

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

GUSTAVO MARCINIUK

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS TERNÁRIOS FORMADOS POR ÓXIDO DE
METAL DE TRANSIÇÃO/POLÍMERO CONDUTOR/CARBONO AMORFO PARA
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

PONTA GROSSA
2014

GUSTAVO MARCINIUK

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS TERNÁRIOS FORMADOS POR ÓXIDO DE
METAL DE TRANSIÇÃO/POLÍMERO CONDUTOR/CARBONO AMORFO PARA
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

PONTA GROSSA
2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M319 Marciniuk, Gustavo
Preparação de compósitos ternários
formados por óxido de metal de
transição/polímero condutor/carbono amorfo
para aplicação em supercapacitores/
Gustavo Marciniuk. Ponta Grossa, 2014.
171f.

Dissertação (Mestrado em Química
Aplicada - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul
Garcia.

1.Compósitos ternários.
2.Supercapacitor. 3.Óxido de Mn (IV).
4.Polianilina. 5.Carbono amorfo. I.Garcia,
Jarem Raul. II. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Mestrado em Química
Aplicada. III. T.

CDD: 547

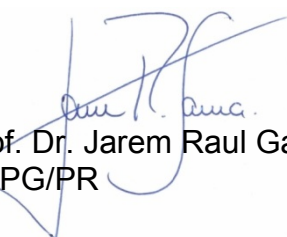
TERMO DE APROVAÇÃO

GUSTAVO MARCINIUK

“PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS TERNÁRIOS FORMADOS POR ÓXIDO DE METAL DE TRANSIÇÃO/POLÍMERO CONDUTOR/CARBONO AMORFO PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES.”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG/PR



Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes
UNICENTRO/PR



Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro
UEPG/PR

Ponta Grossa, 11 de março de 2014.

À toda minha família, em especial à minha mãe, Ruth, e à minha namorada Luciana, que mesmo frente a todas as dificuldades, sempre estiveram ao meu lado e nunca me deixaram desistir.

AGRADECIMENTOS

Durante todo meu aprendizado em Química pude contar com o apoio, o carinho, o companheirismo e a orientação de muitas pessoas que, com toda certeza, fazem grande parte desse trabalho e de toda minha formação. Sem elas certamente seria impossível chegar até aqui. Gostaria de expressar minha profunda gratidão à cada uma delas em particular, mas, devido ao espaço limitado, vou me restringir a algumas pessoas em especial, estendendo a todos os demais os agradecimentos aqui expressos.

- Ao Prof. Dr. Jarem Raul Garcia, pela orientação, confiança, paciência e principalmente amizade e companheirismo durante todos os momentos do desenvolvimento deste trabalho;
- À minha namorada Luciana por todo seu amor, carinho e apoio incondicionais;
- À minha família, em especial à minha mãe, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e me dando forças, fazendo com que o caminho se tornasse menos árduo,
- Ao Prof. Sérgio Ricardo de Lázaro (Departamento de Química da UEPG), pela orientação, amizade e confiança em mim depositados durante toda a execução deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Marcos R. Lanza (Instituto de química da USP) por ter gentilmente fornecido a matriz de carbono utilizada neste trabalho;
- À todos do complexo de laboratórios multiusuários da UEPG (CLABMU) pelas diversas análises realizadas,
- Ao Prof. Milton D. Michel (Departamento de Materiais - UEPG) pelas análises de MEV;
- À todos os colegas de trabalho (interlaboratórios), em especial ao Fábio, Rodolfo, Filipy e Karine, por tornarem as horas de pesquisa menos exaustivas e que, independente do momento, estavam sempre prontos a ajudar e orientar, tornando mais fácil a realização deste trabalho;

- À toda a turma do Futebol de quarta, que sempre funcionou como uma válvula de escape das cansativas horas de laboratório;
- A todos os amigos *extra universidade* que esse período morando em Ponta Grossa me proporcionou,
- À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa e todo seu corpo docente;
- A todos que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, tanto na minha formação quanto na execução desse trabalho.
- À CAPES pela bolsa concedida.

À todos, muito obrigado!

" O ser humano vivencia a si mesmo, seus pensamentos, como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior."

(Albert Einstein)

" É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta onde não se conhece nem vitória nem derrota."

(Theodore Roosevelt)

Resumo

Neste trabalho, buscou-se desenvolver uma metodologia simples e inovadora para a síntese de compósitos ternários de diversas proporções baseados em carbono amorfo, polianilina e óxido de manganês (IV) visando sua futura utilização em supercapacitores eletroquímicos. O trabalho consiste basicamente de 3 partes; (i) inicialmente realizou-se o tratamento oxidativo do carbono amorfo e a síntese individual dos compostos MnO_2 e PANi, onde todos os materiais foram caracterizados estruturalmente por DRX, FTIR, RAMAN, DLS e MEV e eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica, afim identificar suas propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas e compará-las com as apresentadas pelos futuros compósitos ternários; (ii) síntese de um compósito binário C/ MnO_2 pelo ancoramento das partículas de MnO_2 sobre sítios oxidados do carbono amorfo, a qual configura a 1ª etapa da formação dos compósitos ternários. Sua finalidade foi de identificar as possíveis mudanças estruturais e eletroquímicas ocasionadas pela presença da camada superficial de MnO_2 quando comparado o compósito binário aos seus componentes individuais. Para tanto, este compósito foi caracterizado pelos mesmos métodos apresentados acima; (iii) síntese e caracterização de compósitos ternários de diferentes proporções baseados na inicial formação do binário C/ MnO_2 seguido da polimerização *in situ* dos monômeros de anilina sobre sua estrutura superficial. A abordagem da síntese em diferentes proporções torna possível a obtenção de um perfil de resposta quando são introduzidas nos compósitos ternários pequenas modificações na quantidade dos materiais constituintes. A caracterização dos compósitos ternários foi realizada pelas técnicas de DRX, FTIR, RAMAN, DLS e MEV, as quais permitem identificar possíveis mudanças estruturais e morfológicas apresentadas pelos compósitos frente aos componentes individuais, e, por medidas de voltametria cíclica, onde foi possível observar o comportamento eletroquímico destes compósitos e definir seus valores de capacitância específica juntamente com seus processos de armazenamento de carga e difusão de íons.

Palavras chave: Compósitos ternários, supercapacitor, óxido de Mn (IV), polianilina, carbono amorfo.

Abstract

This work refers to the development of a simple and innovative method for the synthesis of ternary composites of different proportions based on amorphous carbon, polyaniline and manganese (IV) oxide for their future use in electrochemical supercapacitors. The process presented here consists, essentially, of 3 parts: (i) at first, it has been performed the oxidative treatment of amorphous carbon and the separated synthesis of pure MnO_2 and polyaniline, when all the materials involved were structurally characterized by XRD, FTIR, RAMAN, DLS and SEM, and electrochemically characterized by cyclic voltammetry measurements, in order to identify its structural, morphological and electrochemical properties and then compared with those presented by the future ternary composites; (ii) synthesis of a binary C/ MnO_2 composite by the anchoring of the MnO_2 particles on the oxidized sites of the amorphous carbon, which represents the first stage on the formation of the ternary composites. Its purpose was to identify possible structural and electrochemical changes caused by MnO_2 surface layer in the comparison of the binary composite with its individual components. Therefore, this composite was characterized by the same methods mentioned above; (iii) synthesis and characterization of ternary composites on different proportions, based on the initial formation of binary C/ MnO_2 followed by *in situ* polymerization of aniline monomers on their surface structure. The purpose of the synthesis in different proportions is to obtain a response profile when small changes in the quantity of the constituent materials are introduced in the ternary composites. The characterization of the ternary composites were carried out by XRD, FTIR, RAMAN, DLS and SEM, which allow to identify possible structural and morphological changes showed by composites compared to the individual components and, by cyclic voltammetry measurements, when it was possible to notice the electrochemical behavior of these composites and define their specific capacitance values in parallel to their processes of charge storage and ions diffusion.

Keywords: Ternary composites, supercapacitor, manganese(IV) oxide, polyaniline, amorphous carbon.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática de uma célula capacitiva.....	22
Figura 2 - Gráfico de Ragone dos valores de densidade de potência e energia de diferentes dispositivos eletroquímicos.....	24
Figura 3 - Esquema de um capacitor de dupla camada elétrica.....	25
Figura 4 - Representação da dupla camada elétrica segundo o modelo de Grahm para capacitores eletroquímicos.....	26
Figura 5 - Formação do cátion radical na anilina, primeira etapa na polimerização da polianilina.	37
Figura 6 - Formas de ressonância do cátion radical da anilina.....	38
Figura 7 - Segunda etapa da síntese da polianilina. Formação de oligômeros, acoplamento em <i>para</i>	38
Figura 8 - Mecanismo proposto para a polimerização da anilina.....	38
Figura 9 - Grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície da matriz oxidada de carbono.....	48
Figura 10 - Crescimento do MnO ₂ sobre a superfície do carbono oxidado.	49
Figura 11 - Difrátogramas das amostras de carbono Printex 6L com e sem tratamento	50
Figura 12 - Espectros de infravermelho das amostras de carbono Printex 6L com e sem tratamento.	50
Figura 13 - Mecanismo de formação dos espalhamentos Rayleigh e Raman (linhas Stokes e anti-Stokes)	53
Figura 14 - Modos de vibração da rede de carbonos que dão origem à banda G....	54
Figura 15 - Modos de vibração de rede de carbonos que dão origem à banda D	55
Figura 16 - Comparação entre as bandas 2D do grafeno e do grafite.....	56
Figura 17 - Espectros de espalhamento Raman das amostras de Printex 6L pré e pós tratamento.	57
Figura 18 - Distribuição dos tamanhos de partícula dos carbonos pré e pós tratamento.	59
Figura 19 - Imagens de MEV do Printex 6L sem tratamento (A) ampliação de 5 mil vezes; (B) ampliação de 15 mil vezes; (C) 20 mil vezes.	61

Figura 20 - Difratoograma das amostras de MnO_2 sintetizadas em diferentes temperaturas sem adição de surfactante.	63
Figura 21 - Difratoogramas das amostras de MnO_2 sintetizadas em diferentes temperaturas com adição de surfactante.	64
Figura 22 - a) Representação esquemática estrutural da Pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$); b) Ramsdelita e c) Modelo proposto por De Wolff para o $\gamma\text{-MnO}_2$	65
Figura 23 - Gráficos de DLS das amostras de MnO_2 sintetizadas a 25°C com e sem surfactante.....	68
Figura 24 - Espectro de infravermelho da amostra de MnO_2 sintetizada a 25°C sem surfactante.....	69
Figura 25 - Espectros de espalhamento Raman (a) Pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) e (b) Ramsdelita ($\gamma\text{-MnO}_2$)	72
Figura 26 - Espectros Raman da amostra de MnO_2 sintetizada a 25°C sem surfactante. A) Região espectral de 100 a 1500 cm^{-1} ; B) Região espectral de 2500 a 4500 cm^{-1}	73
Figura 27 - Imagens de MEV da amostra de MnO_2 sintetizada a 25°C sem surfactante (A) ampliação de 15 mil vezes; (B) 30 mil vezes.	76
Figura 28 - Difratoograma das amostras de PANi sintetizadas em diferentes temperaturas sem adição de surfactante.	79
Figura 29 - Difratoogramas das amostras de PANi sintetizadas em diferentes temperaturas com o uso de surfactante.	80
Figura 30 - Gráficos de DLS das amostras de PANi sintetizadas a 0°C com e sem surfactante.....	83
Figura 31 - Espectro de infravermelho da amostra de PANi sintetizada a 0°C sem surfactante.....	84
Figura 32 - Espectro de deslocamento Raman da amostra de PANi sintetizada a 0°C sem surfactante.....	86
Figura 33 - Imagens de MEV da amostra de PANi sintetizada a 0°C sem surfactante (A) ampliação de 5 mil vezes; (B) ampliação de 15 mil vezes; (C) 30 mil vezes.....	88
Figura 34 - Difratoograma obtido para o compósito binário C/ MnO_2	91
Figura 35 - Espectro de infravermelho do compósito binário C/ MnO_2	92
Figura 36 - Gráfico de espalhamento Raman para a compósito binário C/ MnO_2	95
Figura 37 - Gráfico de DLS do compósito binário C/ MnO_2	97

Figura 38 - Imagens de MEV da amostra de C/MnO ₂ ampliada (A) 5 mil vezes; (B) 15 mil vezes; (C) 30 mil vezes.....	98
Figura 39 - Difractogramas dos compósitos ternários do grupo 1.....	100
Figura 40 - Difractogramas dos compósitos ternários do grupo 2.....	104
Figura 41 - Difractogramas dos compósitos ternários do grupo 3.....	106
Figura 42 - Espectros de infravermelho dos compósitos ternários do grupo 1.....	109
Figura 43 - Espectros de infravermelho dos compósitos ternários do grupo 2.....	109
Figura 44 - Espectros de infravermelho dos compósitos ternários do grupo 3.....	110
Figura 45 - Sobreposição dos espectros Raman da PANi, MnO ₂ e Printex 6L puros.	112
Figura 46 - Espectros de deslocamento Raman obtidos para os compósitos ternários do grupo 1.	113
Figura 47 - Espectros de deslocamento Raman obtidos para os compósitos ternários do grupo 2.	116
Figura 48 - Espectros de deslocamento Raman obtidos para os compósitos ternários do grupo 3.	117
Figura 49 - Distribuição dos tamanhos de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 1.	119
Figura 50 - Distribuição dos tamanhos de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 2.	121
Figura 51 - Distribuição dos tamanhos de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 3.	122
Figura 52 - Imagens de MEV do compósito ternário 1A ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	124
Figura 53 - Imagens de MEV do compósito ternário 1B ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	124
Figura 54 - Imagens de MEV do compósito ternário 1C ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	124
Figura 55 - Imagens de MEV do compósito ternário 2A ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	126
Figura 56 - Imagens de MEV do compósito ternário 2B ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	126
Figura 57 - Imagens de MEV do compósito ternário 2C ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	126

Figura 58 - Imagens de MEV do compósito ternário 3A ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	128
Figura 59 - Imagens de MEV do compósito ternário 3B ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	128
Figura 60 - Imagens de MEV do compósito ternário 3C ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.....	128
Figura 61 - Voltamogramas obtidos em 40mV/s dos compostos (a) Printex 6L, (b) MnO ₂ e (c) binário C/MnO ₂	131
Figura 62 - Curvas galvanostáticas em 1A.g ⁻¹ obtidas para os compostos (a) Carbono amorfo, (b) MnO ₂ e (c) binário C/MnO ₂	132
Figura 63 - Gráficos de Nyquist obtidos para o carbono Printex 6L, MnO ₂ e binário C/MnO ₂ medidos em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 25kHz a 0.1Hz.....	133
Figura 64 - Voltamograma obtido para os compósitos ternários do grupos 1 sob velocidade de varredura de 40mv/s.	136
Figura 65 - Voltamograma obtido para os compósitos ternários do grupos 2 sob velocidade de varredura de 40mv/s.	138
Figura 66 - Voltamograma obtido para os compósitos ternários do grupos 3 sob velocidade de varredura de 40mv/s.	139
Figura 67 - Curvas galvanostáticas em 1A.g ⁻¹ obtidas para os compósitos ternários do grupo 1.	141
Figura 68 - Curvas galvanostáticas em 1A.g ⁻¹ obtidas para os compósitos ternários do grupo 2.	141
Figura 69 - Curvas galvanostáticas em 1A.g ⁻¹ obtidas para os compósitos ternários do grupo 3.	142
Figura 70 - Circuitos elétricos equivalentes para a interface eletrodo/eletrólito e correspondentes curvas de corrente-potencial; (a) polarizável, (b) não polarizável e (c) intermediário.	147
Figura 71 - Circuito do tipo Randles e sua resposta idealizada no plano de impedância.....	148
Figura 72 - Gráficos de Nyquist obtidos para os compósitos do grupo 1 medidos em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 25kHz a 0.1Hz.	149
Figura 73 - Gráficos de Nyquist obtidos para os compósitos do grupo 2 medidos em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 25kHz a 0.1Hz.	150
Figura 74 - Gráficos de Nyquist obtidos para os compósitos do grupo 3 medidos em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 25kHz a 0.1Hz.	150

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação entre capacitor DCE e pseudocapacitor.	28
Tabela 2 - Diferentes condições de síntese para as amostras de MnO ₂	36
Tabela 3 - Diferentes condições de síntese para as amostras de PAni.	39
Tabela 4 - Proporções dos 3 diferentes grupos de compósitos ternários.	41
Tabela 5 - Proporções do material binário dentro dos subgrupos.	41
Tabela 6 - Divisão proporcional do grupo 1 e seus subgrupos.	42
Tabela 7 - Divisão proporcional do grupo 2 e seus subgrupos.	42
Tabela 8 - Divisão proporcional do grupo 3 e seus subgrupos.	42
Tabela 9 - Principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho das matrizes de carbono e suas possíveis atribuições literárias	51
Tabela 10 - Integrais das bandas D e G e relação D/G.	57
Tabela 11 - Tamanhos médios de partículas apresentados pelas diferentes amostras de carbono.	59
Tabela 12 - Resultado obtido pela análise de FRX do MnO ₂ sintetizado a 25°C sem a presença de surfactante.	70
Tabela 13 - Diferentes estados de oxidação, estrutura, cor e propriedades da polianilina.	78
Tabela 14 - Possíveis atribuições das principais bandas observadas no espectro de infravermelho da PAni.	85
Tabela 15 - Atribuições das bandas de infravermelho observadas no espectro do compósito C/MnO ₂	93
Tabela 16 - Comparação dos níveis de oxidação do compósito binário C/MnO ₂ e o carbono amorfo Printex 6L.	95
Tabela 17 - Massa relativa à cada componente nos compósitos ternários do grupo 1.	103
Tabela 18 - Massa relativa à cada componente nos compósitos ternários do grupo 2.	105
Tabela 19 - Massa relativa à cada componente nos compósitos ternários do grupo 3.	107
Tabela 20 - Possíveis atribuições às bandas de infravermelho observadas nos espectros dos diferentes compósitos ternários.	110

Tabela 21 - Tamanhos médios de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 1.....	120
Tabela 22 - Tamanhos médios de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 2.....	121
Tabela 23 - Tamanhos médios de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 3.....	123
Tabela 24 - Valores de capacitância obtidos para o Printex 6L, MnO ₂ e C/MnO ₂ ..	133
Tabela 25 - Valores de capacitância obtidos para os diferentes compósitos ternários dos grupos 1, 2 e 3.....	143
Tabela 26 - Valores de R _e , R _{tc} e R _s calculados para os compósitos ternários dos grupos 1, 2 e 3	151

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

ν	Frequência de onda
ϖ	Número de arranjos possível para uma espécie
π^*	Orbital pi anti-ligante
ε_0	Campo elétrico da dupla camada elétrica
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de Entalpia
ε_r	Constante dielétrica relativa da água
ΔS	Variação de entropia
A	Ampere
$\text{\AA}$	Ângstrom - 10^{-10} m
B	Representação do anel benzenóide da PAni
C	Capacitância
$C\varphi$	Pseudocapacitância
$CDCE$	Capacitor de dupla camada elétrica
DCE	Dupla camada elétrica
DLS	Espalhamento dinâmico da Luz
DRX	Difração de raios X
E	Energia
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
F	Constante de Faraday
FRX	Fluorescência de raios X
$FTIR$	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
h	Constante de Planck
k	Constante de Boltzmann
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NTC	Nanotubos de carbono
$PAni$	Polianilina
$PEDOT$	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PPy	Polipirrol
Q	Carga armazenada

Q	Representação do anel quinóide da PAni
<i>RAMAN</i>	Espectroscopia de espalhamento Raman
R_{ce}	Resistência dos condutores elétricos
R_e	Resistência do eletrólito
<i>Redox</i>	Reações de óxi-redução
R_s	Resistência em série equivalente
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
R_{Ω}	Resistência intrínseca do material ativo
V	Potencial
<i>VC</i>	Voltametria Cíclica
W	Watts
Ω	Unidade de medida de resistência elétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Capacitores de dupla camada elétrica (CDCE)	24
1.2	Pseudocapacitores	26
1.3	Eletrodos e seus materiais constituintes	28
2	OBJETIVO GERAL	34
2.1	Objetivos específicos	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Reagentes	35
3.2	Tratamento ácido do carbono Printex 6L	35
3.3	Estudo das condições de síntese do óxido de Mn (IV)	36
3.4	Estudo das condições de síntese da Polianilina (PAni)	37
3.5	Síntese do compósito binário C/MnO ₂	40
3.6	Planejamento de síntese dos compósitos ternários C/(MnO ₂ :PAni)	40
3.6.1	Metodologia de síntese dos compósitos ternários	42
3.7	Métodos de caracterização dos compósitos sintetizados	44
3.7.1	Caracterização estrutural	44
3.7.1.1	Difração de raios X (DRX)	44
3.7.1.2	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	44
3.7.1.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman (Raman)	44
3.7.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
3.7.1.5	Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS)	45
3.7.1.6	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)	45
3.7.2	Caracterização Eletroquímica	45
3.7.2.1	Voltametria Cíclica (VC)	45
3.7.2.2	Cronopotenciometria	46
3.7.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	46
3.7.3	Preparação do material ativo e adição ao eletrodo de trabalho	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	Tratamento ácido do carbono Printex 6L	48
4.1.1	Difração de raios X (DRX)	49
4.1.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	50

4.1.3	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman (Raman)</i>	52
4.1.4	<i>Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS)</i>	58
4.1.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	60
4.2	Estudo das condições de síntese e propriedades do óxido de Mn (IV).	62
4.2.1	<i>Difração de raios X</i>	62
4.2.2	<i>Espalhamento dinâmico da Luz</i>	67
4.2.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier</i>	68
4.2.4	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)</i>	70
4.2.5	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	71
4.2.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	75
4.3	Estudo das condições de síntese e propriedades da polianilina (PAni)	77
4.3.1	<i>Difração de raios X</i>	79
4.3.2	<i>Espalhamento dinâmico da luz</i>	83
4.3.3	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i>	84
4.3.4	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	86
4.3.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	88
4.4	Síntese e Caracterização do composto binário C/MnO₂	90
4.4.1	<i>Difração de raios X</i>	90
4.4.2	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i>	91
4.4.3	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	94
4.4.4	<i>Espalhamento dinâmico da luz</i>	97
4.4.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	98
4.5	Síntese e caracterização dos compostos ternários C/MnO₂/PAni	99
4.5.1	<i>Difração de raios X</i>	100
4.5.2	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i>	108
4.5.3	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	111
4.5.4	<i>Espalhamento dinâmico da luz</i>	118
4.5.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	123
4.6	Caracterização eletroquímica do Printex 6L, MnO₂ e composto binário C/MnO₂	130
4.7	Caracterização eletroquímica dos compostos ternários C/MnO₂/PAni de diferentes proporções	136
5	CONCLUSÕES	155
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157

1. INTRODUÇÃO

Diante do desenvolvimento acelerado da sociedade, torna-se cada vez mais limitada a disponibilidade dos combustíveis fósseis e mais sérios os impactos ambientais causados por tal matriz energética.¹ Considerando-se que a produção e o consumo de energia que dependem deste tipo de combustível projetam um grande impacto na ecologia e na economia mundial futuramente, e aliados ainda a fatores como o aquecimento global e mudanças climáticas, é possível observar os esforços de vários setores em busca da diversificação do seu insumo energético para fontes de energia mais sustentáveis e capazes de substituir as matrizes fósseis.^{2,3}

Diante desses fatos, os quais são a principal motivação para as pesquisas feitas nos últimos anos em busca por fontes de energia limpas e renováveis e no desenvolvimento de dispositivos de conversão e armazenamento de energias alternativas, baseados ainda no aumento da demanda por eficientes sistemas de alimentação de eletrônicos portáteis e veículos de emissão zero, pesquisadores estão buscando fontes de energia que colaborem com o desenvolvimento sustentável da sociedade e da economia global.¹

Nesse sentido, os sistemas de armazenamento e conversão de energia eletroquímica, que incluem as baterias, células combustíveis e capacitores eletroquímicos, recebem cada vez mais destaque como matrizes energéticas alternativas, desde que seu consumo seja projetado para ser sustentável e de menor impacto ambiental. Estes sistemas podem tanto converter quanto armazenar energia via processos eletroquímicos e, embora os mecanismos de funcionamento sejam diferentes, eles são dispositivos "eletroquimicamente similares". As características comuns entre eles são os processos de fornecimento de energia, os quais ocorrem nos limites da interface eletrodo/eletrólito, e o transporte de íons e elétrons, que é realizado separadamente no interior da cela.³

O armazenamento de energia, de modo simples e natural, remonta à época em que a humanidade fazia fogo usando madeira e carvão, que são portadores de energia solar na forma de biomassa. O fogo produzido fornecia calor, brilho e possibilitava o cozimento de alimentos, e, mais tarde, a produção de ferro e bronze. Nesse sentido, o carvão atuou com uma das forças mais importantes para o desenvolvimento das civilizações antigas.

O carvão mineral, formado a partir de plantas enterradas que cresceram há milhões e até bilhões de anos atrás e armazena energia solar em uma densidade muito maior do que a madeira ou carvão vegetal, foi descoberto há cerca de 900 anos e vem sendo utilizado como combustível desde então. No século 18, esse carvão foi usado para movimentar motores a vapor, o símbolo da primeira revolução industrial, e mais tarde, para produzir eletricidade. O petróleo, derivado de material orgânico biodegradado, é outro meio de armazenamento de energia solar de alta densidade, o qual tem sido extraído e usado massivamente desde o início do século 20. Obviamente mais do que um combustível, ele é atualmente utilizado não apenas como fonte energética para veículos com motores de combustão interna, mas também na produção principalmente de fibras sintéticas, resinas e plásticos. Em um contexto geral, o carvão, óleo e gás natural são fontes de energia primária e transportadores que naturalmente coletaram e armazenaram energia solar durante bilhões de anos.⁴

Desde que os geradores e motores elétricos foram inventados, nos anos 70, a energia elétrica se tornou a mais importante fonte de energia secundária sendo a mais consumida no mundo. A eletricidade pode ser gerada a partir de diversas fontes, como por exemplo, a queima de combustíveis, biossistemas, energia das marés, solar, eólica, hídrica, nuclear, etc., e é indispensável em quase todos os setores da atividade humana, desde a iluminação, aquecimento, refrigeração, até entretenimento, transporte e comunicação. O rápido desenvolvimento de modernas indústrias e o crescimento da população global têm aumentado drasticamente a taxa de consumo de energia elétrica, onde as formas altamente diversificadas deste consumo fazem com que seu armazenamento se torne cada vez mais complexo e ainda mais importante. Assim, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de armazenamento de alto desempenho que permitam o uso eficiente, versátil e ambientalmente correto da energia elétrica. Nestes casos, dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, incluindo baterias e supercapacitores, desempenham um papel essencial.⁴

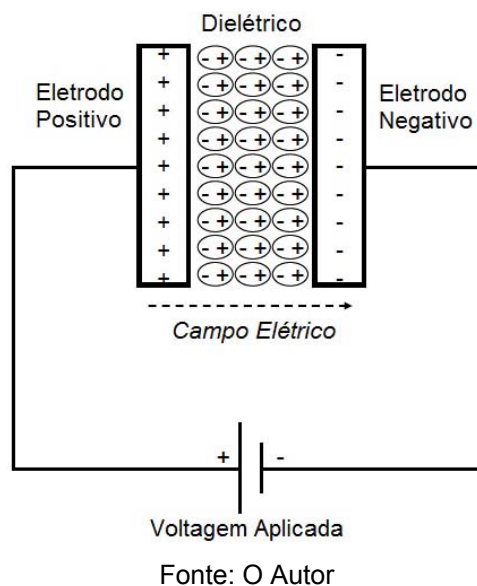
A produção de energias limpas e renováveis como a solar e a eólica, depende significativamente de condições naturais (dia, noite, vento, etc.). Por não serem uniformes e nem contínuas, demandam sistemas integrados de armazenamento de alta performance para armazenar a energia gerada e estabilizar a rede elétrica à qual estão conectados através de descargas direcionadas, quando necessário.⁴

Diante dessa questão, entre as várias tecnologias alternativas de armazenamento de energia, a eletroquímica mostra vantagens como alta eficiência, versatilidade e flexibilidade. Neste contexto, supercapacitores (capacitores eletroquímicos ou ultracapacitores) são os dispositivos de armazenamento de energia que apresentam maior densidade de potência que as baterias, maior densidade de energia que os capacitores comuns e longa vida cíclica (>100000 ciclos)¹, características que os tornam atrativos para aplicações que requerem descargas rápidas de energia e têm atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores por poderem ser usados em uma grande variedade de dispositivos, incluindo equipamentos eletrônicos, sistemas de *backup*, energia industrial, sistemas de gestão de energia, transporte público e dispositivos militares. Ainda mais importante, os supercapacitores configuram-se componentes críticos no desenvolvimento de carros elétricos e híbridos, onde acoplados a baterias e células a combustível provêem potência para aceleração e recuperação rápida em caso de queda de energia.^{5,1}

Supercapacitores são ecologicamente corretos, de alta segurança e podem ser operados em uma ampla faixa de temperatura, com uma vida cíclica quase infinita, o que significa que, apresentam um alto potencial para aplicações nos setores de comunicação, transporte, eletrônico e de aviação. Como exemplo, pode-se citar sua utilização como fontes de alimentação ininterruptas (dispositivos de *backup* utilizados para a proteção contra a interrupção no fornecimento de energia) e como estabilizadores de carga (energia de reserva para memórias, microcomputadores, relógios, placas de sistema, etc.).

Capacitores convencionais consistem basicamente de dois eletrodos separados por um material dielétrico isolante. A configuração de uma célula capacitiva é semelhante à de uma bateria, onde o eletrólito se localiza entre os dois eletrodos. Quando um potencial é aplicado em um capacitor, cargas opostas se acumulam nas superfícies de cada eletrodo e são mantidas separadas pela ação de um dielétrico, produzindo assim um campo elétrico que permite que o capacitor armazene energia, figura 1. Ao contrário das baterias, nos supercapacitores não ocorre transferência de elétrons entre eletrodo e o eletrólito. Neste caso, o mecanismo é eletrostático e a transferência de carga ocorre somente na interface eletrodo/eletrólito.⁶

Figura 1 - Representação esquemática de uma célula capacitiva.



A capacitância (C) destes dispositivos é definida como a razão entre a carga (Q) armazenada e o potencial (V) aplicado, equação 1:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Assim, a energia (E) armazenada é diretamente proporcional à sua capacitância e pode ser expressa pela equação 2:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

onde C é a capacitância e V é o potencial entre os eletrodos.

Os supercapacitores são governados pelos mesmos princípios básicos que os capacitores convencionais. No entanto, são formados por eletrodos com áreas superficiais muito maiores e dielétricos muito mais finos, que reduzem a distância entre os eletrodos, conduzindo a um aumento tanto da capacitância quanto da energia. Em eletrólitos aquosos (ex. KOH, H₂SO₄, sais, etc.) os supercapacitores apresentam um potencial de operação de 1V, limitado pela decomposição eletroquímica da água, enquanto que em eletrólitos orgânicos, o potencial de operação fica entre 2,5 a 3,5V. Um potencial mais elevado, de 4,0V, pode ser conseguido com o uso de líquidos iônicos, ainda alvos de estudo. Embora

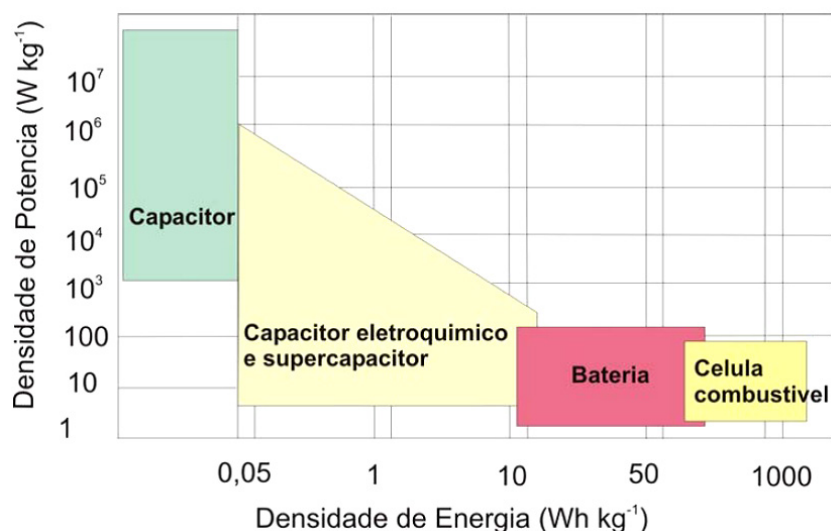
supercapacitores com eletrólito orgânico possam armazenar uma quantidade total de energia muito alta, devido à baixa condutividade eletrônica destes eletrólitos (cerca de 100 vezes menor que os eletrólitos aquosos), a sua densidade de potência é geralmente mais baixa do que a de dispositivos com eletrólitos aquosos.⁴

Capacitores eletroquímicos são sistemas responsáveis pela geração de picos de energia e, neste caso, este tipo de dispositivo apresenta valores relativamente baixos de energia específica (relação energia/massa) quando comparados com uma bateria, e, altos valores de densidade de potência, geralmente maiores que 400 W.Kg⁻¹. O aumento na densidade de potência ocorre sem uma variação significativa na densidade de energia, o que pode ser visto pelo gráfico de Ragone, figura 2, onde a parte referente aos supercapacitores é praticamente paralela ao eixo da densidade de potência. Alguns supercapacitores, e as baterias em geral, apresentam uma queda de densidade de potência à medida que a densidade de energia aumenta.^{6,7}

Os valores de densidade de potência e densidade de energia de baterias e capacitores são importantes na sua caracterização e utilização. A figura 2 apresenta o gráfico de Ragone, o qual relaciona esses dois parâmetros e identifica a diferença entre capacitores, supercapacitores, baterias e células combustíveis.⁸ De acordo com o gráfico, os supercapacitores preenchem o espaço entre as baterias e capacitores comuns em termos de energia e potência específica, podendo melhorar o desempenho dos dois dispositivos quando acoplados a estes. Além disso, espera-se que eles tenham um tempo de vida mais longo que o das baterias, (maior que 10⁵ ciclos de carga e descarga galvanostáticos), devido à minimizada ocorrência de reações químicas de transferência de carga que realizam.⁹

O desempenho de um supercapacitor em termos de densidade de energia e de potência depende principalmente da capacitância específica do material do eletrodo e da voltagem da cela eletroquímica. A capacitância é uma propriedade intrínseca do material e pode ser melhorada pelo desenvolvimento de metodologias de síntese em que se obtenham materiais de alta área superficial; já a voltagem, exemplificada anteriormente, é limitada pela estabilidade eletroquímica do solvente utilizado como eletrólito.⁵

Figura 2 - Gráfico de Ragone dos valores de densidade de potência e energia de diferentes dispositivos eletroquímicos.



Fonte: CUNHA, F. O. V. D. **Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 200p. 2005.⁶

O armazenamento/fornecimento de energia nos supercapacitores é realizada pela carga/descarga de elétrons e íons e ocorre totalmente por processos eletroquímicos. Na descarga, estes processos ocorrem nos eletrodos liberando elétrons que fluem através do circuito externo e geram a corrente elétrica; durante o processo de carga, uma tensão externa é aplicada através dos eletrodos orientando o movimento inverso dos elétrons e direcionando os processos nos eletrodos no sentido contrário ao inicial.

Os princípios que governam estes dispositivos incluem métodos de armazenamentos de carga baseados em dupla camada elétrica ou pseudo-capacitância. O primeiro, baseia-se na separação de cargas na interface entre um eletrodo sólido e o eletrólito, o segundo, é um rápido processo Faradaico envolvendo reações eletroquímicas redox.

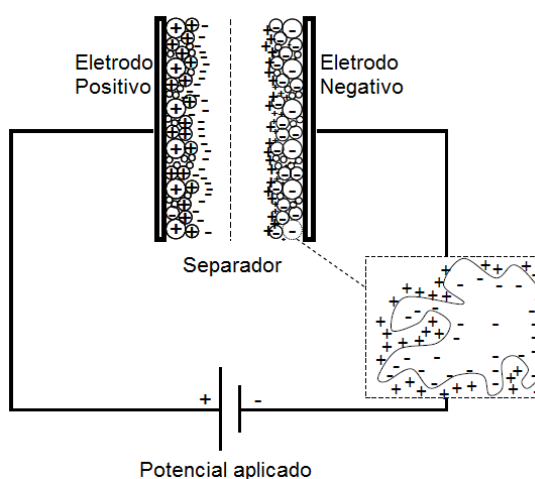
1.1 Capacitores de dupla camada elétrica (CDCE)

Neste caso, a transferência de carga ocorre eletrostaticamente sem que ocorram reações Faradaicasⁱ. A carga elétrica é acumulada na dupla camada devido

ⁱ Reações eletroquímicas heterogêneas de transferência de carga que ocorrem na superfície eletrólito/eletrodo. Battery Technology and Markets, Spring 2010.

às forças eletrostáticas sem a transformação de fase no eletrodo. Como não há nenhuma transferência de carga através da interface, este é um efeito de capacitância verdadeiro. O mecanismo de geração de carga na superfície pode ser enumerado como: dissociação iônica na superfície, adsorção de íons da solução no eletrodo e defeitos na rede cristalina. A capacitância surge a partir de uma dupla camada eletroquímica, diretamente análoga à um capacitor de placas paralelas. Como um excesso ou deficiência de carga se acumula na superfície do eletrodo, os íons de carga oposta se acumulam no eletrólito próximo da interface eletrodo/eletrólito, de modo a proporcionar eletroneutralidade, figura 3.¹⁰

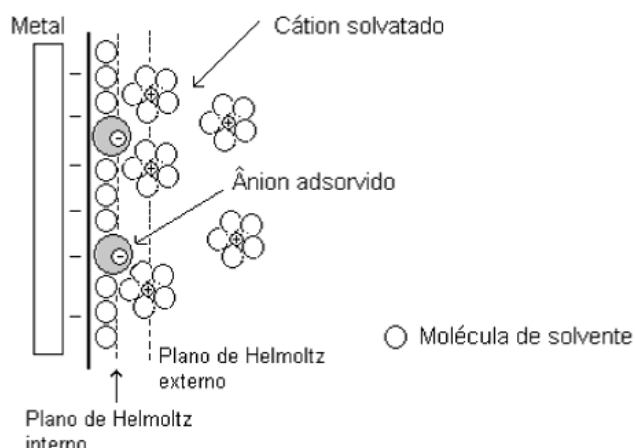
Figura 3 - Esquema de um capacitor de dupla camada elétrica



Fonte: O Autor

O armazenamento de energia elétrica baseia-se nesta separação das espécies carregadas na interface eletrodo/eletrólito da dupla camada, como mostra a figura 4. A densidade de carga máxima é acumulada na distância do plano de Helmholtz externo, isto é, no centro da atração eletrostática dos íons solvatados. A formação de duas camadas de carga oposta dá origem ao termo "dupla camada elétrica".⁶

Figura 4 - Representação da dupla camada elétrica segundo o modelo de Grahm para capacitores eletroquímicos.⁶



Fonte: CUNHA, F. O. V. D. **Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 200p. 2005.⁶

Neste tipo de supercapacitor, a capacitância é diretamente proporcional à área superficial do eletrodo e inversamente proporcional à distância entre eles. A espessura da dupla camada depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos íons, variando na ordem de 5-10 Å para eletrólitos concentrados. A capacitância apresentada pela dupla camada de um eletrodo perfeito em uma solução eletrolítica concentrada é cerca de 10-20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, e pode ser estimada de acordo com a equação 3:

$$C = \frac{\epsilon_0^* \epsilon_r S}{d} \quad (3)$$

na dupla camada, o valor para a constante dielétrica relativa da água, ϵ_r , é assumida como 10; d é a espessura da dupla camada e S é a área superficial do eletrodo. O campo elétrico correspondente na dupla camada elétrica é extremamente alto e atinge facilmente valores maiores que $10^6 \text{ V}/\text{cm}$.¹⁰

1.2 Pseudocapacitores

Os pseudocapacitores, ou capacitores redox, apresentam armazenamento de carga similar ao das baterias secundárias. Neste caso, os capacitores são governados pela pseudocapacitância, onde a maioria da carga é transferida na superfície ou perto da superfície do material sólido. As interações entre eletrodo e eletrólito envolvem reações Faradaicas, as quais, na maioria dos casos, podem ser

descritas como reações de transferência de carga. A transferência de carga nestas reações é dependente da voltagem resultante da pseudocapacitância ($C_{\varphi} = \frac{dq}{dv}$). Três tipos de processos eletroquímicos ocorrem nos supercapacitores utilizando a pseudo-capacitância.¹¹

- Adsorção dos íons da superfície do eletrólito;
- Reações redox envolvendo íons do eletrólito;
- Dopagem e desdopagem do material eletroativo no eletrodo.

Os dois primeiros processos são basicamente de superfície e altamente dependentes da área superficial do eletrodo. O terceiro processo, que envolve material ativo condutor, é um processo de massa e a capacitância específica do material não depende exclusivamente da área da superfície, embora seja necessária uma área relativamente alta, contendo microporos, para que ocorra a distribuição dos íons do eletrólito na célula. Neste caso, os eletrodos devem ter uma alta condutividade eletrônica para distribuir e coletar a corrente elétrica.⁶

Para avaliar as características dos dispositivos, é conveniente usar-se a capacitância média, C_{av} , calculada a partir da equação 4,

$$C_{av} = \frac{Q_{tot}}{V_{tot}} \quad (4)$$

onde Q_{tot} e V_{tot} são a carga total e a variação de potencial para a carga ou descarga do eletrodo. Dessa maneira se torna possível a determinação da capacitância específica ($C_{av} \cdot g^{-1}$) do material para o eletrólito de interesse.

Ambos os diferentes mecanismos de armazenamento de energia, dupla camada elétrica e pseudocapacitância, estão presentes em um supercapacitor. Porém, somente um dos mecanismos realmente ocorre, enquanto o outro é extremamente fraco. Qual mecanismo irá de fato ocorrer depende unicamente dos materiais usados em seus eletrodos. Uma comparação entre dupla camada elétrica e pseudocapacitância é mostrada na tabela 1.¹⁰

Tabela 1 - Comparação entre capacitor DCE e pseudocapacitor.

	CDCE	PSEUDOCAPACITOR
1	Não - Faradaico	Envolve processos Faradaicos
2	20 - 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	2000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ processos únicos, 200-500 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ processos múltiplos e de sobreposição
3	C razoavelmente constante com a variação do potencial, exceto através do potencial de carga zero	C razoavelmente constante com a variação de potencial para alguns óxidos; para processos de único estado, C apresenta o valor máximo acima.
4	Ciclos de carga/descarga altamente reversíveis	Diferentes máximos para diferentes processos. Bastante reversível, porém possuem limitação intrínseca devido à taxa cinética do eletrodo
5	Possui restrita faixa de potencial	Possui restrita faixa de potencial
6	Exibem voltamogramas espelhados	Exibem voltamogramas espelhados

Fonte: ZHANG, Y. et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **Int. Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4889-4899, 2009¹⁰

1.3 Eletrodos e seus materiais constituintes

O desempenho dos supercapacitores é determinado principalmente pela atividade eletroquímica e pela cinética dos seus eletrodos. A fim de aumentar sua densidade de potência é fundamental melhorar a cinética de transporte de elétrons e íons, tanto nos eletrodos quanto na interface eletrodo/eletrólito. Sendo assim, eletrodos com uma estrutura de poros adequada e uma boa condutividade elétrica são altamente desejados. Por outro lado, através da otimização estrutural dos materiais que compõe o eletrodo e da fabricação do dispositivo com uma geometria que favoreça o mecanismo de armazenamento, a densidade de energia do supercapacitor pode ser aumentada.⁴

Com o desenvolvimento de novas estratégias de design, técnicas de síntese e metodologias de caracterização, uma grande variedade de materiais com propriedades específicas tem sido estudada afim de explorar seu grande potencial e aplicabilidade em supercapacitores de alto desempenho capacitivo, incluindo, materiais de carbono¹²⁻¹⁴, polímeros condutores^{15,16} e óxidos de metais de transição.^{17,18}

Os materiais à base de carbono são amplamente utilizados como eletrodos em supercapacitores devido a sua fácil acessibilidade, alta disponibilidade, boa

capacidade de processamento, alta área superficial/porosidade, baixa resistividade elétrica, estabilidade mecânica, estabilidade físico-química, baixo custo, entre outros. O armazenamento de energia em materiais de carbono se deve principalmente às cargas armazenadas na interface eletrólito/eletrodo. Capacitâncias típicas de materiais de carbono estão entre 50 - 200 F.g⁻¹ em eletrólitos aquosos, 30 - 100 F.g⁻¹ em eletrólitos orgânicos e 20 - 70 F.g⁻¹ em líquidos iônicos. Os materiais de carbono incluem principalmente, carbono ativado, nanotubos de carbono parede única e múltipla, grafeno, aerogéis, mesoporos, etc.⁴

Como materiais eletroativos, os mais usados são os óxidos de metais de transição e polímeros condutores, nos quais a capacitância se origina a partir de processos de quimissorção ou reações redox na interface entre eletrólito/eletrodo. Os óxidos de metais de transição podem ser divididos em dois grupos, óxidos de metais nobres e óxidos de metais comuns. Um componente típico do primeiro grupo é o RuO₂, enquanto NiO e MnO₂ são óxidos conhecidos do segundo grupo. A superioridade mais atraente dos óxidos de metais frente ao carbono é sua elevada capacitância, devido às transferências multieletrônicas durante reações Faradaicas rápidas. O dióxido de rutênio (RuO₂) por exemplo, apresenta excelentes propriedades supercapacitivas, como alta capacitância específica prática (>700 Fg⁻¹) e longa vida cíclica (>10⁵ ciclos carga/descarga), mas infelizmente sua raridade, toxicidade e alto custo limitam sua aplicação. O dióxido de manganês (MnO₂) é considerado como o óxido de metal de transição mais promissor para a próxima geração de supercapacitores, devido a sua elevada densidade de energia, baixo custo, abundância natural, baixa toxicidade e impacto ambiental nulo, além da sua alta capacitância teórica de 1370 Fg⁻¹.⁴ Resultados publicados até o momento indicam que a eficácia eletroquímica do MnO₂ depende da sua morfologia, porosidade, área superficial específica, condutividade elétrica e transporte iônico através dos poros^{19,20} e sendo assim, devido à sua baixa condutividade elétrica intrínseca e morfologia não otimizada, sua capacitância prática acaba sendo reduzida a um quinto ou um sexto de sua capacitância teórica.²¹⁻²³ Dentro deste contexto, o desenvolvimento de materiais de óxido de manganês com estrutura de camadas mesoporosas têm atraído enorme interesse devido à sua alta área superficial, baixa densidade e alta permeabilidade. No entanto, a fabricação de materiais com tal arquitetura continua sendo um desafio significativo, devido ao seu rápido e descontrolado processo de síntese.¹

Polímeros condutores são outro tipo de material para eletrodos que podem fornecer cargas Faradaicas. Uma ampla variedade deles, como a Polianilina (PAni)²⁴⁻²⁹, polipirrol (PPy)^{30,31} e poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT)^{32,33}, tem sido estudados para aplicação em supercapacitores. Dentre estes, a polianilina (PAni) tem sido a mais intensamente investigada devido ao seu baixo custo, facilidade de síntese, rapidez no processo de dopagem e desdopagem, alta condutividade e estabilidade.³⁴

Ao longo da última década, muitos artigos tem sido publicados relatando o uso da polianilina como material ativo tanto em pseudocapacitores de eletrólito aquoso como não aquoso. Para esta aplicação, é desejável sintetizar a polianilina com uma alta área superficial. Quanto maior a área superficial maior a capacidade de armazenamento de carga, tanto através do mecanismo de dupla camada quanto do acesso mais efetivo do eletrólito ao eletrodo em mecanismos redox.³⁵

Entretanto, pesquisas anteriores mostraram que as propriedades eletroquímicas de cada material citado, se individualmente aplicados como eletrodos em supercapacitores, são limitadas por suas próprias deficiências estruturais. Por exemplo, embora os nanotubos de carbono apresentem excelentes propriedades, incluindo condutividade, alta área superficial, boas propriedades mecânicas e estabilidade química^{36,37}, eletrodos construídos somente este material agem apenas como um suporte estável de alta área superficial sem nenhuma propriedade redox, mostrando assim uma baixa capacitância específica relativa³⁸⁻⁴⁰.

Polímeros condutores apresentam grande flexibilidade, porém também apresentam uma grande perda de capacidade no que se refere aos ciclos de carga e descarga, o que restringe sua aplicação individual como eletrodos nos supercapacitores.⁴¹

Além disso, mesmo o MnO₂ como um dos maiores promissores materiais pseudocapacitivos, devido à sua alta capacitância teórica, baixo custo, baixo impacto ambiental e abundância natural⁴¹⁻⁴³, revisões literárias sobre eletrodos produzidos com MnO₂ mostraram que apesar de inicialmente obter-se uma alta capacitância específica e uma alta velocidade de carga-descarga⁴⁴⁻⁴⁷, alguns pontos críticos desse material são sua limitada condutividade elétrica, baixa estabilidade cíclica⁴⁸ e densa morfologia^{19,49}, o que impede a sua esperada alta performance.

Com o objetivo de superar estas desvantagens e aumentar as propriedades eletroquímicas destes materiais, a formação de compósitos binários pela

combinação de materiais de carbono/polímeros condutores^{16,35,50-57}, materiais de carbono/MnO₂⁵⁸⁻⁶² e polímeros condutores/MnO₂⁶³⁻⁶⁶, tem sido largamente estudado. Nesses compósitos, o substrato de carbono atua como uma rede condutora altamente porosa que otimiza o acesso de íons e elétrons às superfícies ativas dos polímeros e/ou óxidos.

Abordando estas estruturas, o desenvolvimento de compósitos binários como MnO₂/NTC^{49,67-71} e MnO₂/polímero condutor^{63,72,73} tem demonstrado uma ampla melhora no comportamento eletroquímico. Contudo, compósitos de MnO₂/polímeros condutores ainda apresentam alta instabilidade mecânica e curta vida cíclica (carga-descarga).⁴⁸ Em contraste, compósitos binários de MnO₂/NTC apresentam um desempenho eletroquímico avançado, como alta capacitância específica, melhor condutividade elétrica e boa estabilidade de ciclos de carga e descarga, atribuídos à melhor condutividade e às propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono, porém, as melhoras relacionadas ao comportamento eletroquímico foram observadas quando somente uma pequena quantidade de óxido de metal é incorporado ao eletrodo.⁷⁴ Com o aumento da porcentagem em massa o MnO₂ torna-se mais denso, fazendo com que a área superficial seja limitada e dificulte a penetração do eletrólito. Assim, apenas uma fina camada do óxido participa do processo redox, o que leva a uma limitada cinética de reação de transferência de carga e resulta em uma alta resistência elétrica e baixa capacitância específica.^{1,75,76} Apesar do grande potencial, o desempenho eletroquímico insatisfatório do MnO₂ em dispositivos de alta massa ainda é uma significativa desvantagem dos compósitos de MnO₂/NTC.

Sabe-se que a alta concentração do óxido de metal de transição e uma grande massa de material ativo no eletrodo são essencialmente importantes para a alta densidade de energia em aplicações práticas, particularmente para grandes aplicações de capacitores como fontes de energia para veículos elétricos híbridos ou veículos elétricos de células combustíveis, o que leva a uma degradação significativa das vantagens teóricas do material e, eventualmente, reduz seu atrativo potencial para aplicações futuras. Extensos esforços ainda são necessários para que se tenha uma ótima utilização eletroquímica do MnO₂, especialmente nos casos onde uma alta carga do óxido metálico é necessária.

Para vencer as limitações desses potenciais materiais, o design de compósitos ternários específicos, preparados pela combinação complementar de

MnO₂ altamente capacitivo, material de carbono condutor e polímeros condutores flexíveis, é considerado um poderoso candidato na síntese de excelentes materiais para eletrodos.

Recentemente, compósitos ternários baseados em materiais de carbono/polímeros condutores/MnO₂ tornaram-se o foco de diversas pesquisas devido às suas interessantes propriedades eletroquímicas e ao seu comportamento eletroquímico superior quando comparados com os compósitos binários.^{1,21,41,48,77,78} Os compósitos ternários podem utilizar de maneira eficaz o potencial completo de todas as funções de cada componente individual, onde este novo material aponta para uma possibilidade na resolução dos principais problemas intrínsecos e se apresenta como extremamente promissor para a próxima geração de eletrodos eletroquímicos de alta performance.

A abordagem considerada para aumentar de maneira eficiente a utilização eletroquímica dos materiais acima pode ser resumida na montagem de compósitos ternários de excelente desempenho energético, formados por carbono amorfo, MnO₂ e PANi, aliando a alta área superficial, porosidade, baixa resistividade e possibilidade de controle dos defeitos de superfície do carbono; a elevada capacitância teórica e longa vida cíclica dos óxidos de metais de transição e; flexibilidade, condutividade e facilidade de síntese dos polímeros condutores, utilizando assim suas vantagens e superando suas desvantagens.

Atualmente, a grande maioria das matrizes de carbono utilizadas em compósitos binários e ternários visando aplicação em eletrodos de supercapacitores é formada por nanotubos de carbono^{21,30,33,35,41}, grafeno^{14,16,43,52,54}, e carbono ativo^{26,34,36,47,57}, sendo inexistente em bancos de dados científicos a utilização de carbono amorfo na síntese destes compostos. O uso de carbono amorfo se justifica principalmente pela sua alta disponibilidade, facilidade de manipulação e baixo custo, quando comparados diretamente aos nanotubos e ao grafeno. Sendo assim, aliado ao propósito de sintetizar compósitos ternários inovadores e de alto desempenho, que apresentem alta capacitância específica para que sejam aplicados como eletrodos em supercapacitores, espera-se desenvolver principalmente dispositivos eletroquímicos de baixo custo.

Uma vez que polímeros condutores são considerados como tendo um curto ciclo de vida, um compósito binário de MnO₂ apenas com polímeros condutores resultará em um eletrodo de curta vida cíclica. Preparando-se compósitos somente

com MnO_2 , é provável que se tenha o problema da espessura citado acima, onde uma massa elevada de óxido acaba levando aos problemas intrínsecos de mobilidade de carga do MnO_2 . Em compósitos de NTC/Polímero condutor, o NTC é relatado como suporte mecânico do polímero e, por esta razão apresentam maior vida cíclica.⁷⁹⁻⁸¹

Baseada nas propriedades de cada material, a intenção deste trabalho é preparar diferentes proporções de compósitos ternários onde inicialmente espera-se sintetizar o MnO_2 de modo eficaz sobre toda a superfície oxidada da matriz de carbono, fazendo com que seu comportamento eletroquímico aumente significativamente. Para tanto, o carbono amorfo passará por um tratamento oxidativo e sua estrutura será estudada. Após a etapa de recobrimento, o compósito C/ MnO_2 terá sua superfície recoberta por uma camada fina de polímero condutor. Em resumo, inicialmente será sintetizado um compósito binário de carbono amorfo / MnO_2 , sobre o qual, através da polimerização *in situ*, será formada uma camada de polianilina. Assim, pode-se controlar com facilidade as etapas de síntese e obter um compósito com estrutura teórica de Carbono/ MnO_2 /PAni; onde o carbono atua como matriz suporte, o MnO_2 de estrutura desejada atua como responsável pelas reações Faradaicas e conseqüentemente pela pseudocapacitância e a PAni basicamente como uma ponte de ligação entre o material ativo e o eletrólito. Desta forma, pretende-se explorar simultaneamente as vantagens de ambas as matrizes suporte, carbono e PAni, para maximizar a utilização do MnO_2 e assim, de acordo com tais aproximações do compósito ternário, obter um grande aumento no desempenho dos eletrodos.

Para que os parâmetros de síntese dos compósitos ternários fossem determinados, seus componentes individuais (carbono amorfo Printex 6L, MnO_2 e PAni) foram anteriormente sintetizados, caracterizados e estudados. Os parâmetros de resposta desejados foram utilizados então para as sínteses dos compósitos ternários. Ainda com a finalidade de estudo, foi sintetizado e caracterizado um compósito binário de carbono amorfo/ MnO_2 (C/ MnO_2).

Todos os compostos sintetizados foram posteriormente caracterizados tanto estruturalmente (DRX, FTIR, RAMAN, DLS e MEV) quanto eletroquimicamente (voltametria cíclica, capacitância, cronopotenciometria e impedância) e são apresentados a seguir neste trabalho.

2. OBJETIVO GERAL

- ✓ Sintetizar e caracterizar compósitos ternários de diversas proporções baseados em carbono amorfo/polianilina /óxido de manganês (IV) para futura utilização em supercapacitores eletroquímicos.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar os componentes individuais constituintes dos compósitos ternários;
- Elucidar suas propriedades estruturais e morfológicas e assim determinar os parâmetros otimizados para a futura síntese dos diferentes compósitos;
- Sintetizar e caracterizar o compósito binário C/MnO₂ utilizando os parâmetros de síntese otimizados anteriormente;
- Preparar os compósitos ternários baseados em MnO₂/ PAni/ carbono amorfo, em diferentes proporções adotando os parâmetros individuais dos componentes;
- Elucidar a estrutura dos componentes e compósitos formados por meio de medidas de DRX, FTIR, RAMAN, DLS e MEV.
- Determinar as propriedades eletroquímicas dos compósitos ternários, binários e componentes individuais obtidos por meio de medidas eletroquímicas.
- Avaliar os valores de capacitância e de densidade de energia obtidos a partir dos diferentes compósitos formados.
- Determinar a estabilidade dos valores de capacitância e de densidade de energia em relação ao número de ciclos de carga e descarga realizados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

A anilina utilizada foi adquirida da Sigma-Aldrich, a qual foi previamente destilada e mantida lacrada sob refrigeração (abaixo de 5°C) e ausência de luz. Todos os demais reagentes utilizados nos experimentos eram de pureza analítica e foram utilizados sem purificação prévia. O carbono amorfo *Printex 6L* foi cedido pelo Prof. Dr. Marcos R. Lanza do Instituto de Química de São Carlos-USP. Os reagentes cloreto de manganês ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), permanganato de potássio (KMnO_4), persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), surfactante *Triton*[®] X e a solução de *Nafion*[®] 5% foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os ácidos nítrico (HNO_3), clorídrico (HCl) e sulfúrico (H_2SO_4) utilizados foram da marca *Synth*. Todas as soluções e suspensões foram preparadas com água ultrapura, purificada por um sistema Master System P&D (Gehaka), cuja resistividade era de 18,2 M Ω .cm.

3.2 Tratamento ácido do carbono Printex 6L

Com o objetivo de aumentar o número de espécies reativas na superfície do carbono amorfo, realizou-se o tratamento ácido deste por duas rotas distintas:

1) 2g do carbono foram colocadas em 150mL de uma solução de HNO_3 6 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente e mantidos sob forte agitação magnética durante 24hrs. Após este tempo a solução foi filtrada e o pó obtido lavado com 2L de água ultrapura e mantido em estufa a 50°C durante 24 horas.

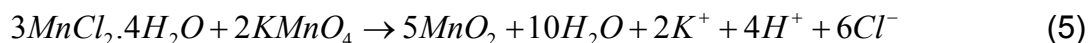
2) 2g do carbono foram colocados em 150mL de uma solução sulfonítrica (mistura de H_2SO_4 e HNO_3 na proporção de 3:1) a 80°C e mantidos sob forte agitação durante 5 horas. Após resfriar naturalmente até temperatura ambiente, a solução foi filtrada e o pó obtido foi lavado com 2L de água ultrapura e mantido em estufa a 50°C durante 24 horas.

Passada a etapa de secagem, as amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X (DRX), espalhamento dinâmico da luz (DLS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espalhamento Raman (Raman). Como fator de controle, o carbono Printex 6L sem tratamento também foi caracterizado pelas técnicas anteriores. Posteriormente, o carbono de

melhor resposta e escolhido como futura base para os compósitos ternários, foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica (VC).

3.3 Estudo das condições de síntese do óxido de Mn (IV)

As amostras de dióxido de manganês foram sintetizadas por via aquosa a partir de uma solução de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ utilizando como agente oxidante uma solução de $KMnO_4$, de acordo com a equação 5:



Afim de estudar a melhor condição para a futura síntese do óxido de manganês (IV) nos compósitos ternários, foram obtidas 6 diferentes amostras de MnO_2 devido a alteração da temperatura de reação e da adição ou não de surfactante *Triton*[®] X, como apresentado a seguir na Tabela 2:

Tabela 2 - Diferentes condições de síntese para as amostras de MnO_2 .

Amostra	Temperatura	Surfactante Triton[®] X
Mn(1a)	0°±2	Não
Mn(1b)	0°±2	1mL
Mn(2a)	25°±2	Não
Mn(2b)	25°±2	1mL
Mn(3a)	70°±2	Não
Mn(3b)	70°±2	1mL

Para cada uma das sínteses do MnO_2 , uma massa específica de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ foi dissolvida em 50mL de água ultrapura e colocada sob forte agitação. Separadamente foi preparada uma solução de $KMnO_4$ de massa específica diluída em 50mL de água ultrapura e colocada em agitação por 20 minutos. Após esse tempo, com a utilização de uma bomba peristáltica, a solução de $KMnO_4$ foi lentamente adicionada (8 rpm) à solução de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ sob agitação, de modo que o tempo total de adição fosse de aproximadamente 1 hora. Todo o sistema foi

mantido sob agitação vigorosa durante aproximadamente 16-18 horas após o término da adição, então, o MnO_2 formado foi filtrado a vácuo, lavado com água ultrapura e mantido em estufa a 50°C por 24 horas. Ao final da etapa de secagem, obteve-se um pó marrom que foi caracterizado estruturalmente por DRX e DLS.

Na síntese realizada a 0°C , a solução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi colocada em um banho de gelo, álcool e sal e mantida sob agitação. A adição da solução de KMnO_4 somente foi iniciada quando a solução anterior atingiu 0°C . Esta temperatura foi mantida por 2 horas após o término da adição.

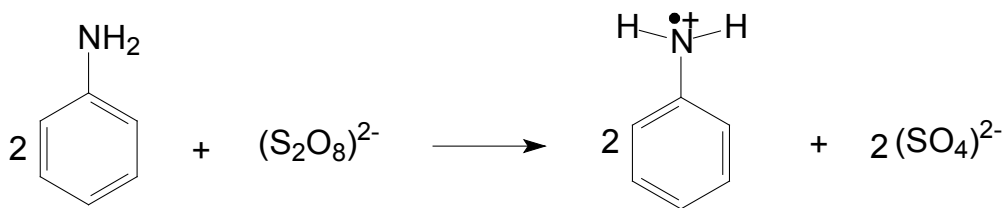
Na síntese a 70°C , a solução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi colocada sob uma placa de aquecimento e mantida sob agitação. A adição de KMnO_4 se iniciou após a solução em aquecimento apresentar a temperatura desejada. O aquecimento foi mantido por 2 horas após o término da adição.

Nas sínteses em que foi utilizado o surfactante *Triton*[®] X, o mesmo foi adicionado juntamente com a água no momento da preparação da solução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Após as caracterizações anteriores a amostra de MnO_2 cujos parâmetros foram escolhidos para a futura síntese dos compósitos ternários, também foi caracterizada por FTIR, Fluorescência de Raios X (FRX), RAMAN, MEV e medidas de VC.

3.4 Estudo das condições de síntese da Polianilina (PAni)

A síntese das amostras de PAni condutora na forma de sal de esmeraldina foi realizada a partir de uma solução ácida (pH 1) de anilina/HCl utilizando como agente oxidante uma solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. O primeiro passo na oxidação da anilina é a formação do cátion radical, figura 5:

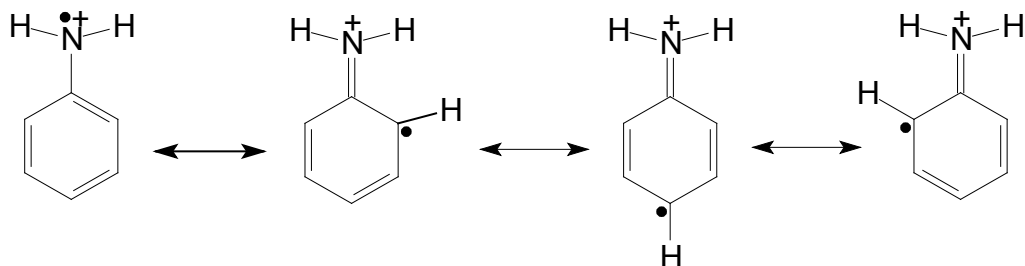
Figura 5 - Formação do cátion radical na anilina, primeira etapa na polimerização da polianilina.



Fonte: Adaptado de FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 63p. 2000.⁸²

O cátion radical formado é estabilizado por ressonância, figura 6:

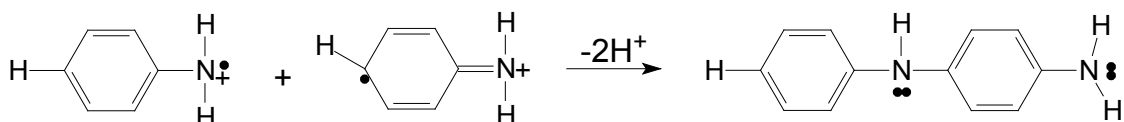
Figura 6 - Formas de ressonância do cátion radical da anilina.



Fonte: Adaptado de FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 63p. 2000.⁸²

A etapa seguinte, acoplamento de dois cátions radicais e formação do dímero, é dependente do pH e do meio de reação. Em meio ácido e baixas temperaturas ocorre preferencialmente o acoplamento em *para*, figura 7:

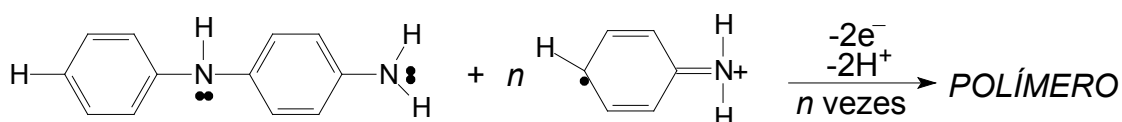
Figura 7 - Segunda etapa da síntese da polianilina. Formação de oligômeros, acoplamento em *para*.



Fonte: Adaptado de FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 63p. 2000.⁸²

Após o processo de acoplamento, a polimerização tem continuação via oxidação do dímero formado e um novo acoplamento em *para* com outro cátion radical (ou outro dímero, trímero, etc.), figura 8:

Figura 8 - Mecanismo proposto para a polimerização da anilina.



Fonte: Adaptado de FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 63p. 2000.⁸²

O processo segue n vezes, sempre através da oxidação do oligômero já formado e o acoplamento com um novo cátion radical ou outros oligômeros oxidados.

Assim como na síntese do MnO_2 , com o objetivo de estudar a melhor condição para a futura síntese da polianilina nos compósitos ternários, também foram obtidas 6 amostras de PANi através da modificação da temperatura de reação e da adição de surfactante *Triton*[®] X, tabela 3:

Tabela 3 - Diferentes condições de síntese para as amostras de PANi.

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Surfactante Triton[®] X</i>
<i>PA(1a)</i>	$0^\circ \pm 2$	Não
<i>PA(1b)</i>	$0^\circ \pm 2$	1mL
<i>PA(2a)</i>	$25^\circ \pm 2$	Não
<i>PA(2b)</i>	$25^\circ \pm 2$	1mL
<i>PA(3a)</i>	$70^\circ \pm 2$	Não
<i>PA(3b)</i>	$70^\circ \pm 2$	1mL

Para a obtenção de cada uma das amostras de PANi, preparou-se 50mL de uma solução de anilina de concentração específica acidificada com HCl concentrado até que fosse atingido pH 1, a qual foi mantida sob agitação constante. Separadamente, foi preparada uma solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de massa específica dissolvido em 100mL de uma solução HCl 1M/NaCl 3M a qual foi colocada em agitação para completa dissolução. Em seguida, utilizando uma bomba peristáltica, a solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi lentamente adicionada (8 rpm) à solução ácida de anilina sob agitação de modo que o tempo total de adição fosse de aproximadamente 1 hora. Todo o sistema foi mantido sob agitação vigorosa durante 16-18 horas. Ao final deste tempo, a polianilina insolúvel formada foi filtrada a vácuo, lavada com HCl 0,2M e mantida em estufa a 50°C por 24hrs. Ao final da etapa de secagem, obteve-se um pó verde escuro que foi caracterizado estruturalmente por DRX e DLS.

Semelhante ao realizado com as amostras de MnO_2 , para o caso da síntese feita a 0°C a solução de anilina foi colocada em um banho de gelo, álcool e sal e mantida em agitação. A adição da solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ iniciou-se assim que a solução anterior atingiu 0°C . Esta temperatura foi mantida por 2 horas após o término da adição.

Na síntese a 70°C, a solução de anilina foi colocada sob uma placa de aquecimento e mantida sob agitação. A adição de $K_2S_2O_8$ se iniciou após a solução em aquecimento apresentar a temperatura desejada, a qual foi mantida por 2 horas após o término da adição.

Nas sínteses em que foi utilizado o surfactante *Triton*[®] X, o mesmo foi adicionado juntamente com a água no momento da formação da solução ácida de anilina.

Assim como realizado para o MnO_2 , a amostra polianilina de melhor resposta cujos parâmetros foram escolhidos para a futura síntese dos compósitos ternários, também foi caracterizada por FTIR, RAMAN, MEV e medidas de VC.

3.5 Síntese do compósito binário C/ MnO_2

Para a síntese do compósito binário C/ MnO_2 , 1g de carbono Printex 6L + 1,37g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ foram completamente suspensos/dissolvidos em 100mL de água ultrapura. Esta suspensão foi então mantida sob agitação magnética constante.

Separadamente, foi preparada uma solução contendo 0,73g de $KMnO_4$ em 60mL de água ultrapura, que após completa dissolução foi lentamente gotejada sobre a suspensão anterior com a utilização de uma bomba peristáltica (8rpm) de modo que toda o processo se completasse em um período de aproximadamente 1 hora. Após o término da adição a agitação magnética se manteve por 16-18 horas, então, foi realizada a filtração à vácuo, lavagem do sólido obtido com 2L de água ultrapura e secagem em estufa a 50°C durante 24hrs.

O compósito obtido, C/ MnO_2 , apresenta proporção 50%/50% dos componentes em massa, e foi então caracterizado estruturalmente por DRX, FTIR, RAMAN, DLS, MEV e eletroquimicamente por medidas de VC.

3.6 Planejamento de síntese dos compósitos ternários C/(MnO_2 :PAni)

A síntese dos compósitos ternários de diferentes proporções em massa foi realizada através da polimerização *in situ* do monômero anilina em uma suspensão estabilizada da matriz de carbono + MnO_2 , previamente formada.

Para tanto, variou-se as massas de partida do carbono Printex 6L e dos precursores do material binário PAni/MnO₂ de modo que se obtivesse 3 grupos de compósitos de diferentes proporções, cuja composição é apresentada na tabela 4.

Tabela 4 - Proporções dos 3 diferentes grupos de compósitos ternários.

Grupo	Carbono Printex 6L	Binário (PAni:MnO₂)
1	75%	25%
2	50%	50%
3	25%	75%

Cada um dos grupos acima foi ainda dividido em 3 subgrupos onde foram estabelecidas diferentes proporções ao que se refere à composição do material binário (PAni/MnO₂), sendo classificados em "**a**", "**b**" e "**c**".

Nos subgrupos, a porcentagem total do material binário no grupo é respeitada, porém modifica-se a proporção entre MnO₂ e PAni, tornando possível a obtenção de um perfil de resposta quando tem-se apenas uma pequena mudança na relação proporcional dos constituintes. Dentro de cada subgrupo a massa de carbono permanece a mesma.

Respeitando as porcentagens pré definidas dos grupos, os subgrupos são apresentados de acordo com a tabela 5:

Tabela 5 - Proporções do material binário dentro dos subgrupos.

Subgrupo	MnO₂	PAni
a	10%	90%
b	50%	50%
c	90%	10%

Seguindo tal planejamento, 9 compósitos ternários de diferentes proporções, rotulados de acordo com seu subgrupo, foram sintetizados como apresentado nas tabelas 6, 7 e 8 abaixo:

Tabela 6 - Divisão proporcional do grupo 1 e seus subgrupos.

Grupo 1	Carbono	Binário (MnO₂:PAni)	
	75%	25%	
Subgrupos		MnO₂	PAni
1a		10%	90%
1b		50%	50%
1c		90%	10%

Tabela 7 - Divisão proporcional do grupo 2 e seus subgrupos.

Grupo 2	Carbono	Binário (MnO₂:PAni)	
	50%	50%	
Subgrupos		MnO₂	PAni
2a		10%	90%
2b		50%	50%
2c		90%	10%

Tabela 8 - Divisão proporcional do grupo 3 e seus subgrupos.

Grupo 3	Carbono	Binário (MnO₂:PAni)	
	25%	75%	
Subgrupos		MnO₂	PAni
3a		10%	90%
3b		50%	50%
3c		90%	10%

3.6.1 Metodologia de síntese dos compósitos ternários

A síntese foi realizada em duas etapas interligadas, desenvolvidas pela adaptação da proposta de Hou, Y. et al. 2010.¹

Etapa 1

O procedimento foi semelhante ao utilizado na síntese do compósito binário C/MnO₂, onde neste caso a modificação foi dada apenas pela alteração das massas utilizadas, variando nas proporções pré estabelecidas para cada grupo/subgrupo.

Sendo assim, a massa desejada de carbono Printex 6L e de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram completamente suspendidos/dissolvidos em 100mL de água ultrapura. Esta suspensão foi mantida em ultrassom por 20 minutos para que os materiais fossem dispersos entre si de forma otimizada e após esse tempo foi colocada sob vigorosa agitação. Separadamente foi preparada uma solução contendo a massa desejada de KMnO_4 dissolvida em 60mL de água ultrapura, a qual, utilizando-se uma bomba peristáltica, foi lentamente adicionada à suspensão anterior de modo que toda a adição levasse aproximadamente 1 hora. Ao final da adição o sistema reacional foi mantido em agitação por mais 40 minutos.

Etapa 2

Passados os 40 minutos do final da etapa 1, adicionou-se HCl concentrado ($\pm 1,0\text{mL}$) à suspensão formada até que o pH apresentasse valor próximo a 1. Ao atingir este pH, a suspensão foi resfriada a aproximadamente 0°C utilizando-se banho de gelo, álcool e sal, e o volume desejado de monômero anilina foi adicionado. Após 5 minutos da adição da anilina, utilizando uma bomba peristáltica gotejou-se sobre a suspensão uma solução preparada com a massa desejada de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissolvida em 100mL de solução de HCl 1M/NaCl 3M. A adição se fez por gotejamento controlado de modo que os 100mL fossem adicionados em aproximadamente 1 hora. Ao final da adição a baixa temperatura foi mantida por mais 2 horas e a agitação se manteve constante e vigorosa por 16-18 horas.

Após o tempo de agitação obteve-se uma suspensão de cor escura que foi filtrada à vácuo, e o pó obtido lavado com HCl 0,2M e mantido em estufa a 50°C durante 24hrs.

Ao final das sínteses todos os 9 compósitos ternários obtidos na forma de um pó preto e fino, C/(MnO_2 :PAni) de diferentes proporções em massa, foram caracterizados estruturalmente por DRX, FTIR, RAMAN, DLS, e MEV; e eletroquimicamente por medidas de VC.

3.7 Métodos de caracterização dos compósitos sintetizados

3.7.1 Caracterização estrutural

3.7.1.1 Difração de raios X (DRX)

Afim de determinar a estrutura cristalina dos compósitos e identificar a presença dos materiais constituintes através de seus picos de difração característicos, as amostras na forma de pó foram submetidas à análise de DRX utilizando-se um difratômetro Rigaku (Ultima IV) operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), em voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A obtenção das intensidades dos picos de difração em função dos ângulos 2θ foi realizada no modo *step scan* (passo/tempo) com passo de $0,01^\circ$, velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $2,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30mm

3.7.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos por medidas de transmitância em um espectrômetro SHIMATZU IR Prestige-21, com faixa de trabalho de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr contendo a amostra previamente seca.

3.7.1.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN)

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos a partir de um espectrômetro Raman acoplado a um microscópio ótico da marca BRUKER, modelo Santerra, utilizado um laser de 532 nm, objetiva 20 X e potência de 20mW, em faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , resolução de $0,5\text{ cm}^{-1}$ e fendas de $50 \times 1000\mu\text{m}$. Foram feitas aquisições utilizando 5 acumulações de 30 segundos, totalizando 150 segundos de exposição por amostra.

3.7.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para uma análise micro estrutural visual da amostra, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Shimadzu, modelo SSX-550 em diferentes níveis de ampliação.

3.7.1.5 Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS)

O tamanho das partículas sintetizadas foi medido através da análise de DLS - *Dynamic Light Scattering* - com a utilização do equipamento Malvern Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd), pela ressuspensão do compósito ternário em dimetilsulfóxido (DMSO), com Índice de refração 1,479 e viscosidade 1.996cP a 25°C. O índice de refração da amostra foi fixado em 1,59. Previamente à realização das análises, os compostos foram submetidos à ultra som durante 20 minutos para que houvesse uma dispersão otimizada destes no total volume do solvente.

3.7.1.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise de FRX foi realizada na forma de pó em num equipamento da marca Shimadzu modelo RAYNY EDX-700. Nele é empregada a metodologia de dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), sendo sua faixa de detecção do Alumínio (Al - Z=13) ao urânio (U - Z=92).

3.7.2 Caracterização Eletroquímica

3.7.2.1 Voltametria Cíclica (VC)

Para as medidas de voltametria cíclica utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato Ivium CompactStat.e (Ivium Technologies) usando o software IviumSoft 1.900.

Como sistema eletroquímico, foi utilizado o modelo convencional de 3 eletrodos montado utilizando-se uma célula eletroquímica de um compartimento com capacidade de 50 mL, um eletrodo auxiliar de platina (Pt) com área de 1 cm² e um eletrodo de referência Ag/AgCl saturado. Como eletrodo de trabalho, utilizou-se um

disco de platina de aproximadamente 6,0mm de diâmetro ($0,283\text{cm}^2$ de área), inserido em um cilindro de politetrafluoretileno - PTFE (*Teflon*®), a uma profundidade de 1,0mm. Sobre este sítio ativo foi depositado o material de análise posteriormente descrito (seção 3.7.3).

Para todas as medidas eletroquímicas, utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de Na_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$, pH 7, onde o eletrodo de trabalho foi polarizado entre faixa de potencial de 0,0 V a 0,8 V vs Ag/AgCl, trabalhando em velocidades de varredura de 40mV.s^{-1} .

3.7.2.2 Cronopotenciometria

Com o objetivo de estudar o comportamento capacitivo de carga e descarga dos compósitos, foram realizados testes de cronopotenciometria (testes galvanostáticos), aplicando-se no eletrodo de trabalho uma densidade de corrente de 1A.g^{-1} por 300 segundos ou até alcançar um dos extremos da janela de potencial pré determinada, 0,0V a 0,8V, utilizando o sistema eletroquímico já mencionado. Os valores de capacitância específica foram calculados a partir dos testes galvanostáticos de acordo com a equação 6⁸³:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} [F.g^{-1}], \quad (6)$$

onde I é a corrente constante de carga e descarga, m é a massa de material ativo no eletrodo, Δt é o tempo de carga e descarga e ΔV é a janela de potencial utilizada.

3.7.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados utilizando o mesmo sistema eletroquímico apresentado na seção 3.7.2.1, sob a aplicação do potencial de circuito aberto estabilizado durante 30 segundos. A faixa de frequências aplicadas ficaram compreendidas entre 25 kHz e 0.1 Hz, considerando-se 27 frequências por década.

3.7.3 Preparação do material ativo e adição ao eletrodo de trabalho

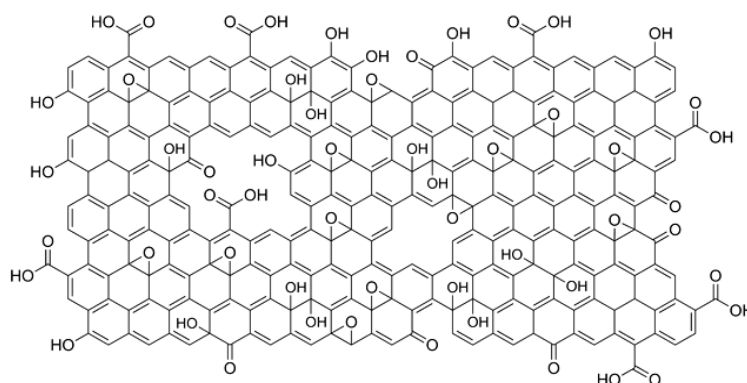
Para a montagem do eletrodo de trabalho, preparou-se uma suspensão utilizando 5mg do compósito desejado e 2mL de água ultrapura, a qual foi submetida a ultra som por 60 minutos. Após este tempo, a suspensão foi colocada sob agitação e um volume de 70 μ L foi adicionado ao sítio ativo do eletrodo de platina previamente seco e pesado, o qual foi então mantido a 40°C por aproximadamente 5 horas para secagem do solvente. Após a secagem, 30 μ L de uma solução (1:5 em água) de *Nafion*[®] 5% foi adicionado ao eletrodo como elemento aglutinante e assim, formar o eletrodo de trabalho. Após secagem, o eletrodo foi novamente pesado e a massa de material ativo foi obtido pela diferença entre as duas massas encontradas. O processo descrito foi utilizado para todos os compósitos caracterizados por medidas eletroquímicas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Tratamento ácido do carbono Printex 6L

Previamente à realização de qualquer uma das sínteses descritas neste trabalho, foram realizadas duas rotas de tratamento oxidativo no carbono Printex 6L, utilizando ácido nítrico 6 mol.L⁻¹ (HNO₃ 6M) e solução sulfonítrica a 80°C. Segundo Hou, Y. et al., 2010¹, embora ainda não seja completamente conhecido o mecanismo de formação do dióxido de manganês (MnO₂) sobre superfícies de carbono, sugere-se que grupos funcionais contendo oxigênio presentes na matriz de carbono possam atuar como locais de ancoramento ou sítios de nucleação para o crescimento do óxido, figura 9.

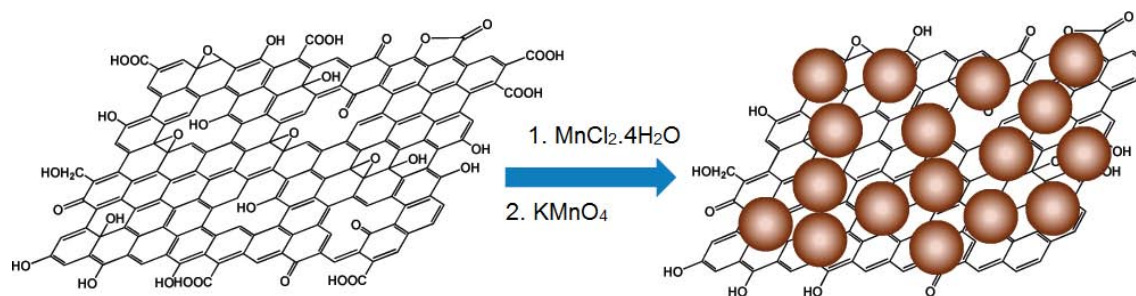
Figura 9 - Grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície da matriz oxidada de carbono.



Fonte: Sigma Aldrich® - Disponível em http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure2/178/a____763705.eps/_jcr_content/renditions/large.png. Acesso dia 08/01/2014.

Como um dos reagentes para a síntese do MnO₂ é o cloreto de manganês (MnCl₂·4H₂O), os íons Mn²⁺ em solução são preferencialmente adsorvidos nesses locais, devido à força eletrostática entre os íons Mn²⁺ e a polaridade dos grupos funcionais contendo oxigênio localizados na superfície do carbono amorfo. Em sequência, estes íons Mn²⁺ são oxidados pelo permanganato de potássio (KMnO₄) formando MnO₂ sobre esta superfície da matriz de carbono, como mostra a figura 10.

Figura 10 - Crescimento do MnO_2 sobre a superfície do carbono oxidado.



Fonte: Adaptado de WANG, H. et al. Mn_3O_4 -Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. **Journal of American Chemical Society**, v. 132, p. 13978-13990, 2010.⁸⁴

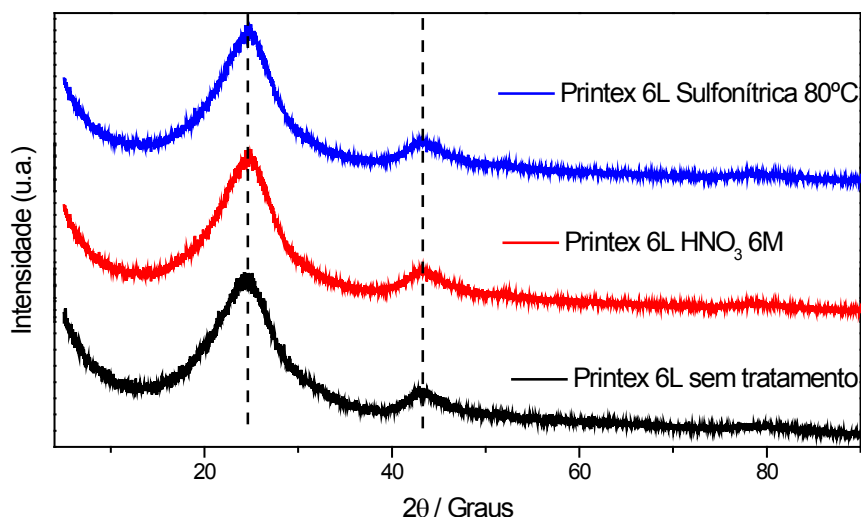
Após os tratamentos, afim de identificar quaisquer modificações estruturais causadas pelos mesmos as amostras de carbono Printex 6L foram submetidas à caracterizações por DRX, FTIR, RAMAN e DLS. Como fator de controle, o carbono Printex 6L sem tratamento também foi caracterizado pelas técnicas anteriores. Os resultados obtidos pelas diferentes análises serão apresentados a seguir. O carbono escolhido para a futura síntese dos compósitos ternários também foi analisado morfologicamente por medidas de MEV.

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX permitem determinar a existência de qualquer modificação estrutural que possa ter ocorrido durante as rotas de tratamento oxidativo do carbono. Uma vez que ocorram quaisquer modificações, o material pode vir a perder suas propriedades características. Em ambos os casos no entanto, através da observação dos difratogramas apresentados pode-se concluir que não houveram mudanças na estrutura da matriz carbônica, fato este que corrobora a hipótese de que o tratamento ácido pode ser utilizado para introdução de espécies oxidadas na superfície do carbono, sem alterar sua estrutura geral, figura 11.

Apesar do carbono amorfo possuir uma estrutura desorganizada, o carbono Printex 6L apresenta um pequeno grau de cristalinidade, como pode ser observado pelo aparecimento de um pico em aproximadamente $24,6^\circ$ e outro em $42,2^\circ$.

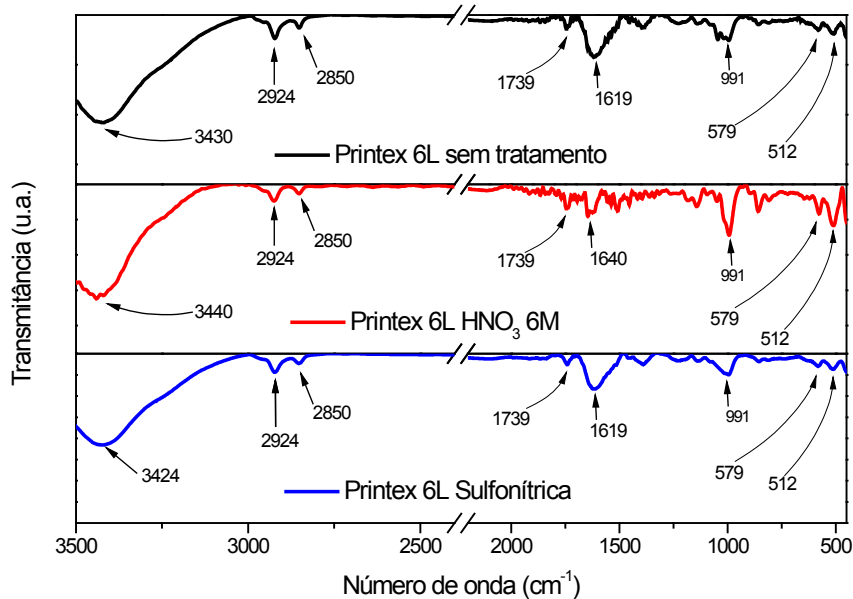
Figura 11 - Difratogramas das amostras de carbono Printex 6L com e sem tratamento



4.1.2 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Após a caracterização estrutural das amostras de carbono, as mesmas foram caracterizadas comparativamente por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O FTIR foi utilizado com o intuito de verificar a existência ou não de grupos funcionais causadores de defeitos e comparar os espectros entre si para observar a ocorrência de novos grupos e assim, justificar em parte a eficácia e a utilização do tratamento oxidativo. Os espectros obtidos são apresentados na figura 12.

Figura 12 - Espectros de infravermelho das amostras de carbono Printex 6L com e sem tratamento.



Dada a complexidade composicional da matriz de carbono utilizada, não é possível conhecer completamente sua estrutura e conseqüentemente, todos os seus grupos funcionais. Porém, com base nas bandas apresentadas pelos espectros da figura 12, cujos valores estão transcritos na tabela 9, pode-se fazer algumas atribuições aos grupos funcionais observados.

Tabela 9 - Principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho das matrizes de carbono e suas possíveis atribuições literárias.

Bandas Observadas (cm^{-1})	Literatura (cm^{-1})	Atribuições Possíveis
3430	3550 - 3200	Ligação intermolecular de hidrogênio estiramento OH livre.
3440		
3424		
2924	2915	Estiramento assimétrico CH_2
2850	2848	Estiramento simétrico CH_2
1739	1750-1735 (éster) ou 1775-1650	Possível estiramento C=O de éster, podendo ser conjugado Estiramento C=O de cetona
1619	1640-1615	Conjugação de C=O com α, β C=C
1640	1650-1600	C=C conjugado de cetona, éster
991	1005-675	Deformação angular C=C-H
579	-	Impurezas Inorgânicas
512	-	Impurezas Inorgânicas

Algumas bandas referentes a grupos funcionais possivelmente presentes podem estar sobrepostas por outras maiores. Exemplo desta afirmação seriam as bandas de baixa intensidade em aproximadamente 3300 cm^{-1} , referente a ligação O-H de ácido carboxílico (COOH) e em cerca de 1680 cm^{-1} , atribuída à ligação C=O de ácido carboxílico ligado à anel aromático (Ar-COOH).

Com base nesta tabela de atribuições e na comparação dos espectros entre si, é possível afirmar que ambas as rotas de tratamento ácido da matriz de carbono não são eficientes na introdução de novos grupos funcionais oxigenados à sua superfície, ou seja, não são identificados nos espectros seguintes ao tratamento grupos funcionais diferentes dos já observados pré tratamento. Contudo, ainda que os ácidos não sejam eficientes na introdução de novos grupos oxidados, existe a possibilidade de que estejam contribuindo com a formação de grupos já existentes

na superfície do carbono; o que aumentaria o nível de oxidação do material como um todo sem apresentar novos grupos funcionais nos espectros de infravermelho. Afim de verificar a veracidade de tal suposição, foram realizadas nas amostras de carbono análises de espectroscopia de espalhamento Raman, onde a relação integral entre algumas bandas do espectro fornece o nível de oxidação (defeitos) presentes no material.

4.1.3 - Espectroscopia de espalhamento Raman (RAMAN)

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma das principais técnicas para investigar a estrutura química de materiais de carbono, em especial os que possuem hibridização sp^2 . Através dela é possível não só monitorar o andamento de uma síntese pela qualidade do material obtido como também retirar preciosas informações a cerca da situação estrutural da rede cristalina.

A análise por espectroscopia Raman baseia-se em fazer incidir um feixe de luz monocromática de frequência ν em uma amostra com características que se deseja determinar e analisar a luz difundida pela amostra. Grande parte da luz espalhada é de mesma frequência que a luz incidente, porém, uma pequena fração dos fótons incidentes apresenta uma mudança de frequência, resultante da interação da luz com a matéria.

Quando o feixe de luz monocromática incide sobre o material, a colisão dos fótons com as moléculas da amostra e seu conseqüente espalhamento pode ocorrer de duas formas distintas: Elástica, sem perda de energia, ou inelástica, com perda de energia. A lei da conservação da energia exige que:

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad \therefore \quad \frac{E - E'}{h} = \nu - \nu',$$

onde E representa as energias rotacional, vibracional e eletrônica da molécula antes da colisão, E' as energias rotacional, vibracional e eletrônica da molécula depois da colisão, h é a constante de Planck, ν é a frequência da onda de incidência e ν' a frequência de onda espalhada. Dessa forma, têm-se as seguintes situações:

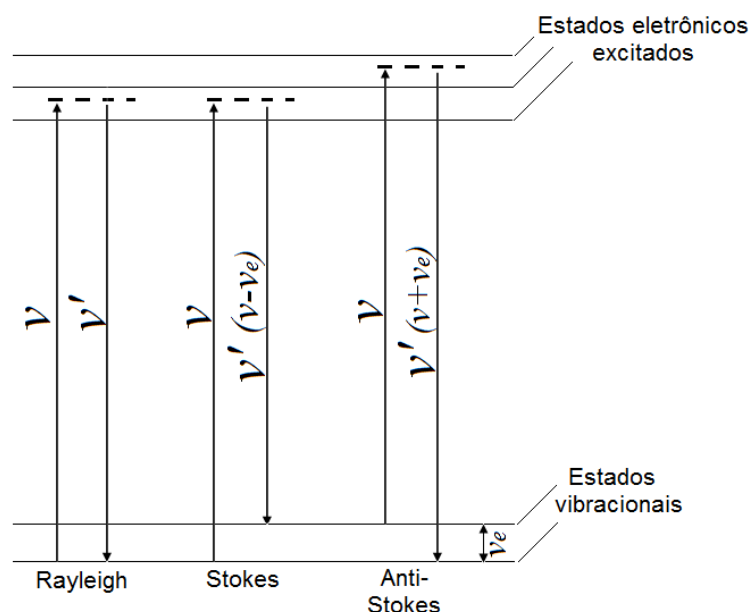
Se $E = E'$, ou seja, $\nu = \nu'$, a difusão ocorre de forma elástica e o espalhamento é chamado de Rayleigh.

Se $E \neq E'$, ou seja $\nu \neq \nu'$, a difusão ocorre de maneira inelástica e o espalhamento é chamado Raman.

Desta forma, a diferença básica entre o espalhamento Rayleigh e o Raman é que no efeito Raman a energia dos fótons espalhados é maior ou menor que a energia dos fótons incidentes, enquanto que no Rayleigh ambas as energias são iguais. Como o espalhamento Rayleigh apresenta um percentual de ocorrência muito superior que o Raman, sua observação é cerca de mil vezes maior quando comparados os dois efeitos.

O espalhamento inelástico (Raman) pode ser dividido ainda em dois tipos de espalhamento, dando origem a dois conjuntos de linhas, chamadas linhas Stokes e anti-Stokes. As linhas Stokes ocorrem quando a energia do fóton espalhado é menor que a energia do fóton incidente ($\nu' < \nu$). As linhas anti-Stokes ocorrem quando o fóton espalhado apresenta uma maior energia que o fóton incidente ($\nu' > \nu$). A origem da diferença energética entre as linhas Stokes e anti-Stokes com respeito ao fóton incidente se deve ao mecanismo de interação deste com a molécula. As linhas Stokes decorrem da excitação molecular para um determinado nível de maior energia, onde ao retornar, esta decai não ao seu estado fundamental, mas a um estado ainda excitado porém de menor energia que o anterior. As linhas anti-Stokes ocorrem devido à possibilidade de que uma molécula já esteja num dado estado excitado e ainda absorva energia de outro fóton, indo um estado excitado ainda maior que o anterior. Ao retornar ao estado fundamental, emite um fóton de energia maior que o incidente, figura 13.

Figura 13 - Mecanismo de formação dos espalhamentos Rayleigh e Raman (linhas Stokes e anti-Stokes)



Devido à diferença de probabilidades existentes entre estes mecanismos, as linhas Stokes são mais intensas do que as linhas anti-Stokes. Assim, são as linhas Stokes que são analisadas na técnica de Espectroscopia de Espalhamento Raman.

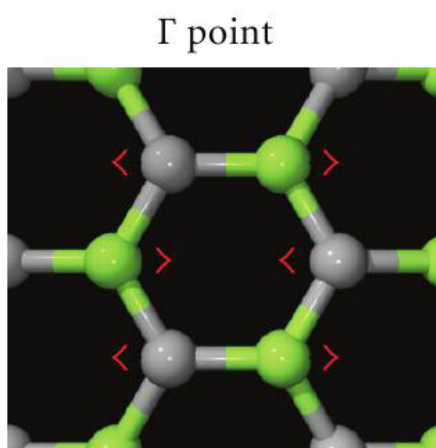
Os dados obtidos pela análise Raman das amostras, são apresentados na forma de um gráfico denominado espectro de espalhamento Raman, onde podem ser visualizadas diferentes bandas de diversas intensidades. As posições das bandas no espectro são governadas pela relação entre a frequência de excitação ν e a frequência espalhada ν' , e são características para cada região (ligação ou grupo de ligações químicas) da amostra. Esta diferença de energia entre os fótons incidentes e espalhados é observada no espectro pelo deslocamento, em números de onda, das bandas apresentadas.

Para avaliar-se a situação da estrutura química das matrizes de carbono pré e pós tratamento, três bandas são de suma importância: banda D, banda G e banda 2D. A seguir será elucidada a origem de cada uma dessas bandas e sua utilidade.

Banda G

A banda G pode ocorrer no entorno de 1585 cm^{-1} e esta relacionada ao estiramento das ligações C-C. Resulta basicamente das vibrações no plano dos carbonos sp^2 , sendo a principal assinatura para este tipo de carbono. (Figura 14)

Figura 14 - Modos de vibração da rede de carbonos que dão origem à banda G.

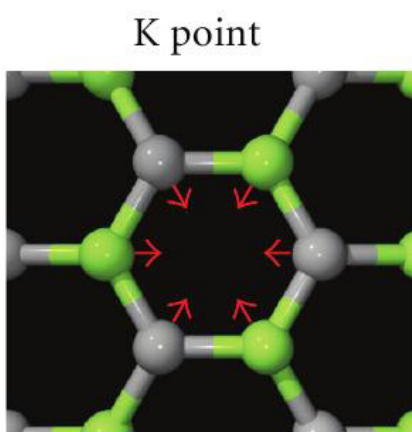


Fonte: JORIO, A. Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. **ISNR Nanotechnology**, p. 16p., 2012.⁸⁷

Banda D

A banda D pode ocorrer de $1250\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ e surge do movimento de respiração da rede hexagonal de carbonos, figura 15. Está intimamente relacionada à existência de desordem estrutural, ou seja, defeitos na rede como vacâncias, grupos funcionais, etc. A relação entre a área de D/G fornece informações sobre a quantidade de defeitos existentes no material, uma relação alta indica muitos defeitos e conseqüentemente, uma relação baixa, poucos defeitos.⁸⁸

Figura 15 - Modos de vibração da rede de carbonos que dão origem à banda D

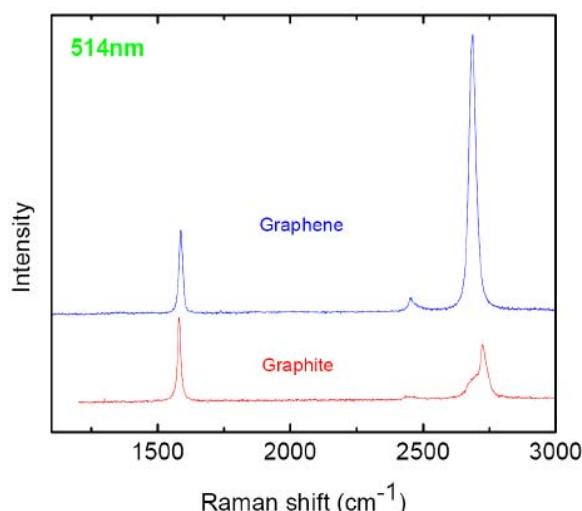


Fonte: JORIO, A. Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. **ISNR Nanotechnology**, p. 16p., 2012.⁸⁷

Banda 2D

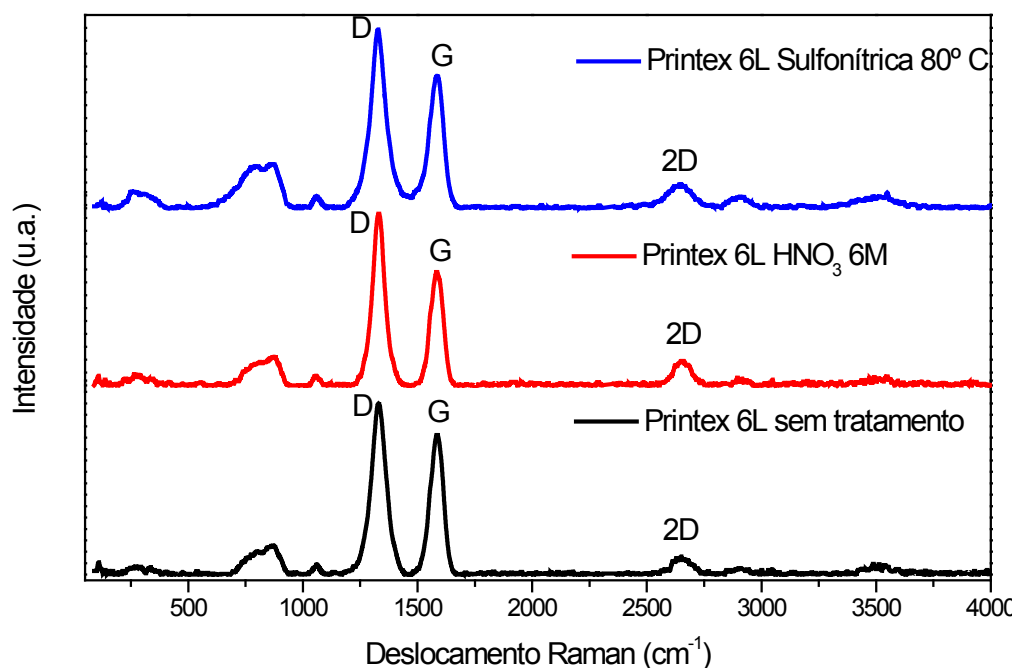
A banda 2D (também chamada de G' na química de nanotubos) pode ocorrer de $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ e surge do resultado de processos vibracionais interlamelares, sendo pouco proeminentes em materiais desorganizados como o grafite, devido a este material conter um grande número de lamelas. Em materiais como o grafeno lamelar monoatômico a banda 2D é quatro vezes maior do que a banda G, sendo estreita, intensa e simétrica, figura 16. No entanto, se a matriz carbônica apresenta um maior número de lamelas e estas interagem entre si, como o carbono Printex 6L, a banda 2D torna-se mais larga, menos simétrica e menos intensa. Portanto, a banda 2D é intimamente dependente do número de lamelas apresentado pelo material.

Figura 16 - Comparação entre as bandas 2D do grafeno e do grafite.



Fonte: Adaptado de RUSSO, S. E. A. Electronic transport properties of few-layer graphene materials. In: GONG, J. R. **Graphene - Synthesis, characterization, properties and applications**. [S.l.]: Rijeka Intech., 2011. Cap. 9, p.147.⁸⁹

A elucidação das bandas acima descritas foi realizada para as diferentes amostras de Printex 6L, com e sem tratamento oxidativo. Sendo assim, foi calculada a integral da área das bandas D e G e a relação entre essas integrais foi utilizada como ferramenta comparativa para verificar a eficiência do tratamento oxidativo no que se refere ao aumento de defeitos superficiais na matriz de carbono, entenda-se por defeitos, grupos funcionais contendo oxigênio. A figura 17 e a tabela 10 apresentam os espectros de espalhamento Raman obtidos para as 3 amostras e os dados resultantes das integrais de área de tais espectros. Nos espectros apresentados estão representadas as bandas D, G e 2D características das amostras de carbono. Após a realização dos cálculos de integrais e a obtenção das suas relações, de acordo com a tabela 10 é possível perceber que houve um pequeno aumento no nível de oxidação da matriz de carbono quando este é tratado com HNO_3 . O Printex 6L sem tratamento apresentou uma relação D/G de 1,56 enquanto que os carbonos tratados com HNO_3 e solução sulfonítrica apresentaram relação D/G de 1,57 e 1,53 respectivamente.

Figura 17 - Espectros de espalhamento Raman das amostras de Printex 6L pré e pós tratamento.**Tabela 10** - Integrais das bandas D e G e relação D/G.

Carbono s/ tratamento		Carbono HNO ₃		Carbono Sulfonítrica	
$\int D$	137497.377	$\int D$	95608.19028	$\int D$	128550.9305
$\int G$	87715.7058	$\int G$	60724.17768	$\int G$	84212.09693
$\frac{\int D}{\int G}$	1,56	$\frac{\int D}{\int G}$	1,57	$\frac{\int D}{\int G}$	1,53

Apesar de ter ocorrido o aumento do nível de defeitos, a comparação entre os espectros obtidos, onde não são verificadas diferenças visuais entre as amostras e, a pequena diferença não significativa apresentada pelas relações entre as integrais, não justificam a realização do tratamento ácido afim de introduzir ou aumentar o nível de oxidação, defeitos, na superfície da matriz de carbono. De certa forma, ou o Printex 6L já apresenta um nível máximo possível de oxidação superficial, ou os parâmetros adotados no tratamentos realizados não são suficientes para causar uma boa resposta oxidativa. A redução do nível de oxidação pela solução sulfonítrica a 80°C pode estar relacionado à digestão lamelar do material, observado pela intensa formação de gás NO₂ durante a reação. Tal digestão seria capaz de

eliminar camadas superficiais da matriz de carbono, as quais contêm os grupos oxidados, e evidenciar camadas interiores não oxidadas.

Eliminado então o tratamento ácido como forma de aumentar o nível de oxidação da matriz de carbono, porém ainda como forma de justificar sua utilização, foram realizadas análises de espalhamento dinâmico da luz (DLS) de todas as amostras de carbono. A finalidade das análises é verificar a existência de qualquer alteração no tamanho médio das partículas ocasionada pelos tratamentos.

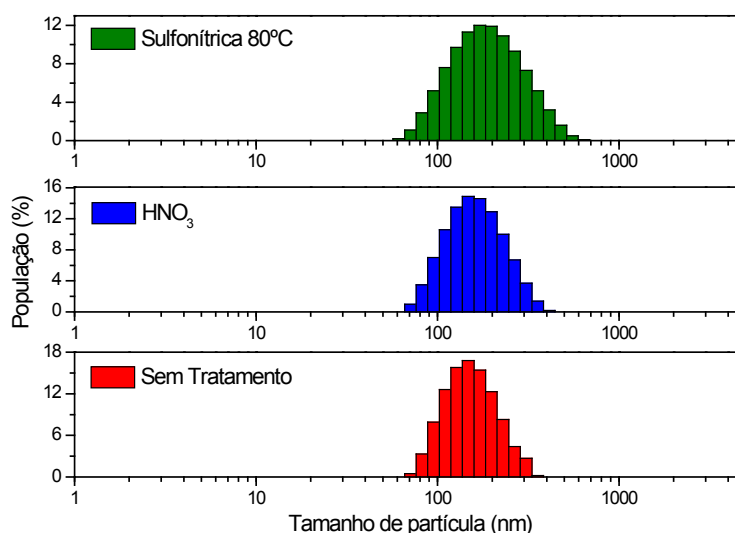
4.1.4 Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz, do inglês *Dynamic Light Scattering* - DLS, é uma técnica utilizada para medidas de tamanho de partículas de dimensões submicrométricas. O DLS mede a luz dispersa a partir de um laser que passa através de uma solução coloidal e, analisando a modulação da intensidade da luz dispersa em função do tempo, o tamanho hidrodinâmico das partículas e aglomerados de partículas pode ser determinado. Esta técnica convencionalmente utiliza um laser monocromático coerente de He-Ne com um comprimento de onda de 633 nm como fonte de luz, o qual converge para um centro focal na amostra por uso de uma lente de focalização. Ao atingir as partículas, a luz é espalhada em todos os ângulos, porém, o detector do instrumento somente detecta o espalhamento que ocorre em um ângulo fixo, geralmente 90° do raio incidente, onde é observada uma flutuação na intensidade do espalhamento que varia em função do tempo. Essas flutuações ocorrem em função das partículas não ficarem estáticas, mas em movimento constante e aleatório (movimento Browniano) e, sendo assim, a distância entre os dispersores na solução está constantemente mudando com o tempo. As flutuações na intensidade da luz espalhada são convertidas em pulsos elétricos os quais alimentam um correlacionador digital e então, através de procedimentos matemáticos dependentes do coeficiente de difusão das partículas é possível associar essa variação de intensidade de espalhamento de luz em função do tempo ao tamanho das partículas dispersas em solução.⁸⁶

Caso seja verificada uma redução no tamanho médio das partículas de carbono pós tratamento, este se justifica pela otimização da relação área superficial/massa do material. Uma alta relação indica que grande parte do carbono se apresenta como superfície e uma pequena massa se localiza no interior do

material. Uma maior área superficial conseqüentemente significa uma maior quantidade de sítios ativos, sítios de nucleação, possibilitando maior interação eletrostática do carbono com os íons Mn^{2+} e então maior eficiência no recobrimento do grânulo de carbono após a oxidação daqueles à MnO_2 . Os gráficos de distribuição do tamanho de partículas obtidos pela análise de DLS são apresentados a seguir na figura 18.

Figura 18 - Distribuição dos tamanhos de partícula dos carbonos pré e pós tratamento.



A partir dos dados apresentados pela análise de DLS, as médias dos tamanhos de partículas dos diferentes carbonos foram calculadasⁱⁱ e são apresentadas na tabela 11.

Tabela 11 - Tamanhos médios de partículas apresentados pelas diferentes amostras de carbono.

Tipo de tratamento	Tamanho médio de partículas(nm)
Sem tratamento	159,82
HNO ₃	169,55
Sulfonítrica 80°C	204,65

Na observação dos dados apresentados pela tabela 11 é possível verificar que não houve a redução do tamanho médio das partículas de carbono após o tratamento oxidativo, onde o Printex 6L sem tratamento apresenta ainda o menor tamanho médio de partícula, 159,82 nm, seguido do carbono tratado com HNO₃,

ⁱⁱ A média foi calculada da seguinte forma: $\sum (\% \text{ populacional} \times \text{tamanho da partícula})/100$

169,55 nm, e com solução sulfonítrica a 80°C, 204,65 nm. Este resultado indica que o Printex 6L mesmo sem tratamento apresenta a menor relação área superficial/massa entre as três amostras e, ainda sugere que a presença dos meios ácidos utilizados não são capazes de influenciar na redução do tamanho dos seus grânulos.

Desta forma, somadas a ineficiência do tratamento ácido em aumentar significativamente o nível de oxidação do Printex 6L verificada pela análise de Raman, com a não influência na redução do tamanho médio dos grânulos verificada por DLS, para as futuras sínteses compostas de carbono apresentadas neste trabalho, optou-se pela utilização do Printex 6L sem o tratamento oxidativo.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

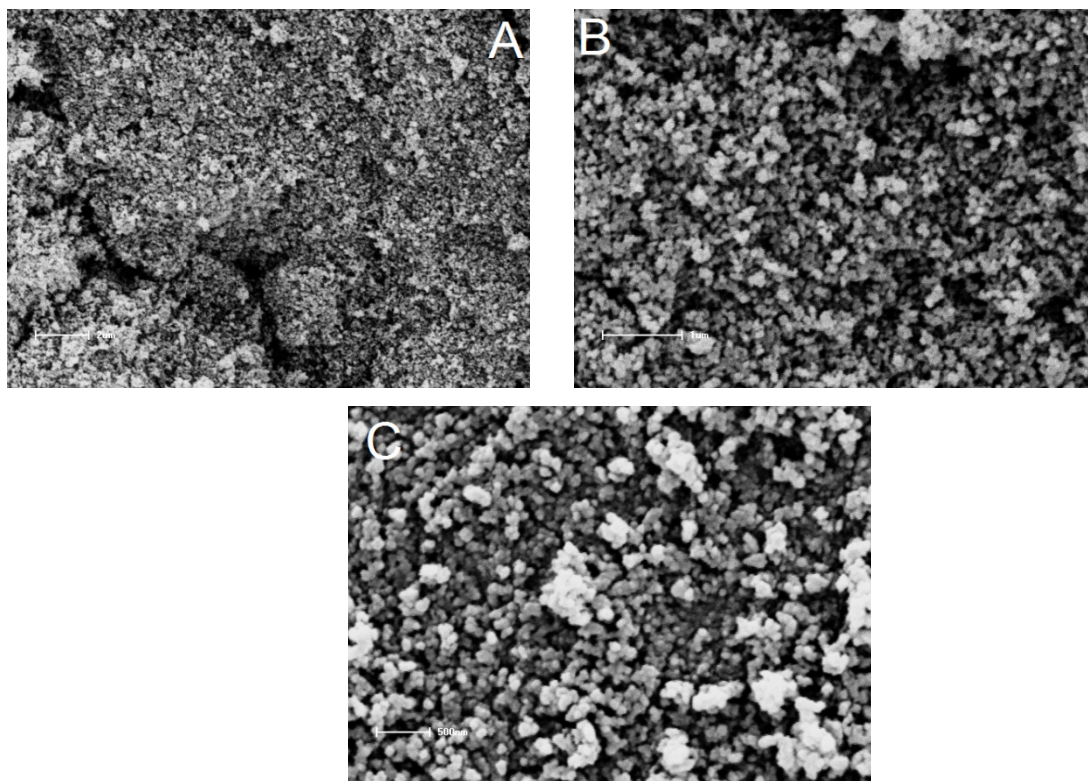
Após a determinação da utilização do Printex 6L sem tratamento nas futuras sínteses, a morfologia microestrutural deste material foi examinada por meio da observação de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde também é possível verificar o tamanho médio de partículas apresentado, comparando o resultado obtido com as análises de DLS anteriores, figura 19.

Resumidamente, o princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios X), os quais são captados por detectores apropriados, amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal.

A técnica de MEV permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação do feixe de elétrons com o material desde que este seja não transparente aos elétrons. O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termo-iônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna ótico-eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico

que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto.⁹⁰

Figura 19 - Imagens de MEV do Printex 6L sem tratamento (A) ampliação de 5 mil vezes; (B) ampliação de 15 mil vezes; (C) 20 mil vezes.



As figuras 19a, b e c apresentam as imagens de MEV obtidas em diferentes níveis de ampliação para o Printex 6L sem tratamento. Tais imagens mostram uma morfologia granular porosa, consistindo de nanopartículas de forma esférica com uma distribuição regular de tamanhos, onde pode-se observar diversos aglomerados variando de 50 até 500 nm de diâmetro, compostos de pequenas partículas. Estas pequenas partículas aglomeram-se em grânulos maiores pela formação de ligações químicas covalentes entre si ou pela atuação forças intermoleculares. Na sua grande maioria, os grandes aglomerados são formados por interações intermoleculares entre grupos funcionais de suas as partículas. Dito isso, como apresentado na seção 3.7.1.5 (materiais e métodos) e aqui ressaltado, a análise de DLS é precedida de um tratamento da amostra por ultrasom durante 20 minutos, para que a massa de carbono seja dispersada no solvente (DMSO) de maneira otimizada. Este tratamento por ultrasom pode ser capaz de desfazer estes aglomerados através do rompimento das forças intermoleculares, fazendo com que a análise de DLS apresente valores

menores de tamanho de partícula. Devido ao fato de não ser realizado este tratamento previamente às análises de MEV, o mesmo efeito não ocorre, e assim as imagens obtidas apresentam diversos aglomerados de maiores tamanhos.

A discussão dos resultados apresentados pela microscopia eletrônica de varredura finaliza a caracterização estrutural do carbono Printex 6L, juntamente com a escolha da não realização do tratamento ácido. Posteriormente, em um seção própria e juntamente com os demais materiais sintetizados neste trabalho, será apresentada a caracterização eletroquímica do carbono Printex 6L sem tratamento, daqui em diante chamado apenas de carbono Printex 6L.

4.2 Estudo das condições de síntese e propriedades do óxido de Mn (IV)

Objetivando estudar a melhor condição para a futura síntese do óxido de manganês (IV) nos compósitos ternários, foram sintetizadas 6 amostras de MnO_2 cujas diferenças são dadas pela alteração da temperatura de reação e da adição ou não de surfactante *Triton*[®] X, como apresentado na seção 3.3 do item materiais e métodos. Tais amostras foram divididas em 1, 2 e 3 tendo cada uma delas ainda as subdivisões "a" e "b", como mostra a tabela 2 da mesma seção indicada acima e novamente descrita a seguir.

Tabela 2 - Diferentes condições de síntese para as amostras de MnO_2 .

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Surfactante Triton[®] X</i>
<i>Mn(1a)</i>	$0^\circ \pm 2$	Não
<i>Mn(1b)</i>	$0^\circ \pm 2$	1mL
<i>Mn(2a)</i>	$25^\circ \pm 2$	Não
<i>Mn(2b)</i>	$25^\circ \pm 2$	1mL
<i>Mn(3a)</i>	$70^\circ \pm 2$	Não
<i>Mn(3b)</i>	$70^\circ \pm 2$	1mL

4.2.1 Difração de raios X

Para realizar a determinação e caracterização cristalográfica das amostras de MnO_2 sintetizadas, estas foram submetidas à análises de difração de raios X em um equipamento operando em potencial de 40KV e corrente de 30mA, utilizando

radiação $K\alpha$ do cobre. O intervalo 2θ de análise foi de 5° a 120° , em modo step scan de $0,01^\circ$, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

O MnO_2 apresenta uma série de formas alotrópicas, também chamados polimorfos ou formas cristalográficas, conhecidos como fases α -, β -, γ -, δ -, ϵ - e λ -, as quais dependem fortemente das condições de síntese adotadas, tais como a concentração dos reagentes, tempo de reação, temperatura, pH da solução, etc, em que os diferentes modos de empacotamento de unidades octaédricas de MnO_6 levam à variação da morfologia apresentada.^{91,92} Estas unidades podem compartilhar vértices, faces e arestas de celas unitárias podendo formar várias estruturas: Canais (1D), lamelas (2D) ou uma combinação entre ambos, formando uma rede de túneis (3D). Dependendo do número de unidades MnO_6 presentes na cela unitária, diferentes tamanhos de cavidade dos canais pode ser formado e a estrutura cristalina obtida influencia diretamente nas propriedades eletroquímicas do material. Em geral, compostos de MnO_2 multifases, diferentes estruturas cristalinas, são facilmente preparados se não houver um rigoroso controle das condições de síntese; estas diferentes fases possuem diferentes túneis e interlamelas, o que leva à uma confusão sobre a real contribuição de cada fase no desempenho final do material.^{28,92,93}

As figuras 20 e 21 apresentam os padrões de difração apresentados pelas amostras de MnO_2 sintetizadas sem e com adição de surfactante ao meio reacional.

Figura 20 - Difratoograma das amostras de MnO_2 sintetizadas em diferentes temperaturas sem adição de surfactante.

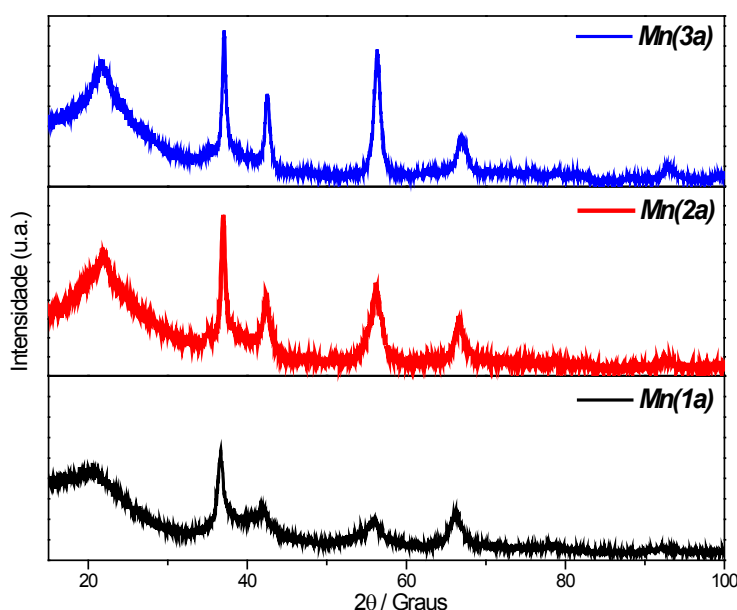
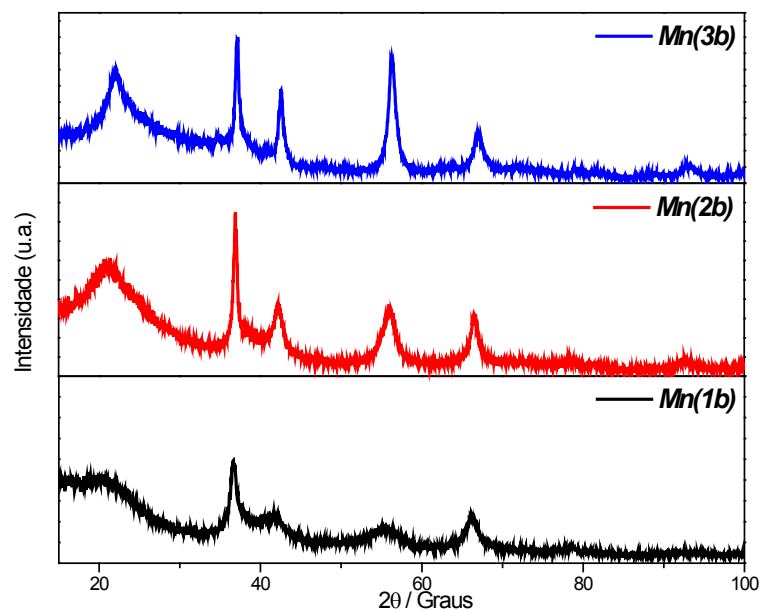


Figura 21 - Difratogramas das amostras de MnO_2 sintetizadas em diferentes temperaturas com adição de surfactante.

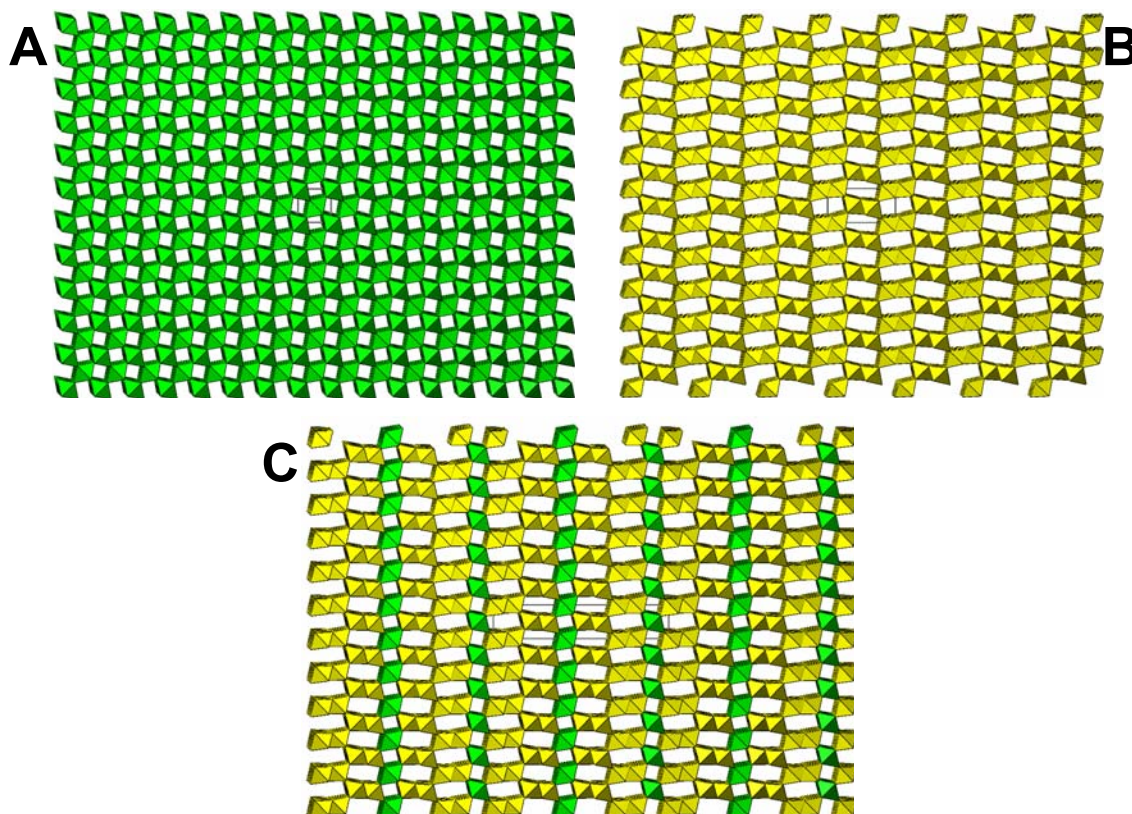


Quase a totalidade dos picos apresentados pelo DRX ($2\theta = 22.0^\circ$, 37.1° , 42.4° , 56.3° , 66.8°) podem ser indexados à fase ortorrômbica de $\gamma\text{-MnO}_2$, apresentando os parâmetros de rede $a = 6,36 \text{ \AA}$, $b = 10,15 \text{ \AA}$ e $c = 4,09 \text{ \AA}$ (JCPDS 14-644). O pequeno e largo pico observado em $2\theta = 92.9^\circ$ não pôde ser indexado, porém, segundo Simon e colaboradores (2004)⁹⁴, pode sugerir a presença da fase ϵ -do MnO_2 , devido à distribuição ordenada de íons Mn^{4+} em vacâncias dos sítios octaédricos de $[\text{MnO}_6]$.⁹⁴ Ainda que tal pico seja observado, não verifica-se outros picos de difração característicos diferentes dos indexados, indicando que as amostras sintetizadas estão livres de impurezas cristalinas.⁹³

Compostos baseados na fase γ do MnO_2 sintetizados por meios tradicionais, entenda-se sem o uso de altas temperaturas, pressão e catalisadores, apresentam picos com um perfil largo e de baixa intensidade como os observados; tal perfil indica que o óxido possui um baixo nível de cristalinidade devido à ausência de uma rede extremamente ordenada ao longo da estrutura octaédrica. Apesar de apresentarem picos relativamente largos, a largura apresentada confere ao material sintetizado uma predominância de fases nanométricas ainda que a baixa intensidade e ampla largura do pico em $2\theta = 22.0^\circ$ implique em uma ordem de distribuição parcial dos tamanhos das partículas de MnO_2 .^{92,95}

A descrição básica mais eficiente da estrutura do γ - MnO_2 foi originalmente proposta por De Wolff (1959)⁹⁶ e consiste de uma matriz de MnO_2 na forma de ramsdelita com um intercrescimento, em micro escala, de blocos de MnO_2 de estrutura pirolusita (β - MnO_2), também chamados de defeitos de De Wolff; ambos construídos de unidades octaédricas de $[\text{MnO}_6]$ compartilhando arestas ou cantos. Tais estruturas possuem arranjos semelhantes ao longo dos eixos a e c , diferindo apenas na largura das infinitas seqüências dos octaedros de $[\text{MnO}_6]$ ao longo do eixo b . A estrutura destas duas formas pode ser descrita como uma distribuição de cátions Mn^{4+} (com um pequeno raio iônico de 0,56 Å) localizados nos interstícios de uma rede empacotada de átomos de oxigênio de modo a formar túneis na direção do eixo c .⁹⁷ Para a pirolusita e a ramsdelita estes túneis têm tamanho de (1 x 1) e (1 x 2) unidades octaédricas respectivamente ((2.3Å x 2.3Å) e (2.3Å x 4.6Å)).^{91,98} Diagramas esquemáticos para a ramsdelita, pirolusita e para o modelo de γ - MnO_2 de De Wolff são representados na figura 22.

Figura 22 - a) Representação esquemática estrutural da Pirolusita (β - MnO_2); b) Ramsdelita e c) Modelo proposto por De Wolff para o γ - MnO_2 .



Fonte: SIMON, D. E.; MORTON, R. W.; GISLASON, J. J. A close look at electrolytic manganese dioxide (EMD) and the γ - MnO_2 & ϵ - MnO_2 phases using Rietveld modeling. **Advances in X-ray Analysis**, v. 47, p. 267-280, 2004.⁹⁴

Após o modelo original de De Wolff, Ruetschi apud Walanda, D. K. (2005)⁹⁸ propôs um refinamento no qual introduziu um modelo de vacância de cátions na estrutura afim de explicar algumas propriedades físico-químicas apresentadas pelo γ -MnO₂. Uma abordagem utilizada foi de que no arranjo compacto dos íons do óxido, uma fração de íons Mn⁴⁺ seriam substituídos por íons Mn³⁺ e que uma segunda fração de íons Mn⁴⁺ estaria completamente ausente da estrutura. Esta deficiência de carga positiva gerada seria então estabilizada por um número apropriado de prótons localizados em estruturas de óxido adjacentes. Mais especificamente estes prótons seriam os constituintes da água estrutural do MnO₂.⁹⁸ Este modelo refinado proposto por Ruetschi corrobora com o entendimento do comportamento eletroquímico do MnO₂ e mostra o motivo da fase γ - deste óxido ser extensamente complexa e desejada para aplicações em baterias e supercapacitores (inserção / extração de íons de sua estrutura). Dois mecanismos tem sido propostos para explicar o comportamento do armazenamento de carga do MnO₂ como material eletroativo em solução aquosa para eletrodos em supercapacitores. O primeiro mecanismo baseia-se na adsorção de cátions (M⁺) do eletrólito na superfície do eletrodo de MnO₂:



onde M⁺ = H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺. O segundo mecanismo envolve a intercalação de prótons (H⁺) que ocorre com a redução (corrente catódica), seguido pela extração no momento da oxidação (corrente anódica). Ambos os mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo.²²



Desta forma, tornando relevantes os mecanismos apresentados para o armazenamento de energia e sua conexão direta com o refinamento estrutural do γ -MnO₂ proposto por Ruetschi apud Walanda, D. K. (2005)⁹⁸, torna-se justificável a utilização do MnO₂ de fase γ - nos compósitos ternários sintetizados neste trabalho.

Ainda segundo Walanda, D. K. et. al. (2005)⁹⁸, no momento da síntese que leva à formação de cristais de γ -MnO₂, à medida que a temperatura do meio aumenta, existe a preferência pela formação de cristais da forma pirolusita (β -MnO₂).

Mais especificamente, os autores observaram que durante a síntese, uma temperatura de aproximadamente 95°C causa uma transição relativamente rápida dos cristais de γ -MnO₂ para cristais predominantemente de β -MnO₂.

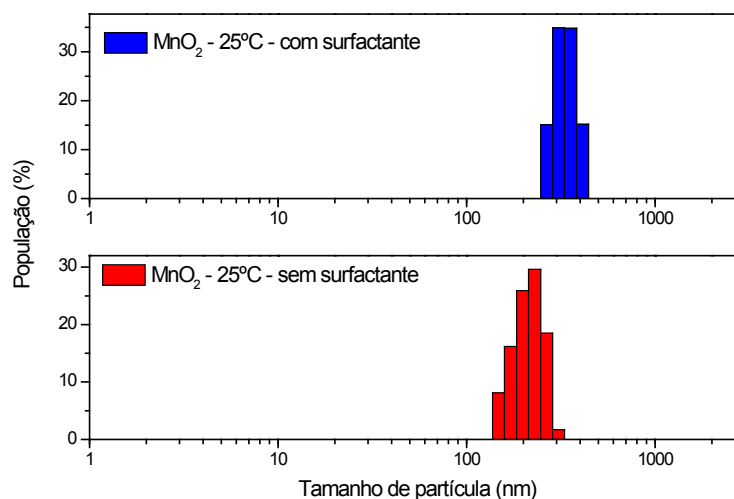
Abaixo de 80°C a energia de ativação seria presumidamente alta para permitir uma rápida modificação estrutural para a fase β - e assim, se mantém a estabilidade do γ -MnO₂. No entanto, à medida em que a temperatura é aumentada, há energia suficiente para superar esta energia de ativação e assim, a conversão de γ -MnO₂ em β -MnO₂ torna-se ativa. Como resumo, acredita-se que em temperaturas normais (ambiente) a fase γ -MnO₂ é formada composta de uma proporção estática de ramsdelita e pirolusita (β -MnO₂), porém, à medida em que a temperatura de síntese aumenta, passa-se a ter um proporção dinâmica voltada cada vez mais para a produção de pirolusita (β -MnO₂)⁹⁸. Visto este fato, a escolha da temperatura de síntese quando se refere ao MnO₂ nos compósitos ternários foi a utilização de aproximadamente 25°C.

4.2.2 Espalhamento dinâmico da Luz

A comparação dos difratogramas obtidos para as diferentes amostras de MnO₂ sintetizadas a aproximadamente 25° C não apresentou diferença visual no que refere ao uso ou não de surfactante no momento de síntese. Teoricamente, seu uso se justifica por acreditar-se que este estabilize as partículas no instante da sua formação, reduzindo sua energia de superfície e contribuindo assim para a formação de partículas menores (nanométricas). Afim de verificar tal suposição, ambas as amostras de MnO₂ sintetizadas nesta temperatura foram analisadas por DLS, onde foi possível obter uma distribuição dos tamanhos das partículas sintetizadas, figura 23.

Apesar da adição surfactante teoricamente reduzir o tamanho médio das partículas sintetizadas, este resultado não foi observado nos gráficos de DLS obtidos. Na realidade, o resultado exibido foi o contrário; na síntese sem o uso de surfactante a média de tamanho das partículas, de acordo com a figura 23, foi de 213,18 nm, enquanto que as partículas sintetizadas na presença de surfactante no meio reacional apresentaram tamanho médio de 334,11 nm.

Figura 23 - Gráficos de DLS das amostras de MnO_2 sintetizadas a 25°C com e sem surfactante.

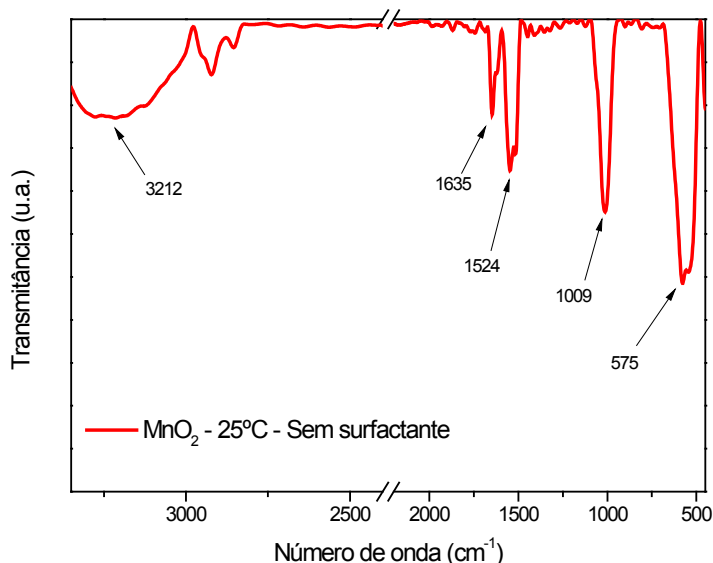


Não foram encontradas na literatura quaisquer relações entre o uso de surfactante no meio reacional e o aumento do tamanho das partículas sintetizadas, e sendo assim, o pequeno aumento observado não pode ser relacionado ao uso do mesmo, sendo atribuído à uma particularidade da própria síntese, como o aumento no grau de nucleação das moléculas. Dessa maneira, devido à sua não funcionalidade esperada e dificuldade de remoção por lavagem, a escolha para as futuras sínteses deste componente nos compósitos ternários foi a não utilização de surfactante.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

A composição química relacionada à presença de grupos funcionais específicos e à pureza do MnO_2 sintetizado a aproximadamente 25°C e sem surfactante foi analisada por medidas de FTIR. O resultado obtido é apresentado na figura 24, onde a observação do espectro de infravermelho confirma a pureza do MnO_2 sintetizado, cujas principais bandas são relativas às vibrações das ligações Mn-O, água de hidratação e água residual presente no óxido.

Figura 24 - Espectro de infravermelho da amostra de MnO_2 sintetizada a 25°C sem surfactante.



A banda em 3212 cm^{-1} é atribuída às ligações O-H livre, correspondendo à água residual ainda presente na molécula após a etapa de secagem; as bandas presentes em 1635 e 1524 cm^{-1} são geralmente atribuídas ao estiramento Mn-O-H e à deformação angular H-O-H respectivamente, ambos confirmando que o óxido sintetizado apresenta moléculas de água de hidratação, confirmando sua relação com o modelo estrutural proposto por Ruetschi apud Walanda, D. K. (2005)⁹⁸ citado anteriormente neste trabalho. Em 1009 cm^{-1} verifica-se uma banda intensa que pode estar relacionada ao estiramento de ligações Mn=O ou à deformação angular da ligação Mn-O-H. Apesar do óxido sintetizado ser composto basicamente de unidades octaédricas de $[\text{MnO}_6]$, não é descartada a presença de unidades contendo ligações Mn=O, que neste caso poderiam ocorrer principalmente nas bordas limites dos cristais de MnO_2 . Além deste fato, a literatura consultada para a atribuição das bandas verificadas apresenta divergências quanto à esta banda em questão, onde apesar de alguns estudos a relacionarem com o estiramento da ligação Mn=O, a maioria a classifica como deformação angular da ligação Mn-O-H tornando difícil sua atribuição à somente um dos tipos de vibração descritos acima. A banda intensa observada em 575 cm^{-1} é extremamente característica dos compostos contendo MnO_2 e está relacionada ao estiramento da ligação Mn-O, comprovando a existência das ligações características do óxido. Tal análise, então, confirma que a amostra sintetizada é realmente de MnO_2 .^{95,99,100,101,102,103}

4.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Com a finalidade de identificar a presença de micro impurezas não cristalinas na amostra de MnO_2 sintetizada a 25°C sem a presença de surfactante no meio reacional, foi realizada a análise do material por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

A análise por fluorescência de raios X é um método qualitativo e quantitativo de análise elementar baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos (limitação de $13 \leq Z \leq 92$). O princípio do método baseia-se no efeito fotoelétrico utilizando uma fonte de radiação X para excitar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra. Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis eletrônicos e, como consequência, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância formada. Cada transição eletrônica infere uma perda de energia para o elétron, a qual é emitida na forma de um fóton de raio X de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X. Trata-se de uma técnica não destrutiva e que na maioria dos casos não necessita de qualquer preparação prévia da amostra, onde a análise dos raios X emitidos permite a identificação e quantificação simultânea dos diferentes elementos constituintes desta.¹⁰⁴ A tabela 12 abaixo apresenta o resultado obtido na análise de FRX do MnO_2 .

Tabela 12 - Resultado obtido pela análise de FRX do MnO_2 sintetizado a 25°C sem a presença de surfactante.

Resposta Qualitativa (elementar)	Resposta Quantitativa (%)
<i>Mn</i>	98,554
<i>K</i>	0,569
<i>Si</i>	0,550
<i>S</i>	0,327

De acordo com a tabela, excluindo-se os elementos contidos no grupo de limitação da técnicaⁱⁱⁱ, mais de 98,5% do material apresentado é composto de manganês (Mn). Os demais elementos apresentados, K, Si e S representam menos de 1,5% do total da amostra.

Segundo o fabricante do equipamento, uma particularidade da técnica, ainda que não possa ser chamada de limitação, é que devido ao método de calibração do equipamento, elementos apresentados que estejam em proporção menor que 1% são caracterizados como incerteza, falso positivo, e assim são geralmente desconsiderados. Desta maneira, a precisão do equipamento é válida apenas para elementos que apresentem valores acima deste percentual. Ainda que a análise não ocorra como um processo de massa e sim como um percentual dos fótons de diferentes energias detectados, onde um único átomo considerado contaminante seria necessário para que o elemento fosse identificado, as possíveis impurezas apresentadas não são significativas para modificar ou alterar quaisquer características eletroquímicas apresentadas pelo óxido sintetizado. Em concordância com o próprio fabricante do equipamento, tais impurezas foram desconsideradas e o óxido de Mn (IV) sintetizado foi considerado como puro.

4.2.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

Ainda com o intuito de investigar as vibrações características da amostra de óxido sintetizada a 25°C sem o uso de surfactante e usá-las futuramente na identificação da sua presença nos compósitos ternários, o mesmo foi analisado por espectroscopia de espalhamento Raman.

Uma peculiaridade geral das vibrações características do MnO₂ é sua baixa atividade Raman. Devido ao Raman não ser uma técnica de determinação estrutural primária como a difração de raios X, é necessário que se faça uma calibração contra materiais altamente cristalizados, o que a torna uma ferramenta extremamente sensível para examinar a estrutura de coordenação dos átomos de oxigênio em torno de cátions de metal de transição nas redes de óxidos.⁹⁷

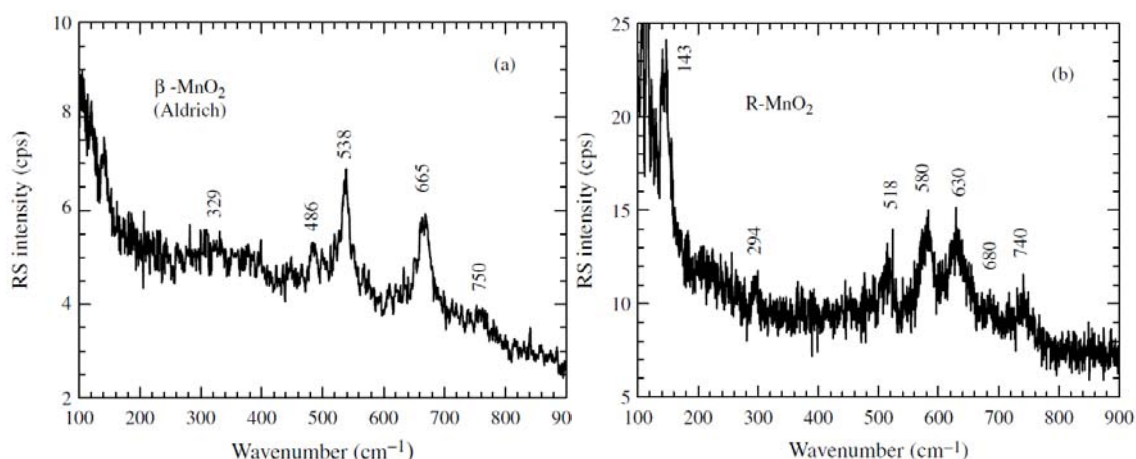
A interpretação do espectro vibracional do γ -MnO₂ pode ser considerada a partir de dois pontos de vista, os quais, logicamente, não se anulam. Pode-se

ⁱⁱⁱ Oxigênio e Hidrogênio, componentes do MnO₂ hidratado não são observados nas análises de FRX devido ao seu número atômico estar abaixo do limite da técnica (Z = 1 e 8 respectivamente.)

determinar as propriedades de simetria das bandas de vibração ou tentar atribuir as frequências observadas às vibrações de átomos ou grupos de átomos, considerando assim vibrações locais e mistas. Uma vibração local corresponde a um modo vibracional de um determinado átomo que está suficientemente afastado do restante dos átomos da cadeia para ser facilmente investigado; enquanto uma vibração mista não é localizada em um átomo único e sim na vibração da rede. Como o átomo de manganês possui cinco vezes mais massa que o átomo de oxigênio, as vibrações dos grupos $[\text{Mn-O}]_n$ supostamente envolvem principalmente vibrações da rede de oxigênios.

A figura 25 apresenta os espectros de espalhamentos Raman estudados por Julien, C. et al.(2002)⁹⁷ de ambos os constituintes da fase $\gamma\text{-MnO}_2$, pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) e ramsdelita, aqui chamado R- MnO_2 .

Figura 25 - Espectros de espalhamento Raman (a) Pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) e (b) Ramsdelita (R- MnO_2).



Fonte: JULIEN, C. et al. Study of structural defects in $\gamma\text{-MnO}_2$ by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 223-228, 2002.⁹⁷

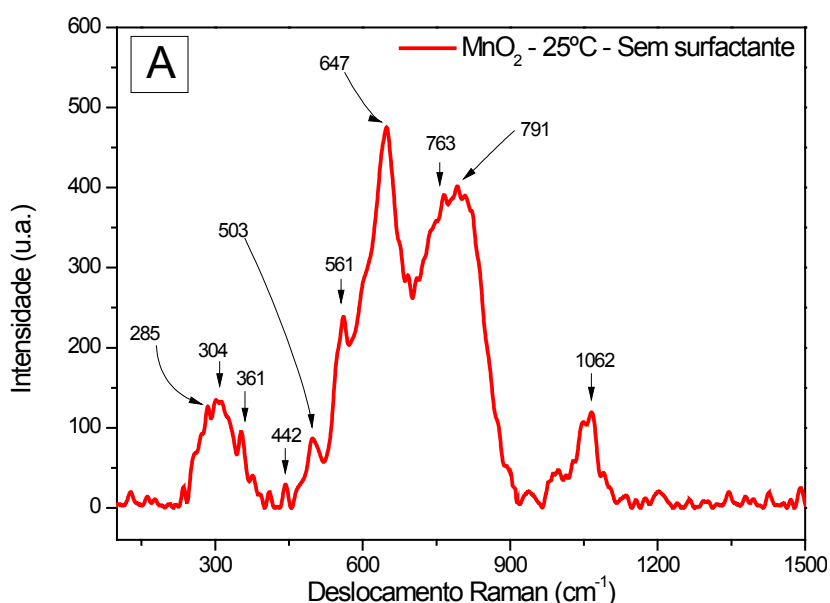
Como já comentado acima, as atividades Raman dos óxidos de manganês são relativamente fracas, mesmo para estruturas com alto grau de cristalinidade como fases únicas de pirolusita ou ramsdelita.

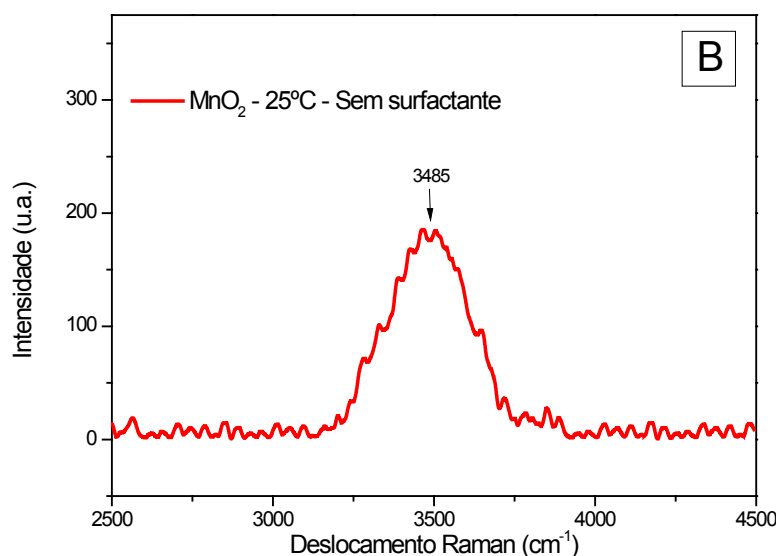
O espectro Raman do $\beta\text{-MnO}_2$ (figura 25a) possui picos relativamente intensos, indicativos de uma estrutura cristalina bem desenvolvida com espaços intersticiais consistindo de canais unidimensionais estreitos (1x1). É caracterizado por dois picos intensos em 538 e 665 cm^{-1} , juntamente com três bandas fracas em 329, 486 e 750 cm^{-1} . As bandas principais são atribuídas aos modos de estiramento

do octaedro $[\text{MnO}_6]$, enquanto que os picos em números de onda mais baixos são atribuídos aos modos de deformação angular (planar e fora do plano) das cadeias Mn-O-Mn nas redes octaédricas do óxido.⁹⁷

O espectro de deslocamento Raman da R- MnO_2 (figura 25b) apresenta três contribuições principais em 518, 580 e 630 cm^{-1} , juntamente com três picos mais fracos em 294, 680 e 740 cm^{-1} . Os dois picos principais de maior número de onda indicam uma estrutura ortorrômbica bem desenvolvida, com espaços intersticiais que consistem em canais 1x2.⁹⁷ É possível perceber que existe uma divergência nas características espectrais entre as duas estruturas, o que sugere que existem diferenças nas ligações do octaedro $[\text{MnO}_6]$ da ramsdelita para a pirolusita. Porém, de acordo com os espectros estudados por Julien, C. et al. (2002)⁹⁷ cujas imagens foram apresentadas acima, as vibrações de estiramento características do octaedro $[\text{MnO}_6]$ encontram-se na região de 500 - 750 cm^{-1} , enquanto que em regiões de menores números de onda, 250 - 500 cm^{-1} , encontram-se as vibrações relacionadas às deformações angulares das ligações Mn-O-Mn. Após tal conclusão, a figura 26 apresenta o espectro de deslocamento Raman obtido para a amostra de γ - MnO_2 sintetizada nesta etapa do trabalho, nas condições de 25°C e sem a utilização de surfactante. Os espectro obtido foi dividido em duas faixas de número de onda, de 100 - 1800 cm^{-1} e de 2500 a 4500 cm^{-1} .

Figura 26 - Espectros Raman da amostra de MnO_2 sintetizada a 25°C sem surfactante. A) Região espectral de 100 a 1500 cm^{-1} ; B) Região espectral de 2500 a 4500 cm^{-1} .





O espectro obtido para a amostra analisada revelou variações nas posições dos picos e nas intensidades apresentadas, fato que não pode ser explicado pela simples superposição dos picos característicos das diferentes estruturas que compõe a fase γ -. A partir do momento em que os parâmetros de síntese são ajustados para que haja a mistura das fases β - e ramsdelita na estrutura final de γ - MnO_2 , haverá um deslocamento dos picos apresentados pelo espectro Raman, cujos valores de número de onda serão característicos do material formado, podendo ainda apresentar diferentes deslocamentos quando comparados entre si óxidos de mesma fase γ - sintetizados de maneiras diferentes, devido à variação das quantidades de cada fase constituinte presentes na estrutura geral do óxido^{iv}. Portanto, os picos de número de onda próximos da faixa entre 500 - 750 cm^{-1} observados no espectro representado pela figura 26a, (503, 561, 647 e 763 cm^{-1}) são considerados como característicos para a fase γ - de óxido sintetizada, correspondendo ao estiramento das ligações das unidades octaédricas de $[\text{MnO}_6]$. Os picos em números de onda mais baixos, (285, 304, 361 e 442 cm^{-1}), localizam-se na faixa de 250 a 500 cm^{-1} e podem ser atribuídos aos diferentes tipos de deformações angulares das ligações Mn-O-Mn e Mn-O-H devido à comprovada presença de água de hidratação na amostra.

^{iv} Os picos apresentados na análise de espectroscopia de deslocamento Raman podem ainda apresentar deslocamento devido à quantidade percentual das estruturas pirolusita e ramsdelita presentes na composição da fase γ -. Apesar de ser possível o cálculo dessa porcentagem, não faz parte do escopo deste trabalho.

Devido ao γ -MnO₂ ser constituído de poliedros interligados por cantos ou arestas, deve-se considerar a possibilidade de interações vibracionais entre octaedros adjacentes de diferentes estruturas. Desde que os octaedros podem vibrar entre si, são esperadas interações vibracionais muito mais intensas e energéticas. Isto leva a um deslocamento muito mais significativo dos picos de vibração para os octaedros condensados em comparação à octaedros isolados.⁹⁷ Visto isso, sugere-se que o pico apresentado em 1062 cm⁻¹ esteja relacionado a vibração entre octaedros adjacentes de diferentes estruturas que compõe a fase γ -de dióxido de manganês (pirolusita e ramsdelita).

A figura 26b apresenta a faixa de 2500 a 4500 cm⁻¹ do espectro Raman da amostra de óxido analisada. Nela é possível perceber uma única banda em 3485 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao resultado da superposição dos picos apresentados pelos diversos modos de estiramento da ligação O-H. Devido a esta sobreposição de várias vibrações, não é possível identificar esta banda como proveniente da presença de água residual, devido à secagem incompleta da amostra ou à água de hidratação do óxido. Na faixa de número de onda entre 1500 e 2500 cm⁻¹ não é verificada nenhuma informação para a amostra sintetizada e por este motivo a mesma foi suprimida dos espectros.^{105,106} Apesar de alguns artigos classificarem picos próximos ao valor apresentado de 791 cm⁻¹ como característico de modos de estiramento (respiração) da rede octaédrica do γ -MnO₂, devido à sua incerteza, este não foi atribuído como tal neste trabalho, permanecendo sem caracterização.^{97,107,108}

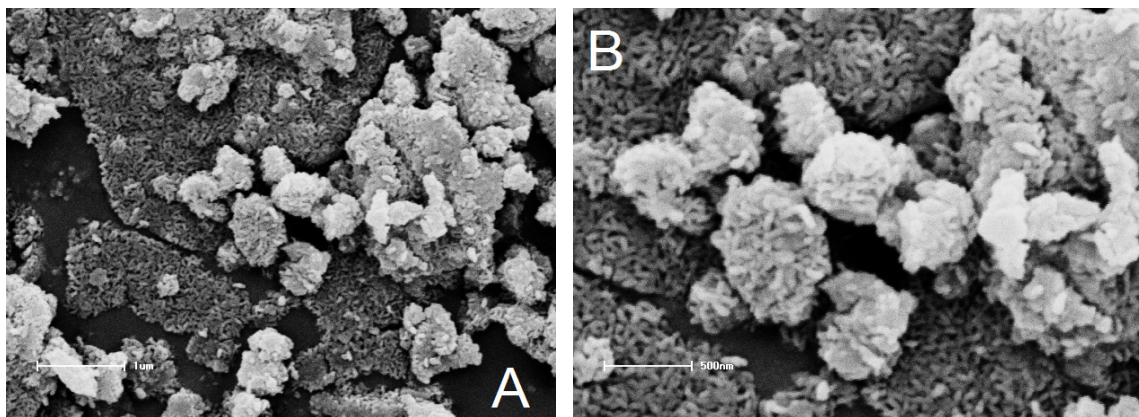
Ainda que tenha sido realizada a caracterização possível das bandas apresentadas, o intuito da análise Raman da amostra, como descrito anteriormente, é futuramente fornecer um caráter comparativo frente aos espectros Raman apresentados pelos compósitos ternários, ajudando na confirmação da presença deste composto na estrutura dos compósitos sintetizados.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura - MEV - em diferentes níveis de ampliação foram usadas para examinar a morfologia microestrutural da amostra sintetizada e verificar o tamanho médio de partículas apresentado, comparando o resultado obtido com as análises de DLS realizadas anteriormente. As imagens

observadas nas figuras 27a e b mostram uma morfologia que consiste de nano partículas na forma de bastões com uma distribuição regular de tamanhos, apresentando comprimentos de aproximadamente 200nm e diâmetro de aproximadamente 50 nm.

Figura 27 - Imagens de MEV da amostra de MnO_2 sintetizada a 25°C sem surfactante (A) ampliação de 15 mil vezes; (B) 30 mil vezes.



A distribuição de tamanhos apresentada pelos nanobastões e o fato destes não apresentarem estrutura perfeitamente retilínea, sugere a possibilidade de serem formados por nanopartículas ainda menores, as quais infelizmente não puderam ser identificadas neste trabalho.

Diferentes morfologias para o $\gamma\text{-MnO}_2$ podem ser obtidas pela alteração dos parâmetros e dos métodos de síntese, modificando assim a estrutura final obtida no que se refere aos defeitos de De Wolff. Diferentemente de alguns estudos observados, o óxido sintetizado na forma de nano bastões não parece se agrupar em estruturas maiores de diferentes organizações, como do tipo esferas, placas, camadas hexagonais, estrelas ou ouriço, porém, este fato não descaracteriza o $\gamma\text{-MnO}_2$ sintetizado, já que a não organização do óxido nas estruturas acima descritas ocorre devido aos parâmetros de síntese adotados. Se estes fossem alterados, poderia-se alterar a forma de agregamento das nanopartículas e da estrutura formada por este agregado.^{92,97,99,109,110}

A análise de MEV finaliza a caracterização estrutural da amostra de $\gamma\text{-MnO}_2$ sintetizado, onde foi possível identificar e caracterizar as propriedades do material obtido assim como escolher os parâmetros que serão utilizados no momento da síntese destes nos compósitos ternários futuramente apresentados. A

caracterização eletroquímica deste óxido por medidas de voltametria cíclica, cronopotenciometria e impedância eletroquímica será apresentada em outro momento deste trabalho juntamente com os demais materiais sintetizados.

4.3 Estudo das condições de síntese e propriedades da polianilina (PAni)

Assim como para a síntese do MnO_2 , com a intuito de identificar os melhores parâmetros para a futura síntese polianilina (PAni) nos compósitos ternários, 6 diferentes amostras de PAni foram sintetizadas, cujas diferenças são dadas pela alteração da temperatura de reação e da adição ou não de surfactante *Triton*[®] X, de acordo com o apresentado na seção 3.4 do item materiais e métodos deste trabalho. Tais amostras foram divididas em 1, 2 e 3 tendo cada uma delas ainda as subdivisões "a" e "b", como mostra a tabela 3 da mesma seção indicada acima e novamente descrita a seguir.

Tabela 3 - Diferentes condições de síntese para as amostras de PAni.

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Surfactante Triton[®] X</i>
<i>PAni(1a)</i>	0°±2	Não
<i>PAni(1b)</i>	0°±2	1mL
<i>PAni(2a)</i>	25°±2	Não
<i>PAni(2b)</i>	25°±2	1mL
<i>PAni(3a)</i>	70°±2	Não
<i>PAni(3b)</i>	70°±2	1mL

Como apresentado na seção 3.4 dos materiais e métodos, todas as amostras de PAni foram sintetizadas em meio ácido ($\text{pH} = 1$) e a oxidação dos monômero de anilina foi realizada por uma solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ onde estava presente NaCl concentrado (3 mol.L^{-1}). O baixo valor de pH se justifica pelo desejo de sintetizar o polímero de polianilina na forma condutora. Uma propriedade interessante da PAni é foto desta apresentar diferentes colorações quando se variam os valores de pH do meio. Esta propriedade pode ser visualizada na tabela 13.

Tabela 13 - Diferentes estados de oxidação, estrutura, cor e propriedades da polianilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 	Isolante Completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 	Condutora Parcialmente oxidada
Base Esmeraldina		Azul 	Isolante Parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 	Isolante Completamente oxidada

Fonte: Adaptado de FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 63p. 2000.⁸²

A PANi condutora de elétrons, coloração verde, é produto do acoplamento 1,4- de unidades monoméricas de anilina.⁸² Segundo Lux, F. (1994)¹¹¹, tanto química como eletroquimicamente esta reação de acoplamento é dominante em meio ácido (pH 0-1). Se o pH do meio for aumentado começam a predominar as estruturas isolantes, e sendo assim, as amostras de polímero foram sintetizadas em meio ácido (HCl, pH 1) onde ao final se obteve polianilina dopada com HCl.¹¹¹ Ainda assim, a síntese química desse polímero na forma condutora necessita que o monômero esteja em meio ácido e sob a ação de um agente oxidante. Alguns agentes oxidantes comumente utilizados para a síntese da PANi são o $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $FeCl_3$, H_2O_2 e $(NH_4)_2S_2O_8$; este último sendo extensivamente utilizado por apresentar bons resultados em termos de rendimento e condutividade.⁸² Devido ao facilitado acesso ao agente oxidante $K_2S_2O_8$, este foi utilizado em substituição ao $(NH_4)_2S_2O_8$.

A adição de sais ao meio reacional tem sido estudada com o objetivo de se melhorar as características da polianilina. Um recurso utilizado por Gazotti, W. A. et al. (1996)¹¹² para aumentar simultaneamente o rendimento e a condutividade da poli(*o*-metoxianilina) foi a adição de LiCl ao meio reacional.¹¹² A polimerização da anilina na presença de quantidades razoáveis de LiCl, a qual causa um aumento da força iônica do meio, resulta em um polímero com alta massa molar e conseqüentemente menos solúvel, o que proporciona também um maior rendimento.

A condutividade da PAni é proporcional à sua massa molar devido ao aumento da seqüência de ligações duplas conjugadas em uma mesma cadeia. Acredita-se que a adição de um sal inerte ao meio reacional blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica, facilitando a aproximação e adição do monômero (também carregado positivamente) à cadeia em crescimento.⁸² Por apresentar um baixo custo, nas sínteses apresentadas neste trabalho a força iônica do meio foi aumentada com a utilização de NaCl, visando um maior rendimento e elevada condutividade. Para sínteses realizada a baixas temperaturas, o NaCl ajuda no controle da viscosidade do meio, impedindo que essa se torne demasiadamente alta, o que acabaria por suprimir a reação de polimerização.

4.3.1 Difração de raios X

A determinação e caracterização estrutural cristalográfica das diferentes amostras de PAni sintetizadas foi realizada pela observação dos picos de difração apresentados como resultado das análises de DRX das mesmas. As figuras 28 e 29 exibem os difratogramas obtidos.

Figura 28 - Difratograma das amostras de PAni sintetizadas em diferentes temperaturas sem adição de surfactante.

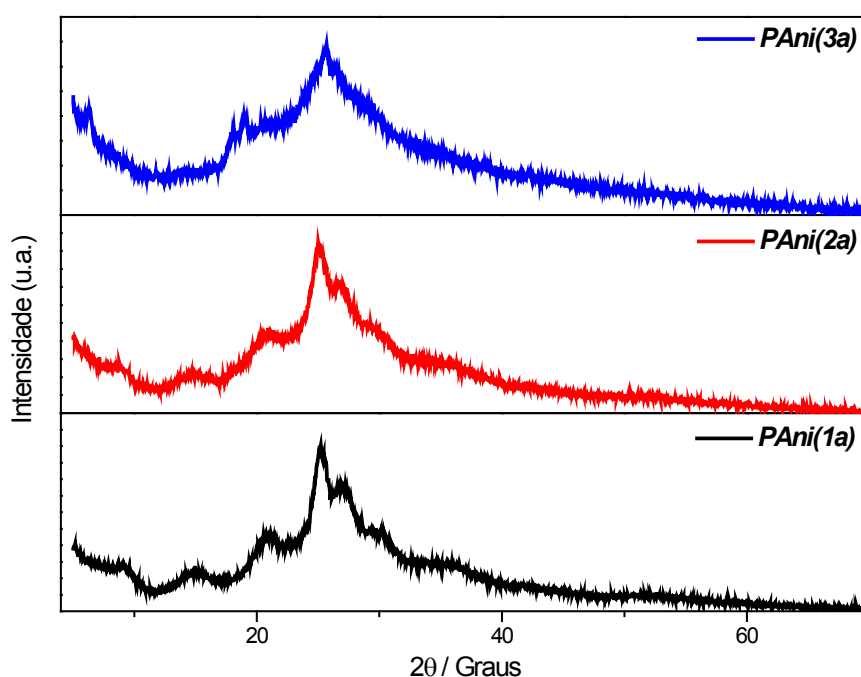
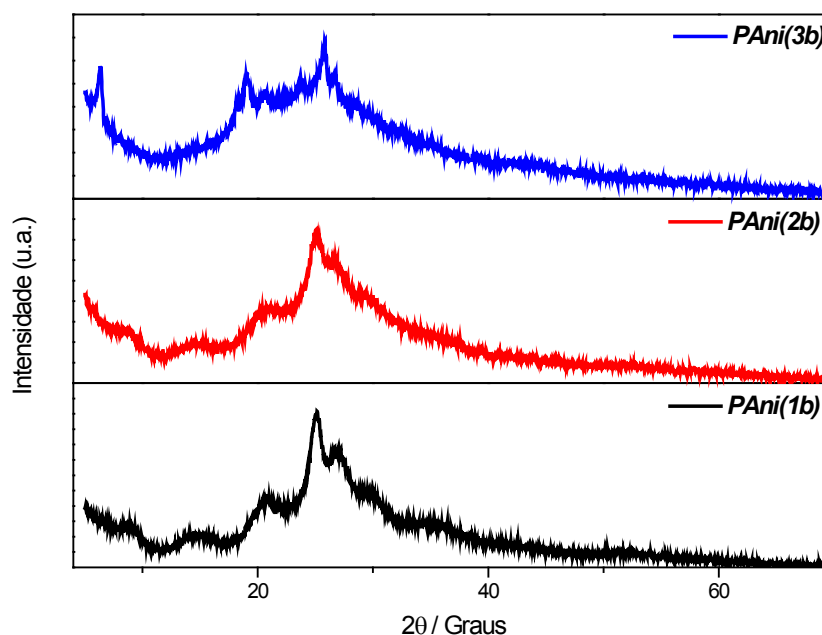


Figura 29 - Difratomogramas das amostras de PAni sintetizadas em diferentes temperaturas com o uso de surfactante.



Consistente com o apresentado na literatura para os principais picos de difração da PAni na forma de sal de esmeraldina (condutora), todos os valores apresentados estão abaixo de $2\theta = 40.0^\circ$, mais especificamente observados em $2\theta = 9.2^\circ$, 15.0° , 20.7° , 25.2° , 27.0° e 30.0° , sendo que os quatro primeiros valores de 2θ se referem aos planos (3 0 0), (0 1 0), (0 0 1) e (1 1 0) respectivamente.^{113,114}

A cristalinidade e orientação dos polímeros condutores têm sido de grande interesse devido ao fato de que sistemas altamente ordenados podem exibir estados condutores como os apresentados pelos metais. Alguns estudos indicam que a PAni dopada com HCl apresenta uma maior cristalinidade em relação as amostras não dopadas. Ainda relacionado a estes estudos, Rahy, A. et al. (2008)¹¹⁵ mostra que amostras de polianilina na forma de sal de esmeraldina sintetizadas pelo método químico apresentam um maior grau de cristalinidade (acima de 60%) que amostras sintetizadas eletroquimicamente (~5%), e, possuem difratogramas cujos padrões consistem de 3 principais picos de difração, localizados em aproximadamente $2\theta = 15^\circ$, 20° e 25° . De fato, na amostras de PAni sintetizadas neste trabalho podem ser observados tais valores quanto menor é a temperatura de síntese. Para as amostras de PAni sintetizadas a 0°C , *PAni(1a)* e *PAni(1b)*, é possível observar picos (alguns mais largos) em $2\theta = 15.0^\circ$, 20.7° e 25.2° , onde segundo Bandgar, D. K. et al. (2014)¹¹⁶, o pico em $2\theta = 25.2^\circ$ pode ser atribuído à periodicidade paralela entre as

cadeias poliméricas, podendo representar a distância característica entre planos de anéis de benzeno em cadeias adjacentes ou a distância de contato inter-cadeias.¹¹⁶ O pico apresentado em $2\theta = 9.2^\circ$ pode ser atribuído ao estado dopado da polianilina.¹¹⁵

Segundo Zengin et al. (2007)¹¹⁷, a PAni apresenta uma ordem cristalina de longo alcance (maior cristalinidade) quando são observados picos de difração mais agudos e, ordem cristalina de curto alcance (menor cristalinidade) ao mostrar picos de difração mais alargados. Ainda em seu trabalho, o autor observa que quando a PAni na forma de sal de esmeraldina é obtida em temperaturas de -41 a -25° a intensidade dos picos de difração e sua ordem cristalográfica é maior do que a da PAni sal de esmeraldina obtida a 0°C , verificando uma relação entre a temperatura de síntese e a ordem cristalina apresentada. De fato, ignorando-se o fator de que o uso de HCl contribui para o aumento da cristalinidade da amostra, percebe-se que quanto menor é a temperatura de síntese adotada, mais pronunciáveis e menos alargados se tornam os picos de difração apresentados pelos difratogramas das amostras, indicando uma natureza cada vez menos amorfa (mais cristalina) da matriz formada. Corroborando com as informações apresentadas acima, alguns estudos indicam que a PAni sintetizada em meio ácido de HCl e em baixas temperaturas apresentam um grau relativamente alto de cristalinidade, cerca de 50 a 75%. A partir destas observações conclui-se que a amostra sintetizada a aproximadamente 0°C apresenta um grau relativamente alto de cristalinidade^v, fato que justifica a escolha do uso desta temperatura no momento específico da síntese da PAni na futura síntese dos compósitos ternários.

Um outro fator que justifica o uso da baixa temperatura é sua interferência na condutividade e rendimento da síntese, onde baixos valores tendem a favorecer a obtenção de polímeros com maior condutividade, efeito que pode ser explicado por fatores termodinâmicos.⁸² Durante a polimerização em solução, o número de arranjos possíveis para a molécula de polímero ($\varpi_{\text{polímero}}$) é sempre menor do que para as unidades monoméricas formadoras deste polímero ($\varpi_{\text{monômero}}$), e pode ser relacionada à variação de entropia do sistema, ΔS , de acordo com a equação 10.

^v O valor do percentual de cristalinidade pode ser calculado com base nos picos de difração apresentados, porém este cálculo não foi realizado por não apresentar um resultado expressivo na contribuição à este trabalho.

$$\Delta S = k \ln \frac{\varpi_{\text{polímero}}}{\varpi_{\text{monômero}}}, \quad (10)$$

onde ΔS é a variação de entropia do sistema, k é a constante de Boltzmann e ϖ os arranjos possíveis para cada molécula dentro do sistema. Como ϖ será sempre menor para o polímero do que para o monômero, a variação de entropia do sistema será sempre menor que zero ($\Delta S < 0$). A equação 11 representa a variação de energia livre da reação; quanto mais negativa for a variação de energia livre (ΔG), mais favorecida será a reação de polimerização.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (11)$$

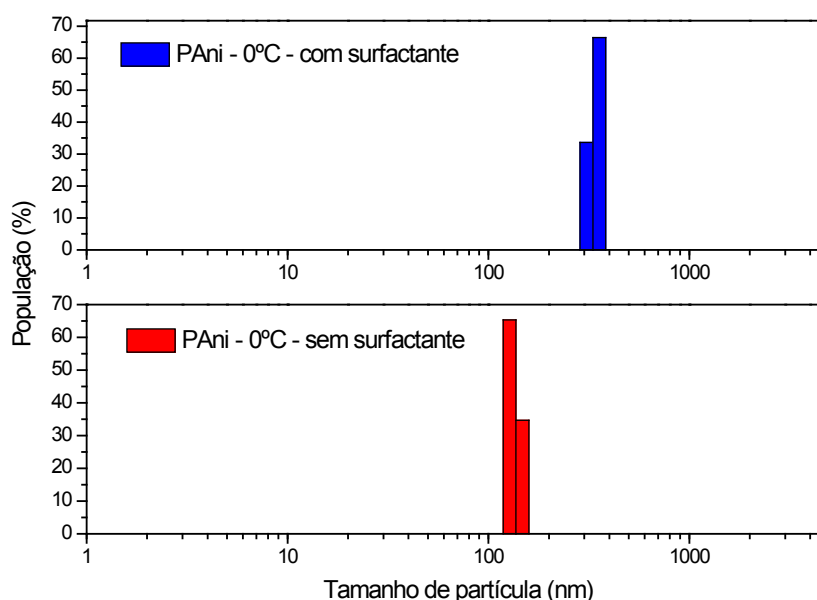
onde ΔH representa a variação de entalpia da reação. Como ΔS é sempre negativo, o termo $-T\Delta S$ será positivo, contribuindo para valores de ΔG menos negativos. Com a redução da temperatura (T) este termo é minimizado e assim a reação de polimerização da PANi é favorecida, contribuindo na formação de cadeias mais longas e assim aumentando a condutividade do polímero sintetizado.^{82,112} Desta forma, a temperatura de síntese escolhida para a PANi nos futuros compósitos ternários foi de aproximadamente 0°C. Não se faz possível uma maior redução da temperatura devido à síntese ser realizada em meio aquoso, onde a adoção de menores valores ocasionariam o congelamento do meio reacional.

Da mesma forma como realizado para as amostras de MnO₂ sintetizadas a 25°C na seção 4.2.1, a comparação dos difratogramas obtidos para as diferentes amostras de PANi sintetizadas a aproximadamente 0° C (PANi 1a e 1b) não apresentou diferença no que refere ao uso ou não de surfactante no momento de síntese. Novamente, seu uso se justificaria por acreditar-se que este estabilize as unidades carregadas formadas no momento da polimerização, reduzindo energia de ativação para a seqüência dos processos de acoplamento, contribuindo assim para a formação de partículas de menores tamanhos (nanométricas).

4.3.2 Espalhamento dinâmico da luz

Objetivando verificar a suposição proposta acima sobre o uso ou não de surfactante no momento da síntese, ambas as amostras de PAni sintetizadas na temperatura adotada (0°C) foram analisadas pela técnica de DLS, onde foi possível obter uma distribuição dos tamanhos de partículas obtidos. Da mesma forma observada para as partículas de MnO₂, apesar da adição surfactante teoricamente reduzir a distribuição dos tamanhos de partículas sintetizados, este resultado não foi observado nos gráficos de DLS obtidos, figura 30.

Figura 30 - Gráficos de DLS das amostras de PAni sintetizadas a 0°C com e sem surfactante.



De fato, o resultado observado se apresenta contraditório ao esperado teoricamente. Na síntese sem o uso de surfactante, a média de tamanho das partículas foi de 134,5 nm, enquanto que as partículas sintetizadas na presença de surfactante no meio reacional tiveram um tamanho médio de partículas de 339,8 nm^{vi}. Novamente, não foram encontradas na literatura quaisquer relações entre o uso de surfactante no meio reacional e o aumento do tamanho médio das partículas sintetizadas, e sendo assim, o pequeno aumento observado não pôde ser relacionado ao uso do mesmo, sendo atribuído à uma particularidade da própria síntese, como o aumento no grau de nucleação das partículas formadas. Dessa

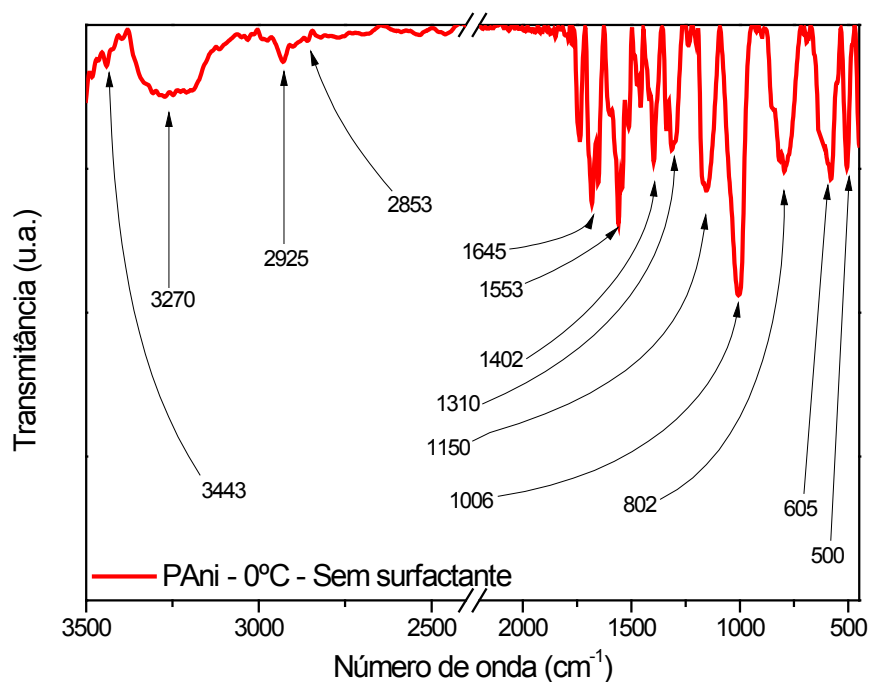
^{vi} Média = $\sum (\% \text{ populacional} \times \text{tamanho da partícula}) / 100$

maneira, somados o fato do surfactante não apresentar a funcionalidade esperada com a dificuldade da sua remoção por lavagem, a escolha para as futuras sínteses dos compósitos ternários foi a não utilização deste material.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Um estudo relativo à presença dos grupos funcionais característicos da PAni sintetizada à aproximadamente 0°C sem surfactante foi realizada a partir do resultado obtido pela análise de FTIR, apresentado no espectro da figura 31.

Figura 31 - Espectro de infravermelho da amostra de PAni sintetizada a 0°C sem surfactante.



Absorções atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações N-H de aminas secundárias ligadas a grupos quinônicos ocorrem na região de 3500 - 3000 cm^{-1} . Para tais ligações, observa-se no espectro apenas uma banda em 3443 cm^{-1} , característica do estiramento assimétrico da ligação N-H. A banda característica do estiramento simétrico provavelmente está encoberta pela banda com máximo em 3270 cm^{-1} , associada ao grupo OH livre de água remanescente. As bandas em 2925 e 2853 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico de CH sp^2 . Cinco bandas de vibrações de estiramento características dos grupos funcionais da PAni podem ser observadas em 1645, 1553, 1402, 1310 e

1150 cm^{-1} , as quais correspondem ao estiramento C=C do anel quinóide, estiramento C=N do anel quinóide, C=C do anel benzenóide, C-N de amina secundária do anel benzenóide e estiramento das unidades quinóide e benzenóide na forma de ligações B-NH⁺=Q, respectivamente. As regiões de menores números de onda apresentam deformações angulares características dos grupos funcionais apresentados pela PAni. Em 1000 e 802 cm^{-1} as bandas são associadas às deformações angulares das ligações C-H no plano e fora do plano respectivamente; em 605 cm^{-1} a banda está relacionada à transição n- π^* dos grupos Q=NH⁺ e a banda em 500 cm^{-1} apesar de pouco citada na literatura, pode estar relacionada ao estado dopado da PAni. A tabela 14 apresenta um resumo das principais bandas observadas.^{116,118,119,120,121,122,123,124,125}

Tabela 14 - Possíveis atribuições das principais bandas observadas no espectro de infravermelho da PAni.

Número de onda (cm^{-1})	Modo de vibração
3443	Estiramento N-H amina secundária
1645	Estiramento C=C anel quinóide
1553	Estiramento N=C do anel quinóide
1402	Estiramento C=C anel benzênico
1310	Estiramento N-C do anel benzênico
1150	Estiramento dos anéis na forma B-NH ⁺ -Q
605	Transição n- π^* dos grupos Q=NH ⁺

Sendo B e Q os anéis benzenóides e quinóides, respectivamente.

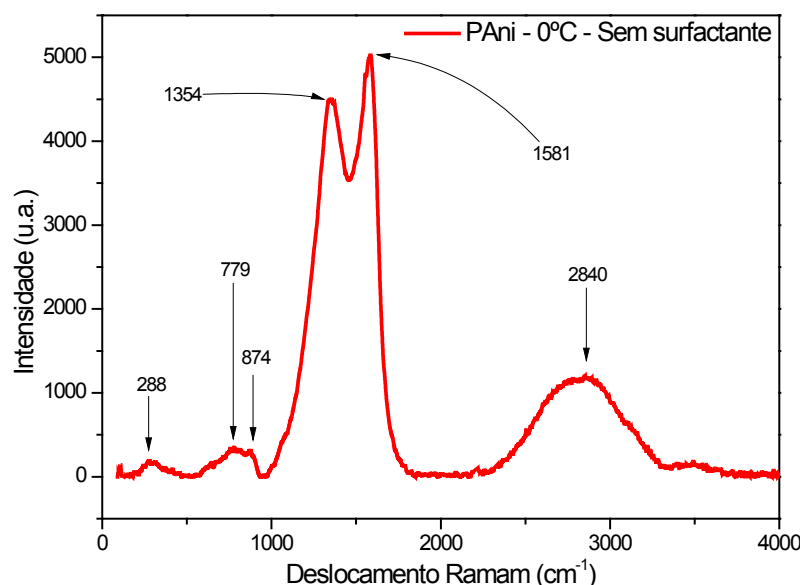
Ao analisar as bandas apresentadas pelo espectro, é possível identificar valores de absorção característicos da polianilina na forma de sal de esmeraldina (condutora) dopada com HCl, os quais são consistentes com os apresentados pela literatura consultada. Um modo de se observar o nível de oxidação da PAni formada, e assim tornar possível sua classificação como condutora devido a sua estrutura, é analisar as bandas características do estiramento dos anéis quinóides e benzenóides. A banda em 1645 cm^{-1} relativa ao estiramento C=C quinóide é de maior intensidade que a banda 1402 cm^{-1} relativa ao estiramento C=C benzenóide, o que indica qualitativamente um número maior de anéis quinóides na estrutura da

PAni sintetizada e, conseqüentemente, um alto nível de oxidação^{vii}. Desta forma, pode-se definir que a PAni formada está na sua forma condutora.¹²³

4.3.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

Ainda com o intuito de investigar as vibrações características da amostra de polianilina sintetizada a 0°C sem o uso de surfactante, e usá-las futuramente na determinação da presença deste polímero nos compósitos ternários, esta foi analisada por espectroscopia de espalhamento Raman. O espectro observado na figura 32 apresenta 6 bandas definidas em 288, 779, 874, 1354, 1581 e 2840 cm^{-1} .

Figura 32 - Espectro de deslocamento Raman da amostra de PAni sintetizada a 0°C sem surfactante.



Entre as bandas de maior intensidade, identificadas em 1354 e 1581 cm^{-1} , algumas bandas características podem estar sobrepostas, devido à sua baixa atividade Raman. Entre as bandas encobertas acima descritas podem estar as bandas 1180 cm^{-1} , correspondendo à deformação angular das ligações C-H dos anéis quinóides; 1260 cm^{-1} , característico de deformação do anel benzênico e 1510 e 1620 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular das ligações C=N-H e ao estiramento C=C dos anéis benzênicos. Novamente, tais bandas não foram observadas devido à

^{vii} O cálculo real do nível de oxidação pelas utilização bandas deve ser feito pela relação entre as áreas destas. Porém, para fins de determinação qualitativa, basta o fato de que uma maior intensidade corresponde a uma maior quantidade desta espécie na amostra analisada. O cálculo pela relação entre as áreas fornece o nível quantitativo da oxidação e se torna útil para fins de comparação, o que não é o caso deste trabalho.

sua extrema baixa intensidade Raman quando comparadas com as bandas de maior intensidade apresentadas. Acredita-se que um tempo maior de exposição da amostra e o aumento da potência do laser de análise possam resultar no aparecimento de mais bandas no espectro de deslocamento, porém, quando a mesma foi submetida a um maior tempo de exposição foi possível verificar a queima da amostra causada pelo laser. Ainda que o laser utilizado não tenha causado marcas relacionadas à queima da amostra ^{viii}, outra possibilidade para o aparecimento das poucas bandas observadas seria o fato de esta ter sido parcialmente aquecida, o que concordaria com resultados apresentados na literatura onde somente 2 bandas são observadas.¹²⁶ Ainda assim, dada a limitação do equipamento utilizado, não foi possível reduzir a intensidade de emissão do laser e dessa forma, o espectro obtido de melhor resolução (tempo de exposição máximo possível) foi o apresentado na figura 32. As bandas de maior intensidade, observadas em 1354 e 1581 cm^{-1} são respectivamente atribuídas ao estiramento C-N⁺ das estruturas carregadas do sal de esmeraldina e ao estiramento das ligações C=C das unidade quinóides. As bandas verificadas em menores número de onda, 874 e 750 cm^{-1} estão ligadas à deformação angular das ligações C-N=C fora do plano juntamente com a deformação angular das ligações N-H das unidades carregadas referentes à estrutura sal de esmeraldina.^{126,127,128,129,130,131,132} Para as bandas em 288 e 2840 cm^{-1} não foram encontradas referências concisas sobre suas atribuições. Acredita-se que a banda em 288 cm^{-1} esteja relacionada à presença de moléculas de HCl como dopante porém, tal ocorrência não foi observada na literatura. A banda em 2840 cm^{-1} , no caso de estar ocorrendo o aquecimento do material mesmo com os parâmetros de análise otimizados e não haverem sido observados sinal de tal efeito na amostra, pode ser atribuída à radiação de corpo negro/emissão térmica da amostra. Entretanto, nos estudos em que há, de fato, o aquecimento/queima da amostra pelo laser, tais regiões são facilmente visualizadas como pontos brancos pelo microscópio do próprio equipamento.^{126,128} Como para a amostra analisada tal efeito não foi verificado, esta banda permanece sem atribuição e se apresenta como uma característica da PANi sintetizada.

Ainda que tenha sido realizada a caracterização possível das bandas apresentadas pela amostra de PANi, o intuito da análise Raman, como descrito

^{viii} Visualizadas no microscópio do próprio equipamento.

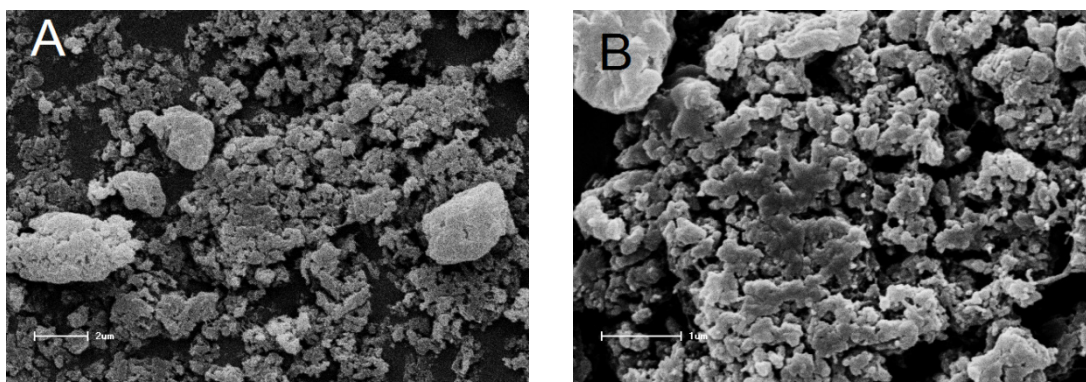
anteriormente, é futuramente fornecer um caráter comparativo frente aos espectros apresentados pelos compósitos ternários, ajudando na confirmação da presença deste polímero na estrutura do compósito sintetizado.

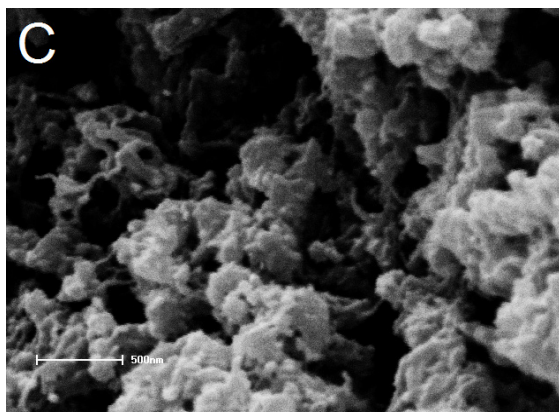
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A verificação da morfologia microestrutural superficial da amostra sintetizada e a comparação do tamanho médio das partículas frente ao apresentado pelas análises de DLS anteriores foram realizadas pela observação das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) sob diferentes níveis de ampliação.

Segundo Chao et al. (2005)¹³³, a PANi pode apresentar diferentes morfologias e cristalinidades, dependendo de como o polímero é sintetizado. A temperatura, tempo de reação, pureza dos reagentes e, principalmente a rota de síntese afetam estes fatores. As imagens apresentadas pelas figuras 33a, b e c correspondem à ampliações de 5.000, 15.000 e 30.000 vezes respectivamente e, indicam uma morfologia porosa consistente de partículas granulares compactas com superfície rugosa altamente aglomerada, apresentando grandes grupos sólidos de diferentes tamanhos. Tal morfologia apresenta relação com a literatura, onde segundo Mattoso, L. H.C. (1996)¹³⁴ a morfologia granular de maiores tamanhos está relacionada às formas dopadas de PANi.

Figura 33 - Imagens de MEV da amostra de PANi sintetizada a 0°C sem surfactante (A) ampliação de 5 mil vezes; (B) ampliação de 15 mil vezes; (C) 30 mil vezes.





Na observação da figura 33c, com aproximação de 30.000 vezes, é possível verificar o aspecto altamente poroso da PANi obtida, sendo uma característica relacionada aos parâmetros de síntese adotados. Tais parâmetros (meio ácido, baixa temperatura, adição por gotejamento e tempo de reação) produzem um polímero altamente insolúvel cuja porosidade se deve à formação de uma estrutura reticulada de moléculas poliméricas unidas entre si por ligações cruzadas.¹³⁴ A morfologia porosa apresentada é altamente desejável quando a aplicação deste polímero se dá como material constituinte de eletrodos de supercapacitores, pois permite uma eficiente percolação do eletrólito resultando em um alto armazenamento de carga e um rápido processo de carga e descarga.³⁵

A discrepância entre os valores de tamanho médio de partícula obtidos pela análise de DLS e os tamanhos observados nas análises de MEV pode estar relacionada ao tratamento por ultra som realizado previamente à análise de DLS (seção 3.7.1.5). Acredita-se que as partículas de maior ordem de grandeza são formadas pelo agrupamento de unidades menores devido à interações eletrostáticas entre si. As interações eletrostáticas entre as cargas são relativamente fortes, uma vez que ocorrem principalmente através das ligações duplas conjugadas via efeitos de ressonância e cargas introduzidas nas cadeias pelo efeito de dopagem ácida.⁷³ Dessa forma, o tratamento por ultra som para otimizar a dispersão da PANi no solvente DMSO previamente à análise de DLS poderia causar o desagrupamento de tais partículas em unidades menores, cujas cargas seriam estabilizadas pelo solvente. As análises de MEV não exigem tal tratamento prévio das amostras e dado este motivo, estas podem vir a apresentar partículas de maior tamanho médio.

Com as análises de MEV finaliza-se a caracterização estrutural da amostra de PANi sintetizada, onde os resultados apresentados permitiram tanto a identificação e

caracterização das propriedades do material obtido como a escolha dos parâmetros que serão utilizados na etapa da síntese deste polímero na reação de formação dos compósitos ternários futuramente apresentados.

4.4 Síntese e caracterização do compósito binário C/MnO₂

A primeira etapa da síntese dos compósitos ternários ocorre pelo ancoramento dos íons Mn^{2+} do sal $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ nos defeitos (espécies oxidadas) da superfície da matriz de carbono, seguida pela sua oxidação à MnO_2 utilizando como agente oxidante uma solução de $KMnO_4$, ver figura 10 (seção 4.1). Por esta razão, esta etapa da síntese foi realizada separadamente, adotando para tal os parâmetros definidos anteriormente no que se refere ao MnO_2 , ou seja, temperatura de aproximadamente 25°C e a não utilização de surfactante no meio reacional. Após sintetizado, o compósito binário C/ MnO_2 formado foi caracterizado estruturalmente por análises de DRX, DLS, FTIR, RAMAN e MEV. Em sua maioria, os resultados obtidos foram discutidos pela comparação entre estes e as propriedades apresentadas pelos materiais individualmente sintetizados.

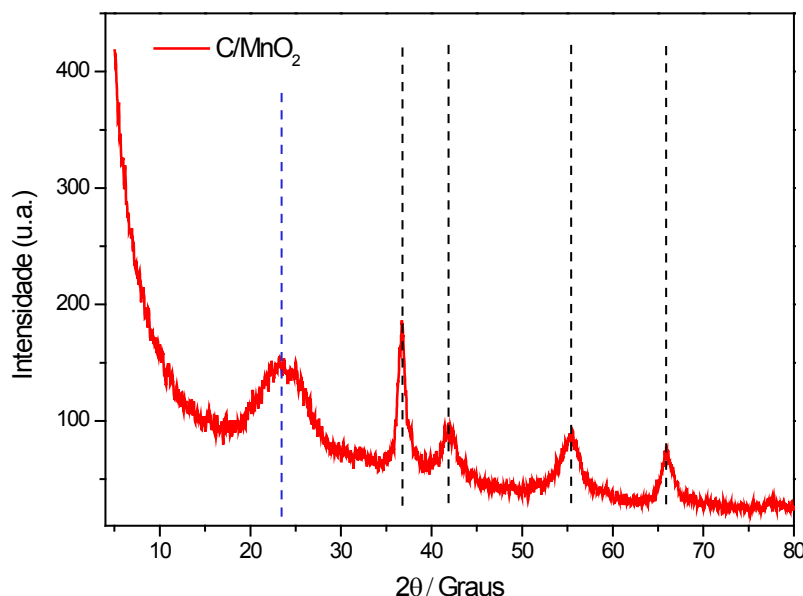
4.4.1 Difração de raios X

A identificação estrutural baseada no perfil cristalográfico do compósito binário sintetizado foi realizada pelo estudo dos difratogramas obtidos na análise de DRX do material, através do estudo dos picos de difração apresentados. No difratograma exibido pela figura 34 é claramente perceptível a existência dos picos apresentados pelo γ - MnO_2 juntamente com o padrão amorfo da matriz de carbono Printex 6L, ambos previamente estudados.

Tendo como base o difratograma da amostra de Mn(2a) apresentado pela figura 20, na seção 4.2 deste trabalho, a qual faz referência à amostra de MnO_2 sintetizado a 25°C sem surfactante, é possível verificar que os parâmetros de síntese adotados para que o compósito binário C/ MnO_2 apresentasse o óxido com a fase desejada foram satisfatórios. Tal afirmação pode ser corroborada pela presença dos picos em $2\theta = 37^\circ$, 42° , 56° e 67° , indicados no difratograma da figura 34 pelas

linhas pretas tracejadas, os quais são indexados à fase γ - do MnO_2 (JCPDS 16-0644), cuja discussão foi anteriormente apresentada.

Figura 34 - Difratograma obtido para o compósito binário C/ MnO_2 .



O pico em $2\theta = 22^\circ$ também característico do γ - MnO_2 (figura 20) não pôde ser verificado para o compósito binário C/ MnO_2 , isto se deve à sua sobreposição pelo pico em $2\theta = 24,6^\circ$ característico do pequeno grau de organização do carbono Printex 6L, marcado pela linha tracejada azul na figura 34. Sendo assim, no difratograma do compósito binário C/ MnO_2 é possível observar características que remetem aos dois componentes puros, indicando que estes estão realmente presentes.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

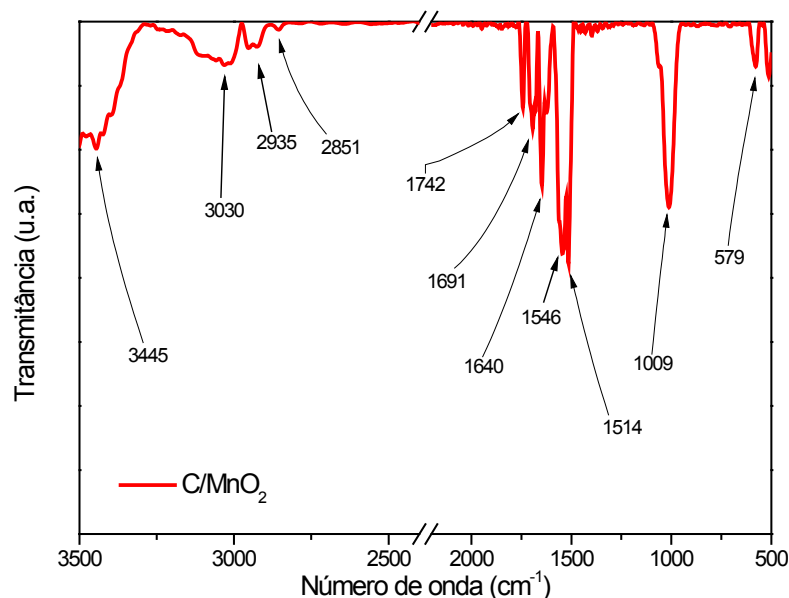
A presença de grupos funcionais no compósito binário C/ MnO_2 foi verificada pela análise de FTIR, cujas atribuições foram realizadas pela comparação do espectro deste com os espectros dos seus constituintes individuais.

Como discutido anteriormente na seção 4.1 deste trabalho, devido à complexidade da matriz de carbono adotada para a síntese, seu espectro de infravermelho também se apresenta extremamente complexo e com uma grande quantidade de bandas, as quais em sua maioria, se misturam à ruídos de fundo dada sua baixa intensidade de absorção, o que torna difícil a atribuição destas à

grupos funcionais específicos da sua estrutura. Também devido à sua estrutura, é esperada a presença, em sua superfície, de diferentes grupos oxidados com picos de absorção em números de onda próximos, muitas vezes se sobrepondo e assim formando bandas alargadas, onde a atribuição desta banda para apenas um grupo funcional acabe sendo erroneamente realizada. Ainda, diferentes grupos funcionais possivelmente presentes na amostra podem apresentar entre si absorções características nas mesmas faixas de número de onda e dessa forma, as poucas bandas apresentadas não podem ser exatamente atribuídas à somente um ou outro grupo funcional.

É possível identificar no espectro de infravermelho do composto binário C/MnO₂, figura 35, algumas bandas características do MnO₂ e ainda algumas bandas que podem ser atribuídas à matriz de carbono. Para tal verificação, comparou-se o espectro obtido para o composto binário com os espectros do dióxido de manganês (figura 24) e do carbono Printex 6L (figura 12) individualmente analisados.

Figura 35 - Espectro de infravermelho do composto binário C/MnO₂.



Algumas bandas características do γ -MnO₂ na forma de óxido hidratado, assim como obtido para a amostra sintetizada individualmente, podem ser observadas em 1640, 1514, 1009 e 579 cm⁻¹. As bandas observadas em 3445, 3030 a 2851, 1742, 1691 e 1546 cm⁻¹ são relativas às vibrações apresentadas por grupos funcionais característicos do carbono Printex 6L. Discussões referentes às bandas

características do carbono Printex 6L e do γ -MnO₂ foram apresentadas, respectivamente, nas seções 4.1 e 4.2 deste trabalho e sendo assim tornam-se dispensáveis tais abordagens neste momento.

Atribuições pertinentes às bandas observadas no espectro apresentado pela figura 35, são descritas na tabela 15. A tabela foi separada em duas partes; a primeira apresenta as bandas de infravermelho do compósito binário C/MnO₂ provenientes do MnO₂ e a segunda, bandas provenientes do carbono Printex 6L.

Tabela 15 - Atribuições das bandas de infravermelho observadas no espectro com compósito C/MnO₂.

MnO₂	
Valor apresentado (cm⁻¹)	Atribuição possível
1640	Estiramento Mn-O-H
1514	Deformação angular H-O-H
1009	Estiramento Mn=O
579	Estiramento Mn-O
Printex 6L	
Valor apresentado (cm⁻¹)	Atribuição possível
3445	Estiramento O-H de Ar-COOH
3030 - 2851	Estiramentos simétricos e assimétricos de C-H sp ² e sp ³
1742	Estiramento C=O éster ou, C=O de cetona
1691	C=O de Ar-COOH
1546	Estiramento C=C de anel aromático

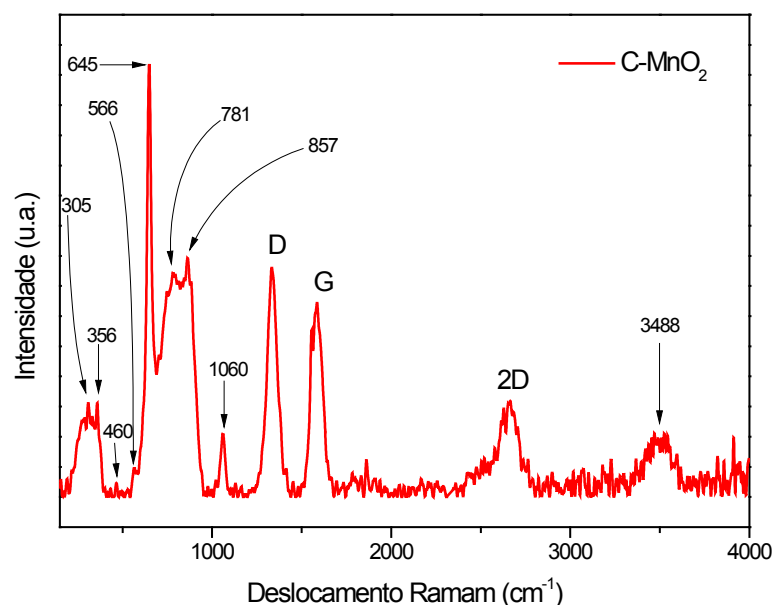
Inicialmente, e de acordo com a tabela de atribuições, é possível verificar a presença de duas novas bandas, em 3445 e 1691 cm⁻¹, as quais podem ser relacionadas ao carbono Printex 6L e não haviam sido observadas anteriormente (figura 12). Em 3445 cm⁻¹ a banda pode ser atribuída ao estiramento das ligações O-H e em 1691 às ligações C=O, ambas vibrações de estiramento características de ácido carboxílico ligado a anel aromático. O motivo pelo qual tais bandas não foram observadas anteriormente pode ser devido à sobreposição destas por bandas próximas de outros grupos funcionais. A banda em 3445 cm⁻¹ é passível de sobreposição pela banda de O-H livre de água residual (3550 - 3200 cm⁻¹); se a

intensidade desta banda diminui, bandas de menor intensidade sobrepostas por ela podem aparecer. Para o caso da banda verificada em 1691 cm^{-1} , ausente no espectro do carbono, a mesma pode ser constituinte da banda com máximo em 1619 cm^{-1} apresentada pelo espectro do Printex 6L, ou estar sobreposta por esta devido à sua baixa intensidade. De fato, como já discutido, a presença de bandas de diferentes grupos funcionais em uma faixa próxima de números de onda resulta na formação de uma banda alargada que está relacionada à todos os grupos funcionais que a formam, tornando errônea a sua atribuição a apenas um grupo funcional. Exemplo disso é a presença da banda em 991 cm^{-1} no espectro do Printex 6L (figura 12) relativa à deformação angular da ligação C=C-H e que não é observada no espectro do compósito C/MnO₂. A explicação para tal observação é a sobreposição desta pela banda em 1009 cm^{-1} do compósito binário (figura 35), tornando-a mais larga e de maior intensidade, atribuída como característica do estiramento Mn=O. A atribuição é feita à somente um grupo funcional, porém, dois grupos funcionais podem constituir esta banda.

A observação de grupos funcionais oxidados no espectro de infravermelho do compósito binário indica que mesmo as partículas de MnO₂ estando ancoradas nestes sítios, ainda existem grupos disponíveis para o ancoramento. Tal explicação é viável visto que o compósito binário é formado por 50% de cada componente em massa e sendo assim, devido ao carbono apresentar uma relação massa/volume muito maior que o MnO₂, a massa total de dióxido sintetizada não é capaz de ocupar a totalidade dos sítios disponíveis da matriz de carbono.

4.4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

Com a finalidade de verificar o nível de oxidação presente na superfície da matriz de carbono após o ancoramento do MnO₂ nos sítios disponíveis através da relação de área entre as bandas D e G do Printex 6L, e também identificar bandas características do óxido no espectro do compósito binário, foi realizada a análise de espalhamento Raman do mesmo, cujo resultado é apresentado pela figura 36.

Figura 36 - Gráfico de espalhamento Raman para a compósito binário C/MnO₂.

As bandas D, G e 2D foram apresentadas na seção 4.1 deste trabalho e são características do carbono Printex 6L. Como descrito anteriormente na mesma seção, a verificação do nível de defeitos superficiais na matriz de carbono, entenda-se defeitos grupos funcionais contendo oxigênio, pode ser realizada pela relação entre a integral de área das bandas D e G. Sendo assim, esta relação foi calculada para compósito binário C/MnO₂ e comparado com o carbono Printex 6L analisado individualmente (figura 17 e tabela 10), afim de observar a ocorrência de uma possível alteração no nível de oxidação do carbono após o ancoramento do MnO₂. Ambos os resultados são apresentados na tabela 16.

Tabela 16 - Comparação dos níveis de oxidação do compósito binário C/MnO₂ e o carbono amorfo Printex 6L.

Carbono Printex 6L		Compósito binário C/MnO ₂	
$\int D$	137497.377	$\int D$	28151.545
$\int G$	87715.7058	$\int G$	26677.864
$\frac{\int D}{\int G}$	1,56	$\frac{\int D}{\int G}$	1,05

Após a resolução dos cálculos integrais e a obtenção da relação entre a área das bandas D e G do compósito binário C/MnO₂, juntamente com a sua comparação

com o carbono Printex 6L anterior ao ancoramento, de acordo com a tabela 16 é possível observar que houve uma redução do nível de oxidação apresentado pelo carbono Printex 6L após o ancoramento do MnO_2 nos seus sítios oxidados. O carbono individualmente analisado apresentou uma relação D/G de 1,56 enquanto que o compósito binário C/ MnO_2 apresentou uma relação de 1,05. Tal evidência era esperada e confirma que o óxido utiliza os grupos oxidados presentes na superfície da matriz de carbono para se ligar à ela. O valor de 1,05 indica que o C/ MnO_2 ainda apresenta sítios oxidados em sua superfície, ou seja, nem todos foram "preenchidos" pelo dióxido de manganês. Esta afirmação apresenta concordância com a discussão sobre grupos funcionais oxidados ainda presentes no espectro de infravermelho deste compósito após o ancoramento do MnO_2 , onde devido ao carbono apresentar uma relação massa/volume muito maior que o MnO_2 , a massa total de dióxido sintetizada não é capaz de ocupar a totalidade dos sítios disponíveis da matriz de carbono. Desta maneira, grupos funcionais ainda devem estar presentes na sua superfície.

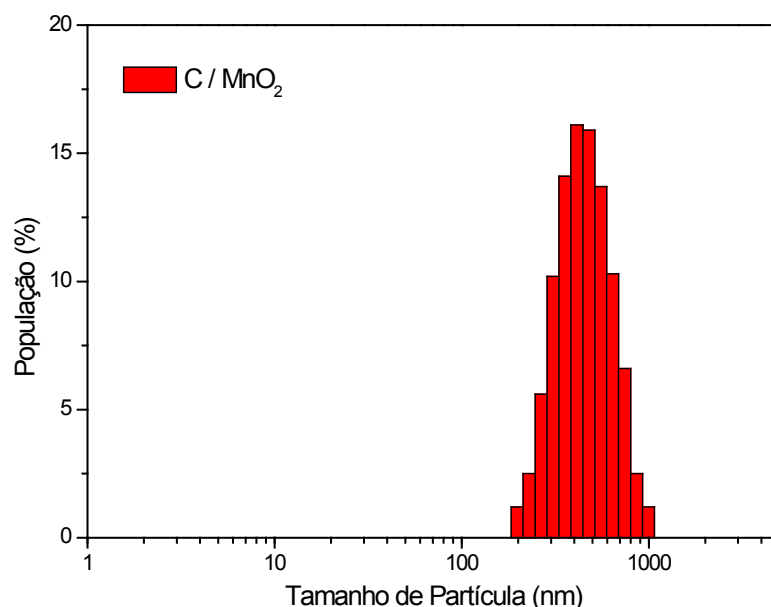
As bandas apresentadas em 305, 356, 460, 566, 645, 781, 857, 1060 e 3488 cm^{-1} são características do γ - MnO_2 , apresentando picos particulares das estruturas pirolusita e ramsdelita, as quais podem ser verificadas no espectro da figura 26. De acordo com a discussão já apresentada na seção 4.2 no que se refere ao espectro Raman da figura 26, bandas em números de onda próximos da faixa entre 500 e 750 cm^{-1} observados no espectro da figura 36 (566, 645 e 781 cm^{-1}), são considerados como característica para a fase γ - de MnO_2 , correspondendo ao estiramento das ligações das unidades octaédricas de $[\text{MnO}_6]$. Os picos em números de onda mais baixos, na faixa de 250 a 500 cm^{-1} (305, 356 e 460 cm^{-1}) podem ser atribuídos aos diferentes tipos de deformações angulares das ligações Mn-O-Mn e Mn-O-H devido à comprovada presença de água de hidratação na amostra. A banda em 1060 cm^{-1} está relacionada à vibração entre octaedros adjacentes das diferentes estruturas que compõe a fase γ - do dióxido (pirolusita e ramsdelita). Em 3488 cm^{-1} a banda apresentada pode ser atribuída ao resultado da superposição dos diversos modos de vibração da ligação O-H, não sendo possível identificar tal banda como proveniente da presença de água livre, devido à secagem incompleta da amostra, ou à água de hidratação do óxido. Assim como para a amostra de MnO_2 sintetizada individualmente, apesar da possibilidade de atribuição da banda em 847 cm^{-1} à

modos de estiramento (respiração) da rede octaédrica do γ -MnO₂, devido à sua incerteza esta permaneceu sem caracterização.

4.4.4 - Espalhamento dinâmico da luz

A distribuição dos tamanhos de partículas apresentada pelo compósito binário C/MnO₂ após o ancoramento do MnO₂ sobre a matriz de carbono, foi obtida pela análise de DLS da amostra e é apresentada pela figura 37 .

Figura 37 - Gráfico de DLS do compósito binário C/MnO₂.



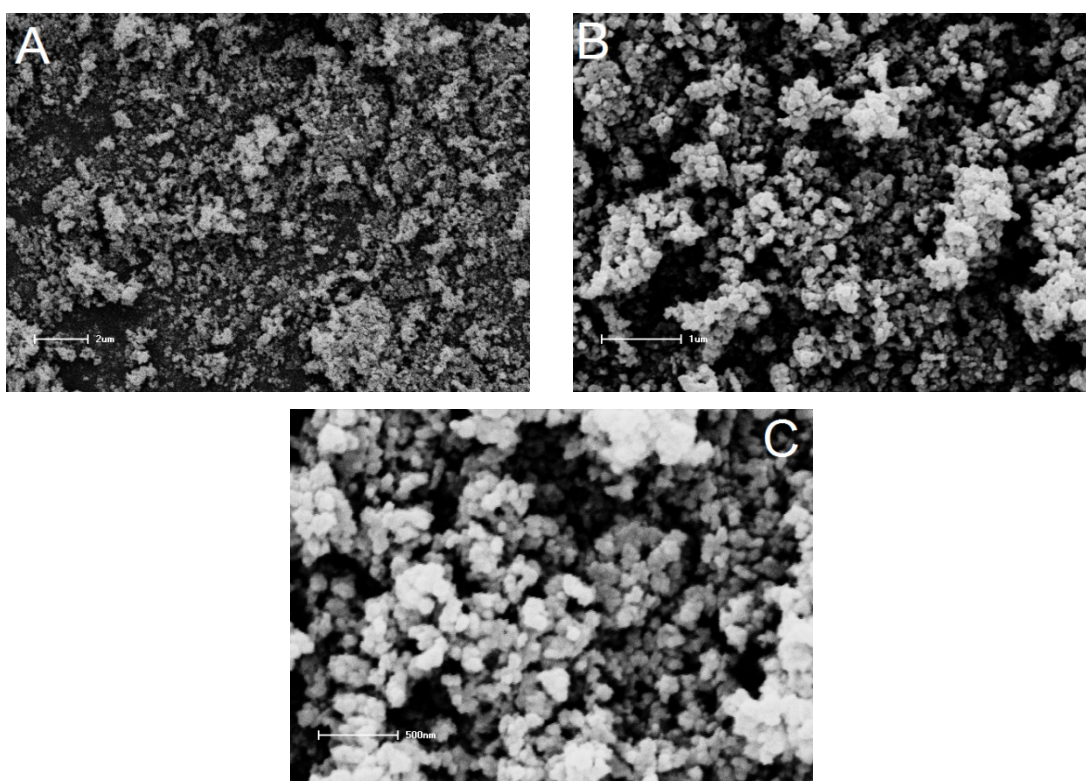
O resultado da análise de DLS apresentado na figura 37 indica uma distribuição de tamanhos parecida com a obtida para o carbono Printex 6L na figura 18. Porém, pode-se verificar que a distribuição referente ao compósito binário apresenta um deslocamento do tamanho médio das partículas para maiores valores; de 159,82 para o Printex 6L individual (seção 4.1.4 - tabela 11) à 471,11 nm após o ancoramento, fornecendo novamente uma forte indicação de que o MnO₂ esteja realmente ancorando na superfície da matriz de carbono devido ao aumento do tamanho de suas partículas. Em relação ao MnO₂, quando individualmente sintetizado suas partículas apresentam tamanho médio de 213,18 nm (seção 4.2.2), porém, a diferença entre o tamanho médio das partículas de carbono pré e pós ancoramento do dióxido não atinge tal magnitude, o que sugere que a síntese do MnO₂ sobre a superfície do carbono forma partículas de tamanho médio ligeiramente

superior ao apresentado quando este composto é sintetizado individualmente. Baseado nos valores apresentados, acredita-se que o MnO_2 forme uma camada relativamente fina sobre a superfície do carbono Printex 6L.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A figura 38 mostra as imagens de MEV obtidas para o compósito binário C/ MnO_2 em diferentes níveis de ampliação. Pela observação das imagens é possível concluir que o compósito apresenta uma morfologia granular, característica da matriz de carbono Printex 6L.

Figura 38 - Imagens de MEV da amostra de C/ MnO_2 ampliada (A) 5 mil vezes; (B) 15 mil vezes; (C) 30 mil vezes.



O resultado da análise de DRX do compósito binário C/ MnO_2 (figura 34) apresenta um difratograma contendo picos característicos do $\gamma\text{-MnO}_2$ individualmente sintetizado (figura 20 - $\text{Mn}(2a)$), porém, as imagens de MEV acima não apresentam a morfologia de nanobastões para o dióxido de manganês, como anteriormente verificada (figura 27). A não observação desta morfologia característica sugere que esteja realmente ocorrendo o ancoramento do MnO_2 sobre

os sítios oxidados da superfície da matriz de carbono na forma de finas camadas micro cristalinas, como proposto pela figura 10.

Ainda nas imagens apresentadas acima, podem ser observadas partículas de tamanho médio inferior ao apresentado pela análise de DLS; tais partículas não se apresentam livres em solução e são parte componente de aglomerados maiores. Os valores de tamanho médio de partícula apresentados então por DLS provavelmente remetem à estes agregados maiores onde as menores partículas estão ligadas. As partículas menores, devido a não se encontrarem livres em solução, não são detectadas pela análise. Diferentemente do ocorrido para a PANi (seção 4.3), o tratamento do compósito binário por ultra som previamente à análise de DLS não causa a separação dos aglomerados. Neste caso, estes não estão unidos pela atuação de forças eletrostáticas entre si, e sim por ligação químicas fortes metal - oxigênio. Dessa forma, embora as imagens de MEV apresentem pequenas partículas, a análise de DLS somente observará a estrutura aglomerada como um todo.

4.5 Síntese e caracterização dos compósitos ternários C/MnO₂/PANi

A primeira etapa da síntese proposta para os compósitos ternários é a formação de uma camada de MnO₂ sobre a superfície da matriz de carbono. Esta etapa foi realizada e estudada separadamente na seção anterior. A segunda etapa, é a polimerização da anilina sobre o compósito binário C/MnO₂ já formado, de modo que o polímero formado recubra o compósito binário pela formação de ligações de hidrogênios com os átomos de oxigênio do MnO₂. A polianilina pode também formar ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas com os grupos oxidados na superfície da matriz de carbono, contribuindo para a formação do recobrimento do material como um todo. Sendo assim, afim de observar e estudar suas propriedades, os compósitos ternários formados por carbono amorfo Printex 6L, MnO₂ e PANi, de diferentes proporções, foram sintetizados de acordo com o apresentado no item 3.6 da seção materiais e métodos e então, caracterizados estrutural e eletroquimicamente.

Conforme apresentado no item acima descrito, foram sintetizados nove diferentes compósitos ternários, os quais são divididos em 3 grupos com 3 subgrupos cada, onde a diferença entre os grupos se dá pela alteração da relação

percentual em massa entre a quantidade de carbono e compósito binário (MnO_2/PAni), e a diferença entre os subgrupos ocorre pela variação da relação percentual em massa entre MnO_2 e PAni neste compósito binário, ainda respeitando a porcentagem definida pelo grupo (ver tabelas 6, 7 e 8 do item 3.6).

Os grupos e subgrupos adotados basicamente variam entre si todos os componentes do compósito ternário, permitindo que seja obtido um perfil de resposta quando é realizada apenas uma pequena alteração na sua composição. Assim, os diferentes compósitos ternários apresentam desde uma grande quantidade de carbono amorfo frente à MnO_2 e PAni, variando até uma grande quantidade em massa de MnO_2 e PAni em relação ao carbono amorfo, possibilitando uma clara observação das características de cada componente.

4.5.1 Difração de raios X

A primeira caracterização foi realizada pela comparação dos difratogramas obtidos pela análise de DRX dos diferentes compósitos ternários sintetizados, com os difratogramas dos componentes individualmente sintetizados e anteriormente caracterizados. Os difratogramas dos compósitos ternários foram agrupados segundo seus grupos e são apresentados pelas figuras 39, 40 e 41. Para facilitar a compreensão dos grupos e subgrupos, as tabelas 6, 7 e 8 apresentadas no item 3.6 da seção materiais e métodos, referentes aos grupos 1, 2 e 3 respectivamente, são reapresentadas abaixo dos difratogramas característicos de cada grupo.

Figura 39 - Difratogramas dos compósitos ternários do grupo 1.

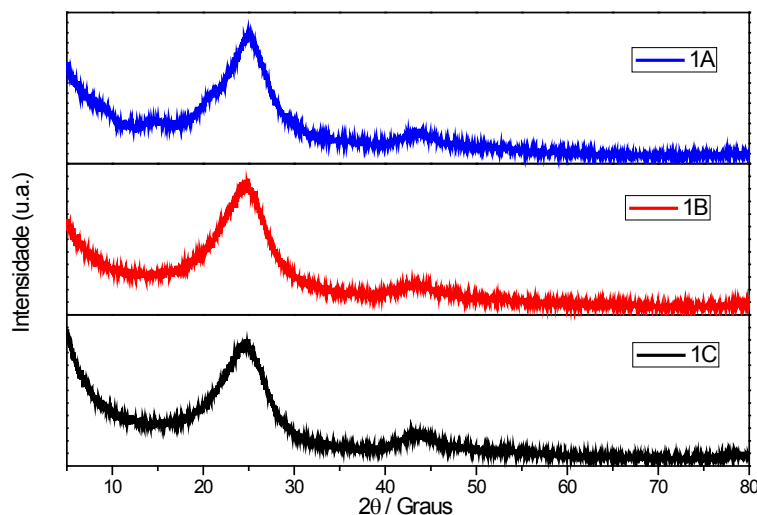


Tabela 6 - Divisão proporcional do grupo 1 e seus subgrupos.

Grupo 1	Carbono amorfo	Binário (MnO_2:PAni)	
	75%	25%	
Subgrupos		MnO_2	PAni
1a		10%	90%
1b		50%	50%
1c		90%	10%

Os nove difratogramas obtidos foram separados em 3 grupos de acordo com sua proporção de síntese. A figura 39 apresenta todos os compósitos do grupo 1, sintetizados com 75% de carbono amorfo Printex 6L e 25% de material binário (MnO_2 /PAni) em massa. A figura 40 representa o grupo 2, com parâmetros de 50% de Printex 6L e 50% de material binário e a figura 41 o grupo 3, onde 25% do compósito é carbono amorfo e 75% é material binário.

É possível perceber uma mudança no perfil de resposta dos compósitos ternários à medida em que a quantidade de material binário é aumentada nas amostras. No grupo 1, figura 39, onde somente 25% da massa do compósito é de material binário, o volume ocupado pelos 75% de carbono amorfo é maior que o volume de PAni/ MnO_2 independente do subgrupo adotado, e dessa forma, tanto para o subgrupo com maior quantidade de PAni, 1A, como para o subgrupo com maior quantidade de MnO_2 , 1C, o volume de material binário sintetizado não é suficiente para que haja um efetivo recobrimento da matriz de carbono e assim, estes materiais se encontram fracamente dispersos em sua superfície. Ainda dentro do grupo 1, é perceptível que somente o difratograma "1A" apresenta uma modificação no perfil de difração apresentado quando comparado aos demais apresentados pela mesma figura, verificada por uma pequena deformação no principal pico de difração em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$. O subgrupo "a" indica que dentro dos 25% determinados pelo grupo 1, 90% do material binário é composto de PAni, ou seja, tal compósito apresenta um maior volume de polímero que os demais deste grupo. Dessa forma, a observação na mudança do perfil de difração quando é aumentado o percentual de polímero na amostra deve estar relacionada à alteração do volume deste componente no total do compósito. Outra evidência que corrobora com o apresentado é a presença de uma banda em aproximadamente $2\theta = 15^\circ$, a

qual apresenta relação com as características da PANi sintetizada individualmente a 0°C (figura 28). Tal banda não é observada para os demais subgrupos do grupo 1.

Esta observação pode ser explicada por duas hipóteses que naturalmente não se excluem. A primeira hipótese toma base na observação de que entre os subgrupos do grupo 1, onde a massa de material binário é relativamente pequena, somente o "1A" (90% PANi) apresentou indicação da existência do polímero no compósito. Com base nisto e ainda nos valores de massa apresentados pela tabela 17, sugere-se que para que se torne possível a observação e caracterização estrutural de um componente individual presente no compósito ternário, deve ser necessário que este apresente um volume mínimo disperso sobre a amostra como um todo. Em um pequeno volume, segundo esta hipótese, o fator estrutura apresentado pelo material não satisfaz o necessário para que se obtenha as intensidades de difração que representam sua estrutura cristalina. Em concordância, está o fato de que quando são sintetizados compósitos com menores quantidades de PANi, não são observados em seus difratogramas padrões característicos que possam ser relacionadas à este polímero. Uma segunda hipótese seria baseada no fato de que a baixa quantidade de material sintetizado estaria extremamente dispersa na superfície da matriz de carbono e dessa forma, não seria suficiente para produzir uma estrutura organizada e cristalina, portanto nenhum pico característico estaria presente no difratograma do compósito, apresentando um perfil amorfo. Nenhuma das hipóteses possui veracidade teórica, já que não foram encontradas referências literárias que confirmassem tais fenômenos. Todas as hipóteses foram discutidas e formuladas com base na observação dos difratogramas obtidos. Apesar de nenhuma delas ter sido adotada como fidedigna para a explicação das observações, é evidente que o perfil de difração contendo picos característicos de cada material somente é perceptível a partir de uma determinada quantidade em massa que este material apresenta em relação ao compósito ternário como um todo. Portanto, independente de se considerar uma ou outra hipótese, os fenômenos observados nos difratogramas serão discutidos em termos da relação massa/volume dos constituintes individuais frente à relação massa/volume total do compósito. Diante deste contexto, a alteração no padrão de difração exibido pelo compósito 1A pode ser explicado pelo fato de que o volume correspondente à massa de PANi sintetizada nesse compósito atinge um limite mínimo que satisfaz os parâmetros necessários para que sua estrutura passe a ser resolvida pela técnica de DRX.

A ausência do perfil característico da PAni nos demais subgrupos indica que a alteração da sua massa nos compósitos ternários do grupo 1, de 90% (1A) para 50% (1B) e 10% (1C), causa uma redução do volume relativo deste componente frente ao total do compósito e, conseqüentemente, uma redução no grau de recobrimento da matriz de carbono, onde assim, grande parte da superfície deste não apresentará recobrimento. Dessa forma, o difratograma obtido para compósitos do grupo 1 com baixo volume de PAni (1B e 1C) apresentará um perfil amorfo que será governado pelo padrão de difração da matriz de carbono, em excesso.

Tabela 17 - Massa de cada componente nos compósitos ternários do grupo 1.

Grupo 1	Carbono amorfo	Binário (MnO ₂ :PAni)	
	75%	25%	
Massa utilizada	1,5g	0,5g	
Massa total	2,0g		
Subgrupos	Massa MnO ₂ (g)		Massa PAni(g)
1a	0,05		0,45
1b	0,25		0,25
1c	0,45		0,05

Em todos os subgrupos, a soma das porcentagens de cada componente do material binário atinge 100% e sendo assim, quando a massa de PAni é reduzida em uma determinada porcentagem, conseqüentemente a massa de MnO_2 é aumentada na mesma magnitude. Dessa forma, ainda para o grupo 1, teoricamente seria esperada uma reciprocidade no fato de que quando 90% da massa do material binário é composta de PAni (1A) é possível observar uma pequena alteração no padrão de difração apresentado, ou seja, seria esperado que quando 90% de MnO_2 estivessem presentes (1C), houvesse no difratograma deste compósito o início da presença de picos característicos deste óxido. No entanto, esta reciprocidade não é observada e pode ser novamente explicada em termos do volume apresentado, neste caso, pelo MnO_2 . O volume apresentado pela PAni, quando comparadas mesmas massas, é largamente maior que o volume do MnO_2 , assim, como a presença da PAni no compósito 1A é praticamente imperceptível mesmo com um volume muito maior que o MnO_2 , é justificado que para este composto quando na mesma proporção de 90% (1C), não sejam observados picos de difração característicos devido ao seu reduzido volume, como de fato ocorre.

No grupo 2, a quantidade de material binário presente no compósito ternário é dobrada, sendo assim fixada em 50%. O difratogramas obtidos para cada um dos seus compósitos são apresentados na figura 40.

Figura 40 - Difratogramas dos compósitos ternários do grupo 2.

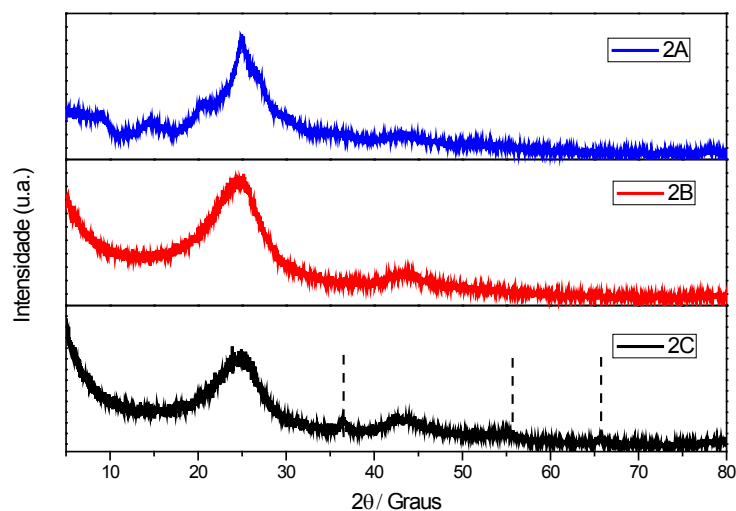


Tabela 7 - Divisão proporcional do grupo 2 e seus subgrupos.

Grupo 2	Carbono amorfo	Binário (MnO_2:PAni)	
	50%	50%	
Subgrupos		MnO_2	PAni
2a		10%	90%
2b		50%	50%
2c		90%	10%

É possível observar que as características apresentadas pelo grupo 2 se tornam mais evidentes quando comparadas ao grupo 1. No compósito "A" do grupo 1 verifica-se apenas uma indicação da presença da PAni pela comparação entre seu difratograma e dos demais compósitos do grupo; já no difratograma do compósito "A" do grupo 2 estão presentes picos mais definidos e com um perfil de difração característico da polianilina sintetizada individualmente a 0° neste mesmo trabalho (figura 28, seção 4.3.1). Novamente, a conclusão retirada das hipóteses anteriormente adotadas, que se refere ao volume dos componentes no compósito ternário, se faz válida para a explicação das particularidades observadas. Quando há uma transição do grupo 1 para o grupo 2, é dobrada a quantidade de material binário na amostra e isso faz com que no compósito 2A, figura 40, a quantidade

proporcional de 90% em massa de PANi seja o dobro da apresentada pelo compósito 1A. Com base na observação da figura 39, onde um menor volume de PANi tornou possível a percepção de uma pequena alteração no perfil de difração, seria esperado para o difratograma do compósito 2A, de maior volume de polímero, que este apresentasse um padrão característico de picos da PANi. De fato, pela figura 40 é possível perceber que realmente seu difratograma apresenta o padrão de difração característico da PANi, discutido anteriormente neste trabalho (seção 4.3.1). A tabela 18 apresenta os valores de massa para todos os componentes que formam os compósitos do grupo 2.

Tabela 18 - Massa de cada componente nos compósitos ternários do grupo 2.

Grupo 2	Carbono amorfo	Binário (MnO_2:PANi)
	50%	50%
Massa utilizada	1.0g	1.0g
Massa total	2,0g	
Subgrupos	Massa MnO_2(g)	Massa PANi
2a	0,1	0,9
2b	0,5	0,5
2c	0,9	0,1

Ainda nos compósitos do grupo 2 é possível perceber que está presente a reciprocidade esperada no grupo 1. No difratograma apresentado pelo compósito 2C é possível verificar uma modificação no perfil de difração que remete à amostra de MnO_2 individualmente sintetizada neste trabalho (figura 20 - $Mn(2a)$), cujos picos característicos se localizam em aproximadamente $2\theta = 37^\circ$, 56° e 67° , marcados na figura 40 pelas linhas tracejadas. Neste caso, é sugerido que o volume apresentado pelo MnO_2 quando 0,9g desse óxido (2C) estão presentes no compósito, se fazem suficientes para satisfazer o provável limite mínimo para sua resolução estrutural.

É importante observar na figura 40 que no compósito 2A não são verificados picos característicos do MnO_2 e no compósito 2C não são observados picos da PANi. Estas observações podem ser explicadas com base nos valores de massa dos constituintes destes compósitos, apresentados pelas tabelas 17 e 18. No grupo 1, figura 39, a observação de um padrão de difração diferente do apresentado pelos compósitos somente é perceptível quando a PANi está presente como 90% da composição do material binário, o que neste caso corresponde a uma massa de

0,45g; massas menores de PANi, quando se mantém a massa total de compósitos, não parecem ter sua estrutura resolvida pela análise de raios X (hipóteses discutidas anteriormente). Dessa forma, quando observa-se a tabela 18 contendo os valores de massa do compósito 2C verifica-se que a massa de polianilina formada é de 0,1g, valor que não atinge o mínimo observado para que este componente tenha um padrão de estrutura detectada pela técnica de DRX. Por este motivo, a PANi não é visualizada no difratograma do compósito 2C, em que o MnO_2 corresponde a 90% do material binário. O mesmo é válido para o compósito 2A. O valor de massa em que o MnO_2 parece apresentar volume mínimo para ser detectado é referente ao compósito 2C e pode ser visto na tabela 18, correspondendo a 0,9g. O compósito 2A apresenta somente 0,1g de MnO_2 e por este motivo somente a PANi pode ser identificada no seu difratograma.

Nos compósitos do grupo 3 a proporção de material binário é aumentada ainda mais e somente 25% de toda a massa do compósito é formada por carbono amorfo. Os difratogramas obtidos para os compósitos deste grupo, juntamente com sua respectiva tabela de divisão percentual são apresentados na figura 41 e tabela 8 (reapresentação) a seguir.

Figura 41 - Difratogramas dos compósitos ternários do grupo 3.

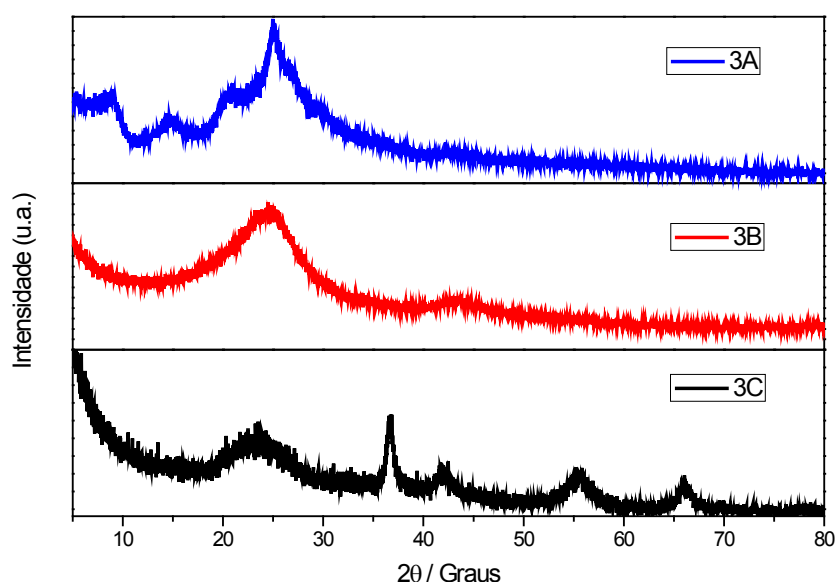


Tabela 8 - Divisão proporcional do grupo 3 e seus subgrupos.

Grupo 3	Carbono amorfo	Binário (MnO_2:PAni)	
	25%	75%	
Subgrupos		MnO_2	PAni
3a		10%	90%
3b		50%	50%
3c		90%	10%

Nos difratogramas destes compósitos são ainda mais perceptíveis os perfis de difração característicos de cada componente do material binário; seja da PAni no compósito 3A, onde 90% do total do material binário é composto pelo polímero, ou do MnO_2 no compósito 3C, onde 90% do total do material binário é composto pelo dióxido. Nestes compósitos os padrões de difração tanto da PAni como do MnO_2 ficam ainda mais evidentes devido ao aumento da quantidade em massa e conseqüentemente dos volumes destes nos seus respectivos compósitos ternários.

No compósito 3A, segundo a tabela 19, a massa de PAni corresponde a 1,35g, o que representa 3 vezes o valor mínimo de detecção, visto no compósito 1A. Devido a isso, seu difratograma apresenta picos bem definidos e um perfil de difração fiel ao apresentado pela PAni individualmente sintetizada neste trabalho (figura 28). Assim como para o compósito 2A, no difratograma do compósito 3A não são observados picos característicos do MnO_2 . A explicação para tal fato é a mesma já colocada anteriormente.

Tabela 19 - Massa de cada componente nos compósitos ternários do grupo 3.

Grupo 3	Carbono amorfo	Binário (MnO ₂ :PAni)	
	25%	75%	
Massa utilizada	0,5g	1,5g	
Massa total	2,0g		
Subgrupos		Massa MnO ₂ (g)	Massa PAni
3a		0,15	1,35
3b		0,75	0,75
3c		1,35	0,15

O mesmo observado acima se estende ao compósito 3C. A quantidade em massa do dióxido de manganês supera em 1,5 vezes o valor mínimo observado para que sua estrutura seja passível de detecção e dessa maneira, seu difratograma se

apresenta de forma clara e com picos bem definidos. O padrão de difração apresentado pode ser claramente indexado ao MnO_2 individualmente sintetizado anteriormente por este trabalho (figura 20). Assim como já discutido, neste compósito também não são observados picos característicos da PANi, devido à sua quantidade em massa não apresentar um volume passível de detecção.

Os compósitos 1B, 2B e 3B apresentaram, todos, o mesmo padrão de difração apresentado pelo carbono Printex 6L, independente da massa de cada componente sintetizada. Baseado nestas observações, acredita-se que nesta proporção em massa do material binário, 50%/50%, uma das propriedades do compósito seja a tendência à formar uma estrutura amorfa.

Independente das particularidades de cada grupo no que se refere ao volume de cada componente do material binário no compósito ternário como um todo, pelas análises de DRX é possível afirmar que os compósitos foram satisfatoriamente sintetizados e sendo assim concordam com o objetivo proposto. Mesmo com algumas limitações, é possível identificar a presença estrutural dos diferentes componentes nos compósitos ternários e ainda verificar a resposta que estas estruturas apresentam quando são alteradas as quantidades em massa dos compostos que formam o material binário.

4.5.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Com o intuito de visualizar e assim identificar grupos funcionais dos diferentes componentes presentes nos espectros dos compósitos ternários, principalmente no que se refere aos subgrupos 1B, 2B e 3B cujas estruturas não puderam ser observadas nos seus respectivos difratogramas de raios X, todos os nove compósitos ternários formados foram analisados por medidas de FTIR. Os espectros obtidos pelas análises são apresentados pelas figuras 42, 43 e 44 a seguir, onde as principais bandas observadas foram atribuídas à grupos funcionais específicos pela comparação entre estas e as bandas apresentadas pelos espectros dos componentes individualmente sintetizados (Itens 4.1, 4.2 e 4.3). Seguindo o modelo apresentado pelas análises de DRX, os espectros obtidos foram agrupados segundo os grupos que governam seus parâmetros de síntese.

Figura 42 - Espectros de infravermelho dos compósitos ternários do grupo 1.

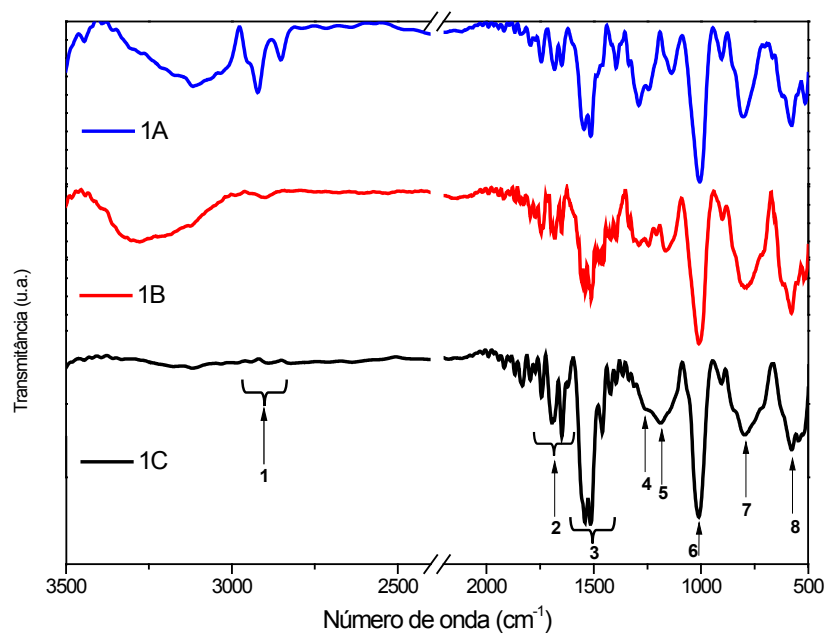


Figura 43 - Espectros de infravermelho dos compósitos ternários do grupo 2.

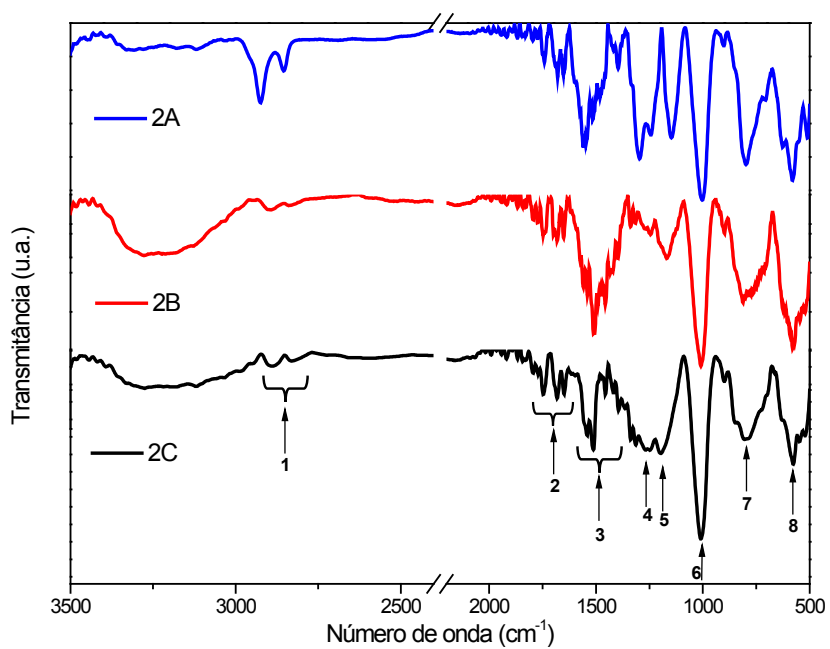
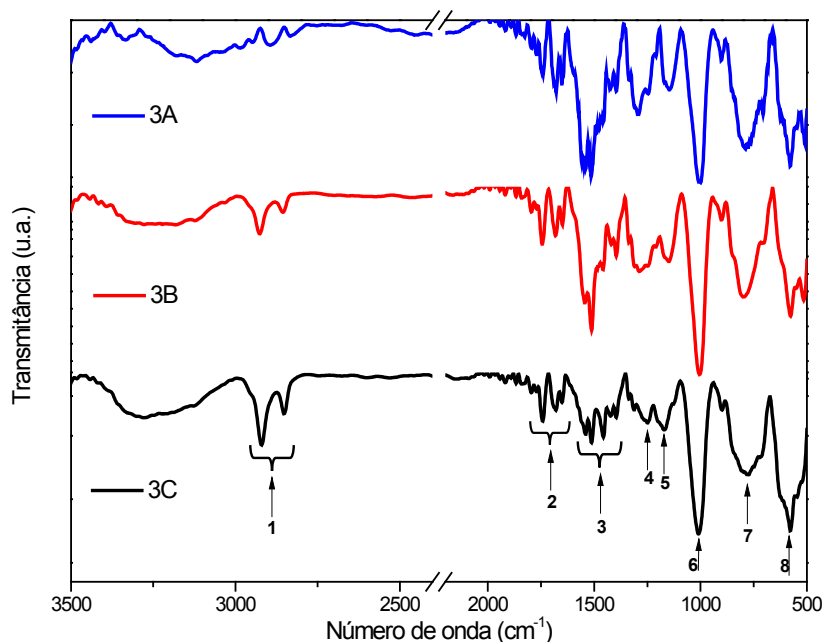


Figura 44 - Espectros de infravermelho dos compósitos ternários do grupo 3.

Uma análise dos espectros obtidos para os nove diferentes compósitos ternários permitem uma clara observação da existência de um padrão de transmitância no que se refere à valores de número de onda das bandas apresentadas, variando exclusivamente na largura e na intensidade destas; onde a primeira variação pode ser explicada pela sobreposição de bandas de diferentes grupos funcionais devido à complexidade da estrutura analisada, e a segunda está relacionada à diferença de massa utilizada nas pastilhas de KBr durante a análise. Visto que há um padrão apresentado pelos espectros, as principais bandas identificadas foram numeradas de 1 a 8 nos espectros e suas atribuições apresentadas na tabela 20, juntamente com a seção à que sua discussão corresponde.

Tabela 20 - Possíveis atribuições às bandas de infravermelho observadas nos espectros dos diferentes compósitos ternários.

Nº da Banda	Faixa de/ou número de onda observado (cm ⁻¹)	Possível Atribuição
1	2950 - 2820	Estiramento assimétrico e simétrico de CH sp ²⁽³⁾
2	1747 - 1744	Estiramento C=O possível de éster ou cetona ⁽¹⁾
	1687 - 1679	Estiramento C=C de anel quinóide ⁽³⁾
	1655 - 1645	Estiramento Mn-O-H do óxido hidratado ⁽²⁾

3	1552 - 1543	Estiramento C=N de anel quinóide ⁽³⁾
	1520 - 1514	Deformação angular H-O-H ⁽²⁾
	1420 - 1400	Estiramento C=C de anel benzenóide ⁽³⁾
4	1270-1300	Estiramento N-C do anel benzenóide ⁽³⁾
5	1140 - 1190	Estiramento dos anéis na forma B-NH ⁺ =Q ⁽³⁾
6	1012 - 1002	Estiramento Mn=O ou
		Deformação angular Mn-O-H ⁽²⁾
7	810 - 790	Deformação angular C=C-H ⁽¹⁾
8	576	Estiramento Mn-O ⁽²⁾

(1) Seção 4.1.2 referente ao carbono Printex 6L; (2) Seção 4.2.3 referente ao MnO₂; (3) Seção 4.3.3 referente à PAni.

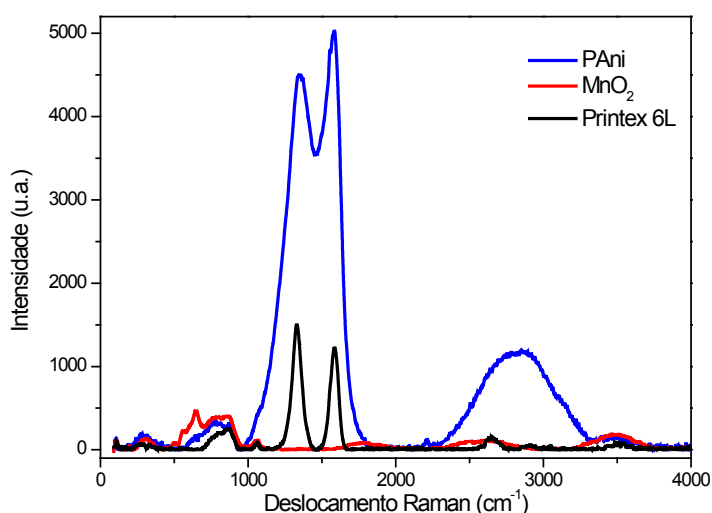
A observação das bandas apresentadas pelos diversos espectros juntamente com a análise das atribuições indicadas pela tabela 20, permitem identificar a presença dos 3 diferentes componentes nas amostras de compósito ternário. Em todos os espectros é possível observar bandas características do carbono Printex 6L (figura 12), do dióxido de manganês (figura 24) e da polianilina (figura 31). Tal observação fornece a certeza da presença de cada um destes constituintes na estrutura final do compósito ternário. Este resultado se faz ainda mais importante quando são analisados os espectros 1B, 2B e 3B, cujas estruturas não puderam ser resolvidas pelas análises de DRX. Desta forma, ainda que em alguns compósitos ternários não seja possível a observação da estrutura de um ou outro componente que o forma, a elucidação da presença do mesmo pode ser confirmada pela análise do seu espectro de infravermelho, no qual grupos funcionais característicos destes componentes estão presentes. Ainda, os resultados indicam que os parâmetros de síntese adotados são eficientes na formação dos compósitos desejados e assim, correspondem com êxito ao objetivo de formação de compósitos ternários proposto.

4.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

Ainda com a finalidade de investigar as vibrações características das amostras de compósitos ternários sintetizadas e ainda ressaltar a presença dos seus constituintes pela identificação das suas bandas características, tais compósitos foram analisados por espectroscopia de espalhamento Raman. Previamente à

apresentação dos espectros obtidos para cada um dos compósitos ternários de diferentes proporções, organizados segundo seus respectivos grupos de síntese, os espectros dos seus constituintes individuais, anteriormente apresentados nas figuras 17, 26a e 32, foram inseridos de maneira sobreposta em um mesmo gráfico, onde é possível observar as intensidades características de cada uma de suas bandas e assim explicar algumas particularidades espectrais dos compósitos ternários. A figura 45 apresenta tal gráfico de sobreposição dos espectros dos componentes individualmente sintetizados, ou seja, cada um dos espectros utilizados corresponde à análise do material 100% puro.

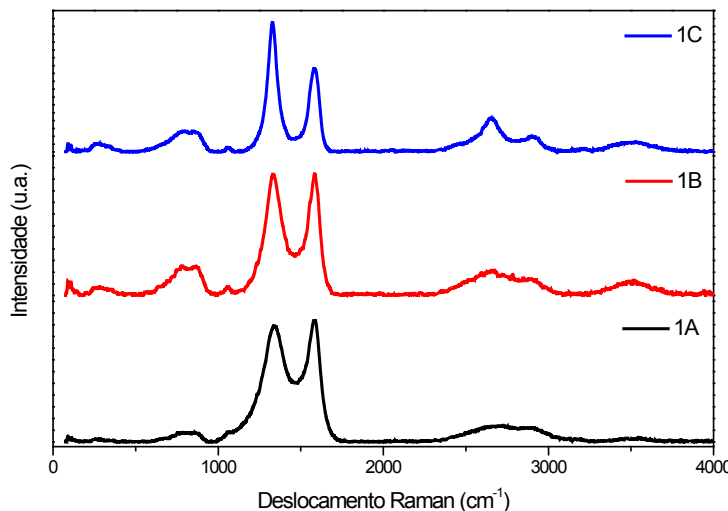
Figura 45 - Sobreposição dos espectros de deslocamento Raman da PAni, MnO_2 e Printex 6L puros.



Pela observação do gráfico percebe-se que a PAni apresenta suas bandas principais com intensidades relativas extremamente maiores que os demais componentes. Tal resultado pode ser devido à maior existência dos modos vibracionais que as caracterizam quando comparadas as mesmas áreas de análise limitadas pela área do feixe, visto que a PAni apresenta uma maior relação massa/volume nesta área. Dentre os 3 componentes, o MnO_2 apresenta as menores intensidade de espalhamento Raman, o que se justifica pela menor quantidade de vibrações características dada sua reduzida relação massa/volume em função da área analisada. Em relação ao carbono Printex 6L, verifica-se uma sobreposição exata, em números de onda, das suas bandas e das bandas da PAni, fato que dificulta sua caracterização quando existe a possibilidade de que ambos estejam presentes no espectro da amostra. A figura 46 apresenta os espectros obtidos para

os compósitos sintetizados segundo os parâmetros do grupo 1, 75% carbono amorfo (Printex 6L) / 25% material binário (MnO_2/PAni).

Figura 46 - Espectros de deslocamento Raman obtidos para os compósitos ternários do grupo 1.



A técnica de espalhamento Raman pode ser considerada intrinsecamente como um método de análise superficial, onde lasers de comprimentos de onda menores fornecem informações sobre materiais mais próximos da superfície. Informações localizadas em maiores profundidades podem ser obtidas pela utilização de lasers de maiores comprimentos de onda.¹³⁵ Segundo Adar, F. (2010)¹³⁶, um laser de 532 nm, de mesmo comprimento de onda ao utilizado nas análises realizadas neste trabalho, pode penetrar cerca de 0,7 a 2 μ de profundidade, dependendo do coeficiente de absorção do material. Para materiais com um alto coeficiente de absorção^{ix}, a alta intensidade do sinal Raman é originada como uma função do volume gerado pela relação entre uma alta profundidade de penetração e a área do feixe do laser.

Desta forma, quando a PAni apresenta um alto volume de recobrimento do compósito, como é o caso dos compósitos 1A e 1B sintetizados com respectivamente 90% e 50% de polímero no compósito binário, a maior parte dos fótons incidentes e conseqüentemente espalhados serão referentes aos diferentes modos de vibração característicos de sua estrutura, fazendo assim com que suas bandas apresentem altas intensidades. Como as bandas características do MnO_2 e do Printex 6L apresentam naturalmente baixas intensidades relativas, quando

^{ix} Materiais com baixo coeficiente de absorção apresentam um máximo de intensidade característico, que independe da profundidade de penetração do laser.

considerado que somente uma pequena quantidade de fótons incidentes serão espalhados pelas vibrações destes materiais, é esperado que suas bandas apresentem intensidades ainda menores que as dos componentes puros. Estas hipóteses podem ser verificadas na figura 46, onde os compósitos ternários 1A e 1B apresentam na quase totalidade de seus espectros bandas características das vibrações da PANi, verificadas anteriormente na figura 32 e discutidas em toda a seção 4.3.4. Este comportamento é condizente com o fator volume apresentado pelo polímero nestes compósitos. Mesmo quando somente 25% do compósito ternário são formados por material binário e dentro deste valor, 90% e/ou 50% é composto de PANi, sua camada de recobrimento sobre os compósitos é suficientemente espessa para que somente uma pequena quantidade dos fótons incidentes atinja profundidade necessária para serem espalhados pelos grupos vibracionais do MnO_2 e/ou do Printex 6L. Desta forma, como a maior quantidade dos fótons incidentes são espalhados pelo espesso volume da PANi, suas bandas apresentam intensidades que se sobrepõem às bandas dos demais componentes. Para o compósito 1B, de acordo com o já citado, a porcentagem de 50% de PANi no compósito sugere que, baseado nos volumes dos componentes, estejam presentes no seu espectro bandas relativas tanto à PANi quanto ao Printex 6L. Devido a isso, pode ser observado um pequeno desvio no padrão apresentado pelas bandas em 1350 e 1585 cm^{-1} do compósito 1A, onde no compósito 1B estas apresentam um perfil que pode ser considerado como uma combinação entre as bandas características da PANi (figura 32) e as bandas D e G do carbono Printex 6L (figura 17). Um indício da presença do MnO_2 nas amostras, mesmo não sendo observado um padrão de espalhamento idêntico ao do dióxido puro provavelmente devido à sua baixa intensidade (figura 26a), pode estar relacionado à banda larga com máximo em aproximadamente 830 cm^{-1} , apresentada em todos os espectros do grupo 1. Tal banda é observada tanto no espectro do MnO_2 quanto no espectro da PANi, tornando confusa sua exata atribuição.

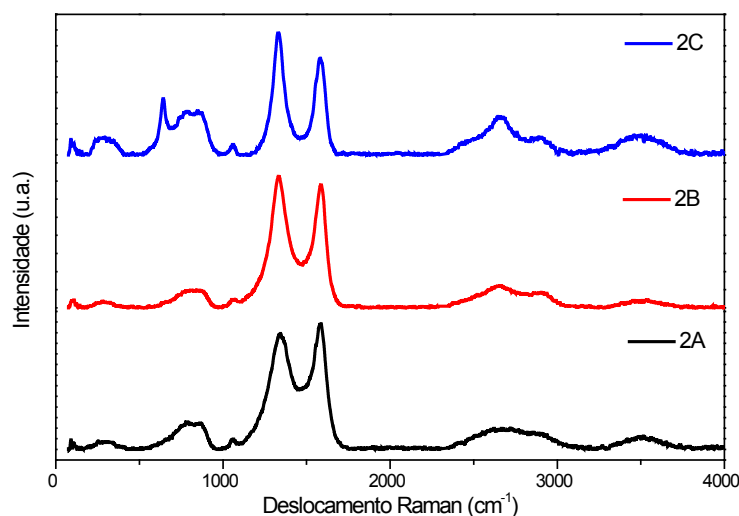
No espectro da figura 1C verifica-se uma mudança mais pronunciada no padrão de espalhamento, devido à redução da espessura de recobrimento da PANi sobre o compósito, que pode ser observada pelo aparecimento, no espectro, de um perfil característico das bandas Raman D, G e 2D do carbono Printex 6L (figura 17). Mesmo com a redução do volume do polímero e conseqüentemente da espessura de recobrimento, devido à grande diferença volumétrica entre a massa de carbono e

a massa de MnO_2 presentes no compósito, sugere-se que a quantidade de fótons que atinge e é espalhada pela matriz de carbono seja muito maior que a quantidade correspondente ao MnO_2 . Sendo assim, é esperado que as bandas apresentadas pelo espectro do compósito 1C apresentem características mais pronunciadas do perfil da matriz de carbono e que quase não exista o padrão do MnO_2 , cujo perfil de bandas característico (figura 26a) está provavelmente encoberto pela maior intensidade das anteriores.

No grupo 2, a quantidade de carbono amorfo é reduzida a 50% do compósito e a quantidade de material binário é aumentada na mesma porcentagem e dessa forma, existe em sua composição total um volume ainda maior de PANi e de MnO_2 quando comparados ao grupo 1.

A figura 47 apresenta o agrupamento dos espectros obtidos pelos compósitos ternários do grupo 2, onde de certa forma, os comportamentos espectrais obtidos pelos compósitos 2A e 2B seguem o mesmo padrão do grupo 1. No compósito 2A o volume de PANi que recobre o ternário é ainda maior que no seu correspondente do grupo 1 e assim, mesmo com o conseqüente aumento da quantidade de MnO_2 ainda é esperado que somente o perfil de espalhamento do polímero seja observado, devido ao seu maior espalhamento de fótons e conseqüentemente, maior intensidade de bandas. O compósito 2B apresenta uma redução do volume de PANi à 50% do material binário no compósito, porém, ainda insuficiente para que a alta intensidade das suas bandas permita a visualização das bandas do MnO_2 . Ainda assim, a pequena modificação no perfil de espalhamento do seu espectro sugere que a redução do volume de PANi torna possível o início da observação do padrão de espalhamento apresentado pelo carbono amorfo, indicado pelo formato das bandas em 1330 e 1585 cm^{-1} , características das bandas D e G do Printex 6L (figura 17). Fato que corrobora com a sugestão é o aparecimento também da banda 2D do carbono em 2650 cm^{-1} (figura 17), cuja discussão é apresentada na seção 4.1.3 deste trabalho. Novamente, e neste momento complementado pela observação do compósito 2C, a banda larga com máximo em 830 cm^{-1} mesmo não representando de modo idêntico o perfil de espalhamento do MnO_2 pode ser atribuída à presença deste óxido no compósito, embora ainda permaneça a incerteza da sua atribuição devido à mesma ser observada no espectro individual da PANi.

Figura 47 - Espectros de deslocamento Raman obtidos para os compósitos ternários do grupo 2.



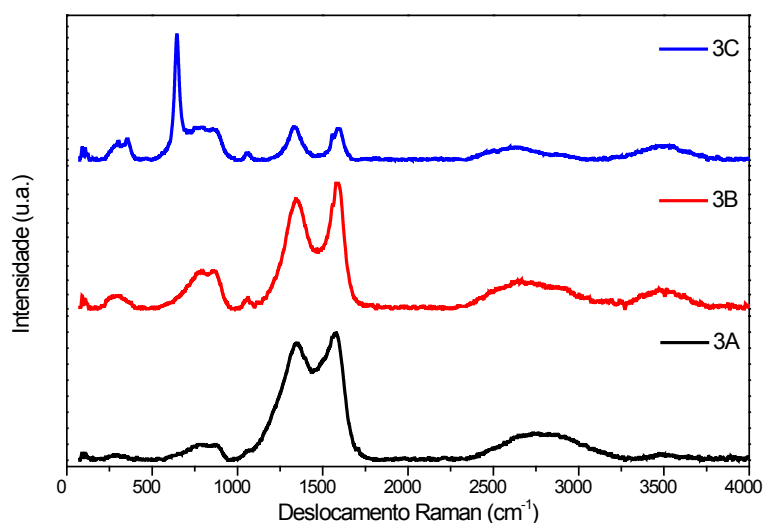
Quando, no compósito 2C, a quantidade de PANi é reduzida a somente 10% dos 50% de material binário no compósito, o volume correspondente aos 90% de MnO_2 é suficiente para que o espalhamento dos fótons causado pelos seus modos de vibração apresente intensidade satisfatória para a observação das suas bandas características no espectro Raman. Como as bandas do óxido e da matriz de carbono não se sobrepõe (figuras 17 e 26a), ou seja, se apresentam em números de onda diferentes no espectro, devido à baixa quantidade de PANi ambos podem ser observados. A intensidade das bandas D e G do carbono Printex 6L ainda é maior que as dos MnO_2 devido ao seu elevado volume quando são comparados os dois componentes. Ainda com base no compósito 2C, onde o dióxido pode ser claramente visualizado, é possível afirmar que a banda larga com máximo em aproximadamente 830cm^{-1} visualizada em todos os espectros anteriores, neste caso realmente remete à intensidade de espalhamento dos diferentes modos de vibração do MnO_2 , cuja discussão completa é apresentada na seção 4.2.5 deste trabalho. Ainda que neste compósito (2C) tal banda seja atribuída às vibrações características do MnO_2 , permanece a incerteza de sua atribuição nos demais espectros, visto os motivos já expostos anteriormente.

No grupo 3, são ainda mais evidentes os diferentes padrões apresentados por cada um dos componentes quando as porcentagem em massa são alteradas. Neste grupo, somente 25% de toda a massa é composta de carbono amorfo, sendo que os outros 75% são formados pela massa de material binário. Desta forma, é esperado que os compósitos extremos, A e C, apresentem claramente os perfis individuais de

espalhamento de seus compostos majoritários, sem a presença de bandas alheias à estes. Para a observação de tal hipótese, os espectros obtidos pela análise Raman dos compósitos ternários do grupo 3 são agrupados no gráfico apresentado pela figura 48.

De fato, o efeito esperado foi realmente observado para os diferentes compósitos. Ao verificar o espectro correspondente ao compósito ternário 3A observa-se um padrão de espalhamento extremamente característico para a PANi, apresentado na figura 32 e discutido na seção 4.3.4. Devido ao seu alto grau de recobrimento do material, suas intensidades se sobrepõe às das bandas do MnO_2 e do Printex 6L, fazendo com que estas não apareçam no espectro; excluindo-se a banda larga em 830 cm^{-1} que como discutido anteriormente, pode ser atribuída tanto ao perfil de espalhamento da PANi quanto do MnO_2 .

Figura 48 - Espectros de deslocamento Raman obtidos para os compósitos ternários do grupo 3.



O espectro referente ao compósito ternário 3B apresenta uma ligeira mudança de perfil quando comparado ao 3A, isto se deve à redução do volume da PANi e assim o conseqüente aparecimento de bandas relacionadas à matriz de carbono amorfo e ao dióxido de manganês. A contribuição da matriz de carbono no espectro observado pode ser verificada pela alteração no formato das bandas em 1350 e 1585 cm^{-1} , cuja característica indica uma combinação entre as bandas específicas da PANi e as bandas D e G do Printex 6L, verificadas respectivamente pelas figuras 32 e 17 anteriores. Neste caso, a banda larga de máximo em 830 cm^{-1} é classificada como uma contribuição do MnO_2 ao espectro do compósito, visto que

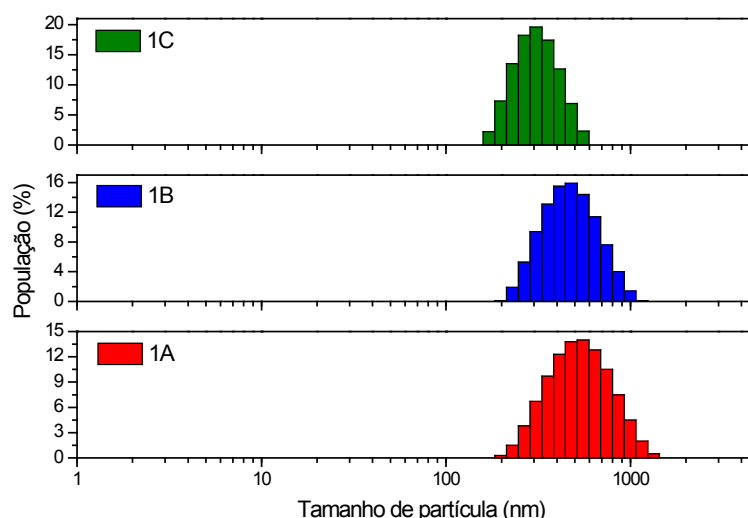
a massa apresentada por este componente no compósito 3B (0,75g)^x difere em pequena magnitude da quantidade de MnO₂ no compósito ternário 2C (0,9g), no qual tal banda é claramente atribuída ao óxido citado. O compósito 3C é o que apresenta a maior alteração no padrão de espalhamento quando comparados todos os grupos. Nele, é possível perceber com clareza o perfil característico das bandas do MnO₂ (figura 26a) e as bandas D e G do carbono Printex 6L (figura 17). A banda 2D não é observada, muito provavelmente, devido à alta massa de MnO₂, que provoca no carbono uma maior interação energética interlamelar, fazendo com que esta banda se apresente mais larga e com menor intensidade (seção 4.1.3). Os perfis característicos do MnO₂ e do Printex 6L podem ser visualizados como resultado de uma maior incidência de fótons nestes materiais, favorecida pela redução da massa de PANi no compósito, o que causa uma maior intensidade de espalhamento nos seus números de onda característicos. O MnO₂ ainda apresenta uma maior intensidade de espalhamento que o carbono Printex 6L pelo fato deste, neste compósito, proporcionar um alto grau de recobrimento da matriz de carbono, ou seja, um grande volume deste estar ligado aos defeitos de superfície do carbono. De tal forma, como acredita-se que este recobrimento não seja tão espesso devido ao seu limitado volume, a análise Raman é capaz de ter seus fótons espalhados tanto pelo óxido (externo - maior quantidade) quanto pela matriz de carbono (interno - menor quantidade).

4.5.4 Espalhamento dinâmico da luz

A análise de DLS permite verificar a distribuição dos tamanhos de partícula obtido para os diferentes compósitos ternários sintetizados e assim, por meio da comparação destes com os tamanhos apresentados pelos componentes puros, estabelecer uma relação entre os tamanhos médios apresentados com o grau de ancoramento tanto no MnO₂ sobre a matriz de carbono quanto o recobrimento destes pela cadeia polimérica. Da mesma forma realizada para as demais caracterizações, os compósitos ternários foram agrupados segundo seus parâmetros de síntese, sendo assim divididos nos grupos 1, 2 e 3 e respectivamente representados pelas figuras 49, 50 e 51.

^x Valores de massa para os compósitos 3B e 2C podem ser verificados nas tabelas 19 e 18 respectivamente.

Figura 49 - Distribuição dos tamanhos de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 1.



Pela figura 49, representativa do grupo 1, pode-se perceber um padrão na distribuição dos tamanhos das partículas obtidos para os compósitos 1A e 1B, que representam respectivamente 90% e 50% de PANi no total do material binário dentro do compósito ternário. Quando ambos são comparados ao compósito 1C, nota-se um pequeno deslocamento de suas distribuições para maiores tamanhos médios de partículas. Entre os constituintes do material binário, PANi e MnO_2 , a matriz polimérica é a que apresenta a maior relação massa/volume e assim, é esperado que quando comparados os diferentes compósitos ternários, a amostra com uma maior quantidade de polímero apresente um tamanho médio de partículas deslocado para maiores valores. De fato, tal observação pode ser verificada para os compósitos do grupo 1, onde as amostras 1A e 1B apresentam um maior volume de PANi devido à sua porcentagem em massa no compósito e assim, para estes, são observados maiores tamanhos médios de partículas. Quando o compósito é sintetizado com 90% em massa de MnO_2 , 1C, a PANi representa somente 10% e dessa maneira, seu volume não apresenta espessura suficiente para conferir ao compósito ternário um maior tamanho de partícula^{xi}. Com base nos gráficos apresentados pela figura 49, são apresentados na tabela 21 os tamanhos médios de partículas calculados para cada um dos compósitos ternários do grupo 1.

^{xi} Comparado aos compósitos 1A e 1B.

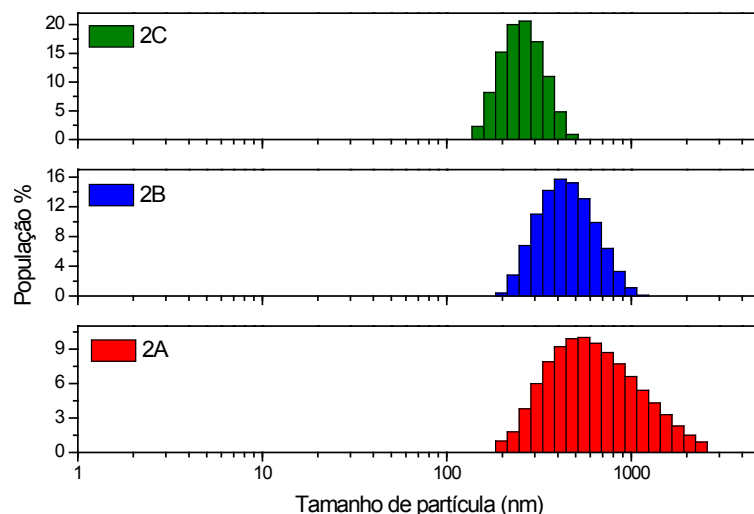
Tabela 21 - Tamanhos médios de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 1.

Compósito ternário	Tamanho médio de partículas(nm)
1A	562,24
1B	492,63
1C	317,44

A análise da tabela 21 corrobora com a discussão apresentada acima, onde nesta é possível perceber que de fato, quando existe uma maior proporção em massa de PANi no compósito, são obtidos maiores tamanhos médios de partículas. Ainda pela comparação dos valores obtidos com as médias de tamanho apresentadas pelos componentes individualmente sintetizados, seções 4.1.4, 4.2.2 e 4.3.2, verifica-se que os compósitos ternários apresentam valores de maior magnitude, o que novamente indica que o método de síntese adotado é eficiente no que se refere à formação da estrutura proposta para os mesmos. Não são observadas partículas de pequenos tamanhos, de valores próximos aos apresentados pelos componentes puros, indicando que o MnO_2 sintetizado está realmente ancorado sob a superfície da matriz de carbono, aumentando seu tamanho (verificado na seção 4.4.4) e, a posterior polimerização da anilina é realizada de modo que esta forme uma camada de recobrimento sobre o carbono e o MnO_2 .

A figura 50 apresenta os resultados obtidos pela mesma análise de DLS, porém dos compósitos do grupo 2. Assim como realizado para o grupo 1, os valores de tamanho médio de partícula foram calculados para cada um dos compósitos e são futuramente apresentados.

Figura 50 - Distribuição dos tamanhos de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 2.



Neste grupo, diferentemente do anteriormente observado, os compósitos 2A e 2B apresentam uma alteração na distribuição dos tamanhos de partículas quando comparados seus perfis obtidos No grupo 1, os compósitos A e B apresentavam distribuições com perfis parecidos e com tamanhos médios próximos, porém, em tal grupo somente 25% da sua massa é composta de material binário e assim, quando 90% (1A) ou 50% (1B) deste total são formados por PANi, a diferença no volume polimérico entre eles não é suficientemente alta para causar um perceptível aumento gráfico no tamanho médio das partículas. Já no grupo 2, onde 50% da sua massa total é composta de material binário, quando a porcentagem relativa à PANi sobe de 50% (2B) para 90% (2A), a diferença no volume de polímero é consideravelmente alta para que sua espessura de recobrimento cause um aumento do tamanho médio das partículas, quando comparado este compósito aos demais do grupo. A partir dos dados obtidos pelos gráficos da figura 50 a tabela 22 apresenta o tamanho médio calculado para as partículas dos diferentes compósitos ternários do grupo 2.

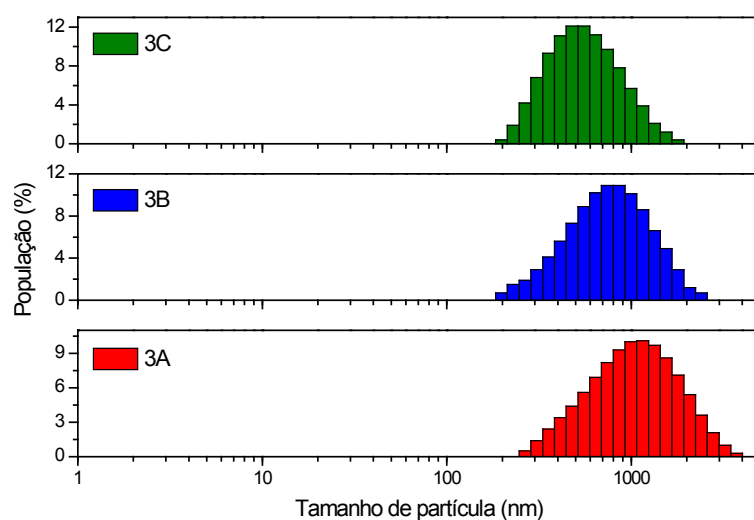
Tabela 22 - Tamanhos médios de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 2.

Compósito ternário	Tamanho médio de partículas(nm)
2A	723,08
2B	470,9
2C	305,34

Da mesma forma observada para o grupo 1, os compósitos ternários do grupo 2 apresentam um aumento no tamanho médio das partículas quando comparados aos componentes puros. Assim como anteriormente, esta observação indica que à medida que as etapas de síntese ocorrem, a estrutura de recobrimento dos grânulos de carbono vai sendo eficiente formada, onde não são observadas partículas de menores tamanhos que poderiam corresponder ao crescimento individual dos componentes em regiões dispersas dos compósitos ternários.

As distribuições de tamanho de partícula características do grupo 3 são apresentadas na figura 51. Neste grupo, 75% de sua massa total é composta de material binário e somente 25% representam a massa de carbono amorfo. Dessa maneira, conforme discussão apresentada no começo desta seção, para este grupo é esperado que os compósitos com alto volume de PAni, 3A e 3B, apresentem distribuições de tamanhos de partículas deslocados para valores ainda maiores que os observados para os compósitos dos grupos 1 e 2.

Figura 51 - Distribuição dos tamanhos de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 3.



Como esperado, a comparação visual entre os gráficos apresentados pela figura 50 e 51 permite verificar um deslocamento no sentido de maiores valores, das distribuições dos tamanhos de partículas apresentados pelos compósitos do grupo 3. Mesmo para o compósito 3C, onde a PAni está presente em somente 10% da massa de material binário e assim seu volume recobre o material com uma menor espessura, um maior tamanho médio de partículas pode ser observado quando este é comparado aos compósitos C dos demais grupos. Quando os parâmetros de

síntese são alterados entre o grupo 1 e o grupo 2, especificamente nos subgrupos C, o volume de MnO_2 ancorado à matriz de carbono não é eficientemente espesso para que cause um aumento no tamanho médio das partículas; porém, quando no compósito 3, 75% da sua massa é composta de material binário e dentro deste valor, 90% corresponde ao MnO_2 (3C), o maior volume de óxido formado é capaz de aumentar a espessura de recobrimento do Printex 6L, fazendo com que suas partículas apresentem um tamanho médio maior que as apresentadas pelos compósitos 1C e 2C. Tais valores médios para o tamanho das partículas do compósitos do grupo 3 foram calculados com base na figura 51 e são apresentados na tabela 23.

Tabela 23 - Tamanhos médios de partículas obtidos para os compósitos ternários do grupo 3.

Compósito ternário	Tamanho médio de partículas(nm)
3A	1170,57
3B	837,45
3C	607,0

Pela tabela 23, juntamente com as tabelas 21 e 22, referentes aos grupos 1 e 2 respectivamente, utilizando como argumento os valores de tamanhos médios de partículas observados, é justificável afirmar que a metodologia adotada para a síntese dos diferentes compósitos ternários se fez efetiva na formação da estrutura proposta, composta do inicial ancoramento do MnO_2 sobre a matriz de carbono, cuja discussão foi totalmente apresentada na seção 4.4, seguido pelo recobrimento do material formado pela matriz polimérica. Em nenhum dos gráficos de distribuição apresentados pelas figuras 49, 50 e 51 foram observadas partículas com tamanhos fora do perfil de distribuição, fato que caracteriza a ausência do crescimento individual dos componentes em regiões dispersas dos compósitos ternários, indicando assim que toda a massa de material sintetizada é referente à estrutura do compósito como um todo.

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV permitem obter uma análise topográfica da superfície dos compósitos ternários sintetizados, juntamente com a observação de sua morfologia microestrutural, proporcionando assim uma identificação visual do grau

de recobrimento apresentado pelos materiais binários sobre a matriz de carbono. A seguir são apresentadas 2 imagens de cada composto ternário sintetizado, agrupadas segundo seus grupos de síntese. Todas as imagens são exibidas em níveis de ampliação de 15 mil e 30 mil vezes, indicadas como A e B, respectivamente.

Figura 52 - Imagens de MEV do composto ternário 1A ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.

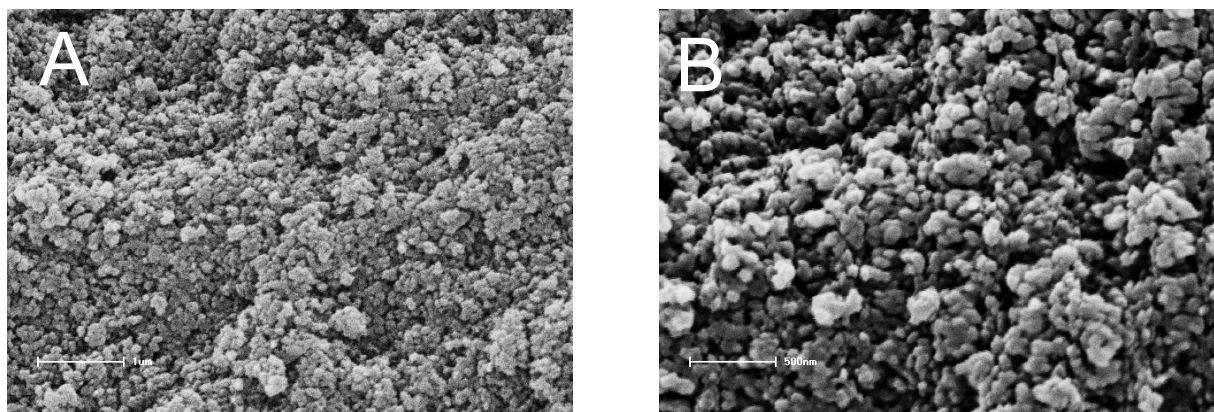


Figura 53 - Imagens de MEV do composto ternário 1B ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.

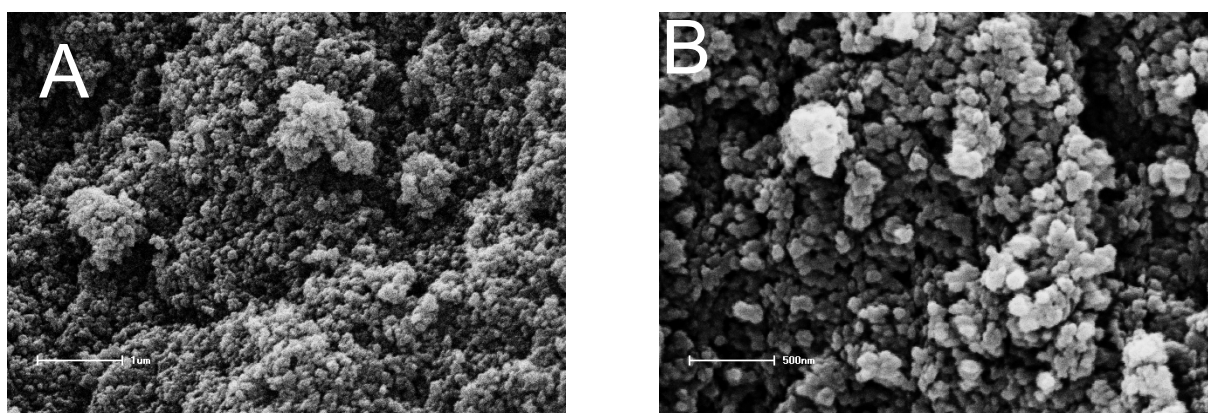
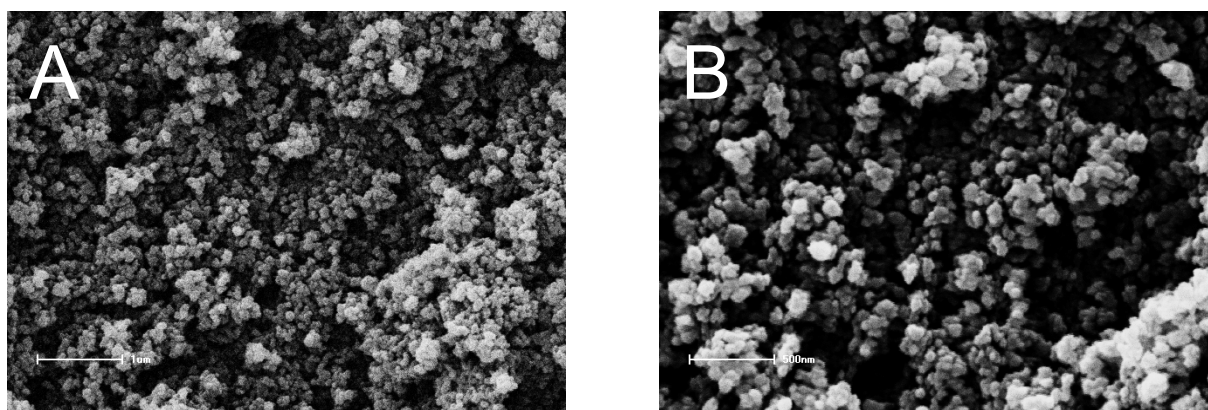


Figura 54 - Imagens de MEV do composto ternário 1C ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.



As figuras 52, 53 e 54 representam as imagens obtidas pela análise de MEV dos compósitos A, B e C referentes ao grupo 1, onde em sua totalidade é possível perceber uma morfologia granular esférica característica da matriz de carbono amorfo, verificada anteriormente pela figura 19. Em nenhuma das figuras acima é verificada a morfologia de nanobastões característica para o dióxido de manganês individualmente sintetizado neste trabalho, verificada na figura 27. De acordo com a seção 4.4.5, a não observação desta morfologia característica sugere que o MnO_2 esteja realmente ancorado nos sítios oxidados da matriz de carbono na forma de finas camadas micro cristalinas, de maneira proposta pela figura 10. Além disso, o recobrimento deste óxido pela camada de PANi nos compósitos ternários torna dificultada a visualização desta morfologia nos compósitos em que este polímero se encontra em maior massa, 1A e 1B. Entretanto, no compósito 1C, em que a massa de MnO_2 corresponde a 90% do material binário, tal morfologia continua inobservada, o que concorda com a discussão apresentada na seção 4.4.5 e reapresentada acima.

A análise das figuras 52, 53 e 54 indica uma perceptível modificação estrutural no que se refere ao grau de recobrimento superficial causado pela matriz polimérica. Nas imagens A e B da figura 52, compósito 1A, pode-se notar uma camada mais sólida e espessa sobre a superfície do compósito, indicando um maior grau de recobrimento sobre sua superfície causado pelo fato da PANi estar presente como 90% da massa do material binário deste compósito. Quando esta porcentagem de PANi cai para 50%, compósito 1B - figura 53, o grau do recobrimento superficial é visualmente reduzido, onde observa-se grânulos menos espessos e mais definidos. Ao atingir somente 10% de PANi, ou seja, 90% de MnO_2 no material binário, compósito 1C - figura 54, não é visualmente observada a camada de recobrimento superficial acarretada pelo polímero, onde este parece recobrir somente algumas áreas da superfície devido ao seu reduzido volume na amostra. Dessa forma, a morfologia granular característica do ancoramento do MnO_2 sobre a matriz de carbono se torna mais aparente e definida (aparente na figura 38).

As figuras acima, referentes ao grupo 1, apresentam um padrão de recobrimento superficial que está intimamente relacionado ao volume de PANi presente no compósito. Quanto maior for este volume, indicado pela sua massa, maior será o grau de recobrimento superficial da estrutura do compósito ternário. Dessa forma, é esperado que este padrão observado se reproduza nos compósitos

do grupo 2 e 3, onde as porcentagens do material binário no compósito são aumentadas para 50 e 75% de sua massa total. As figuras 55, 56 e 57 se referem respectivamente às imagens de MEV obtidas para os compósito A, B e C do grupo 2.

Figura 55 - Imagens de MEV do compósito ternário 2A ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.

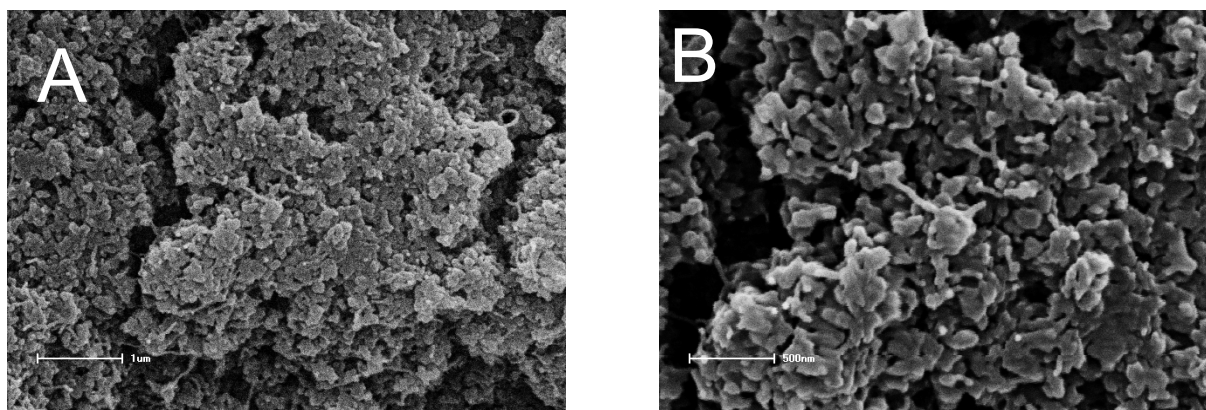


Figura 56 - Imagens de MEV do compósito ternário 2B ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.

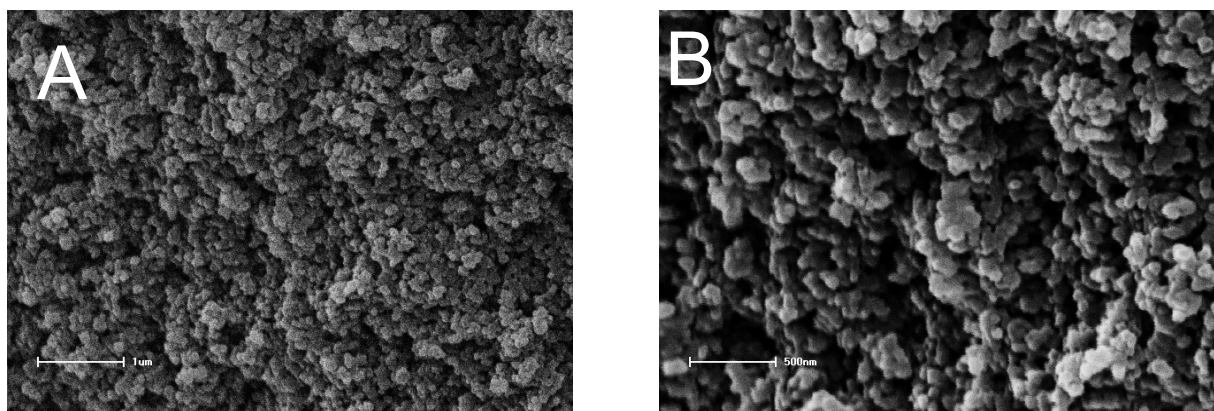
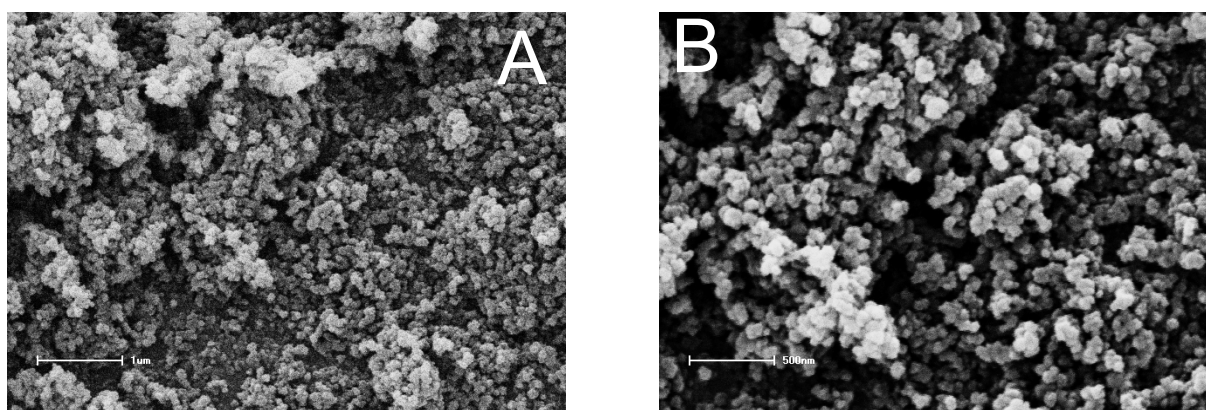


Figura 57 - Imagens de MEV do compósito ternário 2C ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.



De fato, o mesmo padrão obtido para o recobrimento da superfície nos compósitos do grupo 1 pode ser observado nos compósitos do grupo 2. No compósito 2A, representado pelas imagens da figura 55, é observado um alto grau de recobrimento superficial pelo extenso volume de PANi, devido à sua elevada massa quando comparada aos demais compósitos do grupo, o qual forma uma camada extremamente espessa sobre a matriz de C/MnO₂. Neste caso, o volume é suficientemente espesso para causar uma mudança morfológica na superfície do compósito, a qual é alterada de granular esférica para uma morfologia granular rugosa densa e sólida, ligeiramente parecida com a apresentada pela PANi sintetizada individualmente neste trabalho (figura 33). Quando a porcentagem de PANi cai para 50% do material binário, seu respectivo volume resulta em uma camada de menor espessura, e assim, o nível do recobrimento superficial do compósito 2B, figura 57, é visualmente reduzido, sendo novamente possível a identificação da morfologia granular esférica apresentada pela matriz de carbono contendo MnO₂. Ao ser reduzida ainda mais a massa de PANi no material binário, agora para 10%, compósito 2C, as imagens da figura 57 sugerem que seu pequeno volume recubra a superfície da matriz C/MnO₂ na forma de uma camada fina e tênue, identificada pela suavização da característica granular esférica do compósito binário C/MnO₂, apresentada na figura 38.

Os compósitos do grupo 3, cujas massas de MnO₂ e PANi representam 75% da massa total do compósito ternário, também foram analisadas por MEV e, como esperado, devido aos volumes relativos dos constituintes do binário, apresentaram o padrão observado nos grupos 1 e 2 de forma ainda mais evidente. As figuras 58, 59 e 60 apresentam as imagens obtidas para o compósitos 3A, 3B e 3C respectivamente, em níveis de ampliação de (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.

Nas imagens apresentadas pela figura 58, referentes ao compósito 3A, pode-se observar um extremo recobrimento superficial do compósito, onde a morfologia granular esférica da matriz de carbono + MnO₂ consistente de pequenas partículas não pode ser visualizada. Novamente, esta observação se deve ao amplo volume de polímero presente no compósito ternário, o qual forma sobre sua superfície uma camada de recobrimento densa e rugosa e assim, altera a morfologia naturalmente observada para a matriz de C/MnO₂ para grânulos com tamanhos muito maiores que os obtidos quando menores massas de PANi estão presentes.

Figura 58 - Imagens de MEV do compósito ternário 3A ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.

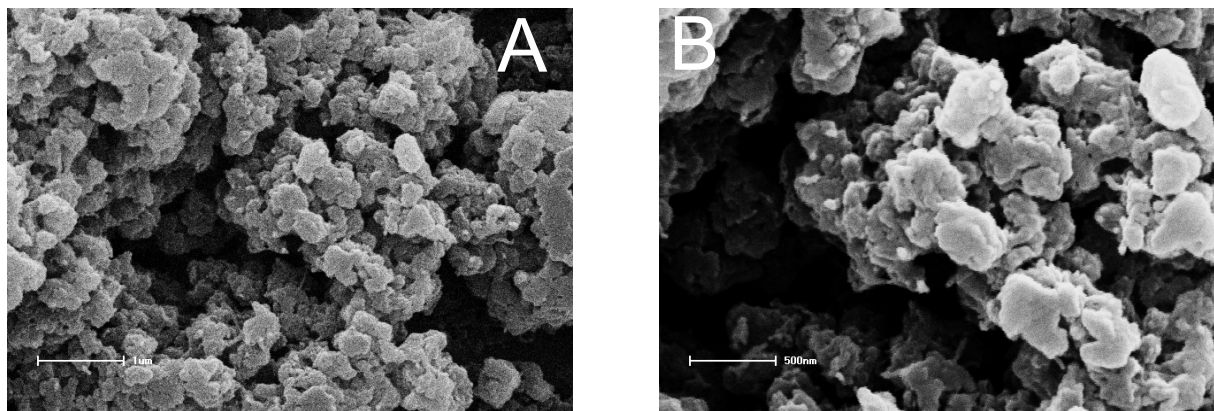


Figura 59 - Imagens de MEV do compósito ternário 3B ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.

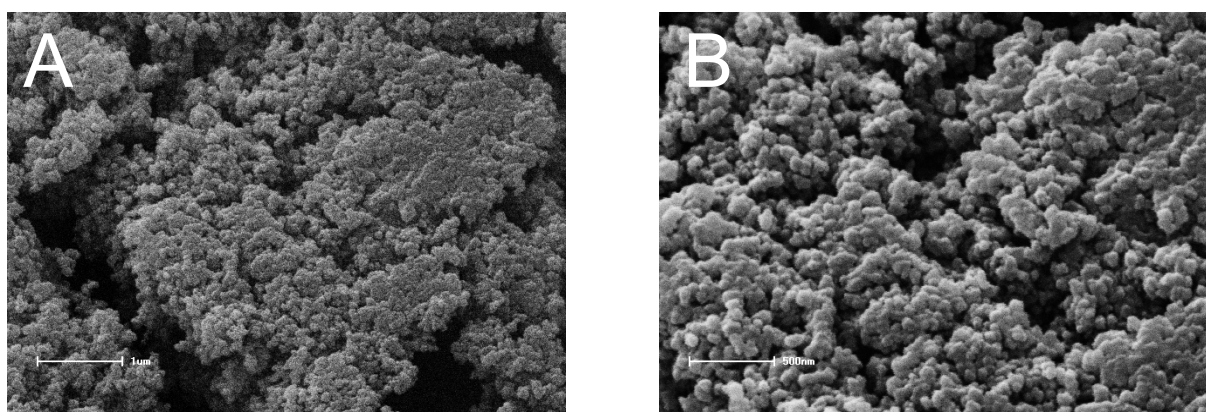
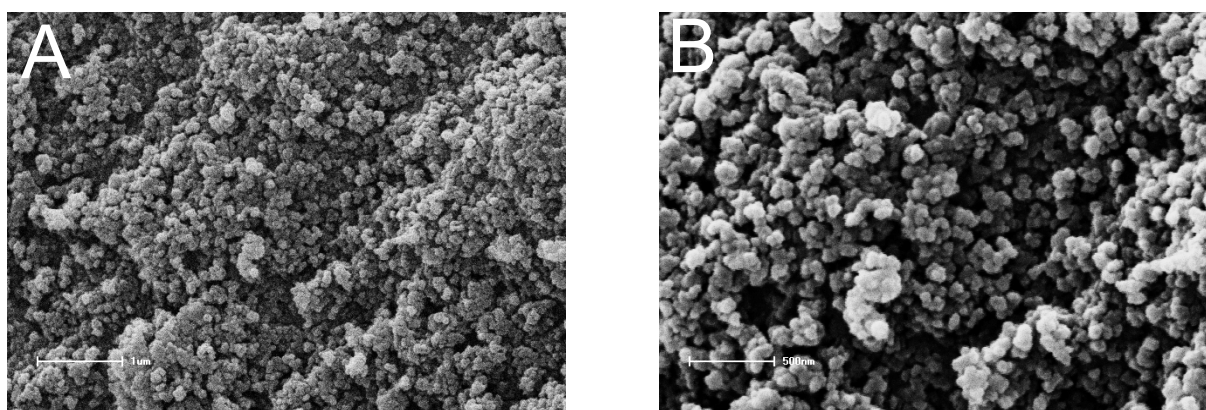


Figura 60 - Imagens de MEV do compósito ternário 3C ampliadas (A) 15 mil vezes e (B) 30 mil vezes.



Ao ser reduzida a massa de PANi e, conseqüentemente, seu volume, compósito 3B, a camada de recobrimento superficial pela matriz polimérica passa a apresentar uma menor espessura e dessa forma torna-se possível a visualização da morfologia característica da matriz C/MnO₂, mesmo que de uma forma aparentemente mais compacta e aglomerada. Esta aparência densa pode estar

relacionada às ligações cruzadas intercadeias apresentadas por estruturas próximas de polímero, formando uma espécie de teia que recobre tridimensionalmente toda a superfície à que estão ligadas. Uma percepção desta estrutura reticulada pode ser obtida pela visualização da figura 33c, a qual apresenta uma imagem obtida pela análise de MEV da superfície da PANi individualmente sintetizada ampliada em 30 mil vezes. Já no compósito 3C, figura 60, é observada uma redução ainda maior do recobrimento superficial devido à massa de PANi representar somente 10% da massa do material binário. Neste, ainda que seja possível observar que o polímero recobre a superfície da estrutura C/MnO₂, nota-se a ausência de uma morfologia caracteristicamente densa como vista nas imagens da figura 59. Assim como nos grupos 1 e 2, o padrão de recobrimento superficial dos compósitos se repete, ainda que nestes, de uma forma mais intensa. Ainda, nos compósitos 1C e 2C, é pouco perceptível o recobrimento da estrutura superficial pelo polímero, devido ao baixo volume apresentado pela sua massa no material binário, já no compósito 3C, apesar de somente 10% da massa de binário MnO₂/PANi ser composta pelo polímero, pode ser visualizada uma camada ligeiramente espessa e suave sobre sua superfície. Isto se deve ao fato de que neste compósito, mesmo que somente 10% da massa do total do material binário seja composta por PANi, seu volume é suficientemente alto para envolver toda a superfície da matriz de C/MnO₂.

Vale ressaltar, que o aspecto altamente poroso obtido pelo recobrimento da PANi sobre a superfície dos compósitos, cuja característica está relacionada aos parâmetros de síntese adotados (meio ácido, baixa temperatura, adição por gotejamento e tempo de reação), é altamente desejável quando a aplicação deste polímero se dá como material constituinte de eletrodos de supercapacitores, permitindo uma eficiente percolação do eletrólito no volume tridimensional dos mesmos, contribuindo para um alto armazenamento de carga e um rápido processo de carga e descarga.

Com as análises de MEV é finalizada a caracterização estrutural de todos os compostos e compósitos sintetizados neste trabalho. Os resultados apresentados nas várias seções acima foram efetivos tanto na determinação dos parâmetros de síntese dos compósitos ternários, quanto na identificação e caracterização das propriedades destes compósitos e dos demais materiais sintetizados. A caracterização eletroquímica dos compostos individuais Printex 6L, MnO₂, compósito binário C/MnO₂ e compósitos ternários C/MnO₂/PANi, realizada por medidas de

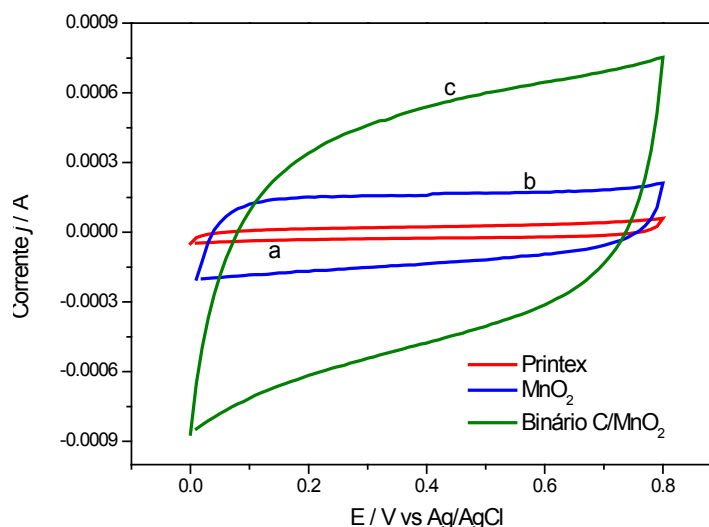
voltametria cíclica, cronopotenciometria e impedância, será apresentada nas seções seguintes.

4.6 - Caracterização eletroquímica do Printex 6L, MnO₂ e composto binário C/MnO₂.

As medidas eletroquímicas foram realizadas de acordo com a seção 3.7.2, utilizando como eletrólito suporte uma solução de Na₂SO₄ 0,5mol.L⁻¹, pH 7, onde o eletrodo de trabalho foi polarizado entre faixa de potencial de 0,0 V a 0,8 V vs Ag/AgCl, trabalhando em velocidades de varredura de 40 mV.s⁻¹. O eletrodo de trabalho foi montado de acordo com a seção 3.7.3, formado resumidamente pela deposição manual do material de análise sob um substrato de platina. Diferentemente de alguns estudos encontrados na literatura, onde a faixa de potencial utilizada é de -0,3 a 1,0V, neste trabalho optou-se em usar uma faixa de 0,0 a 0,8V (vs Ag/AgCl) devido ao do MnO₂ ser estável e reversível neste intervalo de potencial. O prolongamento da faixa de potencial pode levar à ocorrência de reações irreversíveis, como a oxidação de Mn⁴⁺ à Mn⁷⁺ na região anódica e Mn⁴⁺ à Mn²⁺ na região catódica. As espécies Mn⁷⁺ e Mn²⁺ são solúveis em meio aquoso, o que pode ocasionar a deterioração do material à medida em que é realizada a análise. Na intervalo de potencial de 0,0 a 0,8V as espécies iônicas de manganês sofrem apenas transformações altamente reversíveis, entre Mn⁴⁺ e Mn³⁺. Além disso, em aproximadamente 1,0V, ocorre a evolução de oxigênio do meio reacional, o que poderia afetar os resultados apresentados pela caracterização.¹³⁷

As figuras 61a, b e c, apresentam respectivamente os voltamogramas dos compostos Printex 6L, MnO₂ e binário C/MnO₂, obtidos em velocidade de varredura de 40mV.s⁻¹. O voltamograma da PAni na mesma velocidade de varredura não é apresentado devido ao fato desta apresentar uma baixa atividade e condutividade em eletrólitos neutros e assim, um efeito insignificante no que se refere à contribuição para a pseudocapacitância.¹³⁸

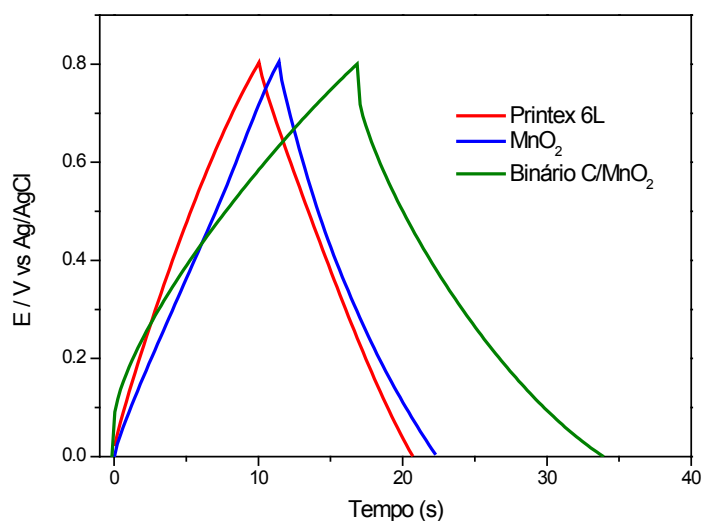
Figura 61 - Voltamogramas obtidos em 40mV/s dos compostos (a) Printex 6L, (b) MnO₂ e (c) binário C/MnO₂.



Os voltamogramas representados pelas figuras 61a e 61b, referentes ao carbono amorfo Printex 6L e ao MnO₂ respectivamente, apresentam uma imagem retangular quase ideal, o que indica um bom comportamento capacitivo juntamente com um rápido processo de carga e descarga. O formato das imagens dos compostos a e b acima são ocasionadas pela natureza capacitiva de dupla camada elétrica dos substratos de carbono (no caso do Printex 6L) e pela pseudocapacitância apresentada pelo MnO₂. A resposta da curva de voltametria cíclica apresentada pelo composto binário C/MnO₂ é muito maior que a apresentada pelos compostos individuais, indicando que o ancoramento do dióxido sobre a superfície da matriz de carbono pode realmente causar um aumento na capacitância do material obtido. Para verificar tal sugestão, os valores de capacitância dos materiais acima descritos foram calculados com base em suas curvas cronopotenciométricas, ou seja, de carga e descarga.

Os testes de carga e descarga foram realizados com a aplicação de densidade de corrente de 1 A.g⁻¹ sobre os eletrodos de trabalho, onde a faixa de potencial estipulada foi de 0,0 a 0,8V, fazendo uso do mesmo sistema utilizado para as medidas de voltametria cíclica. Os resultados obtidos para o carbono amorfo Printex 6L, MnO₂ e binário C/MnO₂ são apresentados na figura 62.

Figura 62 - Curvas galvanostáticas em 1A.g^{-1} obtidas para os compostos (a) Carbono amorfo, (b) MnO_2 e (c) binário C/ MnO_2



A figura acima apresenta curvas típicas de carga e descarga sob corrente constante, as quais mostram um declive quase linear na faixa de potencial aplicado e se apresentam bastante simétricas, indicando uma característica do comportamento capacitivo, ainda que o rápido processo de carga e descarga apresentado remeta à uma alta resistência de transferência de carga e assim indique um comportamento capacitivo ainda não otimizado.

O carbono Printex 6L apresenta uma curva cronopotenciométrica triangular altamente simétrica, típica do comportamento de um capacitor de dupla camada elétrica ideal. Já o MnO_2 apresenta um perfil de carga e descarga ligeiramente curvo, o que sugere, como esperado, uma característica pseudocapacitiva.^{55,59} No momento em que a transferência de carga Faradaica é acompanhada pelo processo de carga de dupla camada, dada pela formação do compósito binário C/ MnO_2 , a combinação da capacitância da dupla camada elétrica e a capacitância Faradaica é responsável pela maior duração do processo de carga e descarga, como de fato é observado para este compósito.⁵⁵

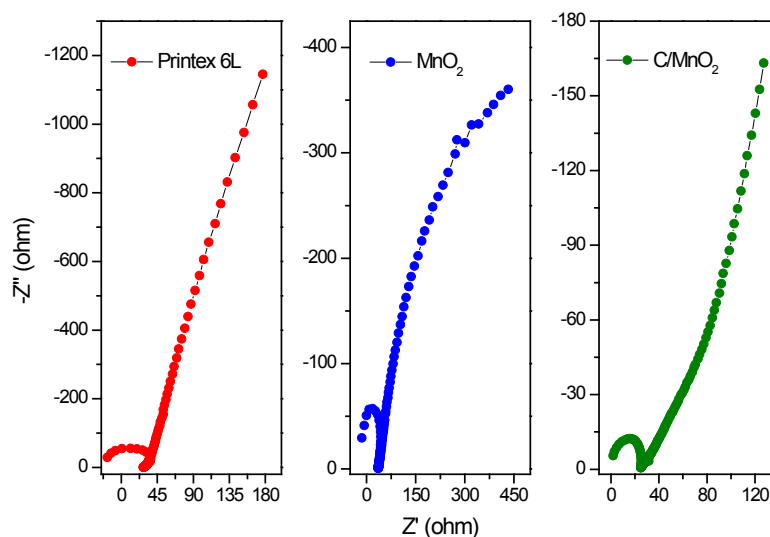
Os valores de capacitância dos compostos citados foram calculados com base nas curvas de carga e descarga apresentados pela figura 62 de acordo com a equação 6 apresentada na seção 3.7.2.2, e assim, são apresentados na tabela 24.

Tabela 24 - Valores de capacitância obtidos para o carbono Printex 6L, MnO_2 e C/MnO_2

Composto	Valor de capacitância calculado (F.g^{-1})
Carbono amorfo Printex 6L	25,75
MnO_2	27,75
Binário C/MnO_2	42,50

Pela observação dos valores da tabela 24 é possível perceber que quando a matriz de carbono se faz presente como 50% da massa do composto binário C/MnO_2 , ocorre um notável aumento no valor da capacitância apresentada pelo mesmo. Esta aumento está relacionado à maior utilização eletroquímica da massa total do dióxido, onde seu ancoramento na superfície da matriz de carbono na forma de finas camadas melhora sua intrínseca baixa condutividade elétrica e favorece a cinética de reação de transferência de carga, prevenindo a formação de aglomerados densos e de baixa área superficial, o que causa uma reduzida percolação do eletrólito e conseqüentemente, um baixo desempenho eletroquímico.

A resistência de transferência de carga dos compostos acima apresentados foi avaliada por medidas de impedância eletroquímica em uma faixa de frequência de 25kHz - 0.1Hz sob a aplicação do potencial de circuito aberto da cela eletroquímica estabilizado durante 30 segundos. O sistema utilizado é o mesmo mencionado na seção 3.7.2.1 deste trabalho. A figura 63 apresenta os gráficos de Nyquist obtidos para o carbono Printex 6L, MnO_2 e binário C/MnO_2 respectivamente.

Figura 63 - Gráficos de Nyquist obtidos para o carbono Printex 6L, MnO_2 e binário C/MnO_2 medidos em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 25kHz a 0.1Hz.

Os gráficos de Nyquist consistem basicamente de três partes: (i) um semicírculo na região de alta à média frequência, atribuída resumidamente à condutividade elétrica dos materiais da cela eletroquímica; (ii) uma linha reta com inclinação de aproximadamente 45° na região de média à baixa frequência indicando a impedância semi-infinita de Warburg, resultante da relação entre a difusão de íons e seu transporte no eletrólito e; (iii) uma linha vertical em baixas frequências, devido à acumulação de íons nos poros do eletrodo.^{21,48,77,137}

Nos três gráficos obtidos, cada curva apresenta um semicírculo na região de alta frequência e uma linha parcialmente vertical na região de baixa frequência. Em altas frequências, a presença do semicírculo está relacionada à resistência de pseudo transferência de carga (R_{tc}) dos eletrodos compósitos no sistema eletroquímico. Tal resistência pode ser estipulada pelo diâmetro apresentado pelo semicírculo. O diâmetro apresentado pelo semicírculo do compósito binário C/MnO₂ é menor que os apresentados pelo carbono amorfo e pelo MnO₂, o que indica que o ancoramento do óxido sobre a matriz de carbono causa uma redução na resistência de transferência de carga do material. Sendo assim, o resultado sugere que o ancoramento realizado pode ocasionar uma otimização no transporte de elétrons no compósito e ainda, o aumento na taxa de transferência de carga entre o eletrólito e o eletrodo.

A resistência equivalente em série dos supercapacitores (R_s) pode ser determinada pela primeira intercessão da curva com o eixo Z' (real) nas regiões de alta frequência dos gráficos de Nyquist. Em altas frequências, o carbono amorfo, o MnO₂ e o compósito binário C/MnO₂ interceptam o eixo real em respectivamente 26, 36 e 24 Ω . Esta interceptação é conhecida por estar relacionada à resistência elétrica intrínseca dos materiais ativos (R_Ω), à resistência do eletrólito (R_e) e à resistência dos condutores elétricos (R_{ce}). Como os fatores R_e e R_{ce} são geralmente os mesmos, dada a utilização do mesmo sistema eletroquímico, o deslocamento na interceptação para maiores valores é devido a um aumento na resistência elétrica dos materiais ativos. A R_s apresentada pelo carbono Printex 6L e pelo MnO₂ é de 26 e 36 Ω respectivamente, os quais são maiores que a apresentada pelo compósito binário C/MnO₂, 24 Ω .

A inclinação da reta na região de baixa frequência dos gráficos de Nyquist está relacionada ao comportamento de difusão dos íons na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Um capacitor DCE apresenta uma linha vertical, enquanto o

supercapacitor começa com uma inclinação de aproximadamente 45° e se aproxima de uma linha quase vertical somente em regiões de baixa frequência. A região com a inclinação de 45° (região Warburg) é dependente da frequência da difusão dos íons no eletrólito para a interface do eletrodo. Um curta região de Warburg indica um curto caminho de difusão dos íons, ou seja, um facilitado acesso dos íons do eletrólito à superfície do eletrodo.

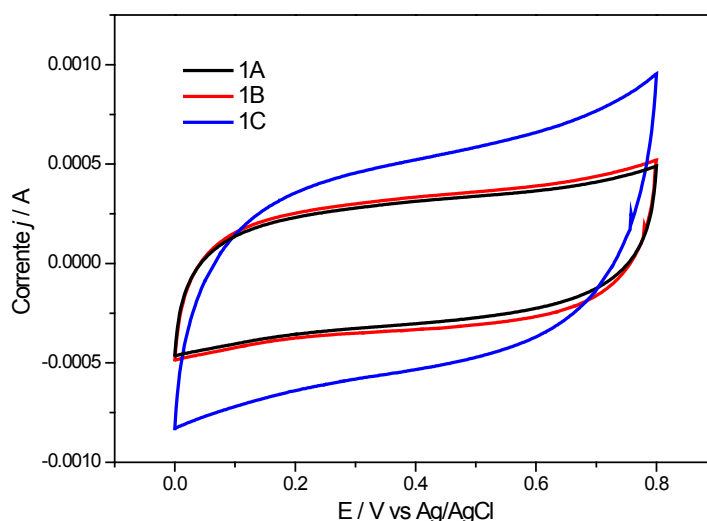
Uma pequena inclinação na reta pode ser observada no início da região de baixa frequência do compósito binário C/MnO₂, exibindo assim uma natureza pseudo capacitiva característica de eletrodos porosos. Ambos os compostos Printex 6L e MnO₂ apresentam um grau de inclinação menor que o binário C/MnO₂, onde estas menores inclinações podem estar relacionadas à ausência de otimizadas propriedades supercapacitoras quando estes materiais estão individualmente presentes no eletrodo.

A forma da inclinação da reta na região de baixa frequência indica que a dispersão homogênea do dióxido de manganês nano particulado sobre a superfície do carbono é capaz de reduzir o comprimento de difusão dos íons no interior da sua camada pseudocapacitiva, remetendo a uma elevada utilização do material ativo como um todo. Curvas de impedância do sistema deslocados para maiores magnitudes do eixo x correspondem a uma alta resistência interna, bem como uma limitação na difusão do eletrólito. Dessa forma, os gráficos de Nyquist apresentados pela figura 63 para os diferentes compostos indicam uma relativamente baixa resistência de transferência de carga com uma forma das linhas verticais em menores frequências que indicam um armazenamento de carga na forma de dupla camada elétrica. No compósito binário C/MnO₂, o ancoramento do MnO₂ sobre a superfície da matriz de carbono não causa um aumento na resistência de transferência de carga porém, observa-se uma ligeira inclinação da reta na região de mais baixas frequências, sugerindo um aumento dos processos limitados pela difusão do eletrólito devido à presença do material pseudocapacitivo (MnO₂). Contudo, a inclinação da curva nesta região ainda se apresenta praticamente vertical, indicando que o aumento da limitação difusional não afeta o desempenho do compósito, onde este ainda é altamente governado por processos capacitivos devido ao ancoramento eficaz do MnO₂ sobre o alto volume superficial da matriz de carbono.

4.7 - Caracterização eletroquímica dos compósitos ternários C/MnO₂/PAni de diferentes proporções.

Assim como apresentado na seção 4.6 referente ao carbono Printex 6L, MnO₂ e PAni, as medidas eletroquímicas dos compósitos ternários foram realizadas de acordo com a seção 3.7.2, utilizando como eletrólito suporte uma solução de Na₂SO₄ 0,5mol.L⁻¹, pH 7, e polarização do eletrodo de trabalho em uma faixa de potencial de 0,0 V a 0,8 V vs Ag/AgCl, trabalhando em velocidades de varredura de 40 mV.s⁻¹. O eletrodo de trabalho foi montado de acordo com a seção 3.7.3, formado resumidamente pela deposição manual dos compósitos ternários sob o substrato de platina. As figuras 64, 65 e 66 apresentam os voltamogramas obtidos na faixa de potencial descrito para os compósitos dos grupos 1, 2 e 3 respectivamente.

Figura 64 - Voltamograma obtido para os compósitos ternários do grupos 1 sob velocidade de varredura de 40mv/s.



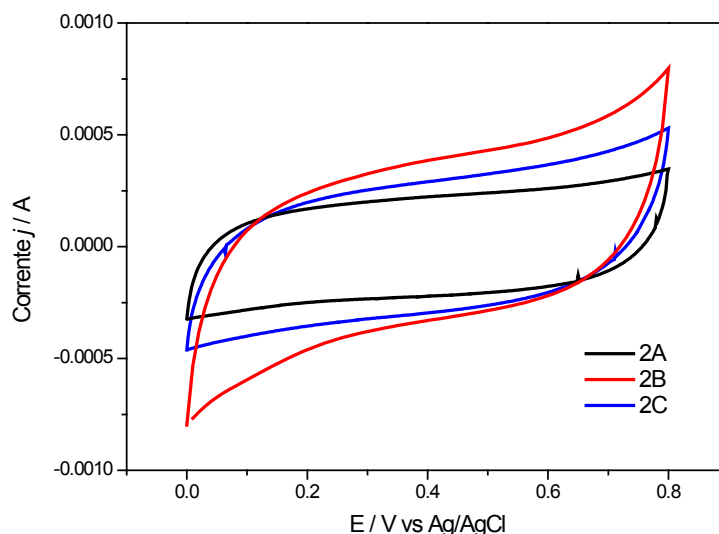
Diferentemente do observado para os compósitos ternários na seção 4.5.5, onde as imagens de MEV apresentavam um perfil de recobrimento superficial à medida que a porcentagem em massa do compósito binário MnO₂/PAni era aumentada, os voltamogramas obtidos para todos os compósitos ternários não apresentam um perfil geral de resposta eletroquímica. Devido ao fato do MnO₂ ser conhecido como o material responsável pelas reações Faradaicas e conseqüentemente pela pseudocapacitância apresentada pela amostra, o

comportamento eletroquímico dos compósitos é observado em função da porcentagem em massa deste componente no material como um todo.

Na figura 64 é possível verificar um perfil de comportamento eletroquímico intra grupo, onde pode ser observada uma maior corrente capacitiva para o compósito 1C. Neste compósito, apenas 25% da massa total do compósito ternário é composto por material binário MnO_2/PAni , porém 90% deste material binário é formado pela massa de MnO_2 , o que favorece a ocorrência de reações Faradaicas e conseqüentemente apresenta uma maior corrente capacitiva. O compósito 1A, além de também apresentar somente 25% da massa total formada por material binário, esse binário é formado de apenas 10% em massa de MnO_2 , onde esta baixa quantidade ocasiona em uma reduzida ocorrência de reações de transferência de carga na superfície entre o eletrodo e o eletrólito e assim, apresenta uma menor corrente capacitiva relativa. A PAni funciona principalmente como uma ponte, um eficaz contato elétrico poroso entre o composto C/ MnO_2 e o eletrólito, facilitando a ocorrência das reações de transferência de carga, porém, não contribuindo efetivamente para a capacitância do compósito, já que sua estrutura não é capaz de promover um acúmulo de carga. Vale ressaltar que o perfil obtido acima é intra grupo, ou seja, somente pode ser esperado e de fato observado quando o MnO_2 está presente no compósito como pequenas quantidades. À medida em que estas quantidades aumentam em relação aos demais componentes, ou seja, ocorre um aumento demasiadamente alto na proporção em massa do óxido, ocorre um fenômeno conhecido como efeito de "bulk", onde a camada de óxido formada é suficientemente espessa para que, devido à sua baixa condutividade elétrica, somente um pequeno volume superficial seja responsável pela realização das reações de transferência de carga.

Os compósitos do grupo 2 são governado pelas porcentagens de 50% de carbono amorfo e 50% de material binário, e seus voltamogramas são observados na figura 65 .

Figura 65 - Voltamograma obtido para os compostos ternários do grupos 2 sob velocidade de varredura de 40mv/s.

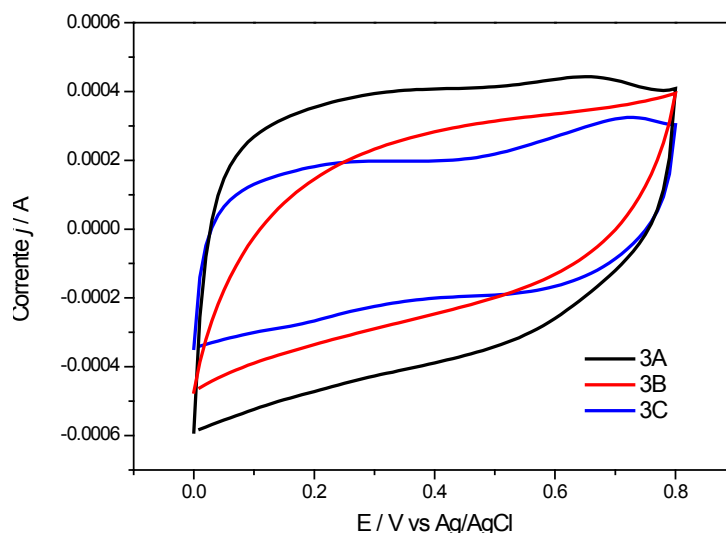


No composto 2A, onde 90% da massa do material binário MnO_2/PAni é constituída de polímero e somente 10% é MnO_2 , observa-se um comportamento capacitivo semelhante ao apresentado pelo composto 1A (figura 64) onde o óxido também está presente como somente 10% da massa total do binário MnO_2/PAni . Ainda que no composto 2A a massa de MnO_2 tenha dobrado em relação ao 1A (ver tabelas 17 e 18), a camada de óxido recoberta pelo polímero não atinge espessura suficiente para que ocorra o efeito de bulk. O composto 2B, figura 65, apresenta um aumento do MnO_2 para 50% do material binário. Este pequeno aumento em massa fornece condições para a ocorrência de um maior volume de reações Faradaicas na superfície entre o eletrodo e o eletrólito, melhorando o comportamento capacitivo do composto sem causar um significativo aumento na espessura da camada de óxido, capaz de promover a ocorrência do supra citado efeito de massa causado pela baixa condutividade do óxido. Este efeito pode ser observado para o composto 2C, figura 65. Quando a porcentagem de MnO_2 no total do composto binário é aumentado de 50 para 90%, é observada uma redução da corrente apresentada, e conseqüentemente do comportamento capacitivo do composto. Neste caso, o aumento da massa de óxido de 0,5g em 2B para quase o dobro em 2C (0,9g - tabela 18) promove um aumento considerável na espessura da camada de óxido ancorada sobre a superfície da matriz de carbono. Esta maior espessura reduz a eficiência da utilização do MnO_2 , visto que devido à baixa condutividade elétrica apresentada por este óxido, somente um pequeno volume superficial é capaz de realizar as reações

Faradaicas de transferência de carga do eletrólito para o eletrodo. Os compósitos do grupo 3, cujos voltamogramas são apresentados pela figura 66 apresentam este efeito de bulk ainda mais pronunciado. De fato, não só o comportamento eletroquímico é inferior aos apresentados pelos demais compósitos mesmo com uma alta massa de MnO_2 , como a forma apresentada pelos voltamogramas difere do padrão anteriormente observado para os compósitos do grupo 1 e 2.

Nos voltamogramas do grupo 3, figura 66, onde 75% da massa total do compósito ternário no grupo é formado pela combinação entre MnO_2 e PANi, é observado um padrão intra grupo de resposta contrário ao obtido para o grupo 1. Neste, à medida em que a proporção em massa de MnO_2 é aumentada no compósito, um decréscimo no perfil capacitivo pode ser visualizado. Neste caso, não só a espessura da camada de MnO_2 é fator limitante do comportamento capacitivo, mas também a espessura da camada de recobrimento do polímero.

Figura 66 - Voltamograma obtido para os compósitos ternários do grupos 3 sob velocidade de varredura de 40mv/s.



No compósito 3A, 90% PANi / 10% MnO_2 , somente 0,15g de óxido (tabela 19) estão ancorados sobre a superfície da matriz de carbono, o que corresponde a uma quantidade menor que a apresentada por este óxido no composto 2B (figura 65), onde um bom comportamento capacitivo pode ser observado. Porém, em 3A, o grande volume de PANi acarreta em um alto grau de recobrimento da superfície do composto C/ MnO_2 , onde sua camada espessa forma partículas mais densas, aglomeradas e menos porosas (figura 58), dificultando a percolação do eletrólito no eletrodo e reduzindo assim a ocorrência das reações de transferência de carga.

Quando a proporção apresentada pelo compósito ternário 3A é alterado para 50% PAni / 50% MnO_2 no material binário, em 3B, o baixo comportamento eletroquímico observado é resultante da combinação tanto do grande volume de PAni como também da espessa camada de MnO_2 . Ambos os fatores contribuem para uma menor ocorrência de reações Faradaicas e desse modo, para uma queda no perfil capacitivo. A extrema ocorrência do efeito de bulk, um dos principais problemas no design de compósitos contendo MnO_2 como material eletroativo visando a aplicação em supercapacitores, pode ser observada no compósito C do grupo 3 (figura 66). Neste, apesar do baixo volume relativo de PAni não interferir no comportamento capacitivo pelo excesso de recobrimento do binário C/ MnO_2 , a alta massa de óxido no compósito faz com que sua camada de ancoramento sobre a superfície da matriz de carbono apresente uma espessura suficientemente alta para fazer com que apenas uma pequena parcela desta massa, e assim do compósito como um todo, seja capaz de realizar as reações Faradaicas desejadas para que o compósito seja utilizado como eletrodo de dispositivos supercapacitores. Desta forma, como grande parte do material pseudocapacitivo do compósito é inutilizado pelo efeito de bulk, o comportamento capacitivo deste é drasticamente reduzido.

Maximizar a utilização do MnO_2 é considerado o maior desafio na síntese de compósitos visando a aplicação em supercapacitores, visto que somente as moléculas de óxido localizadas na superfície do material ativo (sem efeito de bulk), participarão das reações Faradaicas e assim, podem ser efetivamente utilizados no armazenamento de carga.

Não são observados nos voltamogramas apresentados pelas figuras 64, 65 e 66, picos redox característicos da polianilina, indicando sua baixa atividade eletroquímica no eletrólito e na faixa de potencial utilizados. Segundo alguns estudos da literatura^{1,34,37,48,138}, embora sua completa contribuição no recobrimento dos compósitos ternários ainda não seja integralmente conhecido, como já colocado acima, a PAni atua como um invólucro do material ativo, funcionando principalmente como uma ponte, um eficaz contato elétrico poroso entre o composto C/ MnO_2 e o eletrólito, facilitando a ocorrência das reações de transferência de carga porém, sem contribuir efetivamente para a capacitância do compósito, já que sua estrutura não é capaz de promover um armazenamento de carga.

Para corroborar com as discussões apresentadas acima sobre os comportamentos capacitivos dos diferentes compósitos sintetizados, foram

realizadas medidas eletroquímicas de cronopotenciometria dos mesmos. (testes de carga e descarga). Da mesma forma efetuada para os componentes puros MnO_2 e PANi, e para o composto binário C/MnO_2 , os testes de carga e descarga dos compostos ternários foram realizados pela aplicação de densidade de corrente de 1 A.g^{-1} sobre os eletrodos de trabalho, utilizando o mesmo sistema empregado nas medidas de voltametria cíclica, onde a faixa de potencial estipulada foi de 0,0 a 0,8V. Os resultados obtidos para os compostos do grupo 1, 2 e 3 são apresentados respectivamente nas figuras 67, 68 e 69.

Figura 67 - Curvas galvanostáticas em 1 A.g^{-1} obtidas para os compostos ternários do grupo 1.

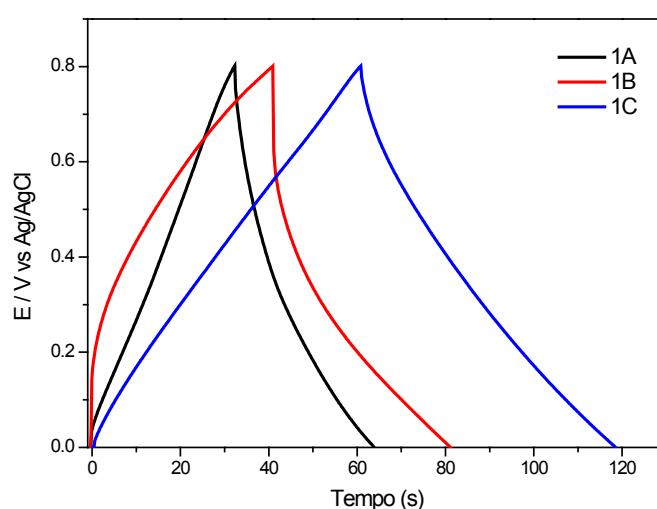


Figura 68 - Curvas galvanostáticas em 1 A.g^{-1} obtidas para os compostos ternários do grupo 2.

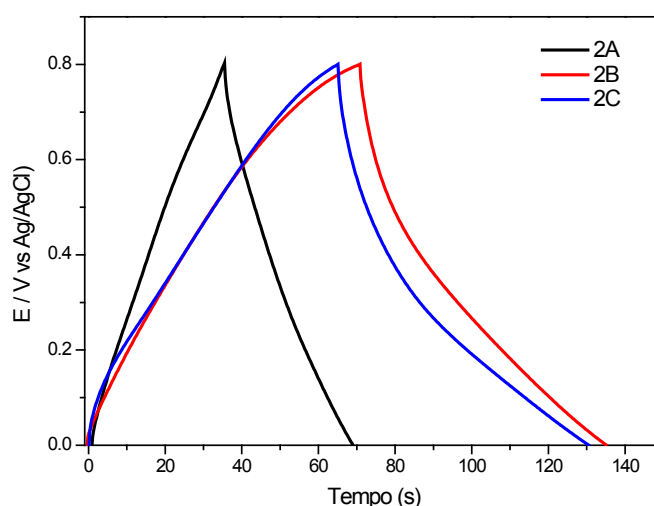
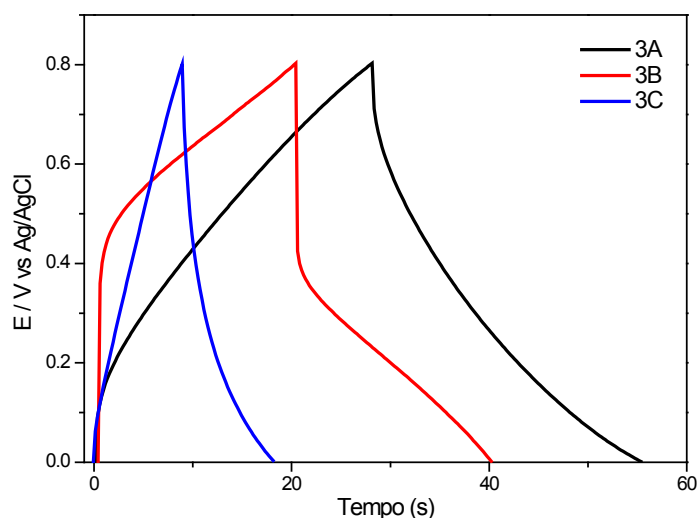


Figura 69 - Curvas galvanostáticas em $1A.g^{-1}$ obtidas para os compósitos ternários do grupo 3.



Como discutido anteriormente, curvas de carga e descarga características para o comportamento pseudocapacitivo apresentam uma forma triangular ligeiramente curva, em função das reação redox durante os processos de carga e de descarga, enquanto os materiais com características de dupla camada elétrica geralmente formam perfis triangulares com processos de carga e descarga altamente lineares e simétricos.³⁴ Sendo assim, devido aos compósitos serem formados por uma matriz de carbono, com comportamento capacitivo de dupla camada elétrica e, MnO_2 , com comportamento pseudocapacitivo, é esperado que as curvas cronopotenciométricas obtidas para estes compósitos apresentem um perfil formado pela mistura de ambas as formas.

As curvas obtidas para os compósitos ternários, indicados pelas figuras 67, 68 e 69, apresentam uma forma triangular e bastante simétrica, o que é uma característica de comportamento tanto capacitivo quanto reversível, sugerindo uma boa performance eletroquímica do material sintetizado. Estas ainda, mostram um decaimento quase linear na faixa de potencial aplicada em que se apresentam, sendo perceptível a formação de perfil de carga e descarga ligeiramente curvo, o que sugere uma contribuição tanto pseudocapacitiva, característica do ancoramento do MnO_2 sobre a superfície da matriz de carbono, quanto da dupla camada elétrica, devido à matriz de carbono amorfo, já verificado anteriormente para o compósito binário C/MnO_2 . O aumento na duração do processo de carga e descarga apresentado pelos compósitos 1C, 2B e 2C (figuras 67 e 68), indicam uma melhora do comportamento capacitivo, cujos compósitos apresentam assim uma elevada

resistência interna relativa e uma otimizada cinética nas reações de transferência de carga entre o material binário e a matriz de carbono, revelando assim maiores valores de capacitância específica.

Como observado pelas medidas de voltametria cíclica, com o aumento da porcentagem de MnO_2 no compósito ternário seu comportamento capacitivo é otimizado, resultado da eficaz utilização eletroquímica do óxido. Porém, este comportamento começa a ser reduzido à medida em que ocorre um excesso no aumento da porcentagem de MnO_2 no compósito, devido à sua baixa eficiência eletroquímica causada pelo efeito de bulk. Juntamente a este efeito, a utilização eficaz do material ativo, responsável pela capacitância, pode ser suprimida pela grande quantidade em massa de partículas de PANi sobre sua superfície, limitando a transferência eletrônica no interior do compósito pela formação de uma camada densa e espessa.

A partir das curvas de carga e descarga apresentadas pelas figuras 67, 68 e 69, calculou-se os valores de capacitância específica de todos os compósitos ternários, utilizando para tanto a equação 6 apresentada na seção 3.7.2.2. Abaixo, a tabela 25 apresenta os valores obtidos para os diferentes compósitos.

Tabela 25 - Valores de capacitância obtidos para os diferentes compósitos ternários dos grupos 1, 2 e 3.

	Compósito	Capacitância (F.g^{-1})
Grupo 1	A	80,3
	B	103,0
	C	147,6
	Compósito	Capacitância (F.g^{-1})
Grupo 2	A	86,2
	B	171,5
	C	162,8
	Compósito	Capacitância (F.g^{-1})
Grupo 3	A	69,5
	B	50,5
	C	23,2

A observação dos dados apresentados na tabela 25 permite afirmar que os valores de capacitância específica concordam com os perfis obtidos pelas análises

de voltametria cíclica. O grupo 1 apresenta um padrão de comportamento eletroquímico que varia para maiores valores de corrente capacitiva à medida em que a porcentagem do MnO_2 no compósito binário MnO_2/PAni é aumentada. Este padrão pode ser observado nos valores de capacitância apresentados pelos compósitos do grupo. O compósito 1A, de menor quantidade percentual de MnO_2 no grupo (10%), apresenta uma capacitância específica de $80,3 \text{ F.g}^{-1}$, enquanto que o compósito 1C, que representa o compósito ternário cujo binário é formado por 90% de MnO_2 , apresenta uma capacitância de $147,6 \text{ F.g}^{-1}$. O compósito 1B, intermediário entre ambos anteriormente apresentados, mostra também um valor de capacitância intermediário, $103,0 \text{ F.g}^{-1}$. Neste grupo, como a quantidade percentual relativa entre material binário e carbono amorfo é baixa, 25%/75%, o aumento no valor de capacitância do compósito à medida em que a quantidade em massa de MnO_2 é aumentada é esperada e de fato observada, concordando com os resultados obtidos pelas medidas de voltametria cíclica (figura 64). Quando a relação entre carbono amorfo e material binário MnO_2/PAni é alterada para 50%/50% no grupo 2, o padrão anterior não é mais observado e os valores de capacitância específica dos compósitos apresentam o início da ocorrência do efeito causado pela elevada massa de óxido no material, já referido neste trabalho como efeito de bulk. Ao serem comparados os valores de capacitância obtidos pelos compósitos 2A e 2B, os quais representam 10% e 50% em massa de MnO_2 no material binário MnO_2/PAni , é possível perceber que o aumento do percentual em massa ainda causa um aumento no valor da capacitância, de $86,2 \text{ F.g}^{-1}$ (2A) à $171,5 \text{ F.g}^{-1}$ (2B). Isto indica que no compósito 2B a camada de ancoramento do óxido sobre a matriz de carbono fornece condições para a ocorrência de um maior volume de reações Faradaicas na superfície entre o eletrodo e o eletrólito, sem causar um significativo aumento na espessura da camada de óxido capaz de promover a ocorrência de efeito de bulk devido à baixa condutividade do óxido. Quando de 50% em 2B, a porcentagem em massa de MnO_2 no material binário sobre para 90%, de acordo com a tabela 18 sua massa é praticamente dobrada, causando a formação de uma espessa camada sobre a matriz de carbono. Esta alta espessura faz com que, novamente devido à baixa condutividade do MnO_2 , seja reduzida a utilização deste óxido no material ativo, visto que somente seu volume superficial é capaz de realizar as reações Faradaicas de transferência de carga do eletrólito para o eletrodo. Novamente, assim como observado para o grupo 1, estes resultados corroboram com os perfis

eletroquímicos apresentados pelas medidas de voltametria cíclica destes compósitos (figura 65).

No grupo 3, 75% da massa total do compósito ternário é formado pela combinação entre MnO_2 e PANi e coincidentemente, o padrão obtido para os valores de capacitância específica é o oposto do observado no grupo 1. Neste grupo, à medida em que a porcentagem em massa de MnO_2 é aumentada, é observada uma redução no valor da capacitância específica do compósito. Para o compósito 3C tal observação era, de fato, esperada, já que o volume de óxido é muito maior que o apresentado pelo compósito 2C (ver tabelas 18 e 19), onde já foi possível observar o efeito de bulk, e assim, um aumento ainda maior da espessura de ancoramento deveria reduzir ainda mais sua utilização no material ativo e conseqüentemente, seu valor de capacitância específica. Porém, para os compósitos 3B e principalmente 3A, cujos valores em massa de MnO_2 são menores que o do compósito 2B, era esperado um aumento no valor da capacitância. Contudo, nestes casos, não só a espessura da camada de MnO_2 é fator limitante do comportamento capacitivo, mas também a espessura da camada de recobrimento da PANi.⁷⁷ Como já discutido anteriormente, no compósito 3A, o grande volume de PANi acarreta em um alto grau de recobrimento da superfície do composto C/ MnO_2 , onde sua camada espessa forma partículas mais densas, aglomeradas e menos porosas, dificultando a percolação do eletrólito no eletrodo e reduzindo a ocorrência das reações de transferência de carga. Quando as proporções de material binário do 3A são alteradas para 50% PANi / 50% MnO_2 em 3B, o baixo comportamento eletroquímico observado é resultante da combinação tanto do grande volume de PANi como também da espessa camada de MnO_2 . Ambos os fatores contribuem para uma menor ocorrência de reações Faradaicas de transferência de carga e conseqüentemente, para uma redução no valor da capacitância específica apresentada.

A avaliação da resistência dos processos de transferência de carga e observação do comportamento de difusão iônica na interface eletrólito/eletrodo para todos os compósitos ternários sintetizados foram realizadas por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Da mesma forma empregada para os componentes individuais e para o compósito binário C/ MnO_2 , as análises de EIS dos compósitos ternários foram efetuadas em uma faixa de frequência de 25kHz - 0.1Hz sob a aplicação do potencial de circuito aberto da cela eletroquímica, estabilizado

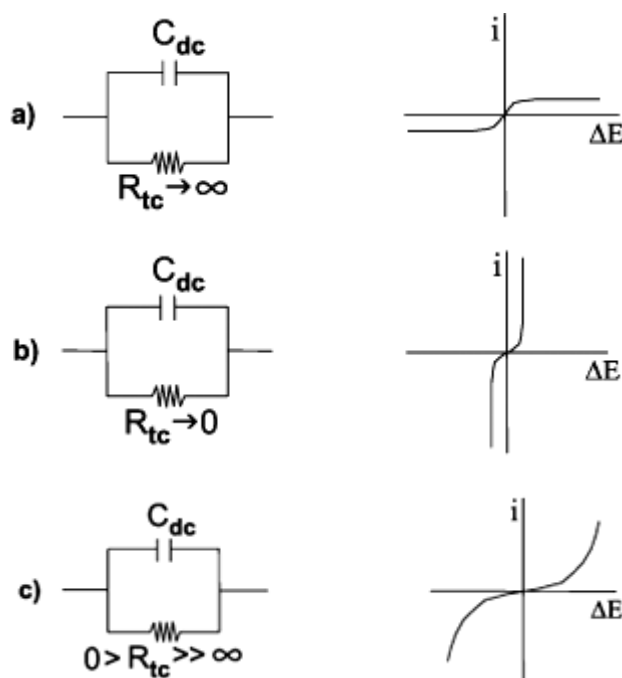
durante 30 segundos. O sistema utilizado foi o mesmo utilizado para as demais medidas eletroquímicas, o qual é mencionado na seção 3.7.2.1 deste trabalho.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/eletrolito. As reações na interface eletroquímica abrangem tópicos tais como a natureza da interface eletrodo-solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transporte de massa. Por sua vez, as reações eletroquímicas são, em essência, reações químicas e, como regra, ocorrem de acordo com princípios químicos gerais. Há, contudo, certas características das reações eletroquímicas que são únicas. Algumas delas envolvem a transferência de elétrons (sendo categorizadas, portanto, como reações de óxido-redução); algumas são naturalmente heterogêneas, o que implica em cinética heterogênea e, portanto, depende das dimensões, da área do eletrodo e das propriedades de interface do eletrodo e, em algumas, a passagem da corrente através de uma célula eletroquímica representa a transição entre condutividade eletrônica (no eletrodo) e condutividade iônica (na solução).¹⁴⁷

Esta última característica acima implica que a corrente seria controlada não somente pela resistência da solução mas em grande extensão pela impedância da interface entre eletrodo e solução. Esta impedância de interface, por sua vez, depende de fatores relacionados à velocidade de transferência dos elétrons que fluem através da superfície do eletrodo (processo cinético) e das limitações de transporte de massa (processo difusional).

É importante entender como a interface eletrodo/solução se comporta. A representação de uma interface eletrificada simples pode ser feita por um modelo de circuito equivalente através da combinação em paralelo de um resistor R_{tc} e um capacitor C_{dc} , representada pela figura 70. A R_{tc} representa a relação entre corrente e potencial associada com o processo de transferência de carga, a C_{dc} representa a capacitância total dos processos capacitivos, sendo ambas parâmetros dependentes do potencial.¹⁴⁷

Figura 70 - Circuitos elétricos equivalentes para a interface eletrodo/eletrólito e correspondentes curvas de corrente-potencial, (a) polarizável, (b) não polarizável e (c) intermediário.

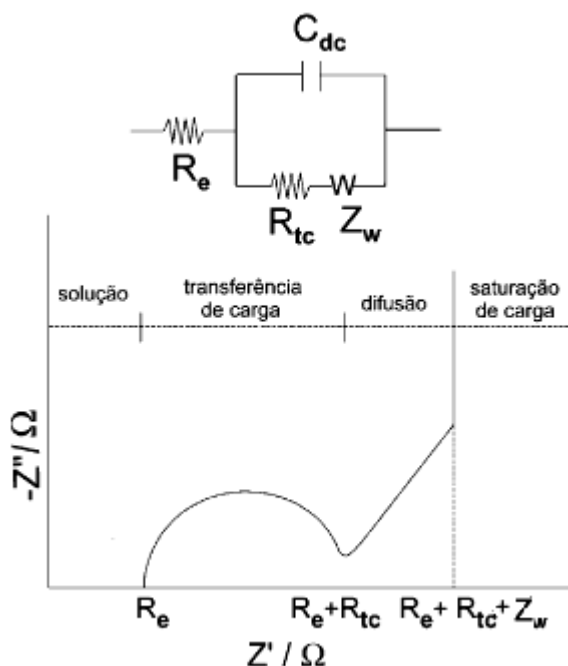


Fonte: Adaptado de CARVALHO DE, L. A.; ANDRADE DE, A. R.; BUENO, P. R. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. *Química Nova*, v. 29, p. 796 - 804, 2006.¹⁴⁷

A figura 70a corresponde à situação em que R_{tc} é muito grande. Nessas condições o potencial na interface pode ser mudado substancialmente sem ocasionar fluxo significativo de corrente. Esta interface é chamada de interface polarizável. A figura 70b corresponde à situação oposta, R_{tc} é muito pequena. Neste caso, o potencial é fixado pela composição da solução e qualquer mudança no potencial causa um fluxo substancial de corrente até que uma nova situação seja estabelecida na interface. Esta é uma interface não-polarizável. A figura 70c representa o caso intermediário, em que R_{tc} tem um certo valor finito.

O circuito da figura 71 é conhecido como circuito de Randles¹⁴⁷ e pode ser utilizado como um exemplo para a aplicação da EIS. O circuito de Randles engloba além dos processos de transferência de carga e difusão de íons, a impedância de Warburg (Z_w). Este modelo prevê que a corrente Faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo. Os componentes do circuito e as diferentes regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico global.

Figura 71 - Circuito do tipo Randles e sua resposta idealizada no plano de impedância.



Fonte: Adaptado de CARVALHO DE, L. A.; ANDRADE DE, A. R.; BUENO, P. R. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. **Química Nova**, v. 29, p. 796 - 804, 2006.¹⁴⁷

A região inicial de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica, R_e . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface, R_{tc} . O efeito correspondente da interação entre R_e e R_{tc} é apresentado no plano como a forma de um semicírculo. Dois parâmetros são obtidos da análise do semicírculo: R_{tc} , que é a medida total apresentada pelo diâmetro deste, e a resistência equivalente em série do material analisado, R_s , obtida no valor máximo de interseção do semicírculo com o eixo real x e que está relacionada às contribuições da resistência elétrica intrínseca dos materiais ativos (R_Ω), da resistência do eletrólito (R_e) e da resistência dos condutores elétricos (R_{ce}).^{35,41,48,145,147}

Em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. Nas baixas frequências, duas regiões podem ser visualizadas no plano de impedância: uma representada linearmente, com ângulo de fase de aproximadamente 45° , correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg, Z_w , e uma segunda região em ainda mais baixas frequências, chamada região de saturação, onde a inclinação linear da reta pode atingir um ângulo 45 e 90° , associada ao acúmulo de carga no eletrodo e

assim, a uma resposta puramente capacitiva. Considerando reações onde a etapa mais lenta está relacionada à difusão iônica em direção a interface, é razoável considerar que a cinética da reação é limitada por esta difusão. Nestas condições o processo de difusão é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo. O circuito de Randles descreve adequadamente os processos que ocorrem na região de altas frequências. Contudo, na região de baixa frequência, a saturação de carga no eletrodo torna sua análise complexa e a interpretação física extremamente exaustiva sem o uso de recursos de modelagem e cálculos teóricos.¹⁴⁷

As figuras 72, 73 e 74 apresentam os gráficos de Nyquist obtidos para os compósitos do grupo 1, 2 e 3 respectivamente, cujas discussões são apresentadas em sua sequência.

Em conformidade com a figura 71 e sua respectiva discussão acima apresentada, nos três gráficos de Nyquist obtidos para as medidas de impedância eletroquímica dos compósitos ternários dos 3 grupos, é possível identificar a presença de um semicírculo na região de alta frequência juntamente com uma linha parcialmente inclinada na região de baixa frequência. Como descrito, em altas frequências a presença deste semicírculo está relacionada à resistência das reações de transferência de carga (R_{tc}) na interface entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho do sistema eletroquímico. Esta resistência pode ser calculada a partir do diâmetro total apresentado pelo semicírculo.

Figura 72 - Gráficos de Nyquist obtidos para os compósitos do grupo 1 medidos em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 25kHz a 0.1Hz.

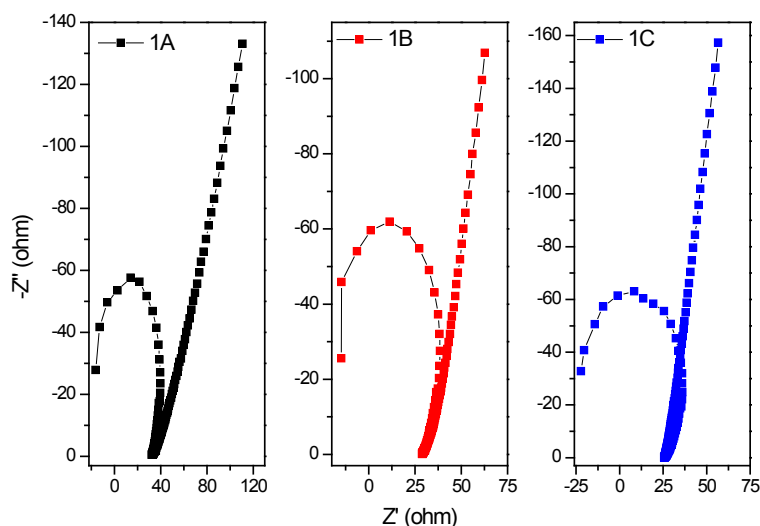


Figura 73 - Gráficos de Nyquist obtidos para os compósitos do grupo 2 medidos em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 25kHz a 0.1Hz.

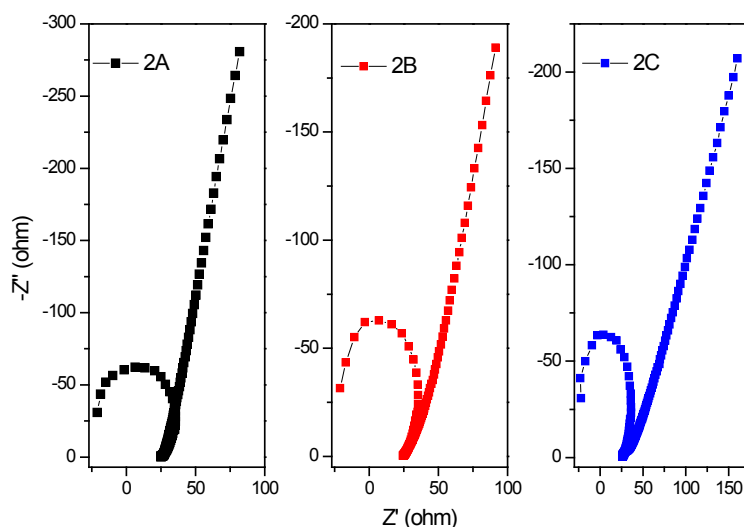
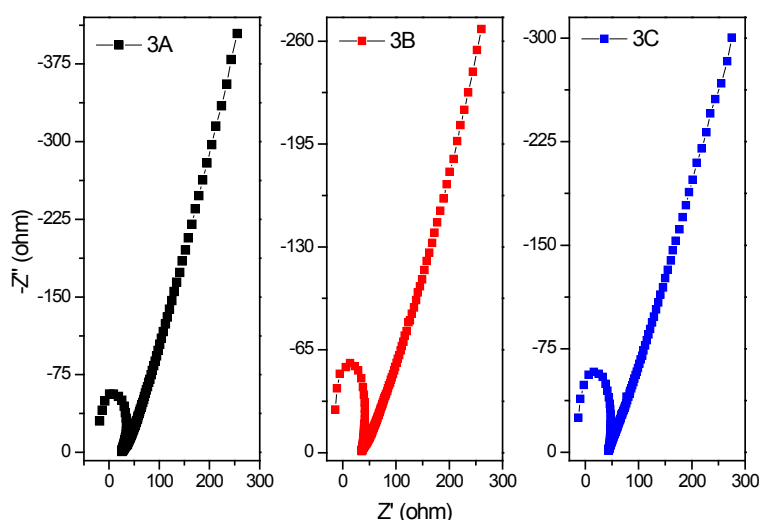


Figura 74 - Gráficos de Nyquist obtidos para os compósitos do grupo 3 medidos em potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 25kHz a 0.1Hz.



Uma segunda informação retirada do semicírculo é a resistência equivalente em série dos supercapacitores (R_s), a qual é determinada pela primeira intercessão da curva com o eixo x (Z' real) nas regiões de alta frequência dos gráficos de Nyquist. Esta interceptação está relacionada à resistência elétrica intrínseca dos materiais ativos (R_Ω), à resistência do eletrólito (R_e) e à resistência dos condutores elétricos (R_{ce}). Como os fatores R_e e R_{ce} são basicamente os mesmos¹, dada a utilização do mesmo sistema eletroquímico, o deslocamento na interceptação para

¹ Os valores de R_e e R_{ce} podem apresentar divergências entre diferentes medidas utilizando o mesmo sistema eletroquímico se houver uma variação no potencial estabilizado de circuito aberto entre elas.

maiores valores é devido a um aumento na resistência elétrica dos materiais ativos. Uma terceira informação ainda pode ser retirada das regiões de alta frequência, e está relacionada à resistência do eletrólito (R_e), a qual é observada pelo valor Z' real (eixo x) do primeiro ponto apresentado pelo gráfico de Nyquist. Os valores de R_e , R_{tc} e R_s foram calculados para todos os compósitos ternários sintetizados e são apresentados abaixo na tabela 26.

Tabela 26 - Valores de R_e , R_{tc} e R_s calculados para os compósitos ternários dos grupos 1, 2 e 3.

	Compósitos	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω)	R_s (Ω)
GRUPO 1	A	-17,25	49,97	32,72
	B	-17,85	47,78	29,93
	C	-21,13	46,78	25,65
	Compósitos	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω)	R_s (Ω)
GRUPO 2	A	-21,00	46,09	25,09
	B	-20,90	45,52	24,62
	C	-22,00	48,14	26,14
	Compósitos	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω)	R_s (Ω)
GRUPO 3	A	-18,60	44,04	25,44
	B	-17,86	53,59	35,73
	C	-17,77	61,50	43,73

Inicialmente, é observada uma alteração nos valores de R_e apresentados para os diferentes compósitos. Estas diferenças podem estar relacionadas à variações no valor de potencial de circuito aberto mesmo após a estabilização do sistema eletroquímico durante os 30 segundos. Para os valores de R_s e R_{tc} apresentados pode ser observado o mesmo padrão exibido pelos grupos frente às medidas de voltametria cíclica e cronopotenciometria. No grupo 1, figura 72, os valores das resistências anteriormente descritas apresentam uma redução à medida em que a massa percentual de MnO_2 no compósito ternário é ampliada. Neste caso, quando é expandido o volume de ancoramento do MnO_2 sobre a superfície da matriz de carbono, sugere-se que haja uma maior ocorrência de reações Faradaicas de transferência de carga, reduzindo tanto a resistência intrínseca do material ativo como a de transferência de carga entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho. Mesmo que a PANi apresente uma elevada condutividade elétrica frente ao MnO_2 , e assim

fosse esperado que seu maior volume no compósito ternário (1A) ocasionasse uma menor resistência R_{tc} , sua estrutura não é capaz de realizar reações Faradaicas rápidas, e assim, sua função é de apenas fornecer um eficiente contato de troca eletrônica entre o material capacitivo C/MnO₂ e o eletrólito.

Nos compósitos do grupo 2, cujos gráficos são apresentados pela figura 73, novamente é observado o padrão de resposta eletroquímica exibido tanto pelas medidas de voltametria cíclica quanto pelas análises cronopotenciométricas. Ao ser aumentada a quantidade de MnO₂ do compósito 2A, 10% do material binário MnO₂/PAni, para a porcentagem relativa ao compósito 2B, 50%, nota-se uma redução nos valores de resistência intrínseca do material ativo (R_s) e de transferência de carga eletrólito/eletrodo (R_{tc}), cuja discussão é a mesma apresentada acima para os compósitos do grupo 1. Quando esta porcentagem de MnO₂ no material binário sobe de 50% em 2B, para 90% em 2C, é verificado um aumento tanto de R_s quanto de R_{tc} . Este aumento nos valores de ambas as resistências está relacionado ao efeito de bulk provocado pelo espesso volume de MnO₂ sobre a superfície da matriz de carbono. Devido à baixa condutividade elétrica do dióxido de manganês, sua espessa camada de ancoramento limita a ocorrência das reações de transferência de carga, conseqüentemente causando um aumento da resistência do próprio material e da troca de carga entre este compósito e o eletrólito. No grupo 3, figura 74, o padrão de resposta eletroquímica de seus compósitos à análise de impedância também remete aos perfis apresentados pelas medidas voltamétricas e cronopotenciométricas. Neste caso, como já visto, este padrão é o contrário do apresentado pelos compósitos do grupo 1, onde o aumento da massa de MnO₂ no compósito reduz as resistências R_s e R_{tc} . Aqui, seus compósitos exibem um aumento nos valores das resistências descritas à medida em que a porcentagem de MnO₂ é aumentada na massa total de material sintetizado. Assim como para os valores de capacitância específica dos compósitos do grupo 3, para o ternário 3C era realmente esperado um aumento na resistência interfacial de transferência de carga e do material em si, já que a massa de MnO₂ apresentada por este supera em 1,5 vezes a massa de dióxido no compósito 2C (tabelas 18 e 19), onde foi inicialmente notada a ocorrência do efeito de massa provocado pela baixa condutividade do MnO₂. Contudo, para os compósitos 3A e 3B eram esperados valores de R_s e R_{tc} menores ou, pelo menos, iguais aos apresentados pelos compósitos A e B do grupo 2. Entretanto, como o grupo 3 é formado por somente

25% de carbono amorfo e 75% de material binário, não só a espessura da camada de MnO_2 é responsável pela magnitude dos valores de R_s e R_{tc} , mas também a espessura da camada de recobrimento da PANi.⁷⁷ Nos compósitos 3A e 3B, o grande volume de PANi acarreta em um alto grau de recobrimento da superfície do composto C/ MnO_2 , onde sua camada espessa forma partículas mais densas, aglomeradas e menos porosas, dificultando a percolação do eletrólito no eletrodo e reduzindo a ocorrência das reações Faradaicas. No compósito 3B, além de um alto volume de recobrimento polimérico do material binário, este próprio apresenta uma espessa camada de MnO_2 e neste caso, ambos os fatores contribuem para uma menor ocorrência de reações Faradaicas na interface eletrodo/eletrólito, onde conseqüentemente conferem a este compósito valores de R_s e R_{tc} ainda maiores que os observados para o compósito 3A. (tabela 26)

A inclinação da reta na região de baixa frequência dos gráficos de Nyquist está relacionada ao comportamento de difusão dos íons na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Capacitores governados pela dupla camada elétrica apresentam um linha praticamente vertical, enquanto supercapacitores geralmente apresentam uma inclinação de aproximadamente 45° na reta, que se aproxima de uma linha quase vertical em regiões de extrema baixa frequência. A região com a inclinação de 45° (região Warburg) é dependente da frequência da difusão dos íons no eletrólito para a interface do eletrodo. Um curta região de Warburg indica um curto caminho de difusão dos íons, o que facilita o acesso dos íons do eletrólito à superfície do eletrodo. Nos gráficos apresentados pelas figuras 73 e 74, referentes aos compósitos ternários do grupo 2 e 3, é possível observar uma inclinação da reta de aproximadamente 45° na região de baixa frequência, característica para materiais de supercapacitores. Os compósitos do grupo 1 apresentam uma inclinação menor e deslocada para o sentido vertical, o que é provavelmente devido à grande quantidade percentual de carbono amorfo no total da massa dos compósitos, 75%, conferindo a estes materiais uma maior característica de dupla camada elétrica. A longa região de Warburg indica um fraco comportamento de acúmulo de carga, o qual é conseqüente do alto grau de obstrução da percolação do eletrólito nos eletrodos. Esta obstrução é acarretada pela alta resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito (R_{tc}), onde o acúmulo de íons causa um lento e cada vez mais longo processo difusional.

No entanto, embora a limitação difusional causada pela alta R_{tc} venha a reduzir o desempenho capacitivo dos compósitos ternários, estes ainda são altamente governados por processos capacitivos, onde alguns inclusive apresentam valores satisfatórios de capacitância específica; dada a utilização de carbono amorfo como matriz suporte dos materiais sintetizados.

5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho ocorreu, basicamente, em 3 etapas. Na primeira, foi realizado o estudo individual dos diferentes materiais componentes dos compósitos ternários. Nesta etapa, o tratamento e caracterização do carbono Printex 6L juntamente com a síntese e caracterização das diferentes amostras de MnO_2 e PANi permitiram a obtenção de parâmetros específicos que foram futuramente utilizados no desenvolvimento de uma metodologia simples e inovadora para a síntese dos compósitos ternários. A caracterização dos componentes individuais ainda funcionou como uma base de dados contendo as características estruturais, morfológicas e eletroquímicas de cada material individual, o qual foi requisitado excessivamente durante a caracterização dos compósitos ternários, de forma a buscar nas características individuais as explicações para as propriedades apresentadas pelos compósitos ternários.

Na segunda etapa do trabalho foi realizada a síntese e a caracterização do compósito binário C/ MnO_2 , o qual representa a 1ª etapa da síntese dos compósitos ternários. Seu estudo permitiu observar a eficiência da metodologia de síntese adotada e ainda elucidar as propriedades estruturais e morfológicas do "compósito ternário" previamente ao recobrimento de sua superfície pela camada de polianilina. No que se refere ao seu comportamento eletroquímico, o ancoramento das partículas de MnO_2 sobre a superfície da matriz de carbono mostrou um promissor aumento na capacitância do compósito quando comparado aos seus componentes individuais. Isto mostrou que, de fato, este ancoramento superficial promove uma melhor utilização do comportamento pseudocapacitivo do MnO_2 e conseqüentemente faz com que seja otimizada a cinética das reações de transferência de carga na interface entre eletrodo e eletrólito.

As metodologias de síntese e parâmetros base para a produção de compósitos ternários descritos na literatura se referem principalmente à nanotubos de carbono de parede simples e múltipla e à estrutura de grafeno. Sínteses baseadas em carbono amorfo como material suporte destes compósitos são totalmente inexistentes na comunidade científica e esse é o maior impulso desta pesquisa, visto que este material é abundante e apresenta baixo custo. Esta inexistência de trabalhos científicos prévios determina e justifica por si só a realização das duas primeiras etapas deste trabalho.

A terceira etapa do desenvolvimento desta dissertação foi a realização da síntese dos compósitos ternários de diferentes proporções pela aplicação da metodologia desenvolvida e dos parâmetros anteriormente determinados, onde a caracterização estrutural e morfológica de cada compósito ternário sintetizado mostrou uma relação direta entre as propriedades individuais de cada componente e sua porcentagem em massa na constituição do compósito. A caracterização eletroquímica dos compósitos ternários também apresentou resultados promissores no que se refere ao desenvolvimento de eletrodos de supercapacitores eficientes e de baixo custo. A otimizada utilização do MnO_2 como material pseudocapacitivo foi obtida quando sintetizou-se um compósito ternário formado por 50% de carbono amorfo e 50% de material binário, e neste material binário, 50% eram formados por MnO_2 e 50% por PANi, onde a capacitância específica apresentada foi de 171 F.g^{-1} . Nos compósitos governados pelas proporções de síntese do grupo 1, os comportamentos eletroquímicos de voltametria, capacitância e impedância apresentam um perfil de resposta que se torna otimizado à medida em que a porcentagem em massa de MnO_2 no material binário é aumentada. Com base nestes resultados pode-se concluir que dentro de tal grupo, a síntese de compósitos com maior proporção de óxido promove uma melhor utilização eletroquímica deste material. Para os compósitos do grupo 3, um padrão oposto é observado, o que se deve à combinação da uma espessa camada de PANi na superfície do compósito com o efeito de bulk apresentado pelo MnO_2 , causado pela alta massa e baixa condutividade elétrica. No grupo 2 é perceptível tanto o efeito de bulk do MnO_2 quanto a otimização da utilização de sua massa, apresentada pelo compósito descrito acima cuja capacitância obtida foi de 171 F.g^{-1} .

De um modo geral, pode-se concluir que devido à realização prévia dos estudos dos parâmetros de síntese, os compósitos ternários apresentados neste trabalho foram eficientemente sintetizados, apresentando a estrutura e morfologia desejada. Ainda que seja necessária uma otimização no que se refere ao tempo de carga e descarga e valores de capacitância específica destes compósitos; compósitos ternários baseados em carbono amorfo/polianilina/dióxido de manganês apresentam uma grande possibilidade de aplicação como eletrodos em supercapacitores visto seu baixo custo e grande aumento de performance quando comparados à eletrodos formados por seus componentes puros e por nanotubos de carbono/grafeno.

6 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HOU, Y. et al. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/Carbon nanotubes/Conducting polymer ternary composite for High performance electrochemical electrodes. **Nano Lett.**, v. 10, p. 2727-2733, 2010.
2. DAVOGLIO, R. A. **Eletrossíntese, caracterização e testes de compósitos de polipirrol e poli(DMcT) sobre fibra de carbono como catodos de baterias secundárias e eletrodos de supercapacitores**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 105p. 2009.
3. WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells and supercapacitors? **Chem. Rev.**, v. 104, p. 4245-4269, 2004.
4. LIU, C. et al. Advanced materials for energy storage. **Adv. Mater.**, v. 22, p. E28-E62, 2010.
5. BENEDETTI, T. M. **Caracterização eletroquímica de filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio em líquidos iônicos: Aplicação em baterias de lítio e supercapacitores**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 136p. 2011.
6. CUNHA, F. O. V. D. **Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 200p. 2005.
7. MASTRAGOSTINO, M.; ARBIZZANI, C.; SOAVI, F. Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors. **Solid State Ionics**, v. 148, p. 493-498, 2002.
8. KOTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Eletochimica Acta**, v. 45, p. 2483-2498, 2000.
9. SARANGAPANI, S. et al. Advanced double-layer capacitors. **J. Power Sources**, v. 29:305, 1990.
10. ZHANG, Y. et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **Int. Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4889-4899, 2009.

11. BURKE, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. **Journal of Power Sources**, v. 91, p. 37-50, 2000.
12. HU, L. et al. Highly conductive paper for energy-storage devices. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 106 (51), p. 21490–21494, 2009.
13. HULICOVA-JURCAKOVA, D. et al. Highly Stable Performance of Supercapacitors from Phosphorus-Enriched Carbons. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131 (14), p. 5026–5027, 2009.
14. CHOI, H. J. et al. Graphene for energy conversion and storage in full cells and supercapacitors. **Nano Energy**, v. 1, p. 534-551, 2012.
15. FONSECA, C. P.; BENEDETTI, J. E.; NEVES, S. Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 789-794, 2006.
16. WANG, H. et al. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1158-1161, 2009.
17. JIANG, J.; KUCERNAK, A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2381-2386, 2002.
18. CUI, L.; LI, J.; ZHANG, X.-G. Preparation and properties of Co_3O_4 nanorods as supercapacitor material. **J. Appl. Electrochem.**, v. 39, p. 1871-1876, 2009.
19. TANG, X. et al. Synthesis and capacitive property of hierarchical hollow manganese oxide nanospheres with large specific surface area. **Journal of Power Sources**, v. 193, p. 939-943, 2009.
20. LUO, J.; LIANG, C.; XIA, Y. LiMn_2O_4 hollow nanosphere electrode material with excellent cycling reversibility and rate capability. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 1404-1409, 2007.
21. LI, Q. et al. Synthesis and electrochemical performance of multi-walled carbon nanotube/polyaniline/ MnO_2 ternary coaxial nanostructures for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 565-572, 2011.

22. ZHANG, S. W.; CHEN, G. Z. Manganese oxide based materials for supercapacitors. **Energy Materials**, v. 3 (3), p. 186-200, 2008.
23. ROBERTS, A. J.; SLADE, R. C. T. Birnessite nanotubes for electrochemical supercapacitor electrodes. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, p. 2813-2817, 2011.
24. BÉLANGER, D. et al. Characterization and Long-Term Performance of Polyaniline-Based Electrochemical Capacitors. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147 (8), p. 2923-2929, 2000.
25. RYU, K. S. et al. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 103, p. 305-309, 2002.
26. PARK, J. H.; PARK, O. O. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 111, p. 185-190, 2002.
27. PRASAD, K. R.; MUNICHANDRAIAH, N. Fabrication and evaluation of 450 F electrochemical redox supercapacitors using inexpensive and high-performance, polyaniline coated, stainless-steel electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 112, p. 443-451, 2002.
28. GUPTA, V.; MIURA, N. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline. **Materials Letters**, v. 60, p. 1466-1469, 2006.
29. GIRIJA, T. C.; SANGARANARAYANAN, M. V. Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 705-711, 2006.
30. JUREWICZ, K. et al. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. **Chemical Physics Letters**, v. 347, p. 36-40, 2001.
31. INGRAM, M. D.; STAESCHE, H.; RYDER, K. S. 'Activated' polypyrrole electrodes for high-power supercapacitor applications. **Solid State Ionics**, v. 169, p. 51-57, 2004.
32. RUY, K. S. et al. Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 843-847, 2004.

33. LOTA, K.; KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 295-301, 2004.
34. RYU, K. S. et al. Electrochemical supercapacitor based on polyaniline doped with lithium salt and active carbon electrodes. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 765-768, 2004.
35. SIVAKKUMAR, S. R. et al. Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 1062-1068, 2007.
36. EMMENEGGER, C. et al. 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.
37. SHARMA, R. K. et al. Multiwall carbon nanotube-poly(4-styrenesulfonic acid) supported polypyrrole/manganese oxide nano-composites for high performance electrochemical electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1256-1262, 2010.
38. LARGEOT, C. et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. **J. Am. Chem. Soc**, v. 130 (9), p. 2730-2731, 2008.
39. ZHENG, H. et al. Studies on mechanism of carbon nanotube and manganese oxide nanosheet self-sustained thin film for electrochemical capacitor. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1690-1696, 2010.
40. LEE, S. W. et al. Carbon Nanotube/Manganese Oxide Ultrathin Film Electrodes for Electrochemical Capacitors. **ACS Nano**, v. 4 (7), p. 3889-3896, 2010.
41. LV, P. et al. Carbon fabric-aligned carbon nanotube/MnO₂/conducting polymers ternary composite electrodes with high utilization and mass loading of MnO₂ for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 220, p. 160-168, 2012.
42. WU, Z.-S. et al. High-Energy MnO₂ Nanowire/Graphene and Graphene Asymmetric Electrochemical Capacitors. **ACS Nano**, v. 4 (10), p. 5835-5842, 2010.

43. CHEN, S. et al. Graphene Oxide–MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors. **ACS Nano**, v. 4 (5), p. 2822-2830, 2010.
44. ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chem. Soc. Rev**, v. 38, p. 2520-2531, 2009.
45. ZHANG, H.; CAO, G.; YANG, Y. Carbon nanotube arrays and their composites for electrochemical capacitors and lithium-ion batteries. **Energy Environ. Sci**, v. 2, p. 932-943, 2009.
46. PANG, S.-C.; ANDERSON, M. A.; CHAPMAN, T. W. Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147 (2), p. 444-450, 2000.
47. OBREJA, V. V. N. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material - A review. **Physica E**, v. 40, p. 2596-2605, 2008.
48. SIVAKKUMAR, S. R. et al. Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO₂ composite electrodes for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7377-7385, 2007.
49. MA, S.-B. et al. Electrochemical properties of manganese oxide coated onto carbon nanotubes for energy-storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 178, p. 483-489, 2008.
50. CHEN, L. et al. Synthesis and electrochemical capacitance of core–shell poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (sodium 4-styrenesulfonate)-modified multiwalled carbon nanotube nanocomposites. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2335-2341, 2009.
51. FANG, Y. et al. Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 674-679, 2010.
52. WANG, D.-W. et al. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode. **ACS Nano**, v. 3 (7), p. 1745-1752, 2009.

53. ZHENG, L. et al. The preparation and performance of calcium carbide-derived carbon/polyaniline composite electrode material for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1747-1752, 2010.
54. ZHANG, K. et al. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. **Chem. Mater**, v. 22, p. 1392-1401, 2010.
55. LI, L. et al. Effect of compounding process on the structure and electrochemical properties of ordered mesoporous carbon/polyaniline composites as electrodes for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 187, p. 268-274, 2009.
56. FAN, L.-Z. et al. High Electroactivity of Polyaniline in Supercapacitors by Using a Hierarchically Porous Carbon Monolith as a Support. **Adv. Funct. Mater.**, v. 17, p. 3083-3087, 2007.
57. LAFORGUE, A. et al. Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150 (5), p. A645-A651, 2003.
58. LI, G.-R. et al. Mesoporous MnO₂/Carbon Aerogel Composites as Promising Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors. **Langmuir Lett.**, v. 26 (4), p. 2209-2213, 2010.
59. JIANG, R. et al. Factors influencing MnO₂/multi-walled carbon nanotubes composite's electrochemical performance as supercapacitor electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 7173-7179, 2009.
60. YAN, J. et al. Carbon nanotube/MnO₂ composites synthesized by microwave-assisted method for supercapacitors with high power and energy densities. **Journal of Power Sources**, v. 194, p. 1202-1207, 2009.
61. REDDY, A. L. M.; SHAIJUMON, M. M.; GOWDA, S. R. Multisegmented Au-MnO₂/Carbon Nanotube Hybrid Coaxial Arrays for High-Power Supercapacitor Applications. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 658-663, 2010.
62. CHEN, Y. et al. Growth of single-crystal α -MnO₂ nanorods on multi-walled carbon nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1935-1941, 2007.

63. LIU, R.; LEE, S. B. MnO₂/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Coaxial Nanowires by One-Step Coelectrodeposition for Electrochemical Energy Storage. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 2942-2943, 2008.
64. LEE, K.-T.; LEE, J.-F.; WU, N.-L. Electrochemical characterizations on MnO₂ supercapacitors with potassium polyacrylate and potassium polyacrylate-co-polyacrylamide gel polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6148-6153, 2009.
65. NAKAYAMA, M.; KASHIWA, Y.; SUZUKI, K. Electrochromic Properties of MnO₂-Based Layered Polymer Nanocomposite. **J. Electrochem. Soc.**, v. 156, p. D125-D130, 2009.
66. RIOS, E. C. et al. Poly(3-methylthiophene)/MnO₂ composite electrodes as electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 163, p. 1137-1142, 2007.
67. BORDJIBA, T.; BÉLANGER, D. Direct Redox Deposition of Manganese Oxide on Multiscaled Carbon Nanotube/Microfiber Carbon Electrode for Electrochemical Capacitor. **J. Electrochem. Soc.**, v. 156, p. A378-A384, 2009.
68. ZHANG, H. et al. Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. **Nano Letters**, v. 8 (9), p. 2664-2668, 2008.
69. YAN, D. et al. Self-assembled flower-like hierarchical spheres and nanobelts of manganese oxide by hydrothermal method and morphology control of them. **Chemical Physics Letters**, v. 440, p. 134-138, 2007.
70. ZHENG, H. et al. Layer-by-layer assembly and electrochemical properties of sandwiched film of manganese oxide nanosheet and carbon nanotube. **Carbon**, v. 47, p. 1534-1542, 2009.
71. HU, L. et al. Stretchable, Porous, and Conductive Energy Textiles. **Nano Letters**, v. 10, p. 708-714, 2010.
72. LIU, F.-J. Electrodeposition of manganese dioxide in three-dimensional poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid)-polyaniline for supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 182, p. 383-388, 2008.

73. SUM, L.-J.; LIU, X.-X. Electrodepositions and capacitive properties of hybrid films of polyaniline and manganese dioxide with fibrous morphologies. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 219-224, 2008.
74. FISCHER, A. E. et al. Incorporation of homogeneous, nanoscale MnO_2 within ultraporous carbon structures via self-limiting electroless deposition: Implications for electrochemical capacitors. **Nano Letters**, v. 7 (2), p. 281-286, 2007.
75. BORDJIBA, T.; BÉLANGER, D. Development of new nanocomposite based on nanosized-manganese oxide and carbon nanotubes for high performance electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3428-3433, 2010.
76. TANG, F. et al. In-situ hydrothermal synthesis of three-dimensional MnO_2 -CNT nanocomposites and their electrochemical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 499, p. 259-264, 2010.
77. YAN, Y. et al. Fabrication of polyaniline/mesoporous carbon/ MnO_2 ternary nanocomposites and their enhanced electrochemical performance for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 71, p. 27-32, 2012.
78. YUAN, C. et al. Enhanced electrochemical stability and charge storage of MnO_2 /carbon nanotubes composite modified by polyaniline coating layer in acidic electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 7039-7047, 2008.
79. HUGHES, M. et al. Electrochemical Capacitance of a Nanoporous Composite of Carbon Nanotubes and Polypyrrole. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 1610-1613, 2002.
80. AN, K. H. et al. High-Capacitance Supercapacitor Using a Nanocomposite Electrode of Single-Walled Carbon Nanotube and Polypyrrole. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149 (2), p. A1058-A1062, 2002.
81. FRACKOWIAK, E. et al. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. **Journal of Power Sources**, v. 153, p. 413-418, 2005.
82. FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 63p. 2000.

83. ZANG, J.; LI, X. In situ synthesis of ultrafine β -MnO₂/polypyrrole nanorod composites for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 10965-10969, 2011.
84. WANG, H. et al. Mn₃O₄-Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. **Journal of American Chemical Society**, v. 132, p. 13978-13990, 2010.
85. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th Edition. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
86. PRETSCH, E.; BULHMANN, P.; BADERTSCHER, M. **Structure determination of organic compounds**. 4th Edition. ed. [S.l.]: Springer - Verlag Berlin Hidelberg, 2009.
87. JORIO, A. Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. **ISNR Nanotechnology**, p. 16p., 2012.
88. CANÇADO, L. G. et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, n. 11, p. 3190-3196, 2011.
89. RUSSO, S. E. A. Electronic transport properties of few-layer graphene materials. In: GONG, J. R. **Graphene - Synthesis, characterization, properties and applications**. [S.l.]: Rijeka Intech., 2011. Cap. 9, p. 141-162.
90. MANSUR, H. S. Técnicas de caracterização de materiais. **Capítulo 7**. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>>. Acesso em: 12 Janeiro 2014.
91. FU, X. et al. Room temperature synthesis of a novel γ -MnO₂ hollow structure for aerobic oxidation of benzyl alcohol. **Nanotechnology**, v. 20, p. 9, 2009.
92. MA, P.-P. et al. Shape-controlled nanocrystal γ -MnO₂: Preparation and electrochemical features. **Physica status solid A**, p. 1-7, 2013.
93. GHODBANE, O.; PASCAL, J.-L.; FAVIER, F. Microstructural effects on Charge Storage Properties in MnO₂ based Electrochemical Supercapacitors. **ECS**

Transactions, v. 16, p. 235-241, 2008.

94. SIMON, D. E.; MORTON, R. W.; GISLASON, J. J. A close look at electrolytic manganese dioxide (EMD) and the γ -MnO₂ & ϵ -MnO₂ phases using Rietveld modeling. **Advances in X-ray Analysis**, v. 47, p. 267-280, 2004.
95. CHU, X.; ZHANG, H. Catalytic decomposition of formaldehyde on nanometer manganese dioxide. **Modern Applied Science**, v. 3, p. 177-181, 2009.
96. WOLFF, P. M. D. Interpretation of Some γ -MnO₂ Diffraction Patterns. **Acta Crystallographica**, v. 12, p. 341-345, 1959.
97. JULIEN, C. et al. Study of structural defects in γ -MnO₂ by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 223-228, 2002.
98. WALANDA, D. K.; LAWRENCE, G. A.; DONNE, S. W. Hydrothermal MnO₂: synthesis, structure, morphology and discharge performance. **Journal of Power Sources**, v. 139, p. 325-341, 2005.
99. KHAN, Y. et al. Mild hydrothermal synthesis of γ -MnO₂ nanostructures and their phase transformation to α -MnO₂ nanowires. **Journal of Materials Research**, v. 26, p. 2268-2275, 2011.
100. WANG, Y.; YUAN, A.; WANG, X. Pseudocapacitive behaviors of nanostructured manganese dioxide/carbon nanotubes composite electrodes in mild aqueous electrolytes: effects of electrolytes and current collectors. **Journal of State Solid Electrochemistry**, v. 12, p. 1101-1107, 2008.
101. ZHANG, Y. C. et al. Simple hydrothermal preparation of γ -MnOOH nanowires and their low-temperature thermal conversion to β -MnO₂ nanowires. **Journal of Crystal Growth**, v. 280, p. 652-657, 2005.
102. CHU, H. Y. et al. Study of electrochemical properties and the charge/discharge mechanism for Li₄Mn₅O₁₂/MnO₂-AC hybrid supercapacitor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, p. 2007-2013, 2009.
103. ANANTH, M. V.; PETHKAR, S.; DAKSHINAMURTHI, K. Distortion of MnO₆ octahedra and electrochemical activity of Nsutite-based MnO₂ polymorphs for alkaline electrolytes - an FTIR study. **Journal of Power Sources**, v. 75, p. 278-282, 1998.

104. FILHO, V. F. N. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. Universidade de São Paulo - ESALQ. [S.l.], p. 32. 1999.
105. KOLESOV, B. Raman investigation of H₂O molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite. **American Mineralogist**, v. 91, p. 1355-1362, 2006.
106. BAUMGARTNER, M.; BAKKER, R. J. Raman spectroscopy of pure H₂O and NaCl-H₂O containing synthetic fluid inclusions in quartz - a study of polarization effects. **Mineralogy and Petrology**, v. 95, p. 1-15, 2009.
107. JULIEN, C. et al. Raman spectra of birnessite manganese dioxide. **Solid State Ionics**, v. 159, p. 345-356, 2003.
108. CHEN, Q. et al. MnO₂-modified hierarchical graphene fiber electrochemical supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 32-39, 2014.
109. WU, C. et al. Environmentally Friendly γ -MnO₂ Hexagon-Based Nanoarchitectures: Structural Understanding and Their Energy-Saving Applications. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, p. 492-500, 2009.
110. HILL, L. I.; VERBAERE, A.; GUYOMARD, D. MnO₂ (α -, β -, γ -) compounds prepared by hydrothermal-electrochemical synthesis: characterization, morphology, and lithium insertion behavior. **Journal of Power Sources**, v. 119, p. 226-231, 2003.
111. LUX, F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. **Polymer**, v. 35, p. 2915-2936, 1994.
112. GAZOTTI, W. A.; DE PAOLI, M.-A. High yield preparation of a soluble polyaniline derivative. **Synthetic Metals**, v. 80, p. 263-269, 1996.
113. SANCHES, E. A. et al. Structural Characterization of Chloride Salt of Conducting Polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 121-126, 2013.

114. HAN, M. G. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, v. 126, p. 53-60, 2002.
115. RAHY, A.; YANG, D. J. Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers. **Materials Letters**, v. 62, p. 4311-4314, 2008.
116. BANDGAR, D. K. et al. Facile and novel route for preparation of nanostructured polyaniline (PAni) thin films. **Applied Nanoscience**, v. 4, p. 27-36, 2014.
117. ZENGİN, H. et al. Studies of solution properties of polyaniline by membrane osmometry. **Synthetic Metals**, v. 157, p. 147-154, 2007.
118. FORNAZIER FILHO, Y. **Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe (II) e Fe (III)**. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 84p. 2009.
119. ABDOLAHİ, A. et al. Synthesis of Uniform Polyaniline Nanofibers through Interfacial Polymerization. **Materials**, v. 5, p. 1487-1494, 2012.
120. G., P. S. et al. Growth, characterization and gas sensing properties of polyaniline thin films. **Archives of Applied Science Research**, v. 1, p. 109-114, 2009.
121. G., P. S. et al. Polyaniline:TiO₂ Nanocomposites: Synthesis and Characterization. **Archives of Applied Science Research**, v. 2, p. 194-201, 2010.
122. SUBRAMANIAN, E. et al. Hybrid composite of anatase titania and conducting polyaniline: Properties and chemical sensor application. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, v. 19, p. 237-244, 2012.
123. SRIDEVI, V.; MALATHI, S.; DEVI, C. S. Synthesis and Characterization of Polyaniline/Gold Nanocomposites. **Chemical Sciences Journal**, v. 1, p. 6, 2011.
124. VIVEKANANDAN, J. et al. Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. **Archives of Applied Science Research**, v. 3, p. 147-153, 2011.

125. BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHAISTGIR, D. Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 1900-1904, 2007.
126. JAIN, M.; ANNAPOORNI, S. Raman study of polyaniline nanofibers prepared by interfacial polymerization. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 1727-1732, 2010.
127. TRCHOVÁ, M. et al. Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. **Electrochimica Acta**, v. In press, p. 11, 2013.
128. NASCIMENTO, G. M.; TEMPERINI, M. L. A. Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 772-778, 2008.
129. MAZEIKIENE, R. et al. Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, p. 201-208, 2007.
130. TAGOWSKA, M.; PALYS, B.; JACKOWSKA, K. Polyaniline nanotubules - anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 142, p. 223-229, 2004.
131. LINDFORS, T.; IVASKA, A. Raman based pH measurements with polyaniline. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, p. 320-329, 2005.
132. SEDENKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 2147-2157, 2008.
133. CHAO, D. et al. SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 150, p. 47-51, 2005.
134. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388-399, 1996.
135. WOLF, I. D. Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. **Semiconductor Science and Technology**, v. 11, p. 139-154, 1996.

136. ADAR, F. Depth Resolution of the Raman Microscope: Optical Limitations and Sample Characteristics. **Spectroscopy Solutions for materials analysis**, 2010, 1 Março 2010.
137. KO, J. M.; KIM, K. M. Electrochemical properties of MnO₂/activated carbon nanotube composite as an electrode material for supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 837-841, 2009.
138. ZHOU, Z.; CAI, N.; ZHOU, Y. Capacitive of characteristics of manganese oxides and polyaniline composite thin film deposited on porous carbon. **Materials Chemistry and Physics**, v. 94, p. 371-375, 2005.
139. WANG, G.; TANG, Q. B. H. L. X.; WANG, G. Synthesis of hierarchical sulfonated graphene/MnO₂/polyaniline ternary composite and its improved electrochemical performance. **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 231-238, 2013.
140. LIN, J. et al. Synthesis and electrochemical properties of Graphene/MnO₂/conducting polymer ternary composite for supercapacitors. **NANO: Brief Reports and Reviews**, v. 8, p. 8, 2013.
141. YAN, J. et al. Preparation and electrochemical characteristics of manganese dioxide/graphite nanoplatelet composites. **Materials Science and Engineering B**, v. 151, p. 174-178, 2008.
142. DONG, Z. H. et al. Characterization of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, p. 529-534, 2011.
143. L., C.; AL., E. Synthesis and electrochemical performance of polyaniline - MnO₂ nanowire composites for supercapacitors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, p. 360-365, 2013.
144. SUBRAMANIAN, V.; ZHU, H.; WEI, B. Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 827-832, 2006.

145. LI, Q. A. J. M.; CHEN, Y.; ZHAI, L. Structural evolution of multi-walled carbon nanotube/MnO₂ composites as supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 548-557, 2012.
146. LU, X. et al. Preparation and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polypyrrole/carbon nanotube ternary composites. **Electrochimica Acta**, v. 69, p. 160-166, 2012.
147. CARVALHO DE, L. A.; ANDRADE DE, A. R.; BUENO, P. R. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. **Química Nova**, v. 29, p. 796 - 804, 2006.