompósito

polímero/nanobubo baseadas em ligação covalente e interação não covalente polímero-nanotubo [Liu, 2005; Moniruzzaman e Winey, 2006; Smalley et al., 2006]. Em abordagens baseadas em interação não-covalente, como nos compósitos preparados nesse trabalho, vários estudos demonstraram que o polímero preferencialmente se enrola ao redor do nanotubo (“wrapping”). No entanto, Smalley e colaboradores (2006) destacam que o polímero não precisa estar necessariamente enrolado ao redor dos tubos em uma conformação regular ou simétrica, mas pode simplesmente recobrir os mesmos impedindo a reagregação.

Para o preparo dos filmes por evaporação do solvente, as suspensões foram transferidas para placa de petri e estas recobertas com um becker e deixadas na capela (desligada) por 12h para evaporação lenta do THF. Depois de preparados, os filmes foram secos em estufa a vácuo a 90°C por 12h para eliminação de solvente residual. Na Figura 61 são mostradas as imagens desses filmes (itens b e c) e daqueles preparados por Sales (2007) (item a).

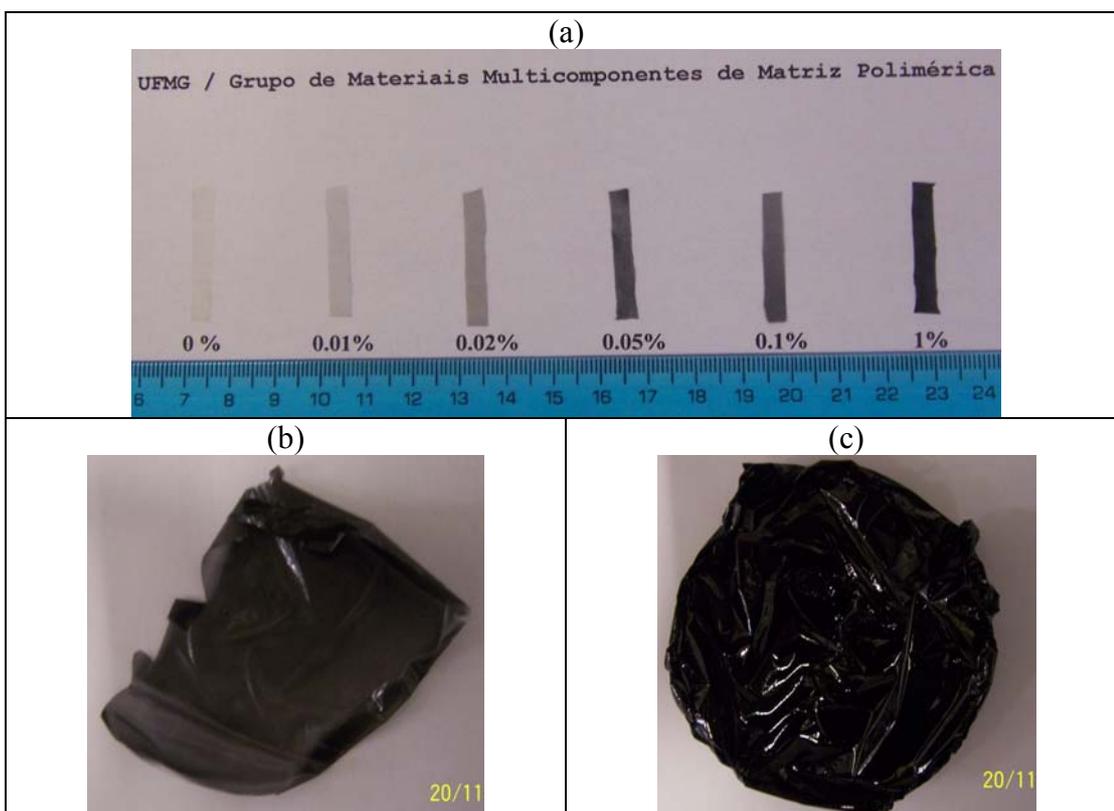


Figura 61 – Imagens dos filmes dos compósitos (a) CPTPU001 a CPTPU1, (b) CPTPU10 e (c) CPTPU20.

Os filmes dos compósitos CPTPU10 (Figura 61b) e CPTPU20 (Figura 61c) são muito finos e por isso se enrugam com facilidade. Visualmente os filmes são homogêneos, sugerindo que os nanotubos estão bem distribuídos na matriz. Apenas nos filmes com 0,05% e 10% (em massa) alguma heterogeneidade pode ser observada.

2.2 – Microscopia Eletrônica de Varradura (MEV)

As propriedades físicas dos nanocompósitos são resultantes das características individuais dos polímeros e nanotubos bem como da microestrutura (nanotubos individuais ou agregados e sua organização e interação com a matriz) formada durante o processo de fabricação [Moniruzzaman e Winey, 2006]. Imagens por MEV da superfície de fratura foram adquiridas para todos os filmes no intuito de verificar essa microestrutura nos compósitos TPU/MWNT (Figura 62).

As imagens mostram a morfologia típica verificada em todos os compósitos na qual os nanotubos estão bem dispersos pela matriz. Pode-se observar nanotubos isolados recobertos pela matriz polimérica em toda a faixa de concentração estudada. A variação no diâmetro, numa faixa bem maior que a verificada para o nanotubo puro, sugere o recobrimento. Os tubos apresentam boa adesão à matriz (ideal para propriedades mecânicas), conectando as trincas (Figura 62c) e com distribuição favorável às propriedades de condução elétrica. Nas imagens do compósito EPTPU20, constata-se que o negro de fumo está nanometricamente estruturado e bem disperso pela matriz permeada pelos nanotubos.

Todas as imagens indicam que o procedimento empregado gerou uma microestrutura propícia à obtenção de boas propriedades mecânicas e elétricas nos compósitos.

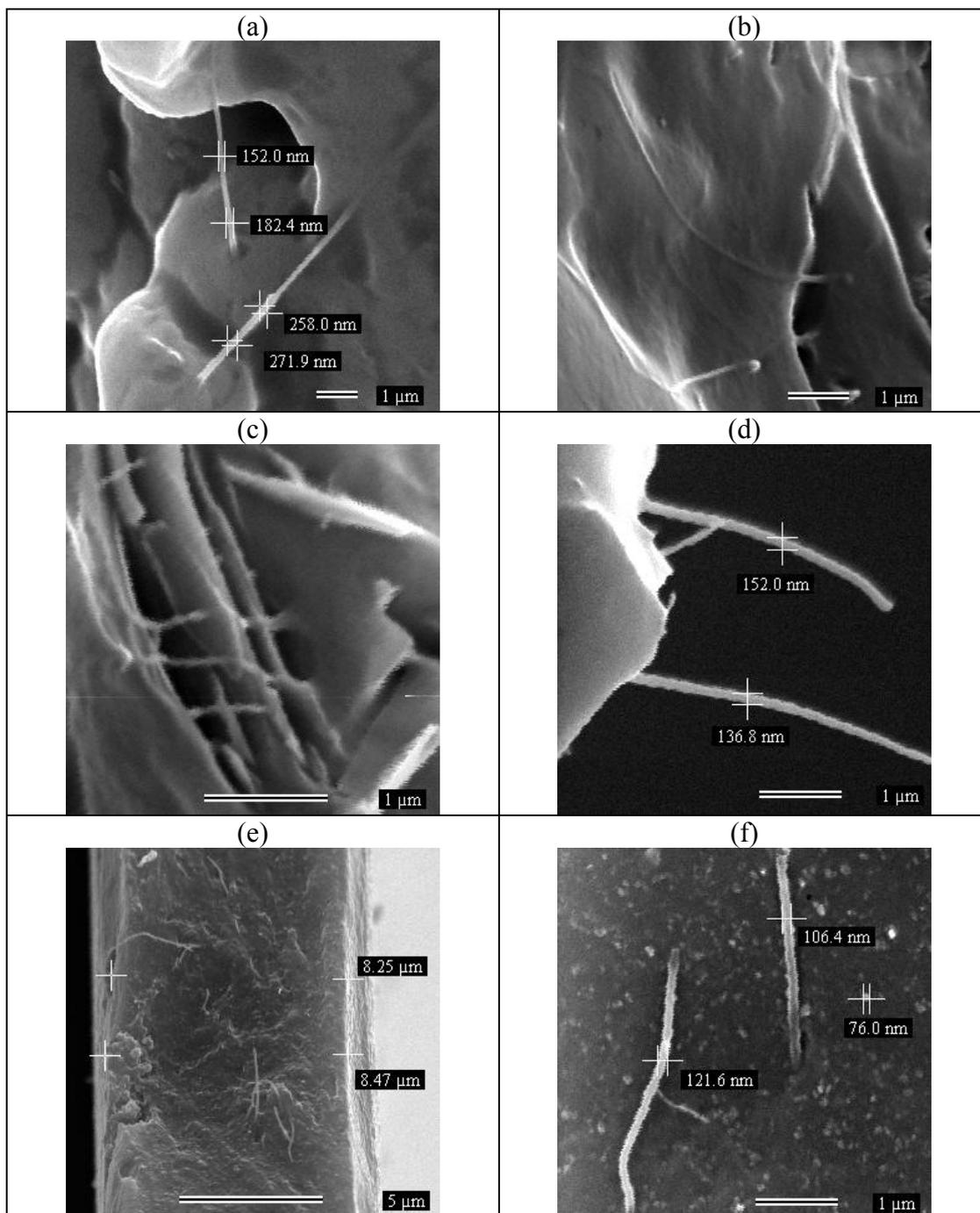


Figura 62 – Imagens selecionadas de superfície de fratura de diferentes compósitos: (a) CPTPU005, (b) e (c) CPTPU1, (d) CPTPU10 e (e) e (f) CPTPU20.

2.3 – Termogravimetria (TG)

As curvas TG e DTG dos compósitos são apresentadas na Figura 63 e os valores de temperaturas de degradação, perdas de massa e de máximo de velocidade de degradação foram resumidos na Tabela 16.

Semelhante à TPU, três estágios de degradação são verificados para todos os compósitos (exceção do CPTPU20 que apresenta um quarto estágio). Pela análise dos resultados pode ser verificado que a estabilidade térmica da TPU diminui, mesmo que em pequena escala, com o aumento da concentração de MWNT nesses compósitos. O máximo de degradação relativo aos segmentos rígidos diminui em até 14°C enquanto que o relacionado aos segmentos flexíveis decai cerca 11°C. A perda de massa em cada um desses estágios é da ordem daquela verificada para a TPU pura, com exceção do compósito CPTPU20 com negro de fumo, que apresenta variação a partir do segundo estágio (degradação dos segmentos flexíveis), com mudança do mecanismo de degradação. A quantidade de resíduo em 800°C também aumenta com o aumento da concentração de MWNT, chegando a valores de 6% (CPTPU10) que podem estar relacionados ao óxido de ferro relativo às partículas do catalisador empregado na síntese dos nanotubos.

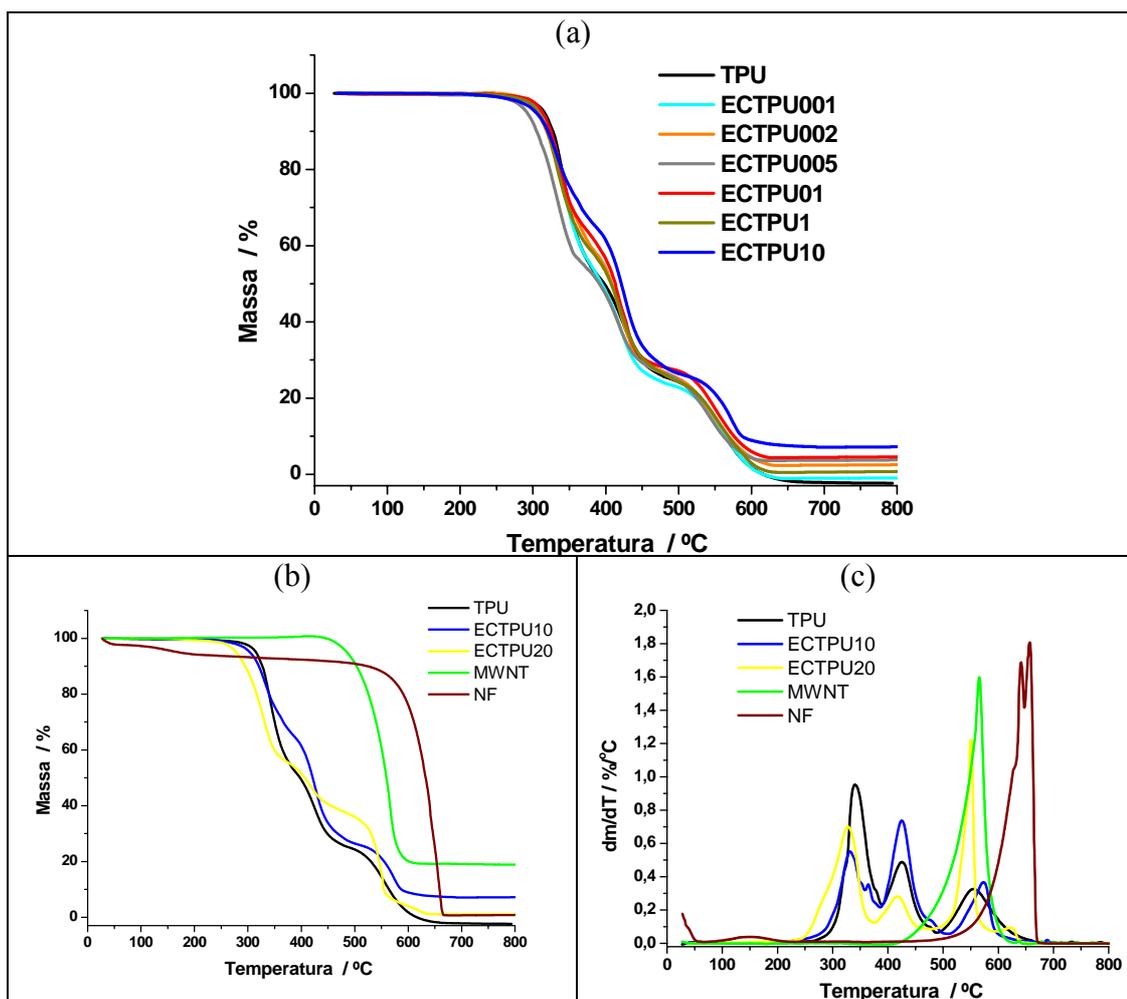


Figura 63 – Curvas TG (a) e (b) e DTG (c) para a TPU, NF, MWNT e compósitos em ar.

Espera-se que a adição de nanotubos de carbono a matrizes poliméricas aumente a estabilidade térmica dos compósitos preparados (em relação à matriz pura), devido às excelentes propriedades térmicas dos nanotubos, como foi verificado por Xiong e colaboradores (2006). Esse aumento da estabilidade seria favorecido pelo aumento da condutividade térmica dos compósitos, obtido com a boa dispersão dos nanotubos na matriz, facilitando o transporte de calor [Xia e Song, 2005]. No entanto, os resultados apresentados na literatura não mostram exatamente isso. Mondal e Hu (2006) prepararam nanocompósitos TPU (PTMG/PEG/MDI/BD)/MWNT nas concentrações de nanotubo de 0,25%, 0,50%, 1% e 2,5% (em massa). Eles verificaram que a estabilidade térmica da matriz diminuía com a adição de 0,25% e 0,50% de MWNT, mas aumentava (acima da matriz) para as concentrações de 1% e 2,5% [Mondal e Hu, 2006]. Xia e Song (2005), em compósitos preparados com SWNT ou MWNT (0,5%, 1% e 2%, em massa) e TPU(poliéter Luprano 2090/MDI), observaram que os nanotubos aumentavam apenas a temperatura de degradação relacionada aos segmentos flexíveis da TPU, não interferindo na degradação dos segmentos rígidos. Num trabalho posterior, Xia e Song (2006) observaram que nanotubos (0,35% e 0,7%, em massa) dispersos em TPU(policaprilactona/tolueno 2,4 diisocianato (TDI)) por mistura em solução, diminuía a estabilidade térmica (em ambos os estágios de degradação) da TPU com o aumento da concentração de nanotubos, resultado semelhante ao verificado nos compósitos Texin 990R/MWNT. Todos esses autores relataram boas dispersões dos nanotubos nas matrizes poliméricas. De fato, a condutividade térmica em compósitos polímero/nanotubo está muito abaixo dos valores preditos teoricamente devido, principalmente, à alta resistência térmica da interface nanotubo/polímero [Shenogina et al., 2005; Xu et al., 2007; Kumar et al., 2007]. Como os dados de MEV indicam boa dispersão e adesão dos tubos à matriz, parece que o transporte de calor não foi facilitado, provavelmente devido à alta resistência térmica da interface nanotubo/polímero e, a diminuição da estabilidade térmica pode estar relacionada à mudança de conformação local do polímero em torno dos tubos expondo, mesmo que não muito acentuadamente, as ligações C-C que se tornam mais susceptíveis à degradação.

Tabela 16 – Dados do processo de degradação térmica obtidos das curvas TG e DTG.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de Massa (%)	T _{máx.} (°C)	Resíduo em 800°C (%)
TPU	321	357	43	341	
	412	446	30	426	
	526	596	27	555	0
ECTPU001	318	354	43	341	
	405	441	33	422	
	525	600	24	559	0
ECTPU002	305	351	43	328	
	404	439	31	415/434	
	518	594	25	548	1
ECTPU005	300	346	46	329	
	401	437	28	419	
	513	581	24	543	2
ECTPU01	310	350	37	336	
	405	438	37	416/432	
	522	591	24	552	2
ECTPU1	309	349	41	332	
	404	442	34	421	
	527	601	24	555	1
ECTPU10	305	349	36	330	
	409	449	39	425	
	549	591	19	574	6
ECTPU20	291	346	44	327	
	399	436	17	417	
	541	556	34	551	
	611	634	3	624	2

2.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os valores das propriedades térmicas, retirados da segunda corrida de aquecimento (Figura 64), são apresentados na Tabela 17.

Os compósitos apresentam duas Tg's relacionadas aos segmentos flexíveis (em valores da ordem de -35°C) e rígidos da TPU. Pode-se verificar que o MWNT induz maior alteração na Tg relacionada aos segmentos rígidos. De fato, a Tg dos segmentos flexíveis sofre mudança apenas no compósito com 20% (em massa) de material de carbono, permanecendo praticamente constante nos demais (erro da medida em torno de 2°C), com exceção do compósito CPTPU10 no qual se observa um efeito anômalo (que se repete nos experimentos de DSC a 20°C/min) ainda sem explicação, que impede a visualização dessa Tg. As duas transições endotérmicas

descritas para a TPU, relacionadas com ordenamento de curto alcance (t_1) e ordenamento de longo alcance (t_2) dos segmentos rígidos, foram observados em todos os compósitos.

Tabela 17 – Propriedades térmicas, para TPU e nanocompósitos, retiradas da segunda corrida de aquecimento.

Amostra	T_g (“midpoint”) (°C)	T_{fus} (no pico) (°C)	$\Delta_{fus}H$ (J/g)
TPU 990R	-35 e 61	113*/168	6
CPTPU001	-37 e 59	118*/169	5
CPTPU002	-35 e 57	113*/167	5
CPTPU005	-35 e 56	111*/169	5
CPTPU01	-37 e 56	101*/168	5
CPTPU1	-36 e 56	167	4
CPTPU10	NO e 52	115*/181	9
CPTPU20	-44 e 49	117*/163	3

NO – não foi possível observar; * ombro

Pelos dados da Tabela 17, observam-se apenas pequenas variações nas propriedades térmicas dos nanocompósitos com o aumento da concentração de MWNT, o que leva a concluir que a análise de DSC não permite inferir sobre interações preferenciais entre nanotubo/polímero nesses compósitos. Xia e Song (2006) observaram o mesmo comportamento em nanocompósitos SWNT/TPU(policaprilactona/tolueno 2,4 diisocianato (TDI)) preparados por mistura em solução.

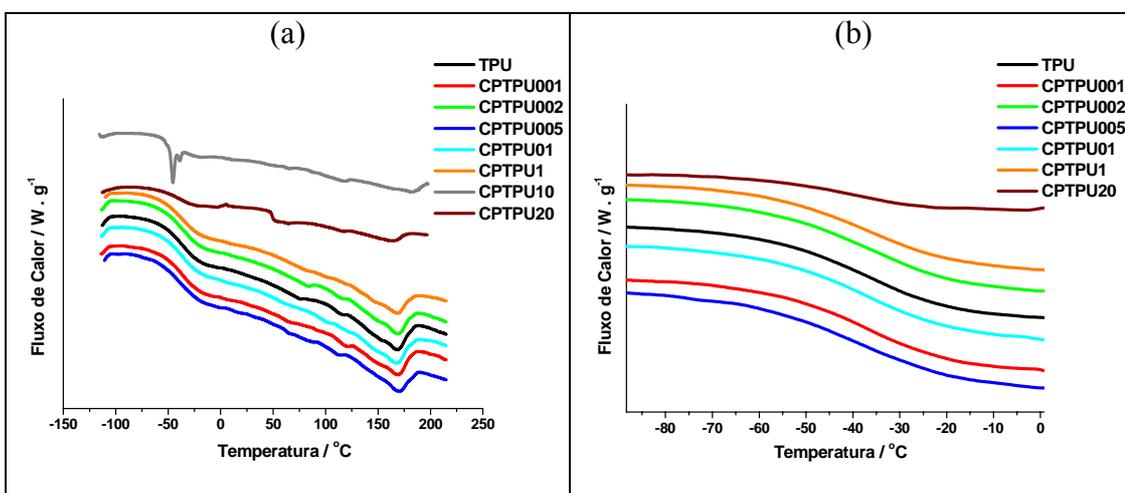


Figura 64 – Curvas DSC para TPU e nanocompósitos (a). Em (b) destaque para as T_g 's.

2.5 – Espectroscopia de Impedância (EI)

Medidas de EI foram realizadas na faixa de temperatura de 25-95°C. Pode-se verificar, no diagrama de Nyquist (exemplo da Figura 65), uma reta deslocada da origem que desenvolve um ângulo próximo a 90° com o eixo da impedância real (Z'). Esse comportamento foi observado em toda a faixa de temperatura estudada para todos os compósitos, com exceção do CPTPU10 que apresenta um semicírculo. Esses dados foram simulados no FRA utilizando o circuito RQ, comumente descrito para compósitos condutor/isolante [Dalmas et al., 2006]. Para o CPTPU10 foi utilizado o circuito R(RQ). Como nos sistemas anteriores, várias tentativas foram realizadas até que os erros relativos aos parâmetros (R, Q, n) ficassem abaixo de 5% (na maioria dos casos abaixo de 1%). Os filmes apresentaram espessura bem variada: 87µm (TPU), 123µm (CPTPU001), 177µm (CPTPU002), 369µm (CPTPU005), 164µm (CPTPU01), 68µm (CPTPU1), 18µm (CPTPU10) e 13µm (CPTPU20) e área constante determinada pela área do coletor de corrente 29,24mm². A condutividade foi calculada com o emprego da Equação 18 (Capítulo 4) e, os valores obtidos apresentados no diagrama de Arrhenius da Figura 66a.

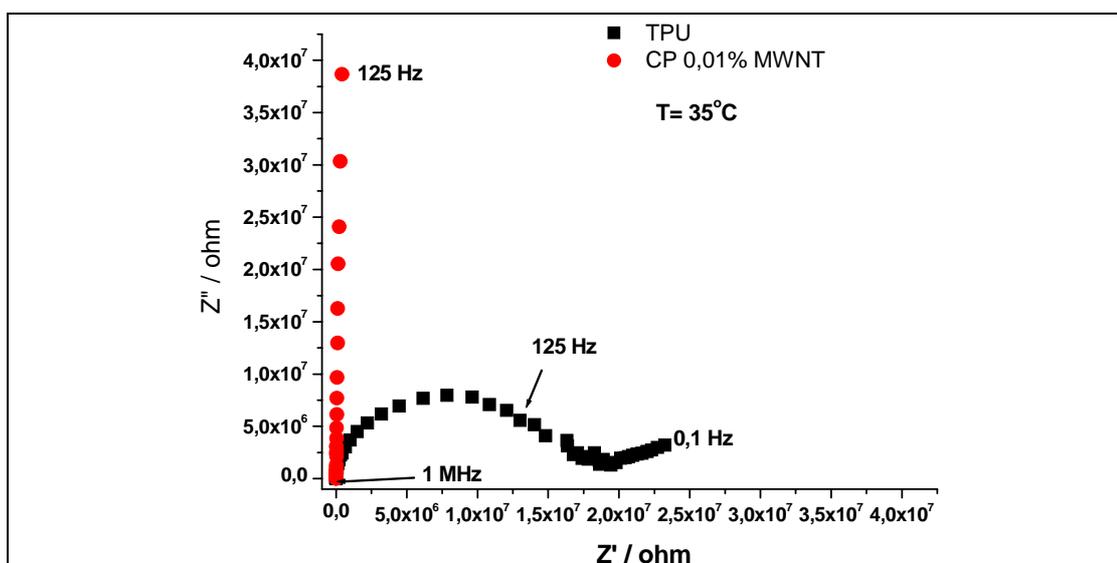


Figura 65 – Diagrama de Nyquist a 25°C para a TPU e compósito 0,01% MWNT, mostrando a diferença entre o condutor eletrônico (CPTPU001) e um isolante (TPU).

Todos os compósitos apresentam valores de condutividade praticamente constantes com a variação de temperatura (o que denota comportamento de condutor eletrônico) e várias ordens de grandeza maiores que a condutividade da matriz (Figura 66) devido à percolação elétrica. Já foi discutido que limiar de percolação é caracterizado por um aumento agudo, de várias ordens de grandeza, na condutividade [Sandler et al., 2003] devido à formação de rede tridimensional infinita das partículas da carga através dos componentes da matriz. Observa-se (Figura 66) que nos nanocompósitos TPU/MWNT, isso acontece em concentrações de nanotubo da ordem de 0,01%. Para compósitos à base de poliuretana, Koerner e colaboradores (2005) informaram valor de limiar de percolação de 0,85% (em massa) (compósitos TPU(aromática-alifática a base de poliéster)/MWNT). Um dos valores de limiar de percolação mais baixos (0,0025%, em massa) foi descrito por Sandler e colaboradores para compósitos MWNT/resina epóxi. Musumeci e colaboradores (2007) descreveram que na maioria dos estudos recentes sobre compósitos, nos quais os nanotubos foram dispersos isotropicamente e de forma eficiente na matriz polimérica, existe uma convergência em relação ao limiar de percolação elétrico. Limiares de percolação menores que 1% (em massa) e frequentemente da ordem de 0,01-0,1% (em massa) são observados [Musumeci et al., 2007]. Pode-se constatar que o valor encontrado neste trabalho para os compósitos MWNT/TPU Texin 990R está entre os melhores descritos na literatura.

A condutividade dos compósitos é bem maior que a da matriz devido à presença do MWNT (e do NF no compósito CPTPU20), mas ainda está abaixo do que seria esperado, considerando-se a alta condutividade dos nanotubos isolados [Ajayan, 1999; Barrau et al., 2003]. No entanto, como já discutido, esse é um fator intrínseco ao campo de compósitos. Uma carga condutora é adicionada para aumentar a condutividade da matriz isolante, que no caso dos nanocompósitos nanotubo/polímero ajuda a manter separação entre os tubos. Sem o polímero, as interações tubo-tubo seriam dominantes e, então, as partículas da carga tenderiam a se aderir e formar grandes agregados, ao invés de canais de contato entre partículas. Mas dependendo da adesão do polímero à carga, há formação de uma camada isolante em torno das partículas, diminuindo o contato entre os tubos e, em consequência, as propriedades de condução elétrica. Um balanço entre esses fatores traduz-se no aumento da condutividade da matriz [Gubbels et al., 1995], mas sempre

abaixo da condutividade obtida pelo contato direto entre os tubos. De fato, condutividades entre 10^{-7} - 10^{-1} S/cm foram descritas para nanocompósitos CNT/polímero [Dalmas et al., 2006]. Segundo Musumeci e colaboradores (2007), a maioria dos valores estão na ordem de 10^{-4} S/cm.

Um comportamento intrigante acontece com os compósitos contendo 10% MWNT e 20% (10%MWNT+10%NF) de material de carbono. Eles apresentam condutividade cerca de dez vezes menor que o compósito de maior condutividade (CPTPU005). No entanto, as imagens de MEV mostram microestrutura favorável à condutividade elétrica: boa dispersão e interação com a matriz, tanto dos MWNT quanto do negro de fumo. Uma possível explicação para esse fenômeno pode estar relacionada ao fato de que os filmes são bem finos e enrugam com facilidade. Assim, um aumento na resistência de contato com o aço inox (coletor de corrente) pode ser o responsável por essa diminuição da condutividade.

A condutividade *ac* desses compósitos pode ser comparada à condutividade *dc* (Capítulo 4), mas devido à ligeira diminuição da condutividade dos compósitos com 0,1% e 1% (em massa) e diminuição mais ampla observada nos compósitos CPTPU10 e CPTPU20, não foi possível a simulação utilizando a teoria da percolação (que não prevê esse tipo de comportamento). Mas, como discutido para os compósitos formados por PEO:NPPP/NF, pode-se verificar que a condutividade se mantém praticamente constante com a temperatura em todos os compósitos, indicando em concentrações tão baixas como 0,01% (em massa) de MWNT a percolação elétrica já ocorreu.

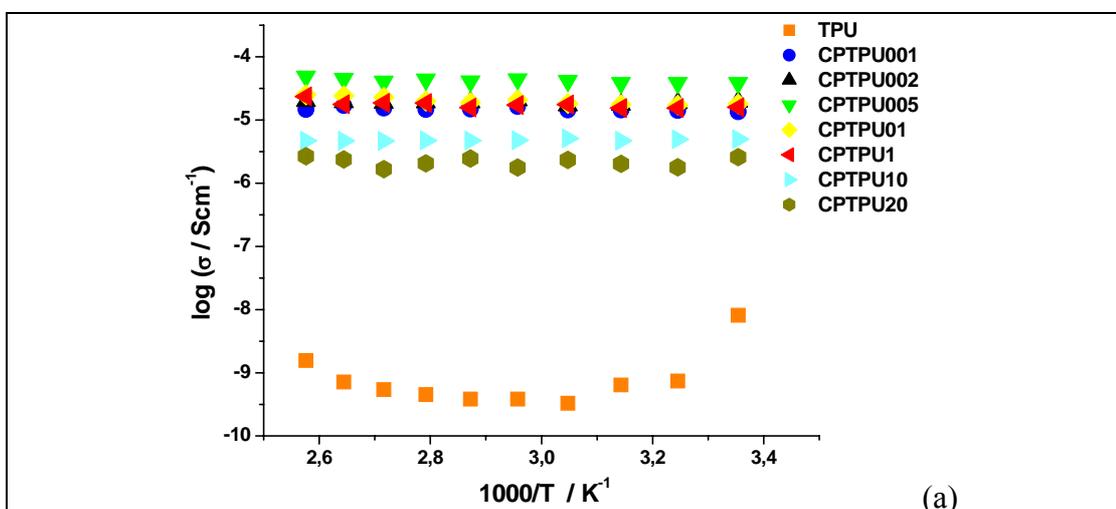


Figura 66 – Diagrama de Arrhenius para a TPU e nanocompósitos MWNT/TPU.

3 – Capacitor

Um capacitor eletroquímico no estado sólido foi preparado utilizando os filmes de eletrólitos e compósitos à base de TPU. No capacitor preparado anteriormente com PEO:NPPP e negro de fumo como eletrodo compósito e, PEO:NPPP e LiClO_4 como eletrólito, verificou-se que a deposição dos filmes pela técnica de “spray coating” possibilitou a melhor compatibilização possível entre eletrodo/eletrólito, resultando em capacitores com elevada capacitância (considerado para eletrólitos sólidos). Como discutido no item 2.1, os filmes dos compósitos de TPU depositados por “spray casting” apresentaram heterogeneidade com regiões com pouco material depositado devido à baixa viscosidade dos fluidos. Por isso, o capacitor (CE) foi montado com os filmes preparados por “casting” na seguinte configuração: CC/EC/EP/EC/CC (CC é o coletor de corrente de aço inox). Não foi necessária a utilização de separador entre os filmes devido a excelente estabilidade dimensional/mecânica dos mesmos.

Como já mencionado, os nanotubos de carbono apresentam área superficial bem menor que os materiais de carbono de alto desempenho utilizados em capacitores, como carbono ativado e negro de fumo [Frackowiak e Béguin, 2001; Lee et al., 2002] que, no caso do MWNT utilizado neste trabalho é da ordem de $25\text{m}^2/\text{g}$. Assim, um capacitor preparado com esse MWNT como material ativo do eletrodo não proporcionaria a obtenção de altas capacitâncias. Ao invés de tentar a ativação do MWNT para aumentar a área superficial, a abordagem utilizada foi a de se empregar um eletrodo preparado com mistura do NF de alta área superficial e o nanotubo com razão de aspecto maior que 10 (predita para o NF), como é o caso do compósito CTPU20. O dispositivo com o compósito CTPU10 foi preparado para comparação. O EPTPUPPP25Li foi utilizado como eletrólito. Os dispositivos preparados, CETPU10 e CETPU20, têm espessura de $104\mu\text{m}$ e $105\mu\text{m}$, respectivamente. As técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Voltametria Cíclica e Cronoamperometria foram empregadas na caracterização desses sistemas.

3.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 1MHz até 1mHz em 0V com diferentes amplitudes de perturbação.

Pode-se observar para o CETPU10 um semicírculo inicial em altas frequências (Figura 67a) e o início do que pode ser um segundo semicírculo bem alargado em médias e baixas frequências (destaque da Figura 67a).

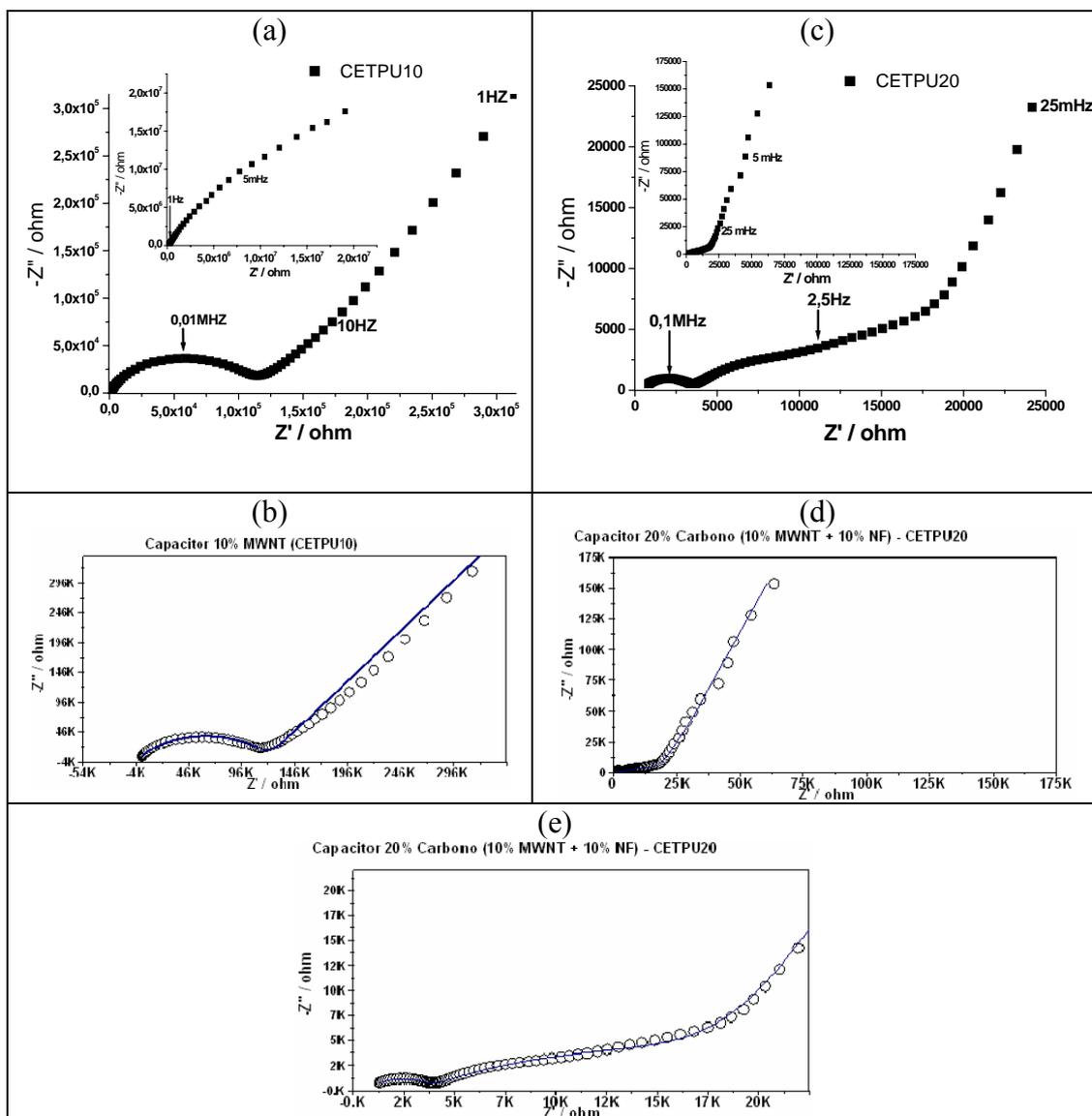


Figura 67 – Diagrama de Nyquist: (a) CETPU10 e (c) CETPU20 (nos destaques de (a) e (c) são apresentados os eventos em toda a faixa de frequência e em tamanho maior, os eventos em frequências altas e médias). Detalhes da simulação para: (b) CETPU10; (d) e (e) CETPU20. Em (d) é mostrada toda a faixa de frequência, enquanto que em (b) e (e) os eventos em frequências altas e médias. A linha azul representa a simulação e os círculos abertos os pontos experimentais.

Para o CETPU20, observa-se um primeiro semicírculo em altas frequências (Figura 67c), um possível semicírculo alargado e bem rebaixado em frequências na ordem de 2,5Hz e uma reta a quase 90° em frequências menores (destaque da Figura 67c). Para confirmar a linearidade da resposta dos sistemas, perturbações de 5mV, 10mV e 50mV foram impostas. Nenhuma modificação em relação aos eventos descritos foi verificada com este procedimento. Os diagramas de Nyquist mostrados na Figura 67 foram obtidos a 0V com 50mV de perturbação.

Os dois sistemas foram simulados no FRA (Echo Chimie). Como descrito para os eletrólitos e eletrodos compósitos, várias tentativas foram realizadas até que os erros relacionados aos parâmetros (R, Q, n) ficassem abaixo de 5% (na maioria dos casos abaixo de 1%). Somente para a simulação do CETPU10 que os erros relacionados aos parâmetros R1 e (Q1,Y0) ficaram por volta de 7%. Nesse sistema, quando se tentou ajustar o segundo semicírculo, o valor da resistência R3 foi muito grande e os erros ficaram muitos altos. Assim, somente o primeiro semicírculo foi considerado através do circuito equivalente R1(R2Q1). O capacitor CETPU20 pode ser representado pelo circuito R1(R2Q1)(R3Q2)Q3. Os valores encontrados para os elementos desses circuitos estão descritos na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores dos elementos do circuito equivalentes descritos para CETPU10 e CETPU20.

Elementos	Sistema			
	CETPU10		CETPU20	
	Valor	Erro / %	Valor	Erro / %
R ₁ / ohm	70,9	7,44	396	3,90
R ₂ / ohm	119,6 x 10 ³	1,13	2,82 x 10 ³	1,10
R ₃ / ohm	-	-	17,29 x 10 ³	2,61
Q ₁ ,Y ₀ / F	2,92 x 10 ⁻⁹	7,37	2,84 x 10 ⁻⁸	1,90
Q ₁ ,n	0,72	0,74	0,70	2,01
C ₁ / F (calculado-Eq ₆)	1,31 X 10 ⁻¹⁰		4,87 X 10 ⁻¹⁰	
Q ₂ ,Y ₀ / F	-	0,90	1,92 x 10 ⁻⁵	3,81
Q ₂ ,n	-	0,56	0,45	1,71
C ₂ / F (calculado-Eq ₆)	-		4,87 X 10 ⁻⁶	
Q ₃ ,Y ₀ / F	-	-	2,01 x 10 ⁻⁴	2,03
Q ₃ ,n	-	-	0,84	0,67
C ₃ / F (calculado-Eq ₇)	-	-	2,53 X 10 ⁻⁴	

Erro / % = erro da simulação.

O capacitor CETPU20 segue o comportamento observado para os capacitores preparados com PEO:NPPP e NF e o capacitor descrito por Furtado e colaboradores (2001). O primeiro semicírculo é associado com o comportamento resistivo e capacitivo no “bulk” do eletrólito; o segundo semicírculo é devido a impedância inter-agregado no eletrodo compósito e, a reta a quase 90° em baixas frequências é atribuída a capacitância de dupla camada da interface carbono/eletrólito [Furtado et al., 2001]. Como já esperado, o CETPU10 não apresentou capacitância de dupla camada (não foi observada a reta a quase 90° em baixas frequências). De fato, como relatado por Frackowiak e Béguin (2001), a quantidade de carga elétrica acumulada por forças eletrostáticas nos capacitores eletroquímicos de dupla camada depende da superfície da interface eletrodo/eletrólito e do fácil acesso dos portadores de carga a essa interface. A presença de mesoporos e microporos é determinante para migração dos portadores de carga e formação da dupla camada elétrica, respectivamente [Frackowiak et al., 2002]. Assim, a capacitância é proporcional à área superficial (S) do material, da permissividade relativa do eletrólito (ϵ) e do inverso da espessura da dupla camada [Frackowiak e Béguin, 2001]:

$$C = S\epsilon/d \quad (31)$$

Por isso, devido à área superficial muito baixa do MWNT e a inexistência de microporos (item 8.2 do Capítulo 3), o CETPU10 não atua como acumulador de energia via dupla camada elétrica.

A massa de carbono nos eletrodos do capacitor CETPU20 foi estimada como sendo 0,7mg. Considerando essa massa, a espessura e a área do capacitor (determinada pela área do coletor de corrente como igual a 1,26 cm²), o valor da capacitância por grama de material de carbono é igual a 0,4 F/g, o da capacitância por área é de 0,2mF/cm², enquanto que a capacitância volumétrica é da ordem de 0,02 F/cm³.

3.2 – Voltametria Cíclica (VC)

Os voltamogramas obtidos para o CETPU10 e CETPU20 em várias janelas de potencial são mostrados na Figura 68. Como discutido anteriormente, o

voltamograma para um capacitor ideal deveria apresentar aspecto retangular, com o formato da curva numa direção de varredura de potencial sendo imagem especular do formato observado na outra direção, sem nenhuma variação de corrente com o potencial, [Conway, 1999; Frackowiak e Béguin, 2001]. O capacitor CETPU20 apresenta uma forma próxima a retangular, sendo observado variação da corrente com potencial, devido à resistência ôhmica e inclinação no início e final da varredura por causa da presença de material de carbono no eletrodo (Figura 68b) [Frackowiak e Béguin, 2001]. Uma boa estabilidade eletroquímica de cerca de 2,4V é observada para esse capacitor.

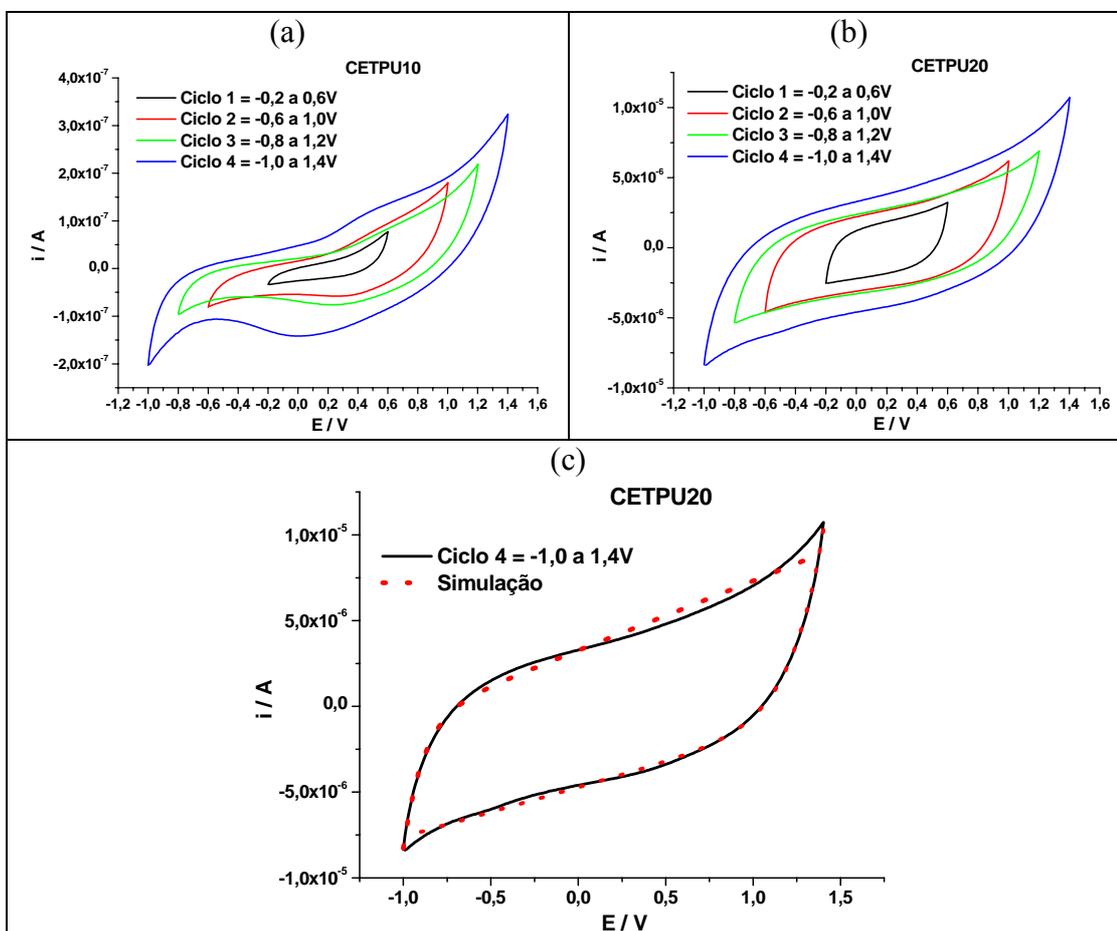


Figura 68 – Voltamogramas após 10 ciclos a 5 mV/s para: (a) CETPU10 e (b) CETPU20. Em (c), a simulação do voltamograma utilizando a Equação 25.

O CETPU10 apresenta forma bem distinta do capacitor CETPU20, sendo verificado evento que pode estar relacionado à presença de reações redox devido a grupos funcionais na superfície dos tubos. A resposta em corrente para o capacitor CETPU20 é bem maior que a observada para o sistema CETPU10, como esperado.

A capacitância para o capacitor CETPU20 foi calculada a partir da simulação dos dados do voltamograma segundo a Equação 25. O valor da capacitância por grama de material de carbono é igual a 2,61 F/g, o da capacitância por área é de 1,45 mF/cm², enquanto que a capacitância volumétrica é da ordem de 0,14 F/cm³. Como mencionado anteriormente, segundo Niu e colaboradores (2006), a voltametria cíclica é a técnica mais confiável para a obtenção dos valores de capacitância.

3.3 – Cronocoulometria

A cronocoulometria foi realizada para verificar a ciclabilidade do capacitor CETPU20. As curvas de carga/descarga (Figura 69) não mostram perdas significativas de carga, mesmo depois de 500 ciclos, sugerindo uma boa estabilidade eletroquímica do capacitor que pode ser atribuída à estabilidade dimensional das camadas e a boa estabilidade eletroquímica do eletrólito (como foi observado por voltametria). Adicionalmente, pode ser verificado que o capacitor apresenta comportamento simétrico em relação aos processos de carga e descarga.

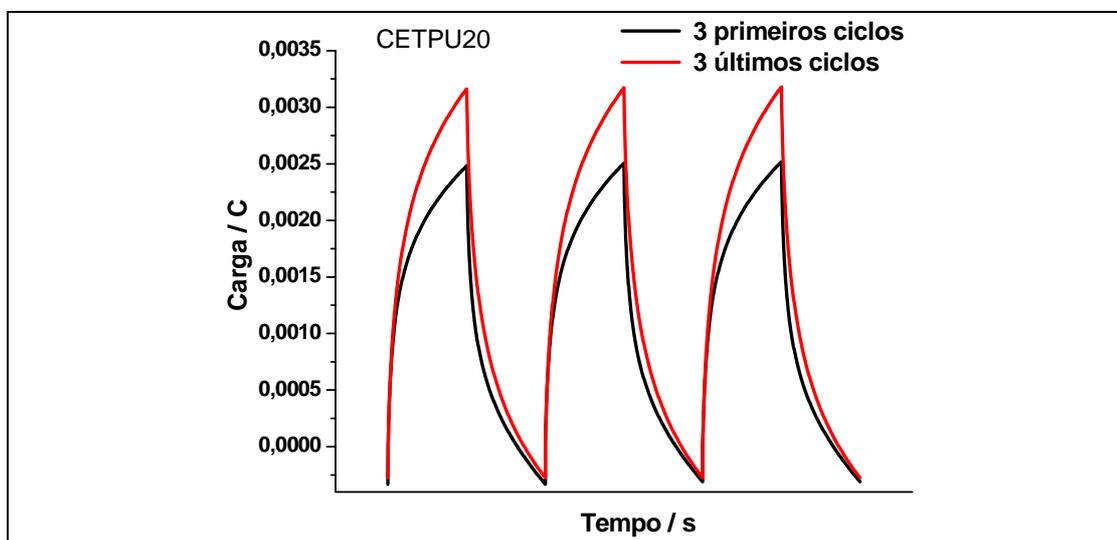


Figura 69 – Curvas de carga e descarga para o capacitor CETPU20 após 500 ciclos. Na figura são mostrados os três primeiros e os três últimos ciclos. O aumento da carga deve-se a melhor acomodação do material.

Os valores de capacitância foram calculados pelo emprego da Equação 26. A capacitância por grama de material de carbono é igual a 2,27 F/g, o da capacitância por área é de 1,26 mF/cm², enquanto que a capacitância volumétrica é da ordem de

0,12 F/cm³. Os dados de cronocoulometria também possibilitaram o cálculo da densidade de energia (Equação 27) e densidade de potência (Equação 28) do capacitor, cujos valores são iguais a 1,26 Wh.kg⁻¹ e 15,15 W.kg⁻¹, respectivamente. O valor de densidade de energia está na ordem dos valores descritos para capacitores eletroquímicos, mas a densidade de potência está abaixo do esperado [Lee et al., 2002]. Valores de densidade de energia e densidade de potência na faixa de 0,5-10 Wh.kg⁻¹ e 30-2000 W.kg⁻¹, respectivamente, foram descritos para capacitores eletroquímicos [Lee et al., 2002; Xiao e Zhou, 2003]. Xião e Zhou (2003) relataram valores de densidade de potência entre 30 e 150 W.kg⁻¹ para capacitores eletroquímicos preparados com MWNT/Polipirrol e MWNT/poli(3-metil-tiofeno) como eletrodos e solução de LiClO₄ como eletrólito. De fato, como já discutido, a potência máxima do capacitor é proporcional ao quadrado da voltagem nominal aplicada (V²) e ao inverso da resistência em série equivalente (SER), segundo a Equação 28 [Pandolfo e Hollenkamp, 2006; Lewandowski e Galinski, 2007]. Os fatores que contribuem para esse aumento são: resistência do eletrodo, resistência interfacial entre o eletrodo e o coletor de corrente e resistência à migração dos íons se movendo em poros pequenos e resistência do eletrólito [Pandolfo e Hollenkamp, 2006]. Todos os capacitores preparados no presente trabalho são preparados com eletrólitos sólidos e, dessa forma, a resistência do eletrólito sólido (maior que de um eletrólito líquido) é um fator que pode contribuir para valores menores de densidade de potência (em relação aos valores descritos na literatura). Para uma comparação entre os capacitores PEO:NPPP/NF x TPU/MWNT/NF, considerou-se os dados de impedância e voltametria, que indicam que a resistência observada no capacitor CETPU20 é bem maior que nos capacitores preparados com PEO:NPPP e negro de fumo. Dois efeitos, relacionados ao aumento da: (i) resistência do eletrólito (a condutividade do eletrólito EPTPU25Li é cerca de dez vezes menor que a do eletrólito PEO/NPPP18Li) e (ii) da resistência de contato entre as camadas e entre essas e o coletor de corrente (“spray casting” x “casting”), devem estar contribuindo marcadamente para esse efeito.

Na Tabela 19 foram resumidos os valores de capacitância obtidos pelas diferentes técnicas. O valor de capacitância obtido por impedância é cerca de sete vezes menor que os obtidos por voltametria e cronocoulometria. Dessa forma, serão

considerados os valores obtidos por voltametria (mais sensível [Niu et al., 2006]) nas discussões que se seguem.

Verifica-se que os valores de capacitância obtidos para o CETPU20 são bem menores que os descritos para os capacitores preparados com PEO:NPPP e negro de fumo que apresentam menos material de carbono. Como a dispersão do nanotubo e do negro de fumo foi efetiva, parece que a compatibilidade entre o eletrólito/eletrodo pode ser o ponto principal da diferença entre esses materiais. Os filmes dos eletrodos e eletrólitos, preparados por evaporação do solvente (“casting”), foram simplesmente empilhados um a um e pressionados na cela apresentada na Figura 9 (Capítulo 2). Dessa forma, a compatibilidade eletrodo/eletrólito é bem menor que a obtida nos filmes depositados por “spray casting”, que foram “pintados” um em cima do outro.

No contexto do grupo, o CETPU20 deve ser comparado com um capacitor preparado com blenda (60:40) PPP:TPU (alifática-aromática comercial - HUSTMAN)/25%(em massa)LiClO₄ e 12%(em massa)MWNT/NF (4%MWNT + 8%NF) como eletrodo compósito e blenda (60:40) PPP:TPU (alifática-aromática comercial - HUSTMAN)/25%(em massa)LiClO₄ como eletrólito [Trigueiro, 2007]. Nesse capacitor, o MWNT utilizado tem diâmetro entre 10-40nm e comprimento entre 5 e 20µm (razão de aspecto de cerca de 500), pureza da ordem de 90% e área superficial de 136m²/g, com presença de micro e mesoporos. O NF é o mesmo Black Pearls 2000 utilizado no presente trabalho. O eletrólito tem condutividade da ordem de 5×10^{-5} S/cm e eletrodo de $3,9 \times 10^{-4}$ s/cm. O capacitor foi montado na configuração CC/CP/EP/CP/CC, com deposição das camadas de CP e EP por “spray casting” (a quantidade de nanotubo permitiu a deposição por esta técnica), sendo que valores de capacitância de 5F/g (impedância) e 3F/g (voltametria) foram relatados [Trigueiro, 2007]. Nesse contexto, a capacitância do CETPU20 de 2,61F/g está na mesma ordem de grandeza, considerando os prós (maior quantidade de material de carbono) e contras (resistências do eletrólito, eletrodo e interface eletrodo/coletor de corrente baixas).

Os capacitores descritos na literatura utilizando nanotubos de carbono nos eletrodos são baseados em eletrólitos líquidos (aquosos ou orgânicos) [Frackowiak et al., 2000; Frackowiak et al., 2002; Xiao e Zhou, 2003; Li et al., 2004; Yoon et al., 2004b; Du et al., 2005]. Desses capacitores, apenas o preparado por Xiao e Zhou (2003) tem como eletrodo um compósito polímero condutor/MWNT. Du e

colaboradores (2005) usaram apenas nanotubo depositado sobre coletor de corrente por evaporação de suspensão de nanotubo em DMF, enquanto que nos demais, o eletrodo é formado por 80-95% de nanotubo e um ligante poli(fluoreto de vinilideno) (ou 5% negro de fumo/poli(fluoreto de vinilideno) nos trabalhos do grupo de Frackowiak). Nesses trabalhos foram obtidas capacitâncias de 4 a 80 F/g (maioria dos valores em torno de 20 F/g), dependendo do procedimento de síntese e do tipo de nanotubo, as quais foram aumentadas a até 207,3 F/g com a ativação dos nanotubos [Frackowiak et al., 2000; Frackowiak et al., 2002; Li et al., 2004; Yoon et al., 2004b; Du et al., 2005]. No trabalho de Du e colaboradores (2005) com eletrodos formados por compósitos polímero condutor/MWNT, foram relatadas capacitâncias de até 87F/g. Embora a comparação direta entre esses capacitores e o CETPU20 não seja possível, devido à utilização de eletrólitos líquidos, verifica-se que o CETPU20 pode apresentar capacitância apenas 10 vezes menor que os resultados médios obtidos para os capacitores com nanotubos não ativados (20F/g). Considerando as vantagens de um capacitor totalmente sólido com excelentes propriedades dimensionais (sem problemas de vazamento de eletrólito e possibilidade de preparo de dispositivos com diferentes configurações) e de menor custo (proporcionalmente menos nanotubos), pode-se afirmar que os resultados são encorajadores. Especialmente na perspectiva de sua utilização em temperaturas de até 150°C, o que não é viável com eletrólitos líquidos.

Tabela 19 – Resultados obtidos para o capacitor CETPU20 por diferentes técnicas.

Grandezas	Capacitor CETPU20		
	Impedância	Voltametria ^a	Cronocoulometria
Capacitância / mF	0,25	1,83	1,59
Capacitância específica (F.g ⁻¹)	0,4	2,61	2,27
Capacitância por área (mF.cm ⁻²)	0,2	1,45	1,26
Capacitância volumétrica (F.cm ⁻³)	0,02	0,14	0,12
Densidade de energia (Whkg ⁻¹)	-	-	1,26
Densidade de potência (Wkg ⁻¹)	-	-	15,18

^a Ciclo 4 entre -1,0 a 1,4V.

**CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo fundamental sistemático de sistemas (blendas, compósitos e eletrólitos poliméricos) preparados com homopolímeros de PEO e TPU e copolímeros de poliéteres, empregando-se LiClO_4 como fonte de íons e NF e MWNT como cargas condutoras. Adicionalmente, explorou-se uma aplicação direta desses sistemas com a construção de capacitores eletroquímicos no estado sólido. Desenvolveu-se uma metodologia reprodutível e de baixo custo para o preparo de fluídos e camadas poliméricas. Uma boa dispersão dos materiais de carbono nas matrizes poliméricas, em suspensão e no compósito sólido, foi obtida devido às características experimentais empregadas no preparo dos fluídos. Dados de análise térmica e técnicas de imagem confirmaram obtenção de resultados relevantes para os eletrólitos poliméricos com formação de sistemas pouco cristalinos com elevada condutividade. A condutividade iônica dos eletrólitos baseados em PEO:NPPP/ LiClO_4 está entre os melhores valores relatados na literatura para eletrólitos sólidos poliméricos, ressaltando uma considerável diminuição da cristalinidade da matriz. Para os eletrólitos com TPU:PPP/ LiClO_4 , foram preparados filmes com boa estabilidade dimensional e condutividades da ordem dos valores médios descritos na literatura para esse tipo de sistema. Compósitos com condutividade da ordem 10^{-6} - 10^{-5} S/cm foram produzidos com baixos limiares de percolação (principalmente nos sistemas com nanotubos de carbono). O estudo de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono é um campo crescente dentro da nanociência. Os nanotubos de carbono oferecem oportunidades excelentes no desenvolvimento de materiais, mas muitas das propriedades preditas para esse sistema só podem ser alcançadas se os nanotubos estiverem bem dispersos e orientados nos sistemas poliméricos de interesse. Esse é o grande desafio nessa área de pesquisa, que foi superado no presente trabalho com os sistemas TPU/MWNT, segundo os resultados apresentados.

Capacitores eletroquímicos de dupla camada totalmente sólidos foram preparados pelo emprego dos diferentes sistemas de eletrólitos e eletrodos compósitos no estado sólido. O capacitor preparado com eletrodo compósito com 10% de NF em matriz PEO:NPPP apresenta desempenho, acessada pela capacitância específica (F/g), superior a outros capacitores sólidos descritos na literatura e com

ciclabilidade de mais de 1000 ciclos. O baixo conteúdo de carga condutora usado na preparação dos eletrodos permitiu uma boa dispersão na matriz com arranjos nanométricos, mas com comprometimento da capacitância total obtida para o dispositivo. Entretanto, o conceito de um capacitor eletroquímico de dupla camada totalmente sólido com dimensão micrométrica, preparado com material polimérico, nos quais problemas de vazamento de eletrólito são evitados, foi concretizado neste trabalho. Foi gerada uma alternativa interessante a ser perseguida para o emprego desses capacitores em dispositivos como computadores portáteis e celulares devido à necessidade constante de miniaturização verificada para esses equipamentos.

PERSPECTIVAS

Nas abordagens utilizadas neste trabalho há a possibilidade de novos estudos visando à construção de capacitores eletroquímicos no estado sólido com capacitâncias mais altas. Compósitos poliméricos do tipo negro de fumo/nanotubo de carbono, tendo como matriz blenda TPU:copolímeros mostraram-se promissores. A metodologia de preparo dos compósitos empregada neste trabalho possibilita a dispersão de quantidades maiores de negro de fumo (que possui alta área superficial necessária à capacitância) mantendo baixas concentrações de nanotubos (que promovem ligação entre os agregados de NF). Deve-se investir na investigação com nanotubos SWNT e MWNT purificados. Os nanotubos de carbono oferecem oportunidades excelentes no desenvolvimento de materiais, mas muitas das propriedades preditas para esse sistema só podem ser alcançadas se os nanotubos estiverem bem dispersos, isolados e orientados nos sistemas poliméricos de interesse [Moniruzzaman e Winey, 2006]. Esse é o grande desafio nessa área de pesquisa. Assim, a avaliação da qualidade de dispersão e estabilidade das suspensões dos nanotubos em solvente puro ou em solução de copolímero/blendas deve ser perseguida. A caracterização dos compósitos no estado sólido buscando-se correlação entre estrutura-morfologia-condutividade é imprescindível e pode ser conseguida pelo emprego de técnicas físico-químicas variadas. Eletrólitos sólidos poliméricos com condutividades acima de 10^{-5} S/cm podem ser obtidos aumentando-se a concentração de PPP nas blendas e testando-se novos sais. A manutenção da

estabilidade dimensional do filme do eletrólito é garantida pela presença da TPU. Diferentes poliuretanas (Bayer, Hustman e BF Goodrich) podem ser empregadas. Adicionalmente, pode-se usar copolímeros do tipo PEG-PPG-PEG ou PPG-PEG-PPG de massas molares maiores que ajudariam na manutenção das características mecânicas dos filmes de eletrólitos e na dispersão dos nanotubos na matriz durante a preparação dos fluídos. Finalmente, o preparo de novos capacitores baseados em nanotubos alinhados ou especialmente projetados para disponibilizar alta área superficial deve ser realizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBINSSON, I., MELLANDER, B.E.; STEVENS, J.R. Ionic-conductivity in poly(propylene glycol) complexed with lithium and sodium triflate. **Journal of Chemical Physics**, v.96, p.681-690, 1992.

ALEIXO, L.M. **Voltametria: conceitos e técnicas.** www.chemkeys.com/bra/ag/tdas_8/vcet_14/extras/voltametria-vt.pdf. Acessado em 05/12/2007.

ALMEIDA FILHO, C.A.; ZARBIN, A.J.G. Porous carbon obtained by pyrolysis of TiO₂/poly(furfural alcohol) nanocomposite: preparation, characterization and utilization for adsorption of reactive dyes from aqueous solution. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.17, p.1151-1157, 2006.

ALVIAL, G.; MATENCIO, T.; NEVES, B. R. A.; SILVA, G. G. Blends of poly(2,5-dimethoxy aniline) and fluoropolymers as protective coatings. **Electrochimica Acta**, v.49, p.3507-3516, 2004.

ANGELL, C.A. Why $C-1=16-17$ in the WLF equation is physical - and the fragility of polymers. **Polymer**, v.38, p.6261-6266, 1997.

AJAYAN, P.M. Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**, v.99, p.1787-1799, 1999.

AJAYAN, P.M.; TOUR, J.M. Nanotube composites. **Nature**, v.447, p.1066-1068, 2007.

ARMAND, M.B. Current state of PEO-based electrolyte. In: MACCALLUM, J.R.; VINCENT, C.A. (Eds). **Polymer Electrolyte Reviews 1**. London, Elsevier Applied Science, 1987. p. 1-22.

BALBERG, I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites. **Carbon**, v.40, p.139-143, 2002.

BARBOSA, L.C.M. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed. Viçosa, Editora UFV, 2007. 189p.

BARIL, D.; MICHOT, C.; ARMAND, M. Electrochemistry of liquids vs. solids: polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.94, p.35-47, 1997.

BARRA, G. **Compósitos poliméricos. Notas de aula**. www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5706/ORIGINAIS/COMP_SITOS.DOC. Acessado da internet em 03/09/2005.

BARRAU, S.; DEMONT, P.; PEIGNEY, A.; LAURENT, C.; LACABANNE, C. DC and AC conductivity of carbon nanotubos-polyepoxy composites. **Macromolecules**, v.36, p.5187-5194, 2003.

BAYER MATERIAL SCIENCE. **Texin 990R, Product Information**. www.bayer.com.br. Acessado da internet em 15/04/2006.

BERTHIER, C.; GORECKI, W.; MINIER, M.; ARMAND, M. B.; CHABAGNO, J. M.; RIGAUD, P. Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. **Solid State Ionics**, v.11, p.91-95, 1983.

BERTHOLDO, R. **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná.

BOTT, A.W.; HEINEMAN, W.R. Chronocoulometry. **Current Separations**, v.20, p.121-126, 2004.

BRANDRUP, J. **Polymer Handbook**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989, 1v.

BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993. p.176-198.

BRUCE, P.G. Electrical Measurements on polymer electrolytes. In: MACCALLUM, J.R.; VINCENT, C.A. (Eds). **Polymer Electrolyte Reviews 1**. London, Elsevier Applied Science, 1987. p.237-274.

BRUCE, P.G.; GRAY, F.M. Polymer electrolytes II: Physical principles. In: BRUCE, P.G. ed. **Solid State Electrochemistry**. Cambridge, Cambridge University Press, 1997. p.119-162.

CABOT CORPORATION. **Carbon black dispersion**. In: Cabot Corporation Technical Report S-131, Cabot Corporation, 1990.

CARMONA, F.; RAVIER, J. Electrical properties and mesostructure of carbon black-filled polymers. **Carbon**, v.40, p.151-156, 2002.

CARVALHO, L.M.; GUÉGAN, P.; CHERADAME, H.; GOMES, A.S. Variation of the mesh size of PEO-based networks filled with TFSILi: from Arrhenius to WLF type conductivity behavior. **European Polymer Journal**, v.36, p.401-409, 2000.

CHEN, T.K.; TIEN, Y.I.; WEI, K.H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites. **Polymer**, v.41, p.1345-1353, 2000.

CHERADAME, H.; LeNEST, J.F. Ionically conducting polyether networks. In: MACCALLUM, J.R.; VINCENT, C.A. (Eds). **Polymer Electrolyte Reviews 1**. London, Elsevier Applied Science, 1987. p. 103-138.

CLARCK, J. N.; HIGGINS, J. N.; KIM, C. K.; PAUL, D. R. Reexamination of poly(methyl methacrylate) poly (epichlorohydrin) blends by small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry. **Polymer**, v.33, p.3137-3144, 1992.

COLLINS, P.; HAGERSTROM, J. **Creating high performance conductive composites with carbon nanotubes**. <http://www.fibrils.com/PDFs/Perf%20Composites%20paper%202002-04-11.pdf>. Acessado da internet em 10/11/2007.

CONNOR, M.T.; ROY, S.; EZQUERRA, T.A.; CALLEJA, F. J. B. Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites. **Physical Review B**, v.57, p.2286-2294, 1998.

CONWAY, B.E. **Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications**. 1.st. New York, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. 698p.

COSTA, L.T.; LAVALL, R.L.; BORGES, R.S.; RIEUMONT, J.; SILVA, G.G.; RIBEIRO, M.C.C. Polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) dimethyl ether and the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Preparation, physico-chemical characterization, and theoretical study. **Electrochimica Acta**, v.53, p.1568-1574, 2007.

DALMAS, F.; DENDIEVEL, R.; CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J-Y.; GAUTHIER, C. Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks. **Acta Materialia**, v.54, p.2923-2931, 2006.

DAROWICKI, K.; JANICKI, S.; ORLIKOWSKI, J. Electrochemical properties of composite anodes for cathodic protection. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.30, p.333-337, 2000.

DIGAR, M.; WEN, T-C. Role of PVME on the ionic conductivity and morphology of a TPU based electrolyte. **Polymer**, v.42, p.71-81, 2001.

DISSANAYAKE, M.A.K.L.; FRECH, R. Infrared spectroscopic study of the phases and phase transitions in poly(ethylene oxide) and poly(ethylene oxide)-lithium trifluoromethanesulfonate complexes. **Macromolecules**, v.28, p.5312-5319, 1995.

DRESSELHAUS, M.S.; AVOURIS, P. Introduction to carbon materials research. In: DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, Ph. eds. **Topics in Applied Physics 80: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**, Berlin, Springer, 2001. p.1-9.

DRESSELHAUS, M.S.; ENDO, M. Relation of carbon nanotubes to other carbon materials. In: DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, Ph. eds. **Topics in Applied Physics 80: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**, Berlin, Springer, 2001. p.11-28.

DYRE, J.C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. *Journal of Applied Physics*, v.64, p.2456-2468, 1988.

DU, C.; YEH, J.; PAN, N. High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes. **Nanotechnology**, v.16, p.350-353, 2005.

EMMENEGGER, Ch.; MAURON, Ph.; SUDAN, P.; WENGER, P.; HERMANN, V.; GALLAY, R.; ZUTTEL, A. Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. **Journal of Power Sources**, v. 124, p.321-329, 2003.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v.37, p.1379-1389, 1999.

FOLKES, M. J.; HOPE, P. S., eds. **Polymer blends and alloys**. London, Blackie Academic & Professional, 1993.

FONTANELLA, J.J. Pressure and temperature variation of the electrical conductivity of poly(propylene glycol) containing LiCF₃SO₃. **Journal of Chemical Physics**, v.11, p.7103-7109, 1999.

FONTANELLA, J.J.; WINTERSGILL, M.C.; SMITH, M.K.; SEMANCIK, J. effect of high pressure on electrical relaxation in poly(propylene oxide) and electrical conductivity in poly(propylene oxide) complexed with lithium salts. **Journal of Applied Physics**, v.60, p.2665-2671, 1986.

FOSTER, J. K. **Effects of carbon black properties on conductive coatings**. In: International Exhibition of Paint Industry Suppliers, 2, São Paulo, 1991. 6p.

FRACKOWIAK, E.; METENIER, K.; BERTAGNA, V.; BÉGUIN, F. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v.77, p.2421-2423, 2000.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v.39, p.937-950, 2001.

FRACKOWIAK, E.; DELPEUX, S.; JUREWICZ, K.; SZOSTAK, K.; CAZORLA-AMOROS, D.; BÉGUIN, F. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation. **Chemical Physics Letters**, v.361, p.35-41, 2002.

FRANCO, R. W. A.; DONOSO, J. P.; MAGON, C. J.; PERNAUT, J. M.; SOUZA, P. P. NMR and DSC study of polymer electrolyte-carbon black composites. **Solid State Ionics**, v.136-137, p.1181-1187, 2000.

FRECH, R.; YORK, S.; ALLCOCK, H.; KELLAM, C. Ionic transport in polymer electrolytes: The essential role of associated ionic species. **Macromolecules**, v.37, p.8699-8702, 2004.

FURTADO, C.A.; SILVA, G.G.; MACHADO, J.C.; PIMENTA, M.A.; SILVA, R.A. Study of correlations between microstructure and conductivity in a thermoplastic polyurethane electrolyte. **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p.7102-7110, 1999.

FURTADO, C. A.; SOUZA, P. P.; SILVA, G. G.; MATENCIO, T.; PERNAUT, J. M. Electrochemical behavior of polyurethane ether electrolytes/carbon black composites and application to double layer capacitor. **Electrochimica Acta**, v.46, p.1629-1634, 2001.

GADJOUROVA, Z.; ANDREEV, Y. G.; TUNSTALL, D. P.; BRUCE, P. G. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. **Nature**, v.412, p.520-523, 2001.

GRANDY, D. B.; HOURSTON, D. J.; PRICE, D. M.; READING, M.; SILVA, G. G.; SONG, M.; SYKES, P. A. Microthermal characterization of segmented polyurethane elastomers and a polystyrene-poly(methylmethacrylate) polymer blend using variable-temperature pulsed force mode atomic force microscopy. **Macromolecules**, v.33/25, p.9348-9359, 2000.

GRAY, F. M. **Polymer Electrolytes**. In: CONNOR, J. A., ed. RSC Materials Monographs. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1997. 175p.

GU, H-B.; KIM, J-U.; SONG, H-W.; PARK, G-C.; PARK, B-K.; Electrochemical properties of carbon composite electrode with polymer electrolyte for electric double-layer capacitor. **Electrochimica Acta**, v.45, p.1533-1536, 2000.

GUBBELS, F.; JÉRÔME, R.; TEYSSIE, Ph.; VANLATHM, E.; DELTOUR, R.; CALDERONE, A.; PARENTÉ, V.; BRÉDAS, J. L. Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites. **Macromolecules**, v.27, p.1972-1974, 1994.

GUBBELS, F.; BLACHER, S.; VANLATHM, E.; JÉRÔME, R.; DELTOUR, R.; BROUERS, F.; TEYSSIÉ, Ph. Design of electrical conductive composites: key role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends. **Macromolecules**, v.28, p.1559-1566, 1995.

GUO, C.; LIU, H.; WANG, J.; CHEN, J. Conformation structure of triblock copolymers by FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 209, p.368-373, 1999.

HAMAIDE, T. On the linearization of the free-volume laws in the solid polymer electrolytes field. **European Polymer Journal**, v.30, p.961-965, 1994.

HASHMI, S.A.; LATHAM, R.J.; LINFORD, R.G.; SCHLINDWEIN, W.S. Studies on all solid state electric double layer capacitors using proton and lithium ion conducting polymer electrolytes. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v.92, p.4177-4182, 1997.

HASSOUNA, F.; MORLAT-THÉRIAS, S.; MAILHOT, G.; GARDETTE, J.L. Influence of water on the photodegradation of poly(ethylene oxide). **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p.2042-2050, 2007.

HATA, K.; SATO, T. Electrolyte composition for electric double layer capacitor, solid polymer electrolyte, composition for polarizable electrode, polarizable electrode, and electric double layer capacitor. **US PATENT 6433996 B1**, 2002.

HAYAMIZU, K.; AIHARA, Y.; ARAI, S.; PRICE, W.S. Self-diffusion coefficients of lithium, anion, polymer, and solvent in polymer gel electrolytes measured using ⁷Li, ¹⁹F, and ¹H pulsed-gradient spin-echo NMR. **Electrochimica Acta**, v.45, p.1313-1319, 2000.

HOURSTON, D. J.; SONG, M.; HAMMICHE, A.; POLLOCK, H. M.; READING, M. Modulated differential scanning calorimetry .6. Thermal characterization of multicomponent polymers and interfaces. **Polymer**, v.38, p.1-7, 1997.

HUANG, J-C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. **Advances in Polymer Technology**, v.21, p.299-313, 2002.

JAIPAL REDDY, M.; CHU, P.P. Optical microscopy and conductivity of poly(ethylene oxide) complexed with KI salt. **Electrochimica Acta**, v.47, p.1189-1196, 2002.

JAKAB, E.; BLAZSÓ, M. The effect of carbon black on the thermal decomposition of vinyl polymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.64, p.263-277, 2002.

JAKAB, E.; OMASTOVÁ, M. Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.74, p.204-214, 2005.

KAMMER, H. W.; KRESSLER, J.; KUMMERLOEWE, C. Phase-behavior of polymer blends - effects of thermodynamics and rheology. **Advances in Polymer Science**, v.106, p.31-85, 1993.

KAMATH, H.P. Microfabricated electrochemical device separators. **US PATENT 6714402**, 2004.

KAKIHANA, M.; SCHANTZ, S.; TORELL, L.M. Dissociated ions and ion ion interactions in poly(ethylene oxide) based NACF_3SO_3 complexes. **Solid State Ionics**, v.40-41, p.641-644, 1990.

KATHI, J.; RHEE, K.Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Material Science**, v.43, p.33-37, 2008.

KILLIS, A.; LeNEST, J-F.; CHERADAME, H.; GANDINI, A. Ionic conductivity of polyether-polyurethane networks containing NaBPH_4 : a free volume analysis. **Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics**, v.183, p.2835-2845, 1982a.

KILLIS, A.; LeNEST, J-F.; GANDINI, A.; CHERADAME, H. ; COHEN-ADDAD, J-P. Correlation between ionic conductivity and $^7\text{Li-NMR}$ of polyether-polyurethane networks containing lithium perchlorate. **Polymer Bulletin**, v.6, p.351-358, 1982b.

KILLIS, A.; LeNEST, J-F.; GANDINI, A. CHERADAME, H. Ionic-conductivity of polyether polyurethane networks containing alkali-metal salts - an analysis of the concentration effect. **Macromolecules**, v.17, p.63-66, 1984.

KIM, U.J.; FURTADO, C.A.; LIU, X.; CHEN, G.; EKLUND, P.C. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v.127, p.15437-15445, 2005.

KINOSHITA, K. **Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties**. 1st ed. New York, John Wiley & Sons, 1988, p.1-85.

KISSINGER, P.T.; HEINEMAN, W.R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, p.702-706, 1983.

KOERNER, H.; LIU, W.; ALEXANDER, M.; MIRAU, P.; DOWTY, H.; VAIA, R.A. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v.46, p.4405-4420, 2005.

KUMAR, S.; ALAM, M.A.; MURTHY, J.Y. Effect of percolation on thermal transport in nanotube composites. **Applied Physics Letters**, v.90, p.104105-1 - 104105-3, 2007.

LEE, H.S.; WANG, Y.K.; HSU, S.L. Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes. **Macromolecules**, v.20, p.2089-2095, 1987.

LEE, Y-h.; AN, K-h.; YOO, J-e. Supercapacitor using electrode of new material and method of manufacturing. **US PATENT 6454816**, 2002.

LEE, S-M.; CHEN, C-Y.; WANG, C-C.; HUANG, Y-H. The effect of EPIDA inits on the conductivity of poly(ethylene glycol)-4,4'-diphenylmethane diisocyanate-EPIDA polyurethane electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.48, p.669-677, 2003.

LEE, S-M.; CHEN, C-Y.; WANG, C-C. The effect of the length of the oxyethylene chain onn the conductivity of the polyurethaneurea electrolyte. **Electrochimica Acta**, v.49, p.4907-4913, 2004.

LEWANDOWSKI, A.; GALINSKI, M. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**, v.173, p.822-828, 2007.

LI, C.; WANG, D.; LIANG, T.; WANG, X.; JI, L. A study of activated carbon nanotubes as double-layer capacitors electrode materials. **Materials Letters**, v.58, p.3774-3777, 2004.

LIBERMAN, S. A.; GOMES, A. S.; MACCHI, E. M. Compatibility in poly(ethylene oxide)-poly(methyl methacrylate) blends. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.22, p.2809-2815, 1984.

LIU, K-J.; PARSONS, J. L. Solvent effects on the preferred conformation of poly(ethylene glycols). **Macromolecules**, v.2, p.529-533, 1969.

LIU, P. Modifications of carbon nanotubes with polymers. **European Polymer Journal**, v.41, p.2693-2703, 2005.

LUX, F.J. Models proposed to explain the electrical-conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. **Journal of Materials Science**, v.28, p.285-301, 1993.

MABBOTT, G.A. An introduction to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, p.697-701, 1983.

MACCALLUM, J.R.; VINCENT, C.A. Ion-molecule and ion-ion interactions in polymer electrolytes. In: MACCALLUM, J.R.; VINCENT, C.A. (Eds). **Polymer Electrolyte Reviews 1**. London, Elsevier Applied Science, 1987. p. 23-37.

MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York, Wiley, 1987. 346p.

MACHADO, J. C.; SILVA, G. G.; SOARES, L. S. Positron annhilation and differential scanning calorimetry investigations in poly(methylmethacrylate)/low molecular weight poly(ethylene oxide) polymer blends. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.38, p.1045-1052, 2000.

MACHADO, J.C.; SILVA, G.G.; OLIVEIRA, F.C.; **LAVALL, R.L.**; RIEUMONT, J.; LICÍNIO, P.; WINDMÖLLER, D. Free-volume and crystallinity in low molecular weight poly(ethylene oxide). **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.45, p.2400-2409, 2007.

MacGLASHAN, G.S.; ANDREEV, Y.G.; BRUCE, P.G. Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)(6): LiAsF₆. **Nature**, v.398, p.792-794, 1999.

MANDAL, P.; NEUMANN, A.; JANSEN, A.G.M.; WYDER, P. Temperature and magnetic-field dependence of the resistivity of carbon-black polymer composites. **Physical Review B**, v.55, p.452-456, 1997.

MARTIN, C.A.; SANDLER, J. K. W.; SHAFFER, M. S. P.; SCHWARTZ, M. -K.; BAUHOFFER, W.; SCHULTE, K.; WINDLE, A. H. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v.64, p.2309-2316, 2004.

MARZANTOWICZ, M.; DYGAS, J.R.; KROK, F.; NOWINSKI, J.L.; TOMASZEWSKA, A.; FLORJANCZYK, Z.; ZYGADLO-MONIKOWSKA, E. Crystalline phase, morphology and conductivity of PEO:LITFSI electrolytes in the eutectic region. **Journal of Power Sources**, v.159, p.420-430, 2006a.

MARZANTOWICZ, M.; DYGAS, J.R.; KROK, F.; LASINSKA, A.; FLORJANCZYK, Z.; ZYGADLO-MONIKOWSKA, E. In situ microscope and impedance study of polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.51, p.1713-1727, 2006.

MATSUURA, H.; MIYAZAWA, T. Vibrational analysis of molten poly(ethylene glycol). **Journal of Polymer Science: Part A-2**, v.7, p.1735-1744, 1969.

MAXFIELD, J.; SHEPHERD, I. W. Conformation of poly(ethylene oxide) in the solid state, melt and solution measured by Raman scattering. **Polymer**, v. 16, p.505-509, 1975.

MENDOLIA, M.S.; FARRINGTON, G.C. in: INTERRANTE, L.V.; CASPAR, L.A.; ELLIS, A.B. (Eds.), **Advances in Chemistry Series: Materials Chemistry an Emerging Discipline**, ACS, Washington, 1995, pp. 107-129.

MOHAN, V.M.; RAJA, V.; BHARGAV, P. B.; SHARMA, A.K.; RAO, V.V.R.N. Structural, electrical and optical properties of pure and NaLaF₄ doped PEO polymer electrolyte films. **Journal of Polymer Research**, v.14, p.283-290, 2007.

MONDAL, S.; HU, J.L. Thermal degradation study of functionalized MWNT reinforced segmented polyurethane membrane. **Journal of Elastomers and Plastics**, v.38, p.261-271, 2006.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v.39, p.5194-5205, 2006.

MORLAT, S.; GARDETTE, J-L. Phototransformation of water-soluble polymers. I: photo- and thermooxidation of poly(ethylene oxide) in solid state. **Polymer**, v.42, p.6071-6079, 2001.

MORRIS, R.S.; DIXON, B.G. New heteroatomic polymer for more efficient solid polymer electrolytes for lithium batteries. **US PATENT 0192563 A1**, 2002.

MÜLLER, J.-O.; SU, D.S.; JENTOFT, R.E.; KRÖHNERT, J.; JENTOFT, F.C.; SCHLÖGL, R. Morphology-controlled reactivity of carbonaceous materials towards oxidation. **Catalysis Today**, v.102–103, p.259–265, 2005.

MUNSON-MCGEE, S.H. Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network. **Physical Review B**, v.43, p.3331-3336, 1991.

MUSUMECI, A.W.; SILVA, G.G.; LIU, J-W.; MARTENS, W.N.; WACLAWIK, E.R. Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films. **Polymer**, v.48, p.1667-1678, 2007.

Northeastern University, Department of Chemistry & Chemical Biology. **Electroanalytical Chemistry**. www.chem.neu.edu/Courses/3514/Lecture_2/Lecture_2.PPT. Acessado em 11/12/2005.

NIU, J.; PELL, W.G.; CONWAY, B.E. Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material. **Journal of Power Sources**, v.156, p.725-740, 2006.

OPREA, S.; VLAD, S.; STANCIU, A. Poly(urethane-methacrylate)s. Synthesis and characterization. **Polymer**, v.42, p.7257-7266, 2001.

OU, R.; GUPTA, S.; PARKER, C.A.; GERHARDT, R.A. Fabrication and electrical conductivity of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/carbon black (CB) composites: comparison between an ordered carbon black nanowire-like segregated structure and a randomly dispersed carbon black nanostructure. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.22365-22373, 2006.

PAK, J.; WUNDERLICH, B. Melting and crystallization of polyethylene of different molar mass by calorimetry. **Macromolecules**, v.34, p.4492-4503, 2001.

PAK, J.; PYDA, M.; WUNDERLICH, B. Rigid amorphous fractions and glass transitions in poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene). **Macromolecules**, v.36, p.495-499, 2003.

PANDOLFO, A.G.; HOLLENKAMP, A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v.157, p.11-27, 2006.

PERNAUT, J. M.; GOULART, G. Electrochemical capacitor using polymer/carbon composites. **Journal of Power Sources**, v.55, p.93-96, 1995.

PERNAUT, J. M.; OLIVEIRA, A. L. Electrical properties of melting-prepared polymer electrolyte/carbon composites. **Synthetic Metals**, v.84, p.443-444, 1997.

PRICE, W.S.; AIHARA, Y.; HAYAMIZU, K. NMR studies of nanoscale organization and dynamics in polymer electrolytes. **Australian Journal of Chemistry**, v.57, p.1185-1190, 2004.

PSARRAS, G.C.; MANOLAKAKI, E.; TSANGARIS, G.M. Dielectric dispersion and ac conductivity in-iron particles loaded-polymer composites. **Composites: Part A**, v. 34, p.1187-1198, 2003.

PSARRAS, G.C. Charge transport properties in carbon black/polymer composites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.45, p.2535-2545, 2007.

QUARTARONE, E.; MUSTARELLI, P.; MAGISTRIS, A. PEO-based composite polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v.110, p.1-14, 1998.

QUEIROZ, S. M.; MACHADO, J. C.; PORTO, A. O.; SILVA, G. G. Positron annihilation and differential scanning calorimetry studies of plasticized poly(ethylene oxide). **Polymer**, v.42/7, p.3095-3101, 2001.

RATNER, M.A. Aspects of the theoretical treatment of polymer solid electrolytes: transport theory and models. In: MACCALLUM, J.R.; VINCENT, C.A. (Eds). **Polymer Electrolyte Reviews 1**. London, Elsevier Applied Science, 1987. p.173-236.

READING, M.; LUGET, A.; WILSON, R. Modulated differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v.238, p.395-307, 1994.

RIBEIRO, Roberto Ananias. **Preparação e propriedades de pós cerâmicos e seus compósitos com eletrólitos poliméricos**. Belo Horizonte, 2000. 127p. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

RIBEIRO, M. E. S.; MACHADO, J. C.; MANO, V.; SILVA, G. G. Positron annihilation and differential scanning calorimetry studies in polyacrylamide and poly(dimethylacrylamide)/poly(ethylene glycol) blends., **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.41, p.1493-1500, 2003.

RICHNER, R.; MÜLLER, S.; WOKAUN, A. Grafted and crosslinked carbon black as an electrode material for double layer capacitors. **Carbon**, v.40, p.307-314, 2002.

ROCCO, A.M.; FONSECA, C.P.; LOUREIRO, F.A.M.; PEREIRA, R.P. A polymeric solid electrolyte based on a poly(ethylene oxide)/poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) blend with LiClO₄. **Solid State Ionics**, v.166, p.115-126, 2004.

SALES, J.A. **Separação de Gases através de Membranas Poliméricas** (Tese de doutorado). Belo Horizonte, UFMG, 2007.

SANDLER, J.K.W.; KIRK, J.E.; KINLOCH, I.A.; SHAFFER, M.S.P.; WINDLE, A.H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v.44, p.5893-5899, 2003.

SBAI, K.; RAHMANI, A.; CHADLI, H.; BANTIGNIES, J.-L.; HERMET, P.; SAUVAJOL, J.-L. Infrared spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.12388-12393, 2006.

SCHONHALS, A.; GOERNG, H.; SCHICK, C. H. Segmental and chain dynamics of polymers: from the bulk to the confined state. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.305, p.140-149, 2002.

SHENOGINA, N.; SHENOGIN, S.; XUE, L.; KEBLINSKI, P. On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites. **Applied Physics Letters**, v.87, p.133106-1 – 133106-3, 2005.

SHRIVER, D.F.; BRUCE, P.G. Polymer electrolytes I: General principles. In: BRUCE, P.G. (Ed.) **Solid State Electrochemistry**. Cambridge, Cambridge University Press, 1997. p.95-118.

SHVARTZAMAN-COHEN, R.; LEVI-KALISMAN, Y.; NATIV-ROTH, E.; YERUSHALMI-ROZEN, R. Generic Approach for dispersing single-walled carbon nanotubes: the strength of a weak interaction. **Langmuir**, v.20, p.6085-6088, 2004.

SILVA, G. G.; MACHADO, J. C. SONG, M. HOURSTON, D. J. Nanoheterogeneities in PEO/PMMA blends: a modulated differential scanning calorimetry approach. **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, p.2034-2043, 2000.

SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, p.249-255, 2005.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2000. 460p.

SILVESTRE, C.; CIMMINO, S.; MARTUSCELLI, E.; KARASZ, F. E.; MACKNIGHT, W. J. Poly(ethylene oxide) poly(methyl methacrylate) blends - influence of tacticity of poly(methyl methacrylate) on blend structure and miscibility. **Polymer**, v.28, p.1190- 1987.

SIRCAR, A. K. **Análisis of elastomer vulcanizate composition by TG-DTG techniques**. In: Meeting of Rubber Division of the American Chemical Society, Ontario, 1991.

SMALLEY, R.E.; COLBERT, D.T.; SMITH, K.A.; O'CONNELL, M. Polymer-wrapped single wall carbon nanotubes. **US PATENT 7008563 B2**, 2006.

SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies tables and charts**. 2. ed. New York, Wiley, 1997.

SONG, H-J.; ZHANG, Z-Z.; MEN, X-H. Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating. **European Polymer Journal**, v.43, p.4092-4102, 2007.

STAITI, P.; MINUTOLI, M.; LUFRANO, F.. All solid electric double layer capacitors based on Nafion ionomer. **Electrochimica Acta**, v.47, p.2795-2800, 2002.

SU, Y-l.; WANG, J.; LIU, H-z. FTIR spectroscopy investigation of effects of temperature and concentration on PEO-PPP-PEO block copolymer properties in aqueous solutions. **Macromolecules**, v.35, p.6426-6431, 2002.

TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v.49, p.325-377, 2004.

TOTH, S.; FULE, M.; VERES, M.; SELMAN, J.R.; ARCON, D.; POCSIK, I.; KOOS, M. Influence of amorphous carbon nano-clusters on the capacity of carbon black electrodes **Thin Solid Films**, v.482, p.207-210, 2005.

TRIGUEIRO, J.P.C. **Elaboração de eletrólitos poliméricos e eletrodos compósitos baseados em materiais carbonosos nanométricos para o desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos** (Dissertação de Mestrado). Belo Horizonte, UFMG, 2007.

TRIGUEIRO, J.P.C.; SILVA, G.G.; LAVALL, R.L.; FURTADO, C.A.; OLIVEIRA, S.; FERLAUTO, A.S.; LACERDA, R.G.; LADEIRA, L.O.; LIU, J-W.; FROST, R.L.; GEORGE, G.A. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.7, p.3477-3486, 2007.

ULTRACKI, L. A. **Commercial polymer blends**. London, Chapman & Hall, 1998.

van HEUMEN, J.D.; STEVENS, J.R. The role of lithium salts in the conductivity and phase morphology of a thermoplastic polyurethane. **Macromolecules**, v.28, p.4268-4277, 1995.

VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. www.poliuretanos.com.br. Acessado da internet em 15/01/2008.

WALHEIM, S.; BOLTAU, M.; MLYNEK, J.; KRAUSCH, G.; STEINER, U. Structure formation via polymer demixing in spin-cast films. **Macromolecules**, v.30, p.4995-5003, 1997.

WATANABE, M.; OOHASHI, S-i.; SANUI, K.; OGATA, N.; KOBAYASHI, T.; OHTAKI, Z. Morphology and ionic conductivity of polymer complexes formed by segmented polyether poly(urethane urea) and lithium perchlorate. **Macromolecules**, v.18, p.1945-1950, 1985.

WATANABE, M.; SANUI, K.; OGATA, N. Correlation between ionic conductivity and the dynamic mechanical property of polymer complexes formed by a segmented poly(urethane urea) and lithium perchlorate. **Macromolecules**, v.19, p.815-819, 1986.

WATANABE, M.; ITOH, M.; SANUI, K.; OGATA, N. Carrier transport and generation processes in polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) networks. **Macromolecules**, v.20, p.569-573, 1987.

WEN, T-C.; WU, M-S.; YANG, C-H. Spectroscopy investigations of poly(oxypropylene)glycol-based waterborne polyurethane doped with lithium perchlorate. **Macromolecules**, v.32, p.2712-2720, 1999.

WEN, T-C.; KUO, H.H.; GOPALAN, A. Studies on composite electrolytes composed of thermoplastic polyurethane and polyacrylonitrile. **Macromolecules**, v.34, p.2958-2963, 2001.

WEN, T-C.; DU, Y-L.; DIGAR, M. Compositional effect on the morphology and ionic conductivity of thermoplastic polyurethane based electrolytes. **European Polymer Journal**, v.38, p.1039-1048, 2002a.

WEN, T-C.; KUO, H-H.; GOPALAN, A. The influence of lithium ions on molecular interaction and conductivity of composite electrolyte consisting of TPU and PAN. **Solid State Ionics**, v.147, p.171-180, 2002b.

WILLIAMS, M.L.; LANDEL, R.F.; FERRY, J.D. The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v.77, p.3701-3707, 1955.

WORK, W.J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R.F.T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, v.76, p.1985-2007, 2004.

WU, G.; MIURA, T.; ASAI, S.; SUMITA, M. Carbon black-loading induced fluctuations in PVDF/PMMA miscible blends: dynamic percolation measurements. **Polymer**, v.42, p.3271-3279, 2001.

WU, N.L.; WANG, S.Y. Conductivity percolation in carbon-carbon supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, v.110, p.233-236, 2002.

WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis**. Academic Press, San Diego, 1990.

XIA, H.; SONG, M. Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites. **Soft Matter**, v.1, p.386-394, 2005.

XIA, H.; SONG, M. Preparation and characterization of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1843-1851, 2006.

XIAO, Q.; ZHOU, X. The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v.48, p.575-580, 2003.

XIONG, J.; ZHENG, Z.; QIN, X.; LI, M.; LI, H.; WANG, X. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composites. **Carbon**, v.44, p.2701-2707, 2006.

XU, Y.; LEONG, C-K.; CHUNG, D.D.L. Carbon nanotube thermal pastes for improving thermal contacts. **Journal of Electronic Materials**, v.36, p.1181-1187, 2007.

YANG, D.J.; WANG, S.G.; ZHANG, Q.; SELLIN, P.J.; CHEN, G. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. **Physics Letters A**, v.329, p.207-213, 2004.

YOON, H. G.; KWON, K. W.; NAGATA, K. TAKAHASHI, K. Changing the percolation threshold of a carbon black/polymer composite by a coupling treatment of the black. **Carbon**, v.42, p.1877-1879, 2004a.

YOON, B-J.; JEONG, S-H.; LEE, K-H.; KIM, H.S.; PARK, C.G.; HAN, J.H. Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes. **Chemical Physics Letters**, v.388, p.170-174, 2004b.

YOSHIHARA, T.; TADOKORO, H.; MURAHASHI, S. Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. IV. Polyethylene oxide and polyethylene-d4 oxide. **The Journal of Chemical Physics**, v.41, p.2902-2911, 1964.

YU, M.F.; LOURIE, O.; DYER, M.J.; KELLY, T.F.; RUOFF, R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v.287, p.637-640, 2000.

ZHU, S.; LIU, Y.; RAFAILOVICH, M. H.; SOKOLOV, J.; GERSAPPE, D.; WINESETT, D. A.; ADE, H. Confinement-induced miscibility in polymer blends. **Nature**, v.400, p.49-51, 1999.

ANEXOS

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1 – Artigos publicados em periódicos (completo)

- LAVALL, R. L.; Trigueiro, J.P.C. ; Borges, R. S. ; Ferlauto, A.S. ; Furtado, C.A. ; SILVA, G. G. . Polymer blend for electrolyte and electrode coatings. **Macromolecular Symposia**, v.229, p.160-167, 2005.
- LAVALL, R. L. ; Borges, R. S. ; CALADO, H. D. R. ; Welter, C ; Trigueiro, J.P.C. ; Rieumont, J ; Neves BRA ; SILVA, G. G. . Solid state double layer capacitor based on a polyether polymer electrolyte blend and nanostructured carbon black electrode composites. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 652-659, 2008

2 – Trabalhos apresentados em congressos

- Trigueiro, J.P.C.; LAVALL, R. L. ; Ferlauto, A.S. ; Furtado, C.A. ; SILVA, G. G. . Elaboração de Filmes Compósitos Polímero/Carbono Via Processos em Solução. In: **III Encontro do Instituto de Nanociências - Programa Institutos do Milênio-MCT**, 2004, Tiradentes. Livro de Resumos. Belo Horizonte : Instituto de Nanociências -Programa Institutos do Milênio-MCT, 2004. v. Único. p. 40-40.
- LAVALL, R. L. ; Trigueiro, J.P.C. ; Borges, R. S. ; Ferlauto, A.S. ; Furtado, C.A. ; SILVA, G. G. . PEO based polymer electrolyte and composite electrode with carbon black prepared by spin and spray coatings. In: **1st French-Brazilian Meeting on Polymers**, 2005, Florianópolis. Preceedings e-Book, 2005. v. Único.
- LAVALL, R. L.; Borges, R. S. ; Trigueiro, J.P.C. Neves, B.R.A.; Ladeira, L.O.; Paschoal, F.N.; Santos, A.P.; Furtado, C.A. ; SILVA, G. G. . Polymer blends for carbon nanotube dispersion. In: **IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - IVSBPMat**, 2005, Recife. Preceedings e-Book, 2005. v. Único.
- BORGES, R. S.; LAVALL, R. L.; TRIGUEIRO, J. P. C.; NEVES, B. R. A.; FURTADO, C. A.; SILVA, G. G. Emprego de blenda polimérica de poliéteres como matriz para o preparo de eletrólito polimérico e eletrodos compósitos baseados em “carbon black”. In: **XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG**, 2005, Ouro Preto.
- LAVALL, R. L. ; Trigueiro, J.P.C. ; Borges, R. S. ; CALADO, H. D. R. ; Furtado, C.A. ; Rieumont, J ; Neves BRA ; SILVA, G. G. . CNT dispersions in polymer blends. In: **I Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono**, 2006, Rio de Janeiro. Resumos, 2006.

- Borges, R. S. ; LAVALL, R. L. ; Trigueiro, J.P.C. ; CALADO, H. D. R. ; Welter, C ; Furtado, C.A. ; Rieumont, J ; SILVA, G. G. . Preparo e Caracterização de Capacitores Eletroquímicos de Eletrodos Compósitos Negro de Fumo/Poliéteres e Eletrólitos Poliméricos. In: **XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG**, 2006, São João del-Rei. Resumos, 2006. v. Único. p. QM-15.
- LAVALL, R. L. ; Borges, R. S. ; Trigueiro, J.P.C. ; CALADO, H. D. R. ; SILVA, G. G. ; Furtado, C.A. ; Rieumont, J . VTF and WLF Behavior in the Heterogeneous and Homogeneous Solid Polymer Electrolyte Blends Of Poly(ethylene oxide) (PEO):(PPG-b-PEG-b-PPG) Triblock Copolymers with LiClO₄ Salt.. In: **10th International Symposium on Polymer Electrolytes**, 2006, Foz do Iguaçu. Book of Abstracts, 2006. v. Único. p. 44.
- LAVALL, R. L. ; Borges, R. S. ; Trigueiro, J.P.C. ; CALADO, H. D. R. ; Rieumont, J ; Furtado, C.A. ; SILVA, G. G. . VTF versus WLF Behaviour in the Solid Polymer Electrolyte Blend Poly(ethylene oxide) (PEO)/bis(2-amino propyl-PPG-b-PEG-b-PPG) (NPPP) Triblock Copolymer with LiClO₄ Salt. In: **V Workshop do Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos**, 2006, Atibaia. Anais. v. Único.
- LAVALL, R. L. ; Borges, R. S. ; Trigueiro, J.P.C. ; CALADO, H. D. R. ; SILVA, G. G. ; Rieumont, J ; Furtado, C.A. ; Alvial, G. L. ; Matencio, T. . Polyether electrolyte blend and nanocomposite electrode for a solid state electric double layer capacitor. In: Macro 2006, World Polymer Congress, **41º Simpósio Internacional de Macromoléculas**, 2006, Rio de Janeiro. Proceedings. v. Único.
- Rodrigues, M.T.F. ; LAVALL, R. L. ; Sales, J.A. ; SILVA, G. G. ; Ladeira LO ; Lacerda, R. G. . Nanocompósitos de Poliuretana Termoplástica e Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla: Estrutura e Propriedades. In: **XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG**, 2007, Uberlândia. Resumos, 2007. v. Único. p. QM-26.
- Rodrigues, M.T.F.; Souza, A.C.N. LAVALL, R.L.; Calado, H.D.R.; Sales, J.A., Lacerda, R.G.; Ladeira, L.O.; Silva, G.G. Avaliação da interação nanotubo/matriz em nanocompósitos preparados com MWNT e poliuretana termoplástica. **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008, águas de Lindóia. (ACEITO).
- Souza, A.C.N.; LAVALL, R.L.; Rodrigues, M.T.F.; Calado, H.D.R.; Silva, G.G. Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de blenda poliuretana termoplástica:copolímero de poliéter e LiClO₄. **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008, águas de Lindóia. (ACEITO).