

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



Tese

Obtenção de compósitos à base de carbono recobertos com diferentes partículas cerâmicas (PZT e Nb_2O_5) e suas propriedades capacitivas

Ricardo Marques e Silva

Pelotas, 2019

Ricardo Marques e Silva

Obtenção de compósitos à base de carbono recobertos com diferentes partículas cerâmicas (PZT e Nb₂O₅) e suas propriedades capacitivas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Coorientador: Prof. Dr. Tomasz Tański

Coorientador: Prof. Dr. José Henrique Alano

Pelotas, 2019

Ricardo Marques e Silva

Obtenção de compósitos à base de carbono recobertos com diferentes partículas cerâmicas (PZT e Nb₂O₅) e suas propriedades capacitivas

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 23/05/2019

Banca examinadora:

Prof. Dr. Nefthalí Lenin Villarreal Carreño (orientador)
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Tomasz Tański (coorientador)
Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica da Silésia

Prof. Dr. José Henrique Alano (coorientador)
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a.Dr^a. Carla de Andrade Hartwig
Doutora em Química pela Universidade Federal de Pelotas

Dr^a. Lara Fernandes Loguércio
Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico essa tese à minha esposa, pelo amor do dia a dia e aos meus pais pela benignidade de sempre.

Agradecimentos

Agradeço à toda minha família, amigos, professores e pessoas que ajudaram na realização dessa tese. Sou imensamente grato pela paciência e incentivo.

Estamos na situação de uma criancinha que entra em uma imensa biblioteca, repleta de livros em muitas línguas. A criança sabe que alguém deve ter escrito aqueles livros, mas não sabe como. Não compreende as línguas em que foram escritos. Tem uma pálida suspeita de que a disposição dos livros obedece a uma ordem misteriosa, mas não sabe qual ela é. (Albert Einstein)

Resumo

SILVA, Ricardo Marques e. **Obtaining of carbon-based composites coated with different ceramic particles (PZT and Nb₂O₅) and their capacitive properties**. 2019. 96f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Esta tese teve como objetivo a obtenção e caracterização de diferentes compósitos à base de carbono recobertos com diferentes partículas cerâmicas e avaliação de suas propriedades elétricas e capacitivas. Esta tese foi dividida em dois estudos: i) Partículas de titanato zirconato de chumbo (PZT), PZT dopado com cério (PZT/Ce) e PZT dopado com ítrio (PZT/Y) foram crescidas sobre substrato de fibra de carbono (FC) via síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (SHM). As FC foram previamente tratadas com ácido nítrico visando a criação de grupos funcionais sobre a superfície, facilitando a adesão das partículas sobre as fibras. Diferentes eletrodos foram fabricados utilizando os compósitos obtidos e sua condutividade elétrica em relação à temperatura e capacitância foram avaliadas. Os ensaios mostraram que os revestimentos cerâmicos alteraram o mecanismo de condução, atingindo aproximadamente o dobro de condutividade elétrica quando comparado com o substrato sem revestimento. Além disso, o revestimento promoveu um mecanismo de condutividade mais estável em função da temperatura. A presença do PZT como revestimento resultou em um aumento significativo da capacitância. ii) Nanopartículas de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) com as estruturas cristalográficas pseudo-hexagonal (fase TT) e ortorrômbica (fase T) foram crescidas em torno dos nanotubos de carbono (NTC) via SHM. Os NTC foram previamente tratados com uma solução de ácido sulfúrico e ácido nítrico objetivando criar grupos funcionais para facilitar a adesão das nanopartículas. Os eletrodos foram preparados com os diferentes compósitos de NTC-Nb₂O₅, os quais foram testados e apresentaram valores de capacitância de 3,54 F/g para a fase TT e 2,59 F/g para a fase T. Além disso, apresentaram percentual de retenção em 1000 ciclos de 88% e 96,55% para os nanocompósitos de fase TT e fase T, respectivamente. Este estudo demonstrou a obtenção de diferentes compósitos através de SHM e fabricação de eletrodos para aplicação em supercapacitores.

Palavras-chaves: compósitos; fibras de carbono; nanotubos de carbono; pentóxido de nióbio; propriedades elétricas; propriedades capacitivas, síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas; titanato zirconato de chumbo.

Abstract

SILVA, Ricardo Marques e. **Obtaining carbon-based composites coated with different ceramic particles and their electrical and electrochemical properties.** 2019. 96f. Thesis (Ph.D. Degree in Materials Science and Engineering) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

This thesis aimed the obtaining and characterization of different carbon-based composites coated with different ceramic particles and evaluation of their electrical and capacitive properties. This thesis was divided into two studies: i) PZT, cerium-doped PZT (PZT/Ce) and yttrium-doped PZT (PZT/Y) were grown on carbon fibers (CF) substrate via microwave-assisted hydrothermal synthesis (MHS). The CF were previously treated with nitric acid aiming the creation of functional groups on the surface, facilitating the adhesion of particles on the fibers. Different electrodes were fabricated using the composites obtained and their electrical conductivity in relation to temperature and capacitance were evaluated. The tests showed that the ceramic coatings modified the conduction mechanism, reaching approximately twice the electrical conductivity when compared to the uncoated substrate. In addition, the coating promoted a more stable conductivity mechanism as a function of temperature. The presence of PZT as coating resulted in a significant increase in capacitance. Niobium pentoxide nanoparticles (Nb_2O_5) with pseudo-hexagonal (TT phase) and orthorhombic (T phase) crystallographic structures were grown around the carbon nanotubes (CNT) via MHS. The CNT were previously treated with a solution of sulfuric acid and nitric acid to create functional groups to facilitate the adhesion of the nanoparticles. The electrodes were prepared with the different CNT- Nb_2O_5 composites, which were tested and presented capacitance values of 3.54 F/g for the TT phase and 2.59 F/g for the T phase. In addition, they presented a retention percentage in 1000 cycles of 88% and 96.55% for TT and T phases nanocomposites, respectively. This study has demonstrated the obtaining of different composites through SHM and manufacture of electrodes for application in supercapacitors.

Keywords: capacitive properties; carbon fibers; carbon nanotubes; composites; electrical properties; lead zirconate titanate; microwave-assisted hydrothermal synthesis; niobium pentoxide.

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de Ragone simplificado.	24
Figura 2 - Estrutura de um capacitor eletroquímico carregado.....	25
Figura 3 - Classificação dos supercapacitores.	26
Figura 4 - Funcionamento simplificado de um supercapacitor nos estados (a) carregado e (b) descarregado.	27
Figura 5 - Funcionamento simplificado de um pseudocapacitor.....	29
Figura 6 - Estruturas dos alótropos do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno C ₆₀ , (d) nanotubo de carbono de parede simples, (e) nanotubo de carbono de parede múltipla e (f) grafeno.	30
Figura 7 - Rotas químicas mais utilizadas na funcionalização covalente em nanotubos de carbono.	36
Figura 8 - Classificação das nanopartículas.....	37
Figura 9 - Métodos de sínteses de nanopartículas.....	38
Figura 10 - Formas de aquecimento: (a) via micro-ondas e (b) convencional.....	39
Figura 11 - (a) Esquema do equipamento de micro-ondas e (b) mecanismos do aquecimento.....	40
Figura 12 - Ilustração da estrutura do titanato zirconato de chumbo dopado com lantânio.....	42
Figura 13 - Fases cristalina do pentóxido de nióbio em função da temperatura.	44
Figura 14 - Tipos de materiais compósitos.....	45
Figura 15 - Tratamento químico nas fibras de carbono (submersas) usando HNO ₃ . 48	
Figura 16 - Aparatos para realização da síntese: (a) copo de teflon, (b) suporte para o substrato e (c) equipamento micro-ondas.	50
Figura 17 - Eletrodo de trabalho contendo os compósitos de fibra de carbono/titanato zirconato de chumbo.	50
Figura 18 - Fluxograma da funcionalização dos nanotubos de carbono de parede múltipla.....	51
Figura 19 - Ilustração do preparo dos eletrodos de trabalho a partir de pentóxido de nióbio/nanotubos de carbono: (a) laminadores e (b) montagem do eletrodo.	53
Figura 20 - (a) Difração de raios-X da fibra de carbono tratada (com HNO ₃) e da amostra PZT puro (sem dopagem) crescido sobre a fibra de carbono tratada; (b)	

Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da amostra de PZT puro crescida sobre fibra de carbono tratada.....	60
Figura 21 - Espectros Raman dos compósitos com PZT dopados com terras-raras crescidos sobre fibra de carbono (a) amostra FC_T+PZT/Ce e (b) amostra FC_T+PZT/Y	61
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução das amostras: (a) FC_T ; (b) FC_T+PZT ; (c) FC_T+PZT/Ce e (d) FC_T+PZT/Y	63
Figura 23 - Ensaio de condutividade elétrica das amostras em função da temperatura: (a) FC_T+PZT/Y ; (b) FC_T+PZT/Ce ; (c) FC_T+PZT e (d) FC_T	64
Figura 24 - Voltametria cíclica na faixa de varredura de 20mV/s utilizando eletrólito de 2 mol/L KOH dos compósitos: FC_T , FC_T+PZT , FC_T+PZT/Ce , FC_T+PZT/Y	66
Figura 25 - Resultados de <i>Nyquist</i> obtidos em eletrólito de 2 mol/L KOH das amostras: (a) FC_T+PZT/Y ; (b) FC_T+PZT/Ce ; (c) FC_T+PZT e (d) FC_T	67
Figura 26 - Impedância imaginária em função da velocidade angular na região de baixa frequência das amostras: FC_T+PZT/Y , FC_T+PZT , FC_T+PZT/Ce e FC_T	68
Figura 27 - Resultados estrutural e químico: (a) difração de raios-X e (b) espectroscopia Raman. São identificados nos resultados (*) e (C) como $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ e carbono, respectivamente.	71
Figura 28 - Microscopia eletrônica de transmissão com diferentes ampliações das amostras (a-b) $NTC+TT-Nb_2O_5$ e (c-d) $NTC+T-Nb_2O_5$	72
Figura 29 - Voltametria cíclica em diferentes faixas de varredura (2, 5, 10, 20, 50 e 100mV/s) utilizando eletrólito de 1 mol/L Li_2SO_4 . Ensaio das amostras (a) $NTC+TT-Nb_2O_5$ e (b) $NTC+T-Nb_2O_5$	73
Figura 30 - (a) Capacitâncias das áreas real e gravimétrica calculadas a partir dos dados de voltametria cíclica nas diferentes taxas de varredura e (b) retenção da capacitância em mais de 1000 ciclos usando faixa de varredura de 50mV/s.	74
Figura 31 - (a) Gráfico <i>Nyquist</i> da impedância complexa, (b) Cs' vs frequência e (c) Cs'' vs frequência.....	75

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores médio da condutividade elétrica em relação a faixa de temperatura testada.	64
Tabela 2 - Capacitância específica dos eletrodos fabricados através dos diferentes compósitos de fibra de carbono/titanato zirconato de chumbo.....	68
Tabela 3 - Valores de capacitância das áreas real e gravimétrica calculadas a partir da EIE e VC em diferentes taxas de varredura (2, 5, 10, 20, 50 e 100 mV/s).....	76

Lista de Abreviaturas e Siglas

BET	Brunauer Emmett Teller
VC	Voltametria cíclica
DE	Densidade de energia
DP	Densidade de potência
EDLC	Capacitores de dupla camada elétrica (<i>Electrical double layer capacitor</i>)
EDS	Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FC	Fibras de carbono
FC _T	Fibras de carbono tratadas
JCPDS	Comitê Conjunto de Padrões de Difração em Pó (<i>Joint committee on powder diffraction standards</i>)
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
MPB	Contorno de Fase Morfotrópico (<i>Morphotropic Phase Boundary</i>)
NTC	Nanotubos de carbono
NTC _f	Nanotubos de carbono funcionalizados
NTCPS	Nanotubos de carbono de parede simples
NTCPM	Nanotubos de carbono de parede múltipla
PZT	Titanato zirconato de chumbo
S _{BET}	Área superficial específica
SCE	Eletrodo de referência saturado de calomelano (<i>Saturated calomel electrode</i>)
SHM	Síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PAN	Poliacrilonitrila (<i>Polyacrylonitrile</i>)

Lista de Símbolos

\AA	Ampere
σ	Condutividade elétrica
ρ	Resistividade
I	Corrente
λ_0	Excitação do laser Raman
μF	Microfarad
F	Farad
V	Voltagem
Ω	Ohm
C	Capacitância
C_{ps}	Pseudocapacitância
W	Watts

Sumário

1. Introdução	16
2. Objetivos	19
2.1. Objetivo Geral	19
2.2. Objetivos Específicos	19
3. Revisão da Literatura	20
3.1. Propriedades Elétricas	20
3.1.1. Condutividade Elétrica	20
3.1.1.1. Influência da Temperatura	21
3.1.1.2. Influência de Impurezas	21
3.1.2. Dopantes.....	22
3.1.2.1. Influência do Teor de Dopante e da Temperatura na Mobilidade dos Portadores de Carga	22
3.2. Propriedades Eletroquímicas	23
3.2.1. Capacitores Eletroquímicos	23
3.2.1.1. Supercapacitores de Dupla Camada Elétrica	26
3.2.1.2. Pseudocapacitores	28
3.2.1.3. Capacitores Híbridos	29
3.3. Materiais à Base de Carbono	30
3.3.1. Fibras de Carbono	31
3.3.1.1. Tratamento Superficial.....	32
3.3.2. Nanotubos de Carbono	33
3.3.2.1. Funcionalização.....	34
3.4. Nanopartículas	36
3.4.1. Síntese Hidrotérmica Assistida por Radiação Micro-ondas	39
3.4.2. Titanato Zirconato de Chumbo.....	41
3.4.3. Pentóxido de Nióbio	42
3.5. Compósitos	45
4. Materiais e Métodos	47
4.1. Materiais.....	47
4.1.1. Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo	47
4.1.2. Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio	47
4.2. Métodos	48

4.2.1. Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo	48
4.2.1.1. Preparo do Substrato de Fibras de Carbono	48
4.2.1.2. Obtenção dos Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo	49
4.2.1.3. Preparo dos Eletrodos Contendo os Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo.....	50
4.2.2. Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio	50
4.2.2.1. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	50
4.2.2.2. Obtenção dos Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio.....	51
4.2.2.3. Preparo dos Eletrodos Contendo os Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio	52
4.3. Caracterizações dos Compósitos.....	53
4.3.1. Condutividade Elétrica por Sonda de Quatro Pontas.....	53
4.3.2. Medidas de Capacitância.....	55
4.3.2.1. Medidas de Capacitância para os Eletrodos Contendo os Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo	55
4.3.2.2. Medidas de Capacitância para os Eletrodos Contendo os Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio.....	55
4.3.2.3. Equações utilizadas nos cálculos de capacitância	56
4.3.3. Difração de Raios-X.....	57
4.3.4. Espectroscopia Raman	57
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução	57
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão	58
4.3.7. Brunauer Emmett Teller	58
4.3.8. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva	58
5. Resultados e Discussões	59
5.1. Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo	59
5.1.1. Difração de Raios-X e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva.....	59
5.1.2. Espectroscopia Raman	60
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução	61
5.1.4. Condutividade Elétrica por Sonda de Quatro Pontas.....	63
5.1.5. Medidas de Capacitância.....	65

5.2. Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio	69
5.2.1. Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman	69
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	71
5.2.3. Brunauer Emmett Teller	72
5.2.4. Medidas de Capacitância.....	73
6. Conclusão	77
7. Colaboração e Suporte Financeiro.....	79
Referências	80
Apêndices.....	16

1. Introdução

A busca por fontes alternativas de geração e armazenamento de energia vêm crescendo exponencialmente nas últimas décadas, motivada principalmente pela expansão dos aparelhos eletrônicos portáteis. Diferentes materiais com as mais diversas estruturas, fases e combinações vêm sendo investigados com objetivo de alcançar maior eficiência e viabilidade. Conseqüentemente, a busca por dispositivos eletrônicos com distintas características e propriedades vêm sendo impulsionada no intuito de aprimorar os sistemas de captação, transferência e armazenamento de energia. Nesse contexto, os materiais compósitos oriundos de cerâmica e derivados de carbono vem se mostrando auspiciosos no que diz respeito as mais diversificadas aplicações, incluindo dispositivos elétricos e eletrônicos (ASL et al., 2018; GAO et al., 2017). As propriedades e características dos compósitos são relacionadas sobretudo à concentração, forma, tamanho e distribuição das partículas (CALLISTER, 2007). Por esses motivos, o método de síntese executado na obtenção das partículas é um fator crucial.

Os materiais à base de carbono se destacam nas mais diversas áreas, incluindo a área de energia em virtude de suas propriedades (SEGUNDO; VILAR, 2016). A fibra de carbono (FC) é um exemplo de matriz favorável para a incorporação de partículas devido à sua elevada resistência mecânica e alto módulo de elasticidade, sendo utilizada também na fabricação de materiais de alto desempenho em função de seu baixo peso e alta resistência. As propriedades superiores das FC as tornam promissoras para a polimerização eletroquímica, as quais podem promover uma melhor estabilidade térmica e maior resistência a tração (FITZER, 1983; MORGAN, 2005). Outro material à base de carbono em destaque são os nanotubos de carbono (NTC), os quais vem sendo amplamente investigados nas últimas décadas na obtenção de novos compósitos, pois são uma ótima alternativa para aprimorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (KHARE; KHABAZ; KHARE, 2014).

Os materiais cerâmicos têm se destacado não somente pelas suas inusitadas propriedades, mas também por sua factível fabricação. A cerâmica de titanato zirconato de chumbo (PZT), por exemplo, tem sido amplamente utilizada em dispositivos eletrônicos, tais como memórias ferroelétricas, sensores, fibras ópticas, atuadores e moduladores. Isso corre devido à suas excelentes propriedades e

versatilidade (composição facilmente modificada) (ARAI et al., 2009; KONG et al., 2016a). O desempenho da cerâmica PZT é fortemente dependente da homogeneidade química, tamanho de partícula e morfologia dos pós precursores (KONG et al., 2016a). As partículas devem possuir uma estreita faixa de distribuição de tamanho, devendo ser grande o suficiente para assegurar boas propriedades piezoelétricas ($\geq 200\text{nm}$), mas não podem ser grandes ($\geq 1\mu\text{m}$), caso contrário podem ocorrer precipitações (HUANG; CAO; SHEN, 2014).

Uma classe de materiais que vem sendo amplamente utilizada na área de energia são os nanomateriais à base de óxido em virtude de suas propriedades químicas, físicas, ópticas e eletrônicas. O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem sido estudado como alternativa de novos materiais capazes de cumprir os requisitos de energia e densidade de potência (LIM et al., 2014; CUI et al., 2015). Essa cerâmica possui propriedades atrativas, tais como *band gap* de $\sim 3,4\text{eV}$, baixa toxicidade e elevada estabilidade química e térmica (RANI et al., 2014). Foi demonstrado que o Nb_2O_5 pode fornecer um bom desempenho eletroquímico através de uma reação pseudocapacitiva de íons de lítio (Li^+), que pode ocorrer não apenas na superfície, mas também no volume do Nb_2O_5 em eletrólito de Li^+ não aquoso (AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014; LIU; YAN; ZHANG, 2015).

A síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (SHM) tem atraído bastante interesse na obtenção de diferentes partículas por ser um método ambientalmente amigável, energeticamente viável e quimicamente livre de solventes orgânicos. Nesta síntese o aquecimento da solução ocorre diretamente na solução, proporcionando rápido tratamento térmico, o que difere do método convencional onde a energia é transferida ao longo do material por meio dos processos de convecção, condução e radiação do calor a partir da superfície do material. Por isso, a SHM possui vantagens na obtenção de partículas em escala nanométrica com morfologia controlável, distribuição homogênea de tamanho e alto grau de pureza. Além disso, este método apresenta outras vantagens como a possibilidade de dopagem, elevado controle estequiométrico e bom rendimento (SCHMIDT; GONJAL; MORÁN, 2015; SILVA et al., 2018a; GODINHO et al., 2008).

Dessa forma, esta tese teve como objetivo a obtenção de diferentes compósitos à base de carbono recobertos com diferentes cerâmicas e avaliação de suas propriedades elétricas e capacitivas. Esse trabalho foi dividido em dois estudos, os quais ambos utilizaram a síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas para

o crescimento de partículas. O primeiro estudo teve como objetivo a obtenção de compósitos à base de FC recobertos com diferentes partículas (PZT, PZT dopado com cério e PZT dopado com ítrio) e a avaliação da condutividade elétrica e capacitância. O segundo projeto teve como objetivo a obtenção de compósitos utilizando NTC funcionalizados como substrato recobertos com nanopartículas de Nb_2O_5 e avaliação das propriedades eletroquímicas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Obtenção de diferentes compósitos à base de carbono recobertos com partículas cerâmicas via síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas e avaliação de suas propriedades elétricas e capacitivas.

2.2. Objetivos Específicos

- Analisar a superfície do substrato FC para posterior crescimento das partículas de PZT e PZT dopadas;
- Avaliar os parâmetros e condições da SHM para o crescimento das partículas PZT e PZT dopadas;
- Analisar as caracterizações estruturais, morfológicas e químicas de cada tipo de compósito de FC+PZT e FC+PZT/dopado;
- Estudar os ensaios adequados para os testes de condutividade elétrica e propriedade capacitiva dos diferentes compósitos de FC+PZT e FC+PZT/dopado;
- Analisar a superfície dos NTC visando crescimento das partículas de Nb_2O_5 ;
- Avaliar os parâmetros e condições das sínteses para obtenção de partículas de Nb_2O_5 em diferentes fases;
- Analisar as caracterizações estruturais, morfológicas e químicas de cada tipo dos nanocompósitos de NTC+ Nb_2O_5 ;
- Estudar os ensaios para os testes eletroquímicos e equações para os cálculos dos valores de capacitância para cada tipo de nanocompósito de NTC+ Nb_2O_5 .

3. Revisão da Literatura

3.1. Propriedades Elétricas

3.1.1. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica (σ) é uma propriedade específica utilizada para descrever o caráter elétrico de um material, sendo inversamente proporcional a resistividade (ρ), conforme a equação (1):

$$\sigma = 1 / \rho \quad (1)$$

Isso aponta o resultado do movimento de portadores de carga (como os elétrons) do material, ou seja, a facilidade com a qual esse material transmite uma corrente elétrica. Para o entendimento das características elétricas de um material sólido, é necessário compreender a lei de *Ohm*, que relaciona a corrente (I) ou taxa temporal de passagem de carga à voltagem aplicada (V), conforme a equação (2):

$$V = IR \quad (2)$$

onde, R é a resistência do material através da qual a corrente está passando e as unidades para V , I e R são, respectivamente, volt (J/C), amperes (C/s) e ohm (V/A) (CALLISTER, 2007).

Nos materiais sólidos, níveis de energia discretos dão caminho às bandas de energia. Diante do espaçamento relativo dessas bandas (em uma escala de energia) é determinada a magnitude da condutividade (SHACKELFORD, 2008). Os materiais sólidos apresentam uma ampla faixa de valores de condutividade elétrica, divididos em 3 grupos: *condutores*, *semicondutores* e *isolantes*. Os condutores são classificados distintivamente tendo condutividade da ordem de $10^7 (\Omega - m)^{-1}$. Os materiais semicondutores são classificados por apresentarem condutividade elétrica intermediária (entre 10^{-6} e $10^4 (\Omega - m)^{-1}$) e os materiais isolantes elétricos apresentam baixa condutividade elétrica da ordem de 10^{-10} e $10^{-20} (\Omega - m)^{-1}$ (CALLISTER, 2007).

3.1.1.1. Influência da Temperatura

A resistividade elétrica é afetada de maneira diferente para cada grupo de material. Os metais, que possuem altas condutividades elétricas em virtude do elevado número de elétrons livres, são afetados pelos defeitos cristalinos. Esses defeitos cristalinos servem como centros de espalhamento para a condução de elétrons, ou seja, quanto maior a quantidade de defeitos, maior a resistividade do material. A vibração térmica (temperatura) é um dos fatores que mais influenciam no grau dessas imperfeições devido à degradação da mobilidade e ao não significativo aumento do número de elétrons livres disponíveis para a condução. Essa irregularidade produzida pela vibração térmica diminui a mobilidade eletrônica. Para os metais puro a resistividade cresce (queda na condutividade) com o aumento da temperatura acima de -200°C . Os fatores composição química e grau de trabalho a frio também afetam, de forma independente, a resistividade dos metais (CALLISTER, 2007; SHACKELFORD, 2008).

A resistividade dos materiais semicondutores e isolantes possui comportamento diferente em comparação aos materiais metálicos. O valor da resistividade, por exemplo, diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento ocorre, pois com o aumento da energia térmica há preponderância do aumento do número de cargas livres sobre a degradação da mobilidade, promovendo o aumento da condutividade elétrica (CALLISTER, 2007).

3.1.1.2. Influência de Impurezas

Nos materiais semicondutores a condutividade elétrica não é tão elevada quanto nos materiais metálicos, no entanto eles possuem características elétricas ímpares que os tornam atrativos. Como por exemplo, a grande sensibilidade nas propriedades elétricas desses materiais na presença de impurezas, mesmo em baixas concentrações (CALLISTER, 2007). Dependendo do comportamento elétrico dos semicondutores, eles podem ser divididos em semicondutores intrínsecos e extrínsecos. O comportamento elétrico dos intrínsecos se baseia na estrutura inerente ao material no seu estado puro e elementar o comportamento dos extrínsecos é influenciado pelos átomos de impurezas que foram cuidadosamente adicionadas à estrutura (CALLISTER, 2007; SHACKELFORD, 2008).

Quando uma única impureza que forme uma solução sólida é adicionada, é possível relacionar a resistividade da impureza (ρ_i) à concentração da impureza (C_i) em termos da fração atômica (at%/100) conforme equação (3):

$$\rho_i = AC_i(1 - C_i) \quad (3)$$

onde, A é uma constante dependente da composição que é uma função dos metais, tanto impureza quanto hospedeiro.

3.1.2. Dopantes

A semicondução extrínseca é resultado da adição de impurezas, conhecidas como dopantes, e o processo de inclusão desses elementos é autodenominado de dopagem (SHACKELFORD, 2008). Inicialmente os semicondutores extrínsecos são fabricados a partir de materiais de alta pureza, detendo teores totais de impureza da ordem de 10^{-7} at%. Visando obter propriedades particulares, as impurezas são intencionalmente incluídas através de diversas técnicas. A natureza da impureza adicionada determina o tipo da semicondução, que pode ser do tipo n (com portadores de carga predominantemente negativos) ou do tipo p (com portadores de carga predominantemente positivos) (CALLISTER, 2007; SHACKELFORD, 2008).

Em semicondutores extrínsecos os grandes números de portadores de carga são criados à temperatura ambiente pela energia térmica disponível. Dessa maneira, altas condutibilidades elétricas à temperatura ambiente são alcançadas e geralmente utilizadas em dispositivos eletrônicos para serem operados nas condições de temperatura nas quais foram obtidos (CALLISTER, 2007).

3.1.2.1. Influência do Teor de Dopante e da Temperatura na Mobilidade dos Portadores de Carga

A mobilidade dos portadores, ou seja, a facilidade com que os elétrons e os buracos são transportados através do cristal é um fator importante na determinação da condutividade elétrica de um material semiconductor. Um dos fatores que afeta essa mobilidade dos portadores de carga é a concentração de dopante (ROCHA; MUCCILLO, 2001; CALLISTER, 2007). Quando a mobilidade dos portadores atinge

seu nível máximo de desempenho são independentes da concentração (em baixo nível) de dopantes. No entanto, geralmente as mobilidades reduzem com o aumento do teor de dopantes. Outro fator crucial na mobilidade dos portadores de carga é a influência da temperatura. O material semiconductor apresentará um comportamento dessemelhante dependendo da concentração e do teor do dopante. Esses comportamentos podem ser dependentes ou não da concentração e/ou teor do dopante (CALLISTER, 2007).

3.2. Propriedades Eletroquímicas

3.2.1. Capacitores Eletroquímicos

Eletroquímica é um dos desmembramentos da química que investiga o uso de reações químicas espontâneas para produzir eletricidade e o uso da eletricidade visando forçar a ocorrência de reações químicas não-espontâneas. Os capacitores são componentes que armazenam carga elétrica. Esses componentes quando conectados à uma fonte de energia, possuem a capacidade de absorver e atingirem a mesma tensão da fonte utilizada.

Os parâmetros fundamentais que caracterizam um dispositivo de armazenamento de energia são: densidade de energia (DE), caracterizada pela quantidade de energia disponível para uso, expressa em Watts hora por quilograma (Wh/kg); e densidade de potência (DP), caracterizada pela velocidade com que a energia disponível é liberada, expressa em Watts por quilograma (W/kg) (MATTOS, 2016).

O diagrama de Ragone apresenta os valores de densidade de potência em função da densidade de energia (Figura 1). Esse diagrama serve para comparar as regiões de desempenho e determinar o dispositivo mais adequado para a devida aplicação (WINTER; BRODD, 2004).

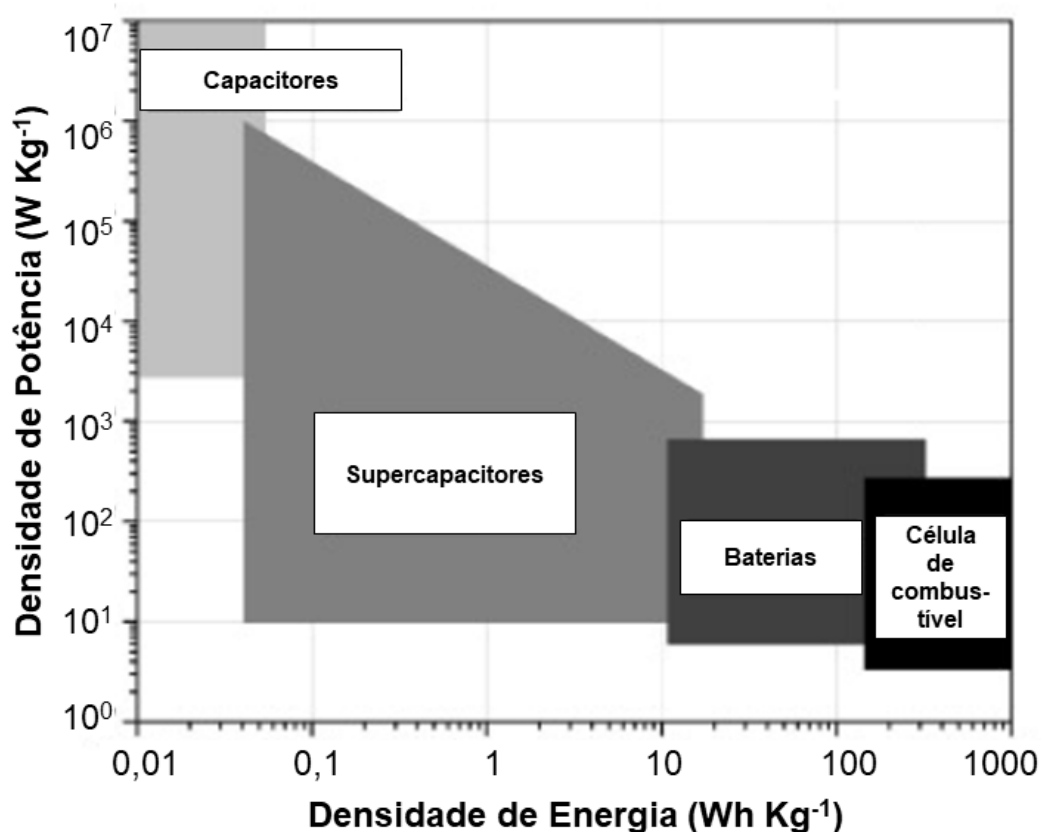


Figura 1 - Diagrama de Ragone simplificado.

Os capacitores são, em alguns aspectos, similares as baterias. A diferença central entre esses componentes é que as baterias armazenam energia na forma de energia química (unicamente faradaica) e os capacitores armazenam na forma de energia elétrica (processo faradaico e capacitivo) (YOUNG; FREEDMAN, 2009). Em virtude disso, os capacitores possuem alta densidade de potência (carregam e descarregam mais rapidamente) e baixa densidade de energia (baixa quantidade de energia acumulada). A figura 2 mostra de forma simplificada a estrutura de um capacitor eletroquímico composto por dois eletrodos (condutores elétricos recobertos com um material ativo) arranjados de forma paralela e embebidos em um eletrólito. Durante a carga do capacitor eletroquímico cada uma das interfaces eletrodo/eletrólito atua como um capacitor (FRANCO, 2014).

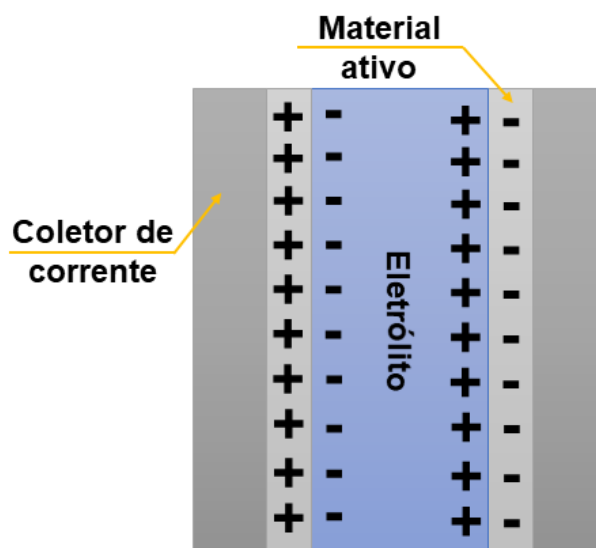


Figura 2 - Estrutura de um capacitor eletroquímico carregado.

Os capacitores eletroquímicos acumulam, eletrostaticamente, energia através da formação de uma dupla camada elétrica na interface do material ativo com eletrólito. A espessura da dupla camada elétrica depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos íons (ZHANG et al., 2001). Quando formada, a espessura da dupla camada elétrica é da ordem de 2 a 10Å e para uma superfície lisa, em eletrólito concentrado, a capacidade da dupla-camada é de 10 a 20 $\mu F/cm^2$, estimada de acordo com a equação (4):

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} A \quad (4)$$

onde, ε_0 é a constante dielétrica do vácuo, ε_r é a constante dielétrica da água, d é a espessura da dupla-camada da área A (KÖTZ; CARLEN, 2000).

A baixa densidade de energia muitas vezes limita o uso desses dispositivos. Assim, novos capacitores eletroquímicos vêm sendo desenvolvidos combinando a elevada densidade de potência do capacitor convencional com a densidade de energia de uma bateria. Esses dispositivos quando atingem altos valores de capacitância (grandeza escalar determinada pela quantidade de carga elétrica armazenada) são chamados de supercapacitores ou ultracapacitores (POCRIFKA, 2009; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

Via de regra, um supercapacitor é composto por dois eletrodos condutores elétricos separados por um isolante elétrico (dielétrico). A quantidade de energia que um capacitor armazena depende de sua geometria e do material com o qual é feito (YOUNG; FREEDMAN, 2008; FRANCO, 2014). Nos eletrodos as cargas elétricas são armazenadas e o dielétrico tem a função de impedir a passagem dessas cargas de um eletrodo para o outro, evitando que o capacitor descarregue.

O princípio de funcionamento do supercapacitor é baseado no armazenamento e distribuição de energia dos íons provenientes do eletrólito para a área da superfície dos eletrodos. Esses, podem ser executados de forma eletrostática, eletroquímica, ou ambas simultaneamente, classificando-os como capacitores de dupla camada elétrica (*Electric Double Layer Capacitor* – EDLC), pseudocapacitores ou capacitores híbridos, respectivamente (Figura 3) (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016).

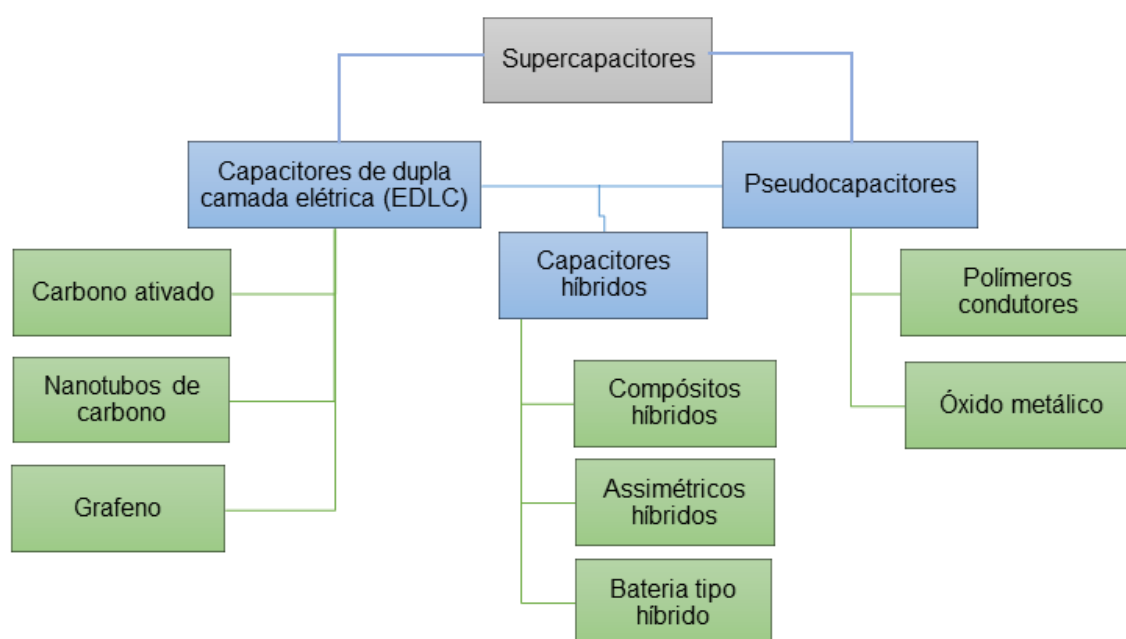


Figura 3 - Classificação dos supercapacitores.

3.2.1.1. Supercapacitores de Dupla Camada Elétrica

O armazenamento da carga em supercapacitores de dupla camada elétrica ocorre principalmente por forças eletrostáticas sem transformação química nos materiais do eletrodo (BÉGUIN; FRACKOWIAK, 2009; TRIGUEIRO, 2014). A dupla camada elétrica representa o ambiente iônico nas adjacências de uma superfície

carregada. Ela se forma quando materiais condutores e/ou semicondutores diferentes (polarizados) são colocados em contato, ocorrendo a separação de cargas ao longo da interface (região de contato entre as duas fases condensadas) eletrodo/eletrólito. A figura 4 demonstra de forma simplificada o funcionamento de um supercapacitor eletroquímico de dupla camada elétrica. Esses dispositivos, quando polarizados, contém um eletrodo positivo e outro negativo, ambos embebidos no mesmo eletrólito. Além disso, um separador permeável a íons é posicionado entre os eletrodos, assim, durante a carga do dispositivo o eletrodo negativo atrai os cátions e o eletrodo positivo atrai os ânions (TRIGUEIRO, 2014; VOL'FKOVICH; SERDYUK, 2001).

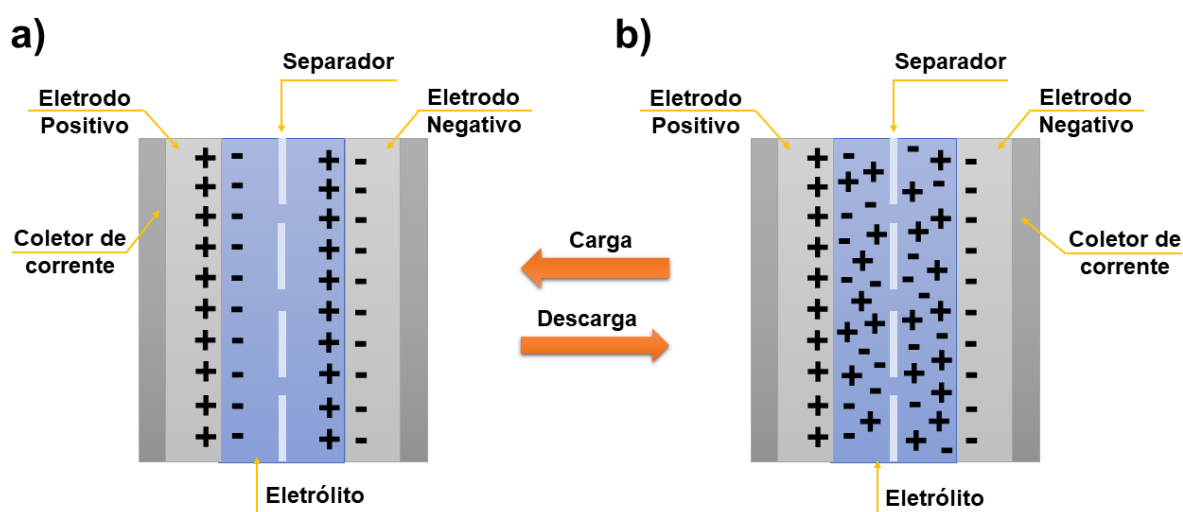


Figura 4 - Funcionamento simplificado de um supercapacitor nos estados (a) carregado e (b) descarregado.

Supondo um cenário ideal, a reação faradaica não contribui nos processos de carga e descarga (POCRIFKA, 2009).

Estudos têm demonstrado diferentes maneiras nas quais a capacitância pode ser elevada nos supercapacitores do tipo EDLC. Os principais fatores são o uso de eletrodos com alta área superficial, baixa resistência eletrônica e estabilidade sobre uma grande faixa de potencial. Dessarte, o material mais utilizado para fabricação dos eletrodos tem sido à base de carbono (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016; CHEN; PAUL; DAI, 2017).

O acúmulo de carga na região (Δq) depende da diferença de potencial (ΔV). Logo, a capacitância pode ser expressa conforme equação (5):

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \quad (5)$$

E a energia livre (ΔG) armazenada é dada pela equação (6):

$$\Delta G = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2 = \frac{1}{2} q \Delta V \quad (6)$$

3.2.1.2. Pseudocapacitores

O armazenamento de energia nos capacitores eletroquímicos também pode ocorrer através de processos faradaicos, ou seja, de processos (redox) que envolvem transferência de carga elétrica entre o material ativo e o eletrólito (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016). O armazenamento de energia eletroquímica nesse tipo de capacitor ocorre na interface eletrodo/eletrólito por meio de reações rápidas e reversíveis, tais como a eletrossorção de hidrogênio ou átomos metálicos e/ou reações de oxirredução de espécies eletroativas. Nesses processos não ocorrem mudanças de densidade no interior do eletrólito ou eletrodo (essa mudança de densidade ocorre nas baterias) (FRANCO, 2014).

Em virtude de onde ocorre (interface), como (rápida reversibilidade) e de ser semelhante ao armazenamento de energia eletrostática, o armazenamento de energia em capacitores eletroquímicos é denominado pseudocapacitância C_{ps} . Apesar desta capacitância poder ser bastante significativa, não é de origem eletrostática como mencionado acima, por isso o prefixo "pseudo" é utilizado para diferenciá-la da capacitância eletrostática (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016). A pseudocapacitância C_{ps} está associada à relação entre corrente I , que flui pela dupla camada elétrica devido a uma transferência de carga elétrica Q_F e a variação do potencial $\Delta V_{d.c.}$ da dupla camada, como descrito na equação (7):

$$C_{ps} = \frac{\partial(Q_F)}{\partial(\Delta V_{d.c.})} = \frac{\partial(I\Delta t)}{\partial(\Delta V_{d.c.})} \quad (7)$$

O processo faradaico envolvido nos pseudocapacitores permite que eles alcancem maiores densidades de energia e capacitâncias específicas em comparação com os EDLCs. No entanto, devido ao seu processo de reação redox, possuem baixa

estabilidade durante o ciclo e baixa densidade de potência (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016). Os materiais mais investigados para aplicação em pseudocapacitores são os óxidos de metais de transição (notadamente óxido de rutênio) e os polímeros condutores (polianilina, polipirrol e derivados de politiofeno). Os carbonos porosos que possuem uma proporção significativa de heteroátomos (tipicamente oxigênio ou nitrogênio) e/ou funcionalidades de superfície também podem conter um componente pseudo-competitivo em sua capacitância geral (BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013). A figura 5 representa de forma simples o funcionamento de um pseudocapacitor.

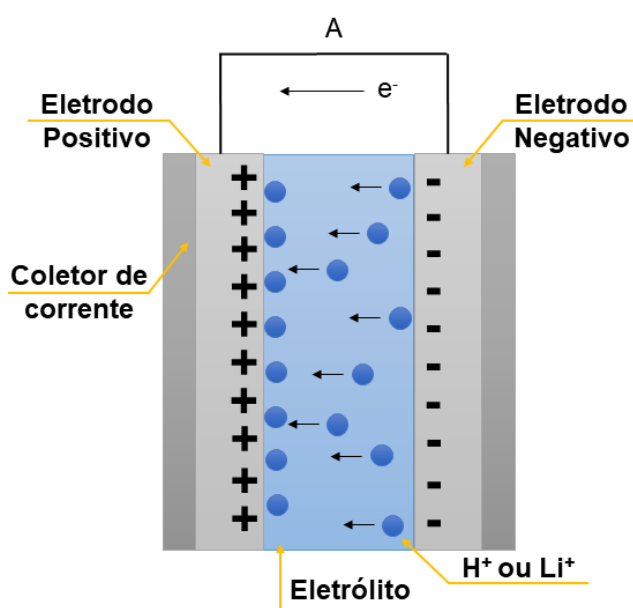


Figura 5 - Funcionamento simplificado de um pseudocapacitor.

3.2.1.3. Capacitores Híbridos

Os capacitores eletroquímicos híbridos apresentam as contribuições de armazenamento de energia dos outros supercapacitores mencionados, ou seja, apresentam reações faradaicas (transferência de carga entre eletrodo e eletrólito) e não-faradaicas (dupla camada elétrica). Essa combinação acontece devido sua composição, usualmente os eletrodos são fabricados com materiais à base de carbono recobertos com compostos de metais em sua superfície. Devido ao fato de exibir ambas as características eletroquímicas e eletrostáticas, esses tipos de supercapacitores são mais eficientes, pois apresentam maiores densidade de energia e potência em relação aos outros supercapacitores.

3.3. Materiais à Base de Carbono

O carbono (C) é um dos elementos químicos mais abundantes presentes na terra e essencial para a formação de muitos materiais inorgânicos, estando presente em quase todos os materiais orgânicos (INAGAKI; KANG, 2016).

O carbono pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis tais como: grafite, diamante, fulerenos e nanotubos, que possuem uma estrutura cristalina bem definida conforme ilustrado na figura 6.

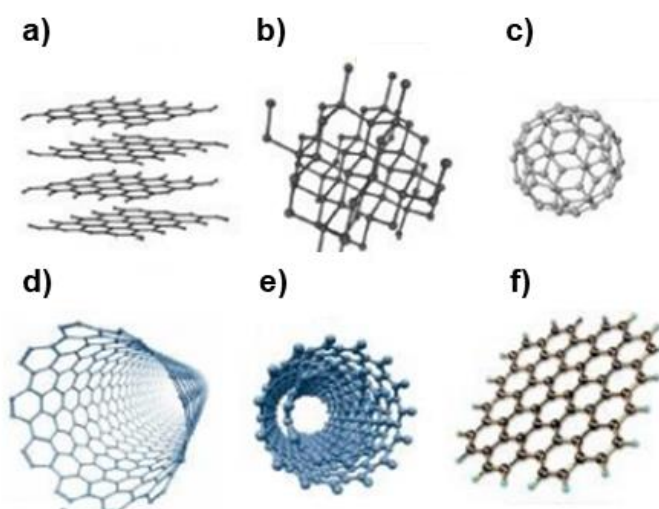


Figura 6 - Estruturas dos alótropos do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno C_{60} , (d) nanotubo de carbono de parede simples, (e) nanotubo de carbono de parede múltipla e (f) grafeno.

Fonte: Figura adaptada de ALVES, 2017, p.10.

Existe outra forma alotrópica do carbono conhecida como amorfo, embora não possua qualquer cristalinidade e frequentemente contenha quantidades significativas de hidrogênio (FALCAO; WUDL, 2007). As propriedades físico-químicas são decorrência dessa diversidade de estruturas com diferentes formas geométricas e ligações químicas. Suas propriedades e características podem ser resumidas como alta resistência térmica em atmosfera não oxidante, excelente estabilidade química, alta resistência mecânica, elevadas condutividades elétrica e térmica, baixo coeficiente de expansão, leve, não tóxico, entre outras (INAGAKI; KANG, 2016).

Os carbonos porosos que possuem uma proporção significativa de heteroátomos (tipicamente oxigênio ou nitrogênio) e/ou grupos funcionais na superfície, podendo conter um componente pseudocapacitivo em sua capacitância

geral. Dessa forma, a capacitância de dupla camada proveniente do eletrólito ou da interface carbono/eletrólito, combinada com o processo pseudocapacitivo oriundo das reações redox, aumentam consideravelmente a capacitância do dispositivo (BEGUIN; FRACKOWIAK, 2013). Diante das propriedades e características mencionadas, materiais à base de carbono tais como FC, NTC e grafeno são os mais utilizados para a fabricação de dispositivos eletrônicos (POCRIFKA, 2009; NICHOLAS; MAINWOOD; EAVES, 2008).

3.3.1. Fibras de Carbono

As FC podem ser utilizadas como substratos e pertencem a uma geração relativamente nova de materiais que apresentam como principais características uma combinação de baixo peso e elevada resistência mecânica, onde seu módulo de elasticidade depende do grau de orientação das fibras.

O primeiro registro do uso de fibras de carbono produzidas a partir do algodão deve-se a uma patente de Thomas Edson em 1878 que tinha como finalidade a obtenção de filamentos para lâmpadas elétricas incandescentes. Na década de 50 foram produzidos materiais à base de fibras de carbono que apresentavam um ganho de 30 vezes em relação a resistência à tração e de 17 vezes no valor do módulo de elasticidade em comparação com materiais produzidos a partir de metais. Isso possibilitou melhor desempenho nas propriedades mecânicas e, principalmente, na redução do peso, as quais são essenciais na indústria aeronáutica (RADOVANOVIC, 2000).

As fibras de carbono são compostas de 90% a 95% de carbono elementar em sua composição (amorfo e cristalino) e são produzidas pelo processo de carbonização ou pirólise de um filamento orgânico numa faixa de temperatura que varia entre 1000 e 3000°C (ASKELAND; PHULÉ, 2003). O termo fibras de grafite é usado para fibras com mais de 99% de carbono, sendo produzidas pela carbonização a temperaturas finais entre 1800 e 3000°C (HUANG, 2009; PEEBLES, 1995). Estas fibras, devido à sua coloração, absorvem elevada quantidade de luz visível e até mesmo luz ultravioleta (BOTELHO; PARDINI, 2011).

As fibras de carbono geralmente são produzidas a partir de três materiais orgânicos: *rayon* (polímero celulósico), poliacrilonitrila (PAN) e piche (alcatrão de

petróleo ou de carvão). Além do material de base, outros fatores influenciam nas características finais da fibra: temperatura final de carbonização da fibra de carbono, etapas de oxidação antes da carbonização a diferentes temperaturas e pressões e também o tensionamento da fibra na etapa de oxidação ou carbonização (EDIE, 1998). Este último item é um dos métodos utilizados para orientar os planos basais da estrutura do grafite na direção axial da fibra, o que garante uma maior resistência mecânica (CHAND, 2000). Existem mais de 100 tipos de FC disponíveis para infinitas aplicações, as quais abrangem desde a área civil, química, equipamentos esportivos até a indústria espacial (HANCOX; MAYER, 2012).

3.3.1.1. Tratamento Superficial

Quando a FC é utilizada como substrato ou matriz sem aplicação de tratamento prévio, estas podem produzir compósitos com baixa resistência ao cisalhamento interlaminar ou não apresentar uma adesão adequada de nanopartículas (NOHARA et al., 2005). Em virtude disto, numerosos métodos têm sido desenvolvidos para melhorar a molhabilidade e aumentar a quantidade de grupos funcionais na superfície da mesma (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001). A ligação interfacial entre os filamentos de carbono e a matriz de resina pode ser aumentada mediante o alargamento da área superficial, proporcionando mais e maiores pontos de contato entre a fibra de ancoragem e a matriz ou através do aumento da interação físico-química entre os componentes (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001; HULL; CLYNE, 1996).

Os métodos de oxidação são utilizados para oxidar o composto de FC num meio líquido ou gasoso com o objetivo de formar grupos funcionais contendo oxigênio, tais como: carboxila, carbonila, lactona e/ou grupos hidroxilas na superfície da fibra, que ao mesmo tempo aumentam a área superficial da fibra de carbono (PITTMAN et al., 1997; YUE et al., 1999).

Segundo estudo realizado por Nohara et al. (2005) as FC apresentaram melhores resultados quando tratadas com ácido nítrico (HNO_3) quando comparados a outros métodos químicos e físicos como por exemplo: ácido clorídrico, plasma de argônio e plasma de oxigênio, pois estas apresentaram maiores mudanças em suas topografias de superfície, as quais foram evidenciadas pelo aumento da rugosidade e área superficial causada pelo ataque ácido de característica oxidante. Além de ser

mais viável e proporcionar um melhor controle das propriedades, também resulta na formação de grupos funcionais ativos que podem melhorar a adesão das nanopartículas com a fibra (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001; NOHARA et al., 2005; PITTMAN et al., 1997).

3.3.2. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram observados pela primeira vez por LIJIMA, 1991 e sua equipe da *NEC Corporation* e são conceitualmente construído a partir de uma folha de grafite (grafeno) enrolada em forma cilíndrica. A maneira que a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e, conseqüentemente, suas propriedades físicas. Os NTC são outra forma alotrópica do carbono que podem possuir paredes múltiplas (NTCPM) (*Multi Walled Carbon NanoTube - MWCNT*) ou paredes simples (*Single Walled Carbon NanoTube - SWCNT*). Os nanotubos são compostos formados apenas por átomos de carbono com hibridização sp^2 ligados covalentemente entre si. Possuem estrutura bastante definida, apresentando forma de cilindro micrométrico (μm) com raio em escala nanométrica (nm), formados por inúmeros hexágonos onde os vértices são átomos de carbono. Essas características fazem com que os NTC apresentem uma alta razão de aspecto (geométrico) e grande área superficial. Além disso, os NTC apresentam alta rigidez (direção do eixo) e são flexíveis, devido a sua estrutura atômica (KIM; CHOI; LEE, 2008; LEE et al., 2009; LI, 2006; RAI et al., 2007). Os NTC possuem propriedades eletrônicas interessantes, pois podem ser condutores ou semicondutores, dependendo do tipo de nanotubo, diâmetro e quiralidade. Outro fator importante é a estrutura de simetria axial, a qual varia conforme a disposição dos planos cristalinos no tubo. A variação dos vetores e o ângulo formado por eles (ângulo de quiralidade - θ) origina três tipos de nanotubos: *zig-zag* ($\theta=0^\circ$), *armchair* ($\theta=30^\circ$) e *quiral* ($0^\circ < \theta < 30^\circ$). Todos os nanotubos do tipo *armchair* são metálicos, enquanto que os *zig-zag* e *quiral* podem ser metálicos ou semicondutores (HAMADA; SAWADA; OSHIYAMA, 1992; HERBST; ROCCO, 2004). As propriedades eletrônicas dos NTC não variam de acordo com o número de paredes devido a fraca interação entre os tubos de carbono concêntricos. O fenômeno responsável pela alta condutividade elétrica dos NTC é a forma como ocorre o transporte eletrônico. Devido a estrutura

quase unidimensional, o transporte ocorre de forma balística sem espalhamentos, permitindo alta condutividade sem aquecimento (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002). As demais propriedades são oriundas da forma de ligação dos átomos de carbono, sendo fortes e resistentes devido à ligação covalente do tipo sp^2 . Cada átomo de carbono se liga a outros três átomos, o primeiro e o segundo formam ligações simples e o terceiro através de ligação dupla, totalizando quatro ligações. Destas, três ligações são do tipo sigma (σ), as quais são extremamente fortes, possuem alta energia de ligação e forte interação dos elétrons, sendo as responsáveis pelas propriedades mecânicas dos NTC. A outra ligação é do tipo pi (π) e, apesar de ser mais fraca que a sigma, permite a existência das propriedades elétricas e térmicas dos NTC devido a fraca interação entre elétrons (KIM; CHOI; LEE, 2008; LEE et al., 2009; LI, 2006; RAI et al., 2007; RUOFF; QIAN; KAM, 2003).

O conjunto de propriedades que este material apresenta, bem como o pequeno tamanho, baixa densidade e elevada razão de aspecto (razão do comprimento pelo diâmetro) o torna ideal para a utilização como reforço em materiais compósitos, sendo que pequenas quantidades (em torno de 0,1% a 1%) causam um efeito significativo nas propriedades finais do material compósito (XIE; MAI; ZHOU, 2005).

No entanto, os NTC possuem baixa dispersão em vários sistemas em razão das forças de *Van Der Waals* intrínsecas atuantes entre os tubos. Isso contribui para a formação de aglomerados e prejudica sua aplicação e/ou rendimento (SHEN et al., 2007). Diante dessa limitação diversos estudos vêm sendo realizados e um método que tem ganho destaque pela sua eficácia é a funcionalização dos NTC com diferentes grupos funcionais (BANERJEE; HEMRAJ-BENNY; WONG, 2005).

3.3.2.1. Funcionalização

A funcionalização dos NTC tem sido investigada desde sua descoberta como uma forma de explorar ainda mais seu potencial. Os primeiros experimentos de funcionalização de NTC ocorreram através da fluoração de nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) por Michelson e colaboradores em 1999 (SUN et al., 2002).

Os NTC quando funcionalizados adquirem propriedades eletrônicas e mecânicas bem diferentes dos NTC não funcionalizados. Diante desse fato, estudos usando os nanotubos de carbono funcionalizados (NTCf) vêm sendo intensificados

para aplicação em sensores e dispositivos eletrônicos (FILHO; FAGAN, 2009). Através dessas modificações podem ocorrer uma interação entre os NTC_f com diferentes moléculas, existindo assim a possibilidade de fabricação de diversos tipos de dispositivos (FILHO; FAGAN, 2009).

As funcionalizações podem ser realizadas por processos covalentes (sistemas com interação forte com os NTC), não covalentes ou por preenchimento endoédrico da cavidade interna (sistemas com interação fraca com os NTC). Na funcionalização covalente o processo acontece pela ligação química de elemento aos carbonos da rede hexagonal, havendo a possibilidade de melhorar a adesão e as propriedades químicas. Esse tipo de funcionalização tem sido intensamente explorado de forma que grupos funcionais se liguem sobre a superfície dos NTC. Merecem destaque, os grupos carboxílicos devido ao átomo de C do COOH ligar-se de forma covalente com os C do tubo, facilitando a remoção do grupo OH utilizando um agente acoplador, e dessa forma, podendo anexar grupos os moléculas diferentes (FILHO; FAGAN, 2009).

Porém, algumas ligações π na superfície são quebradas e isso altera sua estrutura eletrônica, tornando-os semicondutores de *band gap* quase nulo (ALVES, 2017; ZHAO et al., 2004). Esse tipo de funcionalização é caracterizado por gerarem modificações substanciais nas propriedades dos NTC. A figura 7 mostra as principais rotas químicas utilizadas na funcionalização covalente. Na funcionalização não covalente o processo acontece através de interações $\pi - \pi$ ou CH- π entre o material e o NTC, sem a quebra das ligações π , rompendo a interface hidrofóbica e as interações intertubos que formam os aglomerados (DAMIAN et al., 2012).

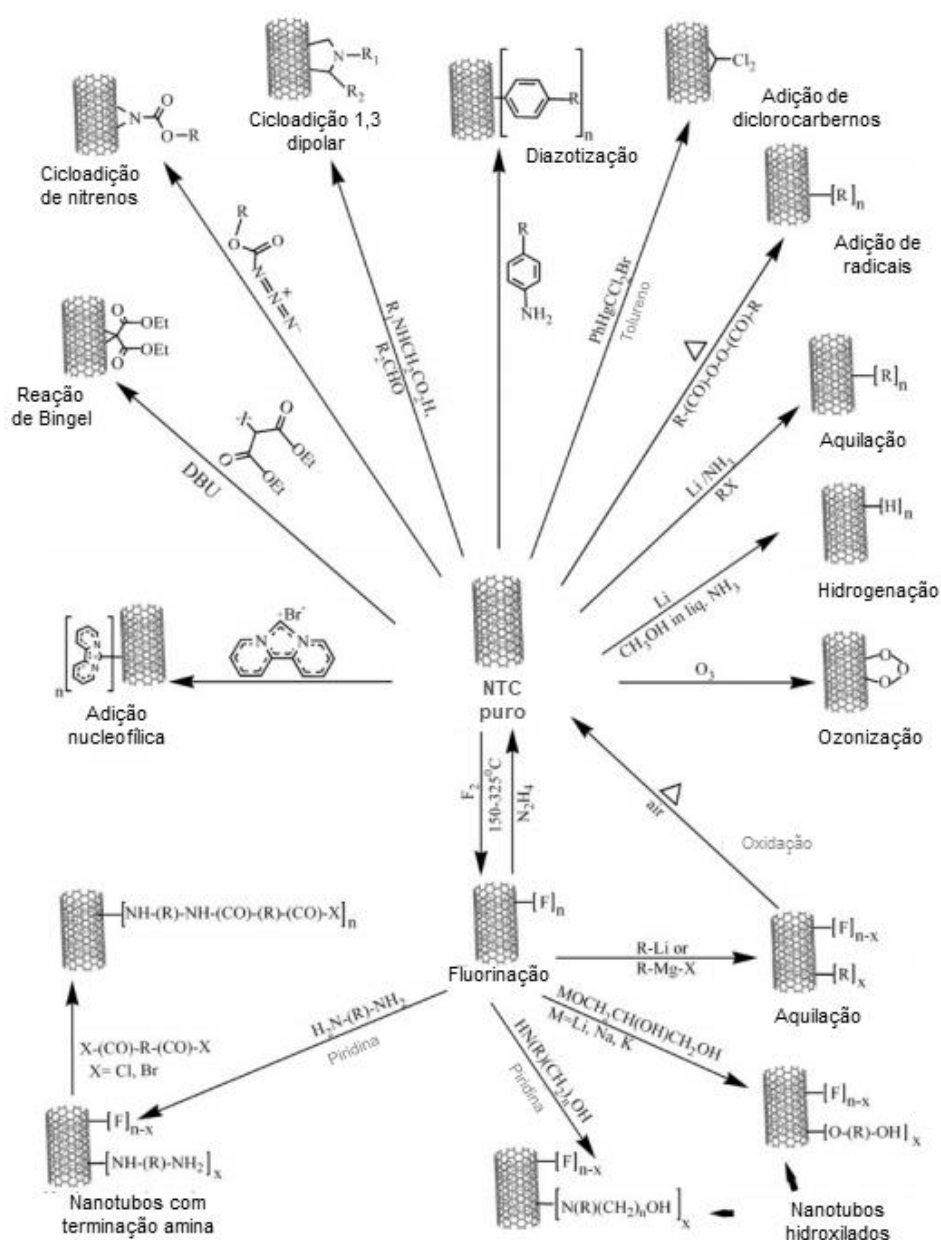


Figura 7 - Rotas químicas mais utilizadas na funcionalização covalente em nanotubos de carbono.

Fonte: Figura adaptada de BANERJEE; HEMRAJ-BENNY; WONG, 2005, p.24.

3.4. Nanopartículas

Para muitos pesquisadores as nanopartículas são uma grande classe de materiais que incluem substâncias particuladas com pelo menos uma dimensão menor que 100nm (LAURENT et al., 2008). O tamanho das partículas é uma característica importante, pois materiais que possuem escala nanométrica apresentam propriedades distintas daqueles com dimensões em escalas maiores. As

propriedades óticas, elétricas, magnéticas, catalíticas e de transporte são diretamente relacionadas ao tamanho das partículas, sendo que existe um tamanho crítico, que é o limite entre propriedades comuns e as propriedades diferenciadas (ZARBIN, 2007). Além do tamanho crítico, outro efeito importante em materiais nanoestruturados é a elevada razão entre área e volume (XIA et al., 2008). Sendo assim, as nanopartículas geralmente apresentam elevada área superficial e seus átomos encontram-se na superfície com coordenação não satisfeita. Isso aumenta a energia da superfície e, conseqüentemente, da partícula, tornando esses materiais mais reativos (KATAOKA, 2011). As nanopartículas são divididas em várias categorias (Figura 8) dependendo de sua morfologia, tamanho e propriedade química (KHAN; SAEED; KHAN, 2017).

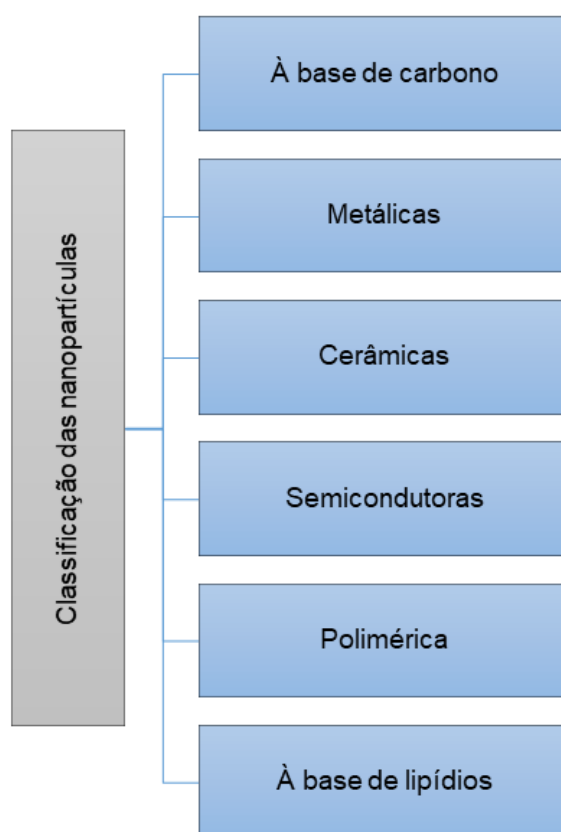


Figura 8 - Classificação das nanopartículas.

Dependendo do tipo de material, as nanopartículas podem ser usadas em um amplo espectro incluindo entrega de drogas, biossensores, tecnologia de alimentos, fabricação de têxteis, revestimentos antimicrobianos, computadores, lasers quânticos, energia, meio ambiente, entre outros (DHAND et al., 2015).

Para abranger essa ampla gama de aplicações, um dos aspectos essenciais é entender os vários métodos possíveis de síntese de nanopartículas. A escolha mais adequada do método de síntese depende em grande parte do tamanho, propriedades da superfície e do tipo de material em questão. Assim, os métodos de sínteses são divididos em três grandes métodos: físicos, biológicos e químicos, conforme ilustrado na figura 9.

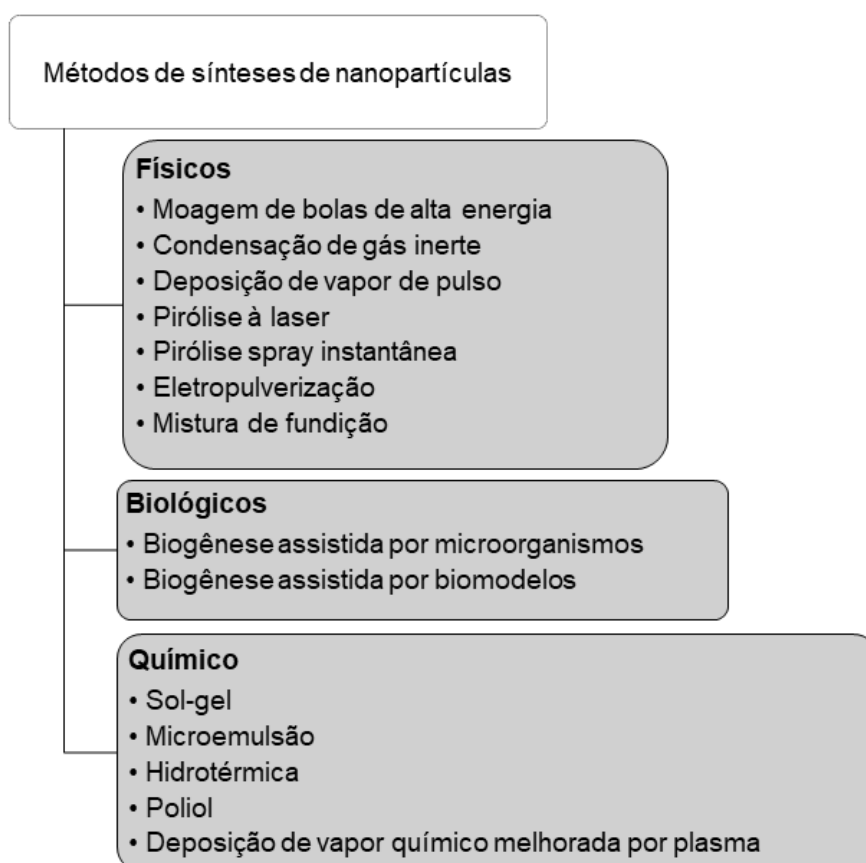


Figura 9 - Métodos de sínteses de nanopartículas.

Por uma razão prática a nanotecnologia significa mais do que meramente observar as características e/ou propriedades na faixa de tamanho nanométrico, mas também significa ter o controle dessas propriedades em um projeto de engenharia (SHACKELFORD, 2008).

3.4.1. Síntese Hidrotérmica Assistida por Radiação Micro-ondas

O desenvolvimento de métodos mais eficientes na obtenção de nanoestruturados cerâmicos têm sido intenso nas últimas décadas. As principais propriedades de uma cerâmica dependem, em grande parte, das propriedades do precursor utilizado e essas propriedades são afetadas diretamente pelo método executado (TAVARES, 2013; PALMERO, 2015).

A síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (SHM) tem atraído bastante interesse na obtenção de compostos orgânicos e inorgânicos por ser um método de processamento viável, eficiente na preparação de materiais de alta pureza (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007). Além disso, quando comparado ao processo convencional, apresenta vantagens como redução do tempo de processamento, economia de energia, obtenção de partículas sob regime ordinário de temperatura (abaixo de 300°C) e obtenção de partículas com forma submicrométrica e nanométrica bem definidas com morfologia controlável (GODINHO et al., 2008; HU; LI; YU, 2010; VERMA et al., 2004).

Na SHM o aquecimento da solução ocorre diretamente na solução, proporcionando rápido tratamento térmico, o que difere do método convencional onde a energia é transferida ao material por meio dos processos de convecção, condução e radiação do calor a partir da superfície do material conforme ilustrado na figura 10.

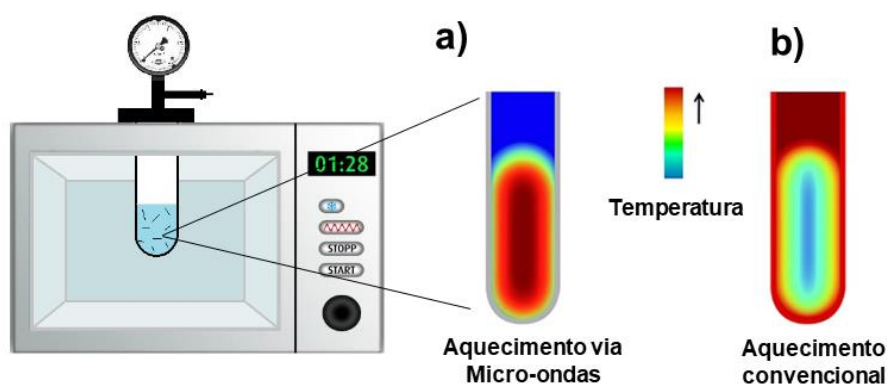


Figura 10 - Formas de aquecimento: (a) via micro-ondas e (b) convencional.

Fonte: Figura adaptada de FILHO; SERRA, 2015, p.688.

Outra vantagem proveniente da SHM é que o aquecimento por radiação micro-ondas está relacionado ao efeito controlado de orientação no crescimento das partículas (KOMARNENI, 2003).

A figura 11a mostra o esquema do equipamento de micro-ondas e os aparatos necessários para a realização da síntese hidrotérmica e a figura 11b demonstra como ocorre o aquecimento, a partir do qual é gerado por dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor: rotação de dipolo e condução iônica.

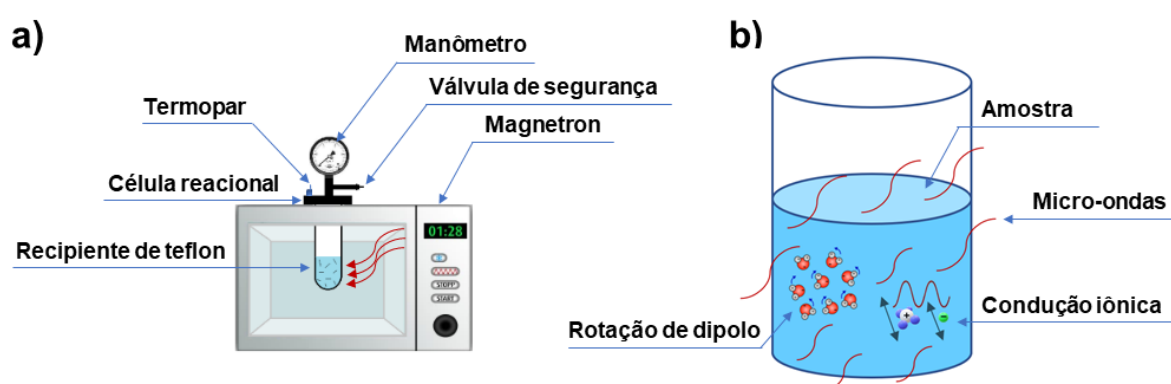


Figura 11 - (a) Esquema do equipamento de micro-ondas e (b) mecanismos do aquecimento.

A rotação de dipolo é relacionada com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Os movimentos das moléculas excitadas perturbam as moléculas não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas. A condução iônica ocorre quando o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontece através da migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético (BRAGA et al., 2012).

Assim, a SHM pode conduzir à formação de materiais com boa homogeneidade química, maior rendimento, melhor reprodutibilidade e menor custo. Devido a estas vantagens, a substituição da técnica de síntese hidrotérmica convencional pela síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas tem sido cada vez mais frequente (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

3.4.2. Titanato Zirconato de Chumbo

O titanato zirconato de chumbo (PZT ou $(\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3)$) é um material cerâmico de solução sólida binária composta pelo zirconato de chumbo (PbZrO_3) com o titanato de chumbo (PbTiO_3). O composto PbTiO_3 (PT) possui estrutura tetragonal onde o íon Ti^{4+} ocupa a posição do sítio B, apresentando propriedades ferroelétricas. O composto PbZrO_3 (PZ) possui o íon Zr^{4+} no sítio B, o qual apresenta uma estrutura ortorrômbica e propriedades anti-ferroelétricas (JAFFE; W.; H., 1971; SANCHES, 2012).

O PZT é paraelétrico e apresenta estrutura perovskita do tipo ABO_3 com zircônio (Zr) e titânio (Ti) em sua composição. A estrutura do PZT apresenta-se na fase tetragonal ou romboédrica quando está a baixo da temperatura de *Curie* (T_c), o que o torna ferroelétrico (DROESCHER, 2009; MOULSON; HERBERT, 2003). O PZT exibe uma estrutura de perovskita apresentando diferentes fases e a mais utilizada é o limite da fase morfotrópica (MPB). A composição estequiométrica Ti/Zr em razão molar mais comumente usada é 0,48/0,52. Segundo estudos, quando empregado essa composição estequiométrica, os coeficientes piezelétricos e outras propriedades são realçadas (HUANG; CAO; SHEN, 2014; TEIXEIRA et al., 2012). A composição e estrutura do PZT é de extrema importância e influencia diretamente em suas propriedades, principalmente as elétricas. Em razão disso, estuda-se o limite morfotrópico de fases (MPB), que separa as duas fases ferroelétricas, caracterizado por uma região onde ambas as fases ferroelétricas, tetragonal e romboédrica, coexistem. Alguns estudos revelam um ganho significativo em determinadas propriedades elétricas e magnéticas, conforme a razão de Zr/Ti é utilizada (PANDA; SAHOO, 2015; DROESCHER, 2009).

Diante das mais diversas exigências, oriundas das aplicações modernas, dopantes de valências diferentes podem ser adicionados com intuito de aperfeiçoar as propriedades físicas, elétricas e piezoelétricas do material final. Esses dopantes são inseridos nos sítios A e B, formando um PZT “*hard*” (dopados com íons aceptores de elétrons tais como: K^+ ou Rb^+ no sítio A e Fe^{3+} , Al^{3+} ou Mn^{3+} no sítio B) ou um PZT “*soft*” (dopados com doadores de elétrons tais como: La^{3+} no sítio A e Nb^{5+} e Sb^{5+} no sítio B) (DROESCHER, 2009; HORCHIDAN et al., 2016).

Além disso, a utilização desses íons dopantes visa a obtenção de materiais cerâmicos mais estáveis com melhores propriedades piezoelétricas e dielétricas. Os

mecanismos de entrada desses dopantes estão diretamente associados à inserção de distorções e/ou modificações na rede cristalina e aos balanços de carga elétrica para manter a neutralidade da rede. Um exemplo ocorre ao dopar a matriz do PZT com La^{3+} , o qual ocupa os sítios A, ocupando os interstícios das ligações com Pb^{2+} (Figura 12). Em virtude de sua maior valência, o La^{3+} doa um elétron para compensar sua carga em excesso (cátion com três cargas), causando assim vacância de Pb^{2+} , ou seja, é criada uma vacância para manter a neutralidade na estrutura (HAERTLING, 1999; SANTOS, 2009).

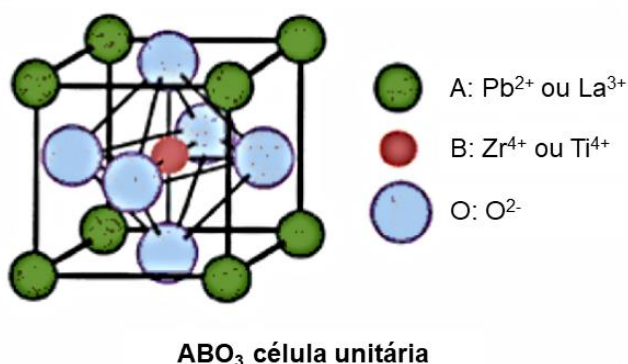


Figura 12 - Ilustração da estrutura do titanato zirconato de chumbo dopado com lantânio.

Fonte: Figura adaptada de HAERTLING, 1999, p.801.

3.4.3. Pentóxido de Níóbio

Os materiais contendo níóbio (Nb) vem sendo vigorosamente estudados nas últimas décadas em razão das suas notáveis propriedades. Suas mais diversas propriedades resultaram a sua utilização em aplicações que envolvem alta tecnologia, tais como aeroespaciais, setor automobilístico, superligas metálicas, equipamentos médicos, eletroeletrônicos (microcapacitores), entre outros (LOPES et al., 2015; SANTOS; SILVA, 2017).

O níóbio é um elemento químico de transição pertencente ao grupo 5 ou 5B da classificação periódica. É o metal refratário de menor densidade ($d = 8,57\text{g/cm}^3$) prateado brilhante com estrutura cúbica de corpo centrado, inerte e de difícil reação com outros elementos (exceto oxigênio). Quando puro é macio, dúctil, apresenta alto ponto de fusão e possui alta resistência à corrosão. Além disso, é possível a adição

de impurezas para alterar suas propriedades (SOUSA; FERNANDES; GUERRA, 2013).

Estudos têm destacado o nióbio em sua forma de óxido, o qual existe em diferentes estequiometrias como, por exemplo, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO) (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Dentre esses, o Nb_2O_5 tem mostrado ser um material promissor na obtenção de cerâmicas eletrônicas, sensores, células solares, lentes óticas, biomateriais, entre outros (LOPES et al., 2015). Isso ocorre devido as suas peculiares características e diversas propriedades. É um semicondutor tipo “*n*” com *band gap* variando entre 3,1 a 4,0eV, apresenta baixa toxicidade, características anfotéricas (pode ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes), estabilidade química e térmica (FALK et al., 2017; LOPES et al., 2015).

Em termos de estrutura, o Nb_2O_5 possui uma alta complexidade devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado com os parâmetros de síntese, método, tempo, temperatura e natureza dos precursores (KO; WEISSMAN, 1990). Diversos estudos foram realizados e diferentes fases são sugeridas. As principais são: fase TT (podendo apresentar as estruturas monoclinica ou pseudo-hexagonal), fase T (estrutura ortorrômbica), B (estrutura monoclinica), fase M (estrutura tetragonal) e fase H (monoclinica) (FALK et al., 2014). As fases TT e T apresentam estruturas semelhantes, no entanto, a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes (precursor) puros. Assim, alguns autores propõem que a fase TT é uma fase metaestável da fase T, apresentando menor cristalinidade sendo estabilizada por dopantes (LOPES et al., 2015). A figura 13 faz uma correlação de cada fase e sua temperatura de obtenção.

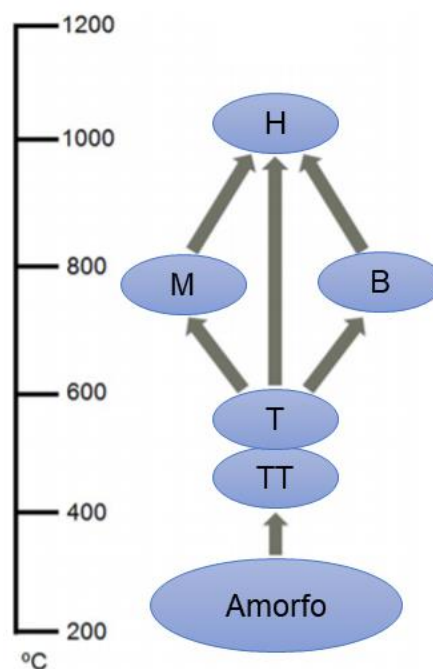


Figura 13 - Fases cristalina do pentóxido de nióbio em função da temperatura.

Fonte: Figura adaptada de RANI et al., 2014, p.15685.

Estudos mostraram que dependendo da fase o Nb_2O_5 apresenta valores de capacitância específicos diferentes, sendo que a estrutura pseudo-hexagonal amorfa (fase TT) exibe valores mais baixos quando comparado com a estrutura ortorrômbica cristalina (fase T) (LUO et al., 2017; WANG et al., 2011; LI et al., 2016; COME et al., 2014). Além disso, o Nb_2O_5 apresenta outras vantagens como a sua abundância e não toxicidade, as quais contribuem para a redução de custos e aumento da segurança dos dispositivos em produtos de consumo e energia estacionária (AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014). No entanto, a aplicação de Nb_2O_5 muitas vezes é dificultada pela baixa condutividade elétrica ($\sim 3,4 \times 10^{-6}$ S/cm a 300K) e pelo difícil controle na obtenção da estrutura cristalina ideal (KONG et al., 2012; LUO et al., 2017; WANG et al., 2011). Nanocristais de Nb_2O_5 na fase T foram empregados em um eletrodo relativamente espesso e este apresentou desempenho limitado devido à dificuldade na mobilidade dos elétrons. Assim, um potencial método para melhorar essas adversidades seria através de modificações na superfície como, por exemplo, revestimento de materiais à base de carbono, expondo mais nanopartículas com reações redox ativas ao eletrólito, bem como aumentando a condutividade eletrônica (LIM et al., 2014; KONG et al., 2012; LUO et al., 2017).

3.5. Compósitos

Os compósitos consistem na combinação de dois ou mais materiais ou fases não solúveis entre si, formados com o objetivo de se obter um produto final de melhor desempenho através de uma significativa proporção das propriedades de ambas as fases constituintes (SHACKELFORD, 2008).

Grande parte dos materiais compósitos são compostos de duas fases: a primeira é denominada matriz, que é contínua e envolve a segunda fase, denominada fase dispersa. As propriedades e características dos compósitos são relacionadas com a concentração, forma das partículas, tamanho das partículas, distribuição das partículas, orientação das partículas, interação partícula-matriz entre outras (CALLISTER, 2007). Os materiais compósitos podem ser divididos segundo Callister, 2007, com modificações, podem ser divididos em quatro tipos, conforme mostrado na figura 14.

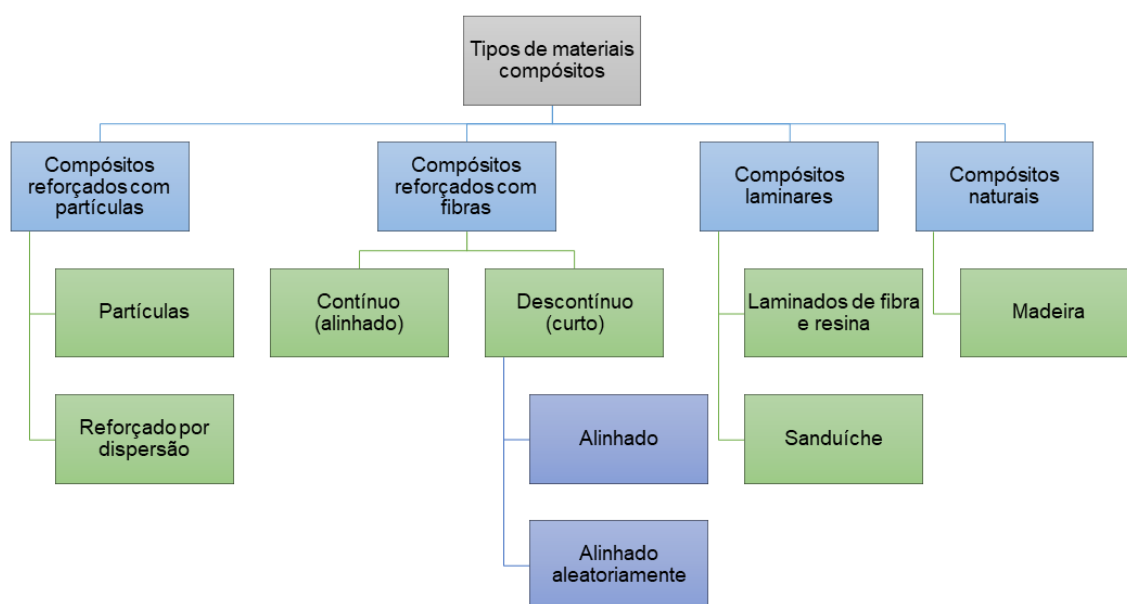


Figura 14 - Tipos de materiais compósitos.

Em virtude das diversificadas e modernas aplicações que constantemente requerem materiais com comportamento característico, os compósitos têm ganhado atenção e vêm se destacando para suprir necessidades, as quais muitas vezes as ligas metálicas, cerâmicas ou polímeros não são capazes de suprir individualmente. Em destaque, podemos citar os nanocompósitos, os quais são materiais híbridos,

onde pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas. A principal razão para as diferenças no comportamento entre materiais compostos e nanocompósitos está relacionada com a elevada área superficial destes últimos, resultando em intensa interação entre a matriz e as nanopartículas (ASSIS et al., 2012).

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo

Para a obtenção dos compósitos de fibra de carbono/titanato zirconato de chumbo puro (FC/PZT), dopado com cério (FC/PZT-Ce) e dopado com ítrio (FC/PZT-Y) foram utilizados os seguintes reagentes: fibra de carbono comercial (tramada do tipo *plain wave*, 3000 filamentos de 7 μ m de diâmetro médio e massa específica 1,76g/cm³, Diprofiber, Brasil), ácido nítrico concentrado (HNO₃ 65%, Synth, Brasil), nitrato de cério (III) hexa-hidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich, Brasil), hidróxido de potássio (KOH, Synth, Brasil), nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂, Vetec, Brasil), isopropóxido de titânio (IV) (C₁₂H₂₈O₄Ti, Aldrich, Brasil), nitrato de zircônio hidratado (N₂O₇Zr·xH₂O, Vetec, Brasil) e ítrio (III) nitrato hexahidratado (Y(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich, Brasil). Todos os reagentes possuíam alto grau de pureza analítica e foram utilizados como recebidos, e em todo experimento foi utilizado água destilada (H₂O).

4.1.2. Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio

Para a obtenção dos compósitos de nanotubos de carbono/pentóxido de nióbio (NTC/Nb₂O₅) nas fases T e TT foram utilizados os seguintes reagentes: ácido nítrico (HNO₃ 70%, Aldrich, Brasil), ácido sulfúrico (H₂SO₄ 99%, Aldrich, Brasil), dodecil sulfato de sódio (SDS, NaC₁₂H₂₅SO₄, Aldrich, Brasil), oxalato amoniacal de nióbio ((NH₄ [NbO(C₂O₄)₂] H₂O)₂·nH₂O), CBMM, Brasil), peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30%, Aldrich, Brasil), hidróxido de amônio (NH₄OH, Aldrich, Brasil), poli (vinil butiral-co-vinil-álcool-co-vinil acetato) (PVB, média Mw = 50.000-80.000, Aldrich, Brasil) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM, OD 7-15nm, comprimento 0,5-10 μ m, 99% de teor de carbono, Aldrich, Brasil). O oxalato amoniacal de nióbio foi gentilmente doado pela CBMM. Espuma de níquel (Ni) com 95% de porosidade foi fornecida pela Vale Limited, Canadá. Todos os reagentes possuíam alto grau de pureza analítica e foram utilizados como recebidos, e em todo experimento foi utilizado água destilada (H₂O).

4.2. Métodos

4.2.1. Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo

4.2.1.1. Preparo do Substrato de Fibras de Carbono

As fibras de carbono foram tratadas quimicamente, conforme descrito por NOHARA et al., 2005 com modificações. As FC foram submersas em solução de HNO_3 durante 30min a 100°C , conforme ilustrado na figura 15. Essa etapa foi realizada objetivando criar uma quantidade substancial de grupos funcionais, tais como hidroxila (OH) e carboxila (COOH), além de aumentar de forma controlada a rugosidade superficial através do tempo e temperatura de exposição.

Após o tratamento químico as fibras foram lavadas em água destilada a 100°C para remover quaisquer resíduos e, posteriormente, foram secas em estufa a 50°C até a total evaporação da água. A partir desse instante as FC tratadas superficialmente foram denominadas como FC_T .

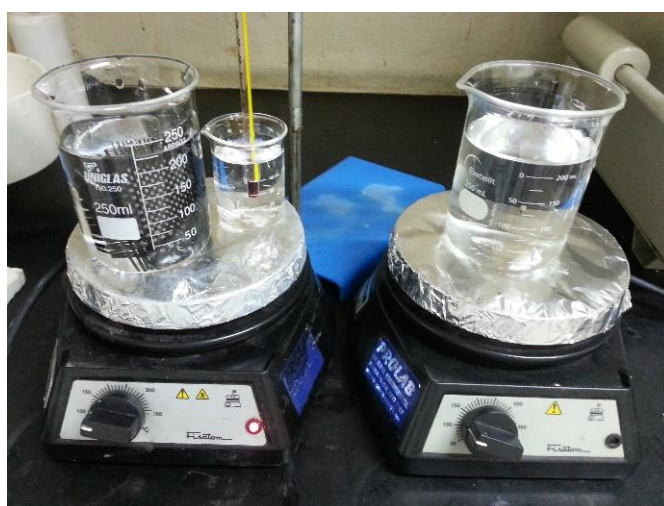


Figura 15 - Tratamento químico nas fibras de carbono (submersas) usando HNO_3 .

4.2.1.2. Obtenção dos Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo

A síntese das partículas de PZT e dos PZTs dopados com terras-raras (Ce e Y) foram realizadas através de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Três diferentes soluções foram preparadas de acordo com a proporção de $Zr/Ti = 52/48$.

Para obtenção do compósito FC_T+PZT , 3,31g de $Pb(NO_3)_2$ e 0,884g de $N_2O_7Zr \cdot xH_2O$ foram misturados em 40mL de H_2O sob agitação magnética em temperatura ambiente ($\sim 24^\circ C$). Em seguida, foi adicionado 1,465mL de $C_{12}H_{28}O_4Ti$ a esta suspensão e mantida em agitação constante durante 20min. Após completa homogeneização, foram lentamente adicionados ainda sob agitação, 11,20g de KOH (1,84mol/L), o qual atuou como mineralizador. Após 30min de agitação constante foi obtido o precursor, no entanto durante esse tempo de homogeneização o pH 14 foi mantido através da adição de KOH. Posteriormente, a solução foi vertida em um frasco de Teflon (Figura 16a) e o substrato de FC_T foi posicionado em um suporte de Teflon (Figura 16b) submerso na solução precursora. A autoclave foi selada e levada para o equipamento de micro-ondas (Electrolux, MEF41, Brasil) (Figura 16c). A síntese foi realizada conforme descrito por SILVA et al., 2017, onde a temperatura foi ajustada em $160^\circ C$ durante 120min, sob uma pressão constante de aproximadamente $4,5kgf/cm^2$ usando radiação de micro-ondas de 2,45GHz com potência máxima de saída de 1500W. A pressão e a temperatura foram inspecionadas e ajustadas durante a síntese usando um termopar blindado inserido diretamente no vaso com um sensor de pressão conectado (HUANG; CAO; SHEN, 2014). Após a síntese, a autoclave foi resfriada espontaneamente até atingir a temperatura ambiente. Por fim, o compósito foi retirado do suporte, lavado com água destilada, seco em estufa sem circulação de ar a $50^\circ C$ e armazenado em um dessecador com sílica.

Para a obtenção do compósito FC_T+PZT/Ce , foram seguidos os mesmos passos descritos anteriormente com acréscimo da adição de 1,22g de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ juntamente aos dois primeiros reagentes ($Pb(NO_3)_2$ e $N_2O_7Zr \cdot xH_2O$).

Para obtenção do compósito FC_T+PZT/Y , foram realizados os mesmos passos descritos anteriormente com acréscimo da adição de 0,419g de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ juntamente aos dois primeiros reagentes ($Pb(NO_3)_2$ e $N_2O_7Zr \cdot xH_2O$).

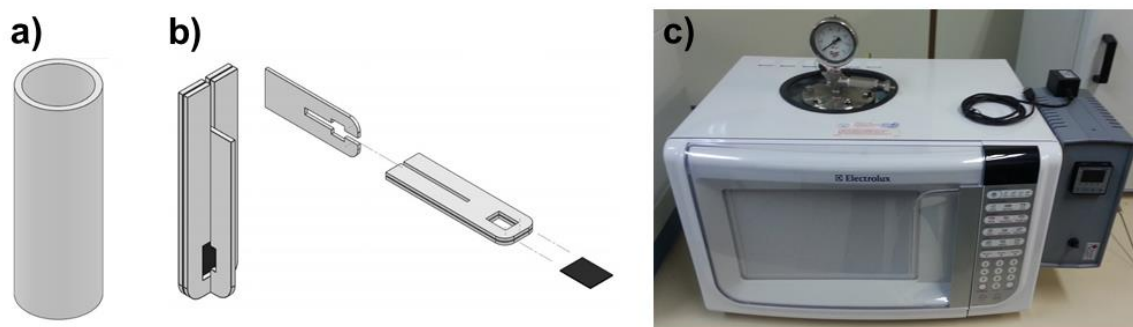


Figura 16 - Aparatos para realização da síntese: (a) copo de teflon, (b) suporte para o substrato e (c) equipamento micro-ondas.

4.2.1.3. Preparo dos Eletrodos Contendo os Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo

Os eletrodos de trabalho foram montados conforme ilustrado na figura 17. Uma pequena porção da FC (aproximadamente 3000 filamentos) foi entrelaçada em um fio de Cu (AWG 32) e inserida dentro de um capilar de vidro. As possíveis entradas foram hermeticamente isoladas com resina epóxi visando evitar o efeito de capilaridade. As amostras foram cortadas de forma padronizada, mantendo um comprimento de 4mm de exposição para análise. As seguintes amostras foram preparadas: FC_T , FC_T+PZT , FC_T+PZT/Ce e FC_T+PZT/Y .



Figura 17 - Eletrodo de trabalho contendo os compósitos de fibra de carbono/titanato zirconato de chumbo.

4.2.2. Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio

4.2.2.1. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Na etapa de funcionalização dos NTC utilizou-se a metodologia descrita por Goyones (2007) com modificações. Primeiramente, 500mg de NTCPM foram devidamente dispersas em 50mL de álcool isopropílico utilizando ultrassom de sonda (Unique – Modelo Derruptor 1000w) durante 5min e secos em estufa a vácuo a 120°C

por 12h. Posteriormente, foram inseridos em um Erlenmeyer, 500mg dos NTCPM lavados (etapa anterior), 90mL de H_2SO_4 e 30mL de HNO_3 . A solução foi levada ao banho ultrassônico (UltraCleaner 1400A com aquecimento, 25kHz) a $60^\circ C$ por 2h visando a exposição ácida dos NTC. Em seguida, a solução foi colocada em banho de gelo e neutralizada lentamente com a adição de NH_4OH até atingir pH 7. A solução neutralizada foi filtrada a vácuo usando um filtro de acetato ($2\mu m$), restando apenas os nanotubos funcionalizados (NTC_f), os quais foram lavados cinco vezes com água destilada e secos em estufa a $80^\circ C$ por 72h. A figura 18 apresenta o fluxograma do processo de funcionalização dos NTC.

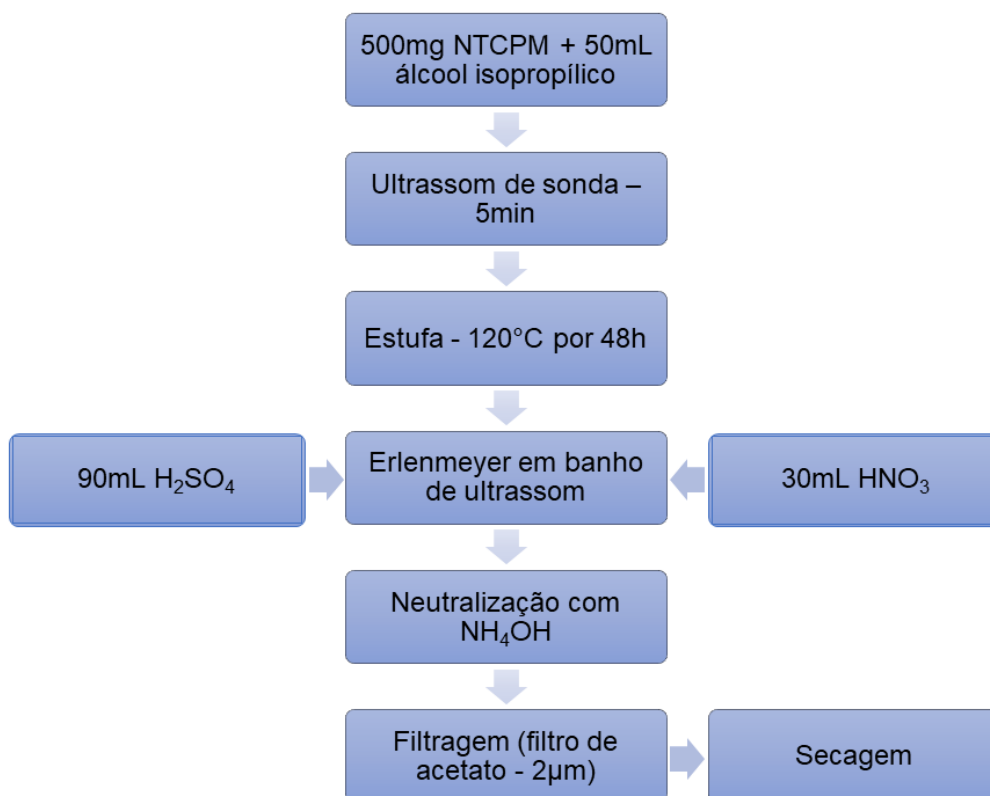


Figura 18 - Fluxograma da funcionalização dos nanotubos de carbono de parede múltipla.

4.2.2.2. Obtenção dos Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio

As nanopartículas de Nb_2O_5 foram sintetizadas via SHM, seguido de um tratamento térmico convencional. Primeiramente, foi realizada a dispersão dos NTC_f . Para isso, 50mg dos NTC_f e 100mg de SDS (1:2) foram adicionados em 100mL de

H₂O através de um banho ultrassônico (UltraCleaner 1400A, 25kHz) por 120min. Após a dispersão, foram adicionados sob banho de ultrassom e deixados até total dispersão, 2g do precursor (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂] \cdot nH₂O) e 1,6mL de H₂O₂. Posteriormente, a solução foi vertida em um frasco de Teflon de 100mL (Figura 16a), atingindo cerca de 50% de seu volume e então a autoclave foi selada e levada para o equipamento de micro-ondas (Electrolux, MEF41, Brasil) (Figura 16c). A síntese foi realizada com alterações de acordo com MARINS et al., 2017, onde a temperatura foi ajustada em 160°C por 30min, sob uma pressão constante de aproximadamente 6kgf/cm² usando radiação de micro-ondas de 2,45GHz com potência máxima de saída de 1500W. A pressão e temperatura foram inspecionadas e ajustadas durante a síntese usando um termopar blindado inserido diretamente no copo de teflon com um sensor de pressão conectado (HUANG; CAO; SHEN, 2014). Após a síntese, a autoclave foi resfriada espontaneamente até atingir a temperatura ambiente. A solução contendo os nanocompósitos foi lavada com H₂O e centrifugada a 5000rpm para remover o surfactante, bem como os materiais que não reagiram. Por fim, os nanocompósitos foram secos em estufa sem circulação de ar a 50°C durante 48h e armazenados em um dessecador com sílica. Este nanocompósito foi identificado como NTC+TT-Nb₂O₅.

Para obtenção dos nanocompósitos de Nb₂O₅ com fase T (ortorrômbica), os pós obtidos via SHM (descritos no parágrafo anterior) foram submetidos a um tratamento térmico convencional. Para isso, parte do pó foi calcinado em um forno (FT-1200 1Z, Fortelab, Brasil) em diferentes temperaturas. Primeiramente, o forno foi programado a 400°C por 120min e depois a 650°C por 180min, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio (WANG et al., 2015b). Após arrefecer à temperatura ambiente, os pós obtidos foram armazenados em um dessecador com sílica e identificados como NTC+T-Nb₂O₅.

4.2.2.3. Preparo dos Eletrodos Contendo os Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio

Os eletrodos de trabalho foram montados conforme ilustrado na figura 19. Primeiramente, os coletores de corrente (espuma de níquel) foram cortados (dimensões de 1 x 1,5cm²), lavados (submersos) em uma solução de etanol e H₂O (1:1) em banho ultrassônico (UltraCleaner 1400A, 25kHz) por 10min e secos em

estufa sem circulação de ar a 100°C. Separadamente foi preparada uma solução de PVB (3g/L) diluída em etanol sob banho ultrassônico (UltraCleaner 1400A, 25kHz) por 15min.

Cada compósito (NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅) foi misturado manualmente com a solução de PVB em uma proporção em peso (1:1). A espuma de níquel (lavada) foi carregada manualmente (utilizando uma espátula) com 35mg de cada compósito misturado com PVB, respeitando uma área de 1cm². Após atingir o peso estabelecido, sua espessura foi reduzida para 0,375mm utilizando laminadores (Figura 19a). Por fim, um fio de cobre (AWG 44) foi soldado junto a espuma de níquel, inserida dentro de um capilar de vidro e isoladas hermeticamente com resina epóxi visando evitar o efeito de capilaridade (Figura 19b). As seguintes amostras foram preparadas: NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅.

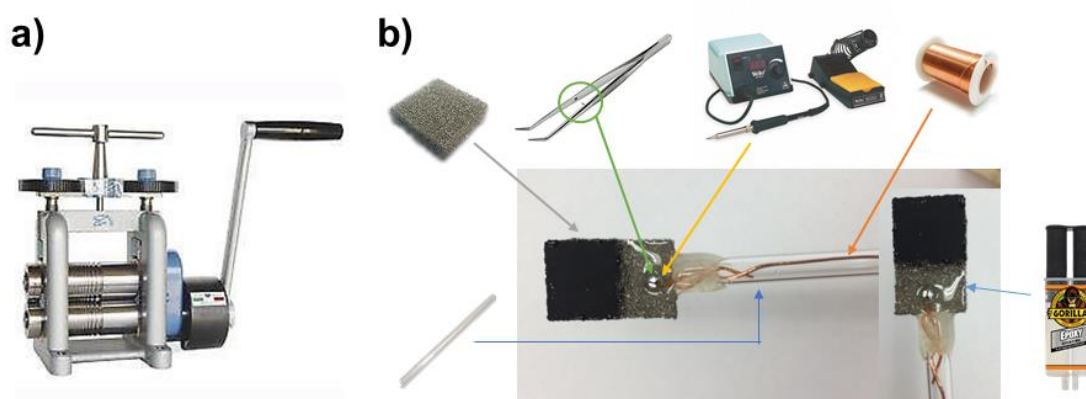


Figura 19 - Ilustração do preparo dos eletrodos de trabalho a partir de pentóxido de nióbio/nanotubos de carbono: (a) laminadores e (b) montagem do eletrodo.

4.3. Caracterizações dos Compósitos

4.3.1. Condutividade Elétrica por Sonda de Quatro Pontas

As medições de resistividade (ρ) foram realizadas através da técnica de medida de quatro pontas. Essa técnica é amplamente utilizada para a medida de resistividade e resistência de folha pela sua simplicidade, não sendo necessário um bom contato ôhmico entre o eletrodo e a amostra. A técnica consiste em quatro sondas linearmente alinhadas e igualmente espaçadas, onde uma corrente constante (I) é imposta entre os dois eletrodos externos e a queda de potencial (V) entre os eletrodos internos é

medido. Assim, a resistividade pode ser calculada em função da geometria, de acordo com a equação (8):

$$\rho = \frac{V}{I} W \frac{\pi}{\ln 2} F \frac{W}{S} \quad (8)$$

onde, W é a espessura da amostra, S ($S_1 = S_2 = S_3 = 2\text{mm}$) é a distância entre as pontas e $F \left(\frac{W}{S}\right)$ é o fator de correção. Para amostras muito finas ($\frac{W}{S} \leq 0,5$) o fator de correção tende a unidade (SMITS, 1957). Assim, a equação (9) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$\rho = \frac{V}{I} W 4,532 \quad (9)$$

A relação entre temperatura e resistividade elétrica demonstrada pela equação (10) também foi avaliada:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(t - t_0)] \quad (10)$$

onde, ρ_0 é a resistividade do material a uma temperatura inicial ambiente t_0 .

As medições foram realizadas a partir da temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$) até 100°C . Uma corrente de $0,02\text{A}$ foi aplicada entre as pontas externas. Uma fonte de tensão e corrente (PS-5000, ICEL) foram utilizados. A queda de potencial entre os eletrodos internos foi obtida com um sistema de alta potência (SourceMeter® 2651A, Keithley). Os ensaios foram realizados em função da temperatura. Um roteiro personalizado foi escrito no TSB (Test Script Builder®, Keithley) e desenvolvido para garantir a consistência dos resultados. A condutividade elétrica (σ) foi obtida diretamente dos valores ($\sigma = 1/\rho$). As seguintes amostras foram analisadas: FC_T , FC_T+PZT , $\text{FC}_T+\text{PZT}/\text{Ce}$ e $\text{FC}_T+\text{PZT}/\text{Y}$.

4.3.2. Medidas de Capacitância

Diferentes parâmetros e referencias foram utilizados para cada amostra conforme descrito abaixo.

4.3.2.1. Medidas de Capacitância para os Eletrodos Contendo os Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo

A capacitância dos eletrodos a partir dos compósitos FC/PZT foi obtida através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Para isso, um potenciostato (Autolab Metrohn, AUT85833) foi utilizado para controlar a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Além disso, foi utilizado no sistema um eletrólito de 2,0 mol/L KOH (temperatura ambiente), um eletrodo de trabalho (fabricado conforme explicado na subseção 4.2.1.3), um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). Os parâmetros de VC realizados nos ensaios foram: faixa de potencial entre 0 e 0,5V_{SCE} e taxa de varredura de 20mV/s. Na impedância eletroquímica foram aplicadas frequência de 0,1 a 100.000Hz (10 pontos por década) com amplitude de 10mV em relação ao potencial de circuito aberto. As seguintes amostras foram analisadas: FC_T, FC_T+PZT, FC_T+PZT/Ce e FC_T+PZT/Y.

4.3.2.2. Medidas de Capacitância para os Eletrodos Contendo os Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio

A capacitância dos eletrodos a partir dos compósitos NTC/Nb₂O₅ foram obtidas através das técnicas de voltametria cíclica (VC) e EIE, utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Para isso, um potenciostato (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research, EUA) foi utilizado para controlar a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Além disso, foi utilizado no sistema um eletrólito de 1 mol/L Li₂SO₄ (temperatura ambiente), um eletrodo de trabalho (fabricado conforme explicado na subseção 4.3.3), um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). O eletrólito de Li₂SO₄ foi escolhido devido a sua solubilidade e boa estabilidade diante

da janela de potencial proposta (KONG et al., 2016b). Os parâmetros de VC realizados nos ensaios foram: faixa de potencial entre 0 e 0,9V_{SCE} e taxa de varredura de 2 a 100m/Vs. As medições de corrente alternada da impedância complexa $Z_* = Z' - iZ''$ foram realizadas na faixa de frequência de 10mHz a 100kHz na amplitude do sinal de 5mV. As seguintes amostras foram analisadas: NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅.

4.3.2.3. Equações utilizadas nos cálculos de capacitância

A capacitância específica (C_S) foi obtida considerando a área gravimétrica (C_M) e real (C_{Sr}) as quais foram calculadas de acordo com as equações (11) e (12), respectivamente:

$$C_M = \frac{\int I_a dV}{v.m.\Delta V} \quad (11)$$

$$C_{Sr} = \frac{\int I_a dV}{v.A.\Delta V} \quad (12)$$

onde, I_a é a corrente anódica, dV é a janela de potencial, v é a taxa de varredura, m é a massa do material ativo e A é a área geométrica do eletrodo.

A capacitância real da área (C_S'), a capacitância específica imaginária (C_S'') e a impedância foram calculadas a partir dos dados do EIE, de acordo com as equações (13), (14) e (15), respectivamente:

$$C_S' = \frac{-Z''}{\omega |Z(\omega)|^2 A} \quad (13)$$

$$C_S'' = \frac{Z'}{\omega |Z(\omega)|^2 A} \quad (14)$$

$$|Z(\omega)|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (15)$$

onde, $\omega = 2\pi f$ (frequência f) e A é a área do eletrodo (ATA; MILNE; ZHITOMIRSKY, 2018).

A capacitância também foi calculada a partir da equação (16):

$$Z_{img} = C^{-1}\omega^{-1} \quad (16)$$

onde, Z_{img} é a impedância imaginária, C é a célula de capacitância e ω é a frequência angular.

4.3.3. Difração de Raios-X

A determinação das fases dos materiais foi averiguada através da técnica de difração de raios-X (Shimadzu, XRD-6000, Japão) utilizando um monocromador CuK α ($\lambda=1.54\text{\AA}$) como fonte de radiação com potência de 40kV e corrente de 30mA. A região de varredura analisada foi entre 10° e 70°. As seguintes amostras foram analisadas: FC, FC_T+PZT, NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅.

4.3.4. Espectroscopia Raman

A técnica de espalhamento Raman (Renishaw, in-Via™, Reino Unido) foi utilizada para analisar as estruturas e fases dos materiais, principalmente para a identificação dos elementos utilizados na dopagem além da busca por um melhor entendimento dos compostos contendo carbono. As análises foram realizadas utilizando um laser de íons de argônio (comprimento de 514nm) com 100% de potência na região entre 2000 e 100cm⁻¹. As seguintes amostras foram analisadas: FC_T+PZT/Ce, FC_T+PZT/Y, NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

A investigação da morfologia das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, JEOL, 7500F, Japão) com canhão de emissão de campo (*field emission gun*) (FEG). As amostras foram preparadas diferentemente dependendo de sua forma geométrica. Dessa maneira, as amostras FC, FC_T+PZT, FC_T+PZT/Ce, FC_T+PZT/Y foram analisadas sem tratamento prévio, somente fixadas no *stub* do equipamento através de uma fita dupla face de carbono.

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, JEM-1400, Jeol, Japão) foi utilizada em algumas amostras, as quais requereram uma investigação mais profunda sobre a morfologia. As amostras foram dispersas em álcool etílico durante 15min em banho de ultrassom e as suspensões foram gotejadas em uma *grid* de cobre (*Holey Carbon*) com orifícios de 200 *mesh* previamente degradada em acetona. As seguintes amostras foram analisadas: NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅.

4.3.7. Brunauer Emmett Teller

A área superficial específica (S_{BET}) foi avaliada pela técnica de BET (Brunauer Emmett Teller) utilizando um Autosorb (iQ, Quantachrome Instruments, EUA) sob análise de adsorção-dessorção de N₂ após degaseificação a 120°C por 24h. As seguintes amostras foram analisadas: NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅.

4.3.8. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

A presença dos elementos químicos foi confirmada pela técnica de Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS) (ThermoScientific, ultraDry, EUA). As seguintes amostras foram analisadas: FC_T+PZT.

5. Resultados e Discussões

5.1. Compósitos de Fibras de Carbono/Titanato Zirconato de Chumbo

5.1.1. Difração de Raios-X e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

Os difratogramas de raios-X da fibra de carbono tratada (FC_T) e das partículas de PZT puro (sem dopagem) crescidas sobre a fibra de carbono (FC_T+PZT) são mostrados na figura 20a. Os picos de difração indicam uma cristalização das partículas de PZT, consistindo com a fase perovskita tetragonal com parâmetros de rede $a = 4036\text{Å}$ e $C = 4146\text{Å}$, de acordo com os dados do Comitê Conjunto de Padrões de Difração em Pó (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS*), alusivo ao cartão registrado nº 33-0784 (TEIXEIRA et al., 2012; PAN et al., 2006). Comparando as amostras mencionadas, alguns dos picos característicos na amostra FC_T+PZT não estão visíveis ou tiveram uma redução considerável na intensidade devido aos intensos e amplos picos relacionados ao substrato (FC). Além disso, a fina e dispersa espessura do revestimento (PZT) avigorou os picos do substrato (WANG et al., 2016). Não foram observados picos resultantes de óxidos metálicos simples ou fase de pirocloro (LIN; SHAFFER; SODANO, 2010).

A fim de confirmar a presença dos elementos química do formato prismático da amostra FC_T+PZT foi realizado uma análise por EDS (Figura 20b). O espectro de EDS revela a existência de chumbo (Pb), zircônio (Zr) e titânio (Ti) referentes às partículas de PZT e carbono (C) referente ao substrato de FC_T .

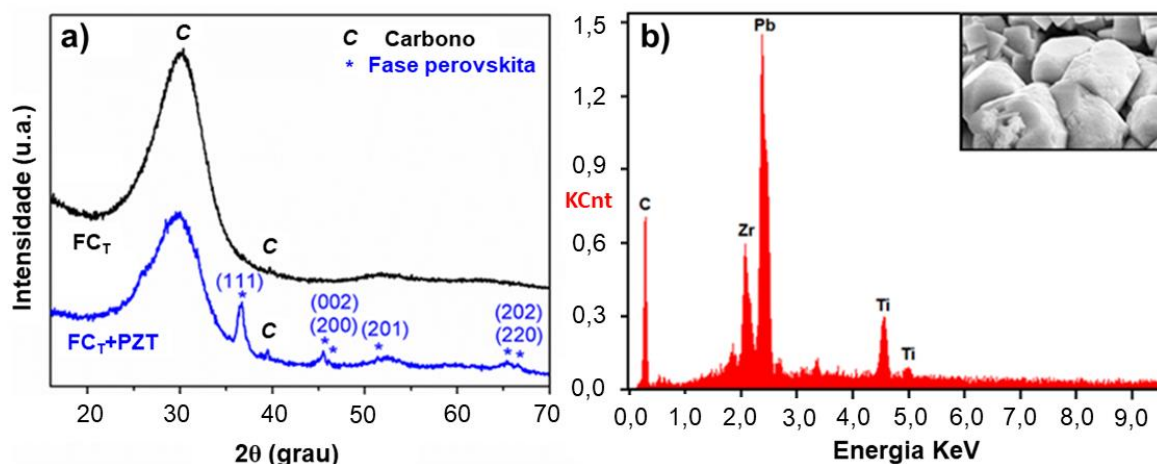


Figura 20 - (a) Difração de raios-X da fibra de carbono tratada (com HNO_3) e da amostra PZT puro (sem dopagem) crescido sobre a fibra de carbono tratada; (b) Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da amostra de PZT puro crescido sobre fibra de carbono tratada.

5.1.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras $\text{FC}_T+\text{PZT}/\text{Ce}$ e $\text{FC}_T+\text{PZT}/\text{Y}$ são mostrados na figura 21. Em ambos espectros é possível observar as bandas para os modos $A_1(\text{TO}1)$, $E+B1$ e $A_1(3\text{LO})$ em 141 , 281 e 674cm^{-1} , respectivamente. Isso indica a presença da fase tetragonal do PZT, confirmando os dados de DRX mostrados no item 5.1.1. (KOZIELSKI et al., 2010; WANG et al., 2015a).

Na figura 21a o pico único em 464cm^{-1} que se funde ao longo do modo $E(3\text{TO})$ em 509cm^{-1} é referente ao cério (Ce) (HAMLAOUI et al., 2010; PADMANATHAN; SELLADURAI, 2014). O pico localizado em $\sim 719\text{cm}^{-1}$ é atribuído aos modos de suavização $E(3\text{TO})$ e $A_1(3\text{TO})$ que desaparecem ou se fundem nas faixas de ampliação. Além disso, próximo a essas bandas é perceptível a ligação de nitrato a 740cm^{-1} . O pico agudo de baixa intensidade em 1049cm^{-1} indica que o material está livre de nitratos (HAMLAOUI et al., 2010).

Na figura 21b é possível notar mais dois picos intensos do PZT referentes aos modos $E(2\text{TO})$ e $A_1(2\text{TO})$ localizados em 239 e 327cm^{-1} , respectivamente (KOZIELSKI et al., 2010; WANG et al., 2015a). Os picos localizados em 378 e 428cm^{-1} são associados ao ítrio (Y) que se funde ao longo do modo $E(2\text{LO})$ em 404cm^{-1} . Além disso, o modo $A_1(3\text{TO})$ localizado em 613cm^{-1} se funde no alargamento de bandas intensas. Ainda, próximo a essas bandas é perceptível a banda de ligação do Y em 593cm^{-1} (RUDOLPH; IRMER, 2015; GUO; QIAO, 2009). O pico agudo de média

intensidade em 871cm^{-1} indica que o material está livre de nitratos ou hidratados (RUDOLPH; IRMER, 2015).

Por fim, em ambos os espectros foram confirmados os modos D 1330cm^{-1} e G 1580cm^{-1} , sendo eles associados ao substrato de FC (MORAN; YOUNG, 2002). A baixa distorção da estrutura tetragonal ocorrida devido a dopagem é revelada por uma redução na intensidade, mudança de frequências (baixa ou alta) e alargamento dos picos (MAANAN et al., 2014; OSORIO et al., 2007).

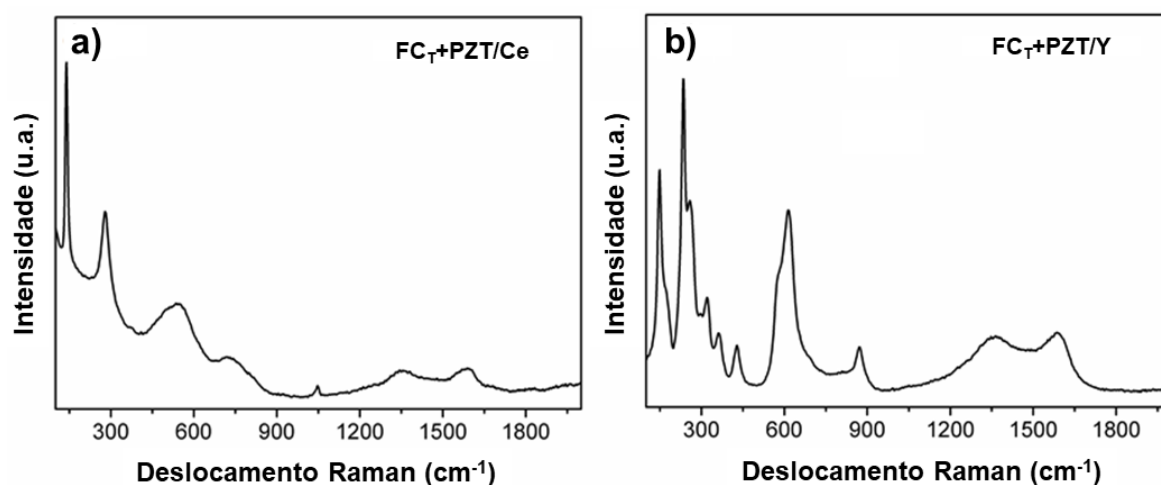


Figura 21 - Espectros Raman dos compósitos com PZT dopados com terras-raras crescidos sobre fibra de carbono (a) amostra $\text{FC}_T+\text{PZT}/\text{Ce}$ e (b) amostra $\text{FC}_T+\text{PZT}/\text{Y}$.

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

A figura 22 mostra as micrografias das diferentes amostras destacando a morfologia e distribuição das partículas aderidas sobre o substrato FC_T . A figura 22a mostra as FC_T , ressaltando as estrias orientadas ao longo de toda a superfície. Essas estrias foram formadas durante o processo de fabricação, variando cada filamento ao longo de todo comprimento (CHAND, 2000). A figura 22b destaca a forma em cubos peculiar das partículas de PZT da amostra FC_T+PZT , as quais estão aderidas e distribuídas ao longo da superfície da FC_T , indicando que a síntese foi bem sucedida (XU et al., 2009). A presença desses aglomerados pode ser reduzida com a alteração de alguns parâmetros de síntese, tais como concentração do minerador, tempo de processamento, taxa de rampa e taxa de resfriamento ($\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$) (BYRAPPA;

GERSTEN, 2002). De acordo com Huang et. al., 2014, o grau de aglomeração é inversamente proporcional a quantidade de Pb usada em excesso.

A figura 22c referente a amostra FC_T+PZT/Ce revela uma quantidade considerável de partículas de PZT dopadas com Ce, bem como uma boa distribuição destas ao longo de toda a superfície da FC_T . A morfologia foi claramente modificada pela dopagem realizada. Neste caso, a formulação baseou-se no pressuposto de que o Ce^{3+} substituiria Pb^{2+} no sítio A do parâmetro de rede da perovskita ABO_3 na estrutura da cerâmica PZT (UDOMKAN; LIMSUWAN; TUNKASIRI, 2007). Quando estabelecida a dopagem, essa formação pode contribuir para uma redução da energia superficial ou uma redução na mobilidade da superfície. Em ambos os casos há uma contribuição na redução do limite de velocidade da partícula (MACIEL et al., 2003). Algumas destas partículas possuem o mesmo formato cúbico das partículas de PZT puro (sem dopagem). Presumivelmente, isso ocorreu devido à inibição do crescimento dessas partículas em virtude do efeito da dopagem, como já relatado em outros estudos (MAANAN et al., 2014; MACIEL et al., 2003; PANG et al., 2010; VOYTOVYCH et al., 2002). A figura 22d referente a amostra FC_T+PZT/Y revela uma quantidade menor de recobrimento das partículas de PZT dopadas com Y. Além disso, a morfologia também foi claramente modificada pela dopagem. As partículas apresentaram formato de folha (*sheet-like*), ocasionalmente com mais de uma camada. Segundo a literatura, partículas em excesso podem causar impedimento no ganho de propriedades. Isso é explicado com base na formação da camada monomolecular, onde duas superfícies correspondentes aderem umas às outras eficientemente através de uma ponte química. Camadas multimoleculares são formadas quando há excesso de quantidades na interface e a adesão entre essas camadas excedentes é baseada nas forças fracas de Van Der Waals (VOYTOVYCH et al., 2002; LI; CHENG, 2007; TIWARI; BIJWE; PANIER, 2013).

Sugere-se que as partículas estejam adsorvidas nas superfícies do substrato e apresentam ligações fracas. Zhiwei et al., 2007 realizaram um estudo próximo demonstrando um aumento na largura total à meia altura (*full width at half maximum - FWHM*) entre as FC originais (como adquiridas) e as FC com terras raras. Foi discutido que a desordem da rede de carbono pode ter ocorrido devido ao tratamento realizado. Além disso, os grupos funcionais diminuíram após o tratamento, sugerindo que algumas reações ocorreram. Esses grupos funcionais reativos poderiam melhorar a

compatibilidade entre o substrato e as partículas (LI; CHENG, 2007; ZHIWEI et al., 2007).

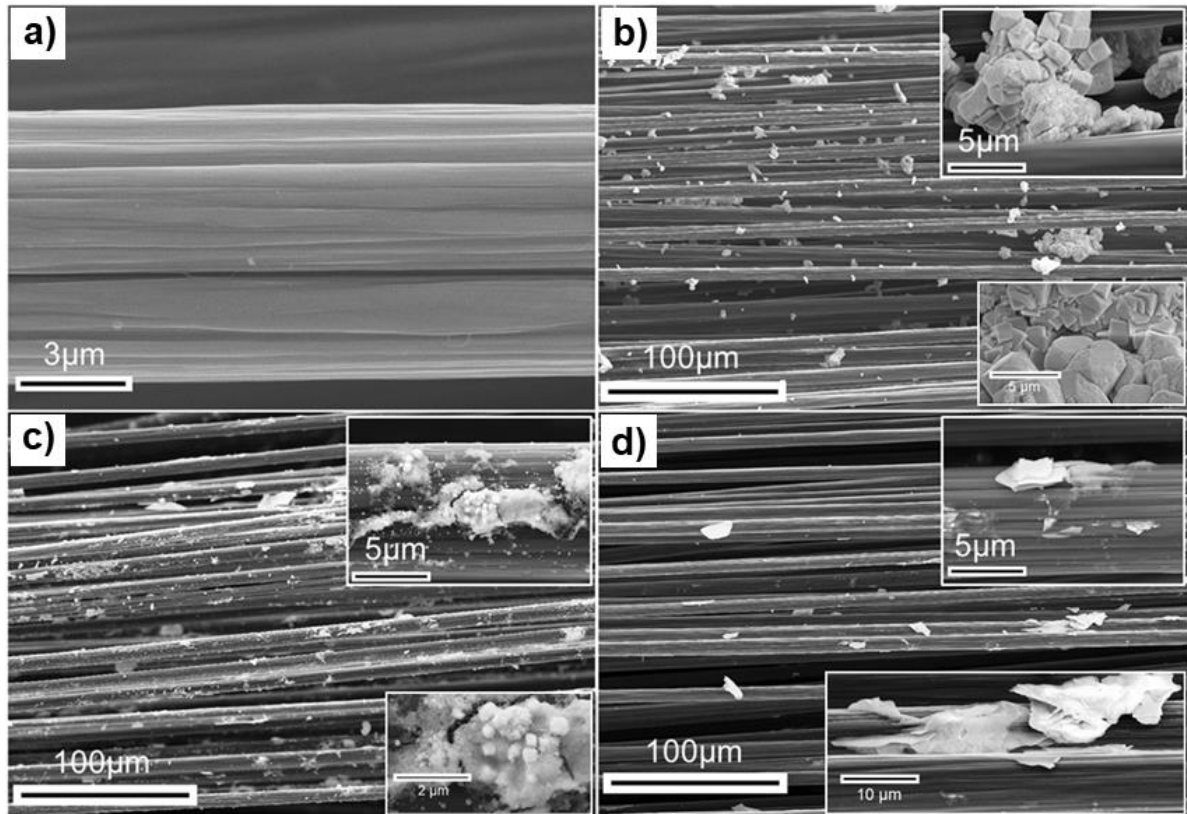


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução das amostras: (a) FC_T; (b) FC_T+PZT; (c) FC_T+PZT/Ce e (d) FC_T+PZT/Y.

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018a, p.5.

5.1.4. Condutividade Elétrica por Sonda de Quatro Pontas

Nos ensaios de condutividade elétrica por sonda de quatro pontas, a relação $\sigma = f(T)$ está associada ao mecanismo de condutividade de saltos (*hopping*) ou tunelamento (*tunnelling*). À medida que a temperatura aumenta, a expansão térmica irregular do material compósito promove um aumento na distância média entre as fibras. Isso induz ao espalhamento efetivo dos portadores de carga entre as fibras, diminuindo a condutividade elétrica (JANA et al., 1992).

A figura 23 apresenta os valores de condutividade elétrica em função da temperatura e a Tabela 1 exibe os valores médios de condutividade elétrica obtidos nos ensaios.

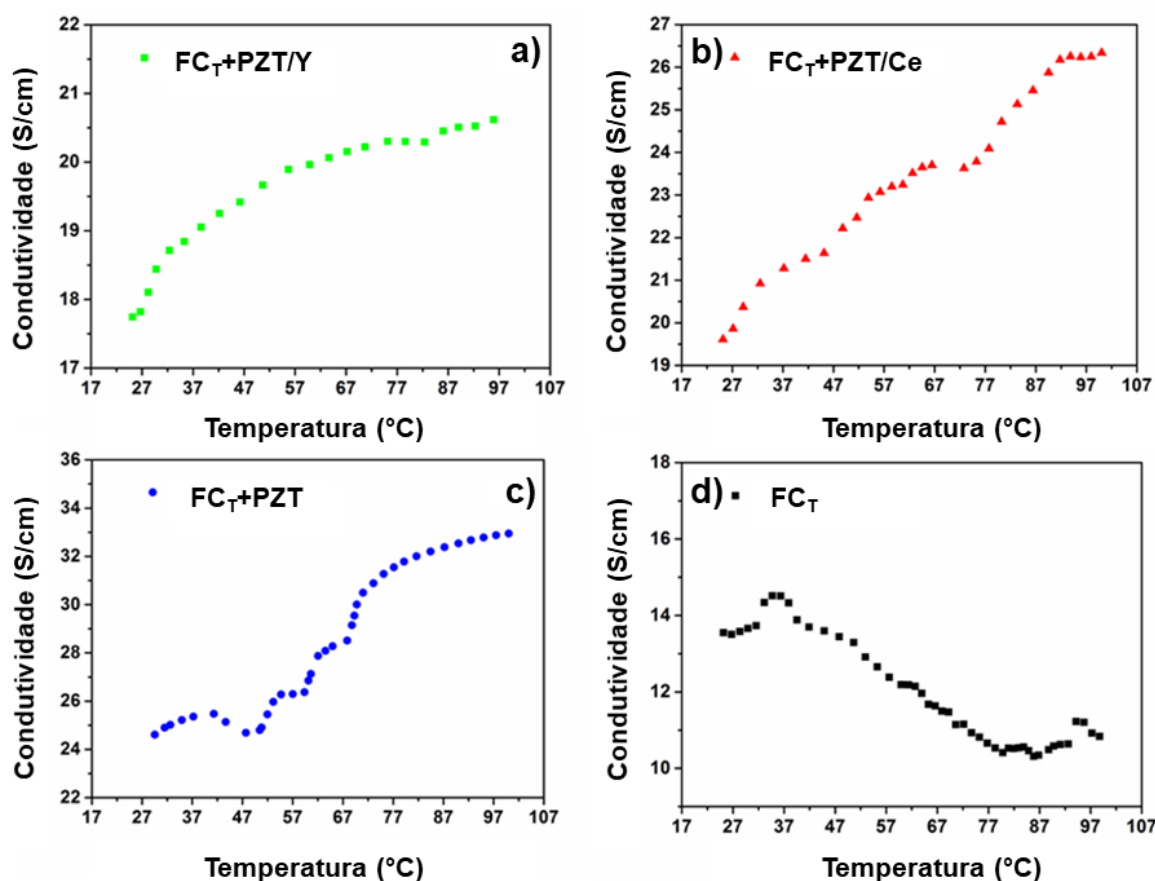


Figura 23 - Ensaio de condutividade elétrica das amostras em função da temperatura: (a) FC_T+PZT/Y ; (b) FC_T+PZT/Ce ; (c) FC_T+PZT e (d) FC_T .

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018a, p.6.

Tabela 1 - Valores médio da condutividade elétrica em relação a faixa de temperatura testada.

Amostra	Condutividade elétrica (S/cm)
FC_T+PZT	28,50
FC_T+PZT/Ce	23,24
FC_T+PZT/Y	19,76
FC_T	12,14

A condutividade elétrica apresentou crescimento exponencial com o aumento da temperatura para todas as amostras contendo recobrimento (FC_T+PZT/Y , FC_T+PZT/Ce e FC_T+PZT). No entanto, o comportamento foi o oposto quando comparado à amostra sem partículas de PZT, amostra FC_T (Figura 23).

Ao comparar as amostras recobertas, é possível observar diferentes comportamentos elétricos para cada amostra. Embora a amostra FC_T+PZT (Figura 23c) tenha exibido maior condutividade, seu comportamento não foi linear, enquanto as amostras FC_T+PZT/Y e FC_T+PZT/Ce (Figura 23a e Figura 23b, respectivamente)

apresentaram maior tendência à linearidade. Sabe-se que a condutividade dos materiais semicondutores depende tanto da concentração de portadores quanto da mobilidade de carga (GERSON; CORPORATION, 1963). Nesse sentido, o uso de altas concentrações de dopante pode tornar o material isolante e submetido à compensação iônica (AKMAL et al., 2016; MAJUMDER et al., 2003).

Diante dos resultados de condutividade elétrica em função da temperatura apresentados, sugere-se que a concentração dos portadores (acrescidos com a dopagem extrínseca) foi responsável pelo comportamento da condutividade exponencial. Como já relatado, a dopagem com cátions de baixa valência substituindo os íons hospedeiros pode reduzir ou aumentar a resistividade elétrica do PZT (SHROUT; ZHANG, 2007). Assim, a presença de Y ou Ce no estado de oxidação 3^+ seria capaz de substituir um cátion de valência mais elevado na rede da perovskita (por exemplo, Zr^{4+} e Ti^{4+}), aumentando a concentração do portador de carga. De acordo com a lei de ação de massa este resultado pode diminuir o transportador de carga total, elevando a resistividade dependendo do conteúdo de dopagem adicionado na rede PZT. Adicionalmente, as partículas de PZT podem estar atuando como uma ponte semicondutora ligando as fibras de carbono, as quais são afastadas durante o aquecimento (GERSON; CORPORATION, 1963).

5.1.5. Medidas de Capacitância

A figura 24 mostra as curvas de VC dos eletrodos fabricados utilizando os compósitos de FC_T , FC_T+PZT , FC_T+PZT/Ce , FC_T+PZT/Y . As medições foram feitas em uma faixa de potencial entre 0 e $0,5V_{SCE}$ utilizando eletrólito de 2 mol/L KOH.

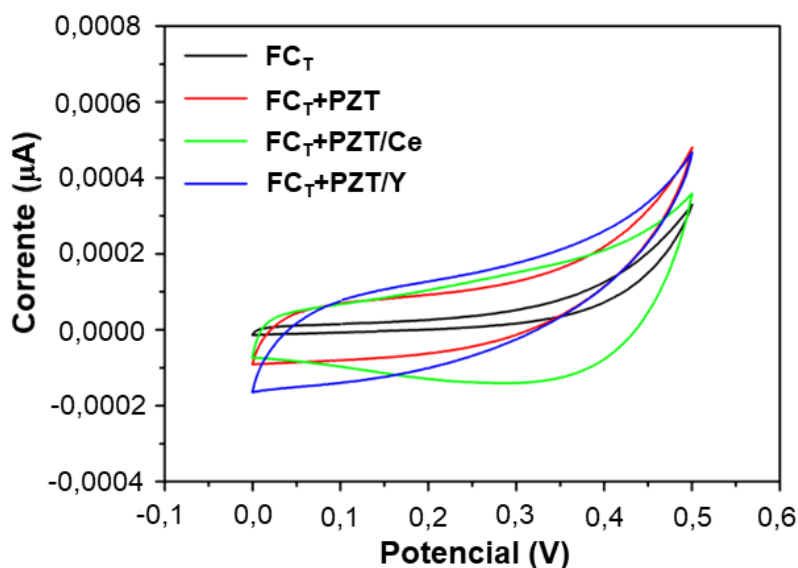


Figura 24 - Voltametria cíclica na faixa de varredura de 20mV/s utilizando eletrólito de 2 mol/L KOH dos compósitos: FC_T , FC_T+PZT , FC_T+PZT/Ce , FC_T+PZT/Y .

Figura adaptada de SILVA et al., 2018a, p.7.

É possível observar que as curvas das amostras recobertas (FC_T+PZT , FC_T+PZT/Ce e FC_T+PZT/Y) apresentaram uma área superior quando comparada com a amostra não revestida (FC_T). Isso indica um maior armazenamento de energia, neste caso, com formação de dupla camada elétrica, uma vez que não foram observados picos de reações redox na faixa potencial analisada. Um aperfeiçoamento das propriedades capacitivas esteja relacionado principalmente à condutividade elétrica e à área superficial do material do eletrodo (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012). Como o nível de corrente capacitiva foi aproximadamente o mesmo em todas as amostras revestidas (FC_T+PZT , FC_T+PZT/Ce e FC_T+PZT/Y), é possível que o efeito do revestimento na célula de capacitância esteja relacionado com as modificações na morfologia da superfície dos eletrodos. Em torno do potencial $0,35V_{SCE}$ é possível observar um aumento da corrente anódica em todos os eletrodos. Como esse aumento de corrente foi verificado em todas as amostras, denota-se que é independente do tratamento realizado na FC. As capacitâncias específicas de cada eletrodo foram calculadas a partir dos ensaios de EIE e estão apresentadas na tabela 2.

A figura 25 mostra os gráficos *Nyquist* dos eletrodos fabricados utilizando os compósitos de FC_T+PZT/Y , FC_T+PZT/Ce , FC_T+PZT e FC_T . As curvas mostram um

alinhamento vertical na região de baixa frequência, demonstrando o comportamento capacitivo das amostras.

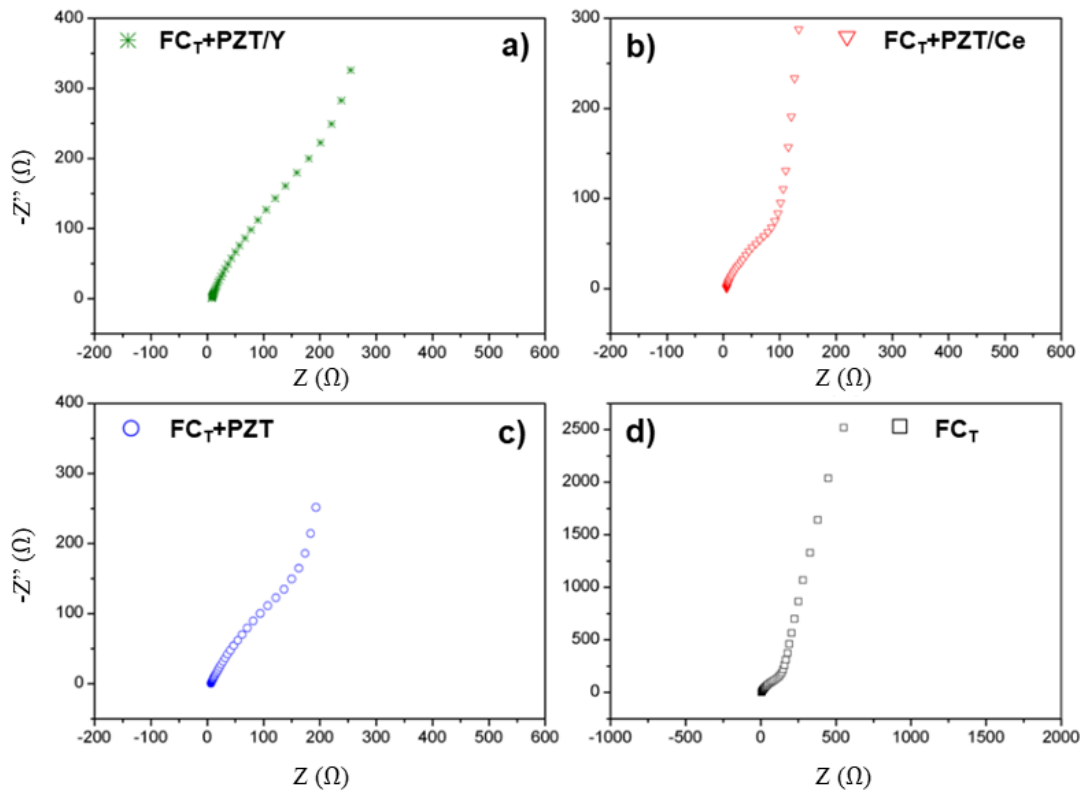


Figura 25 - Resultados de *Nyquist* obtidos em eletrólito de 2 mol/L KOH das amostras: (a) FC_T+PZT/Y ; (b) FC_T+PZT/Ce ; (c) FC_T+PZT e (d) FC_T .

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018a, p.7.

A figura 26 mostra a relação entre Z_{img} e ω (equação 16) para a região de baixa frequência (0,1 a 0,5Hz). A tabela 2 exibe os valores de capacitância específicos obtidos pelo EIE calculados a partir da curva Z_{img} versus a curva ω^{-1} e pela frequência de 0,1Hz. Dessa forma, foi possível perceber uma clara diferença no comportamento capacitivo entre as amostras, dado pela grande diferença de inclinação entre as curvas.

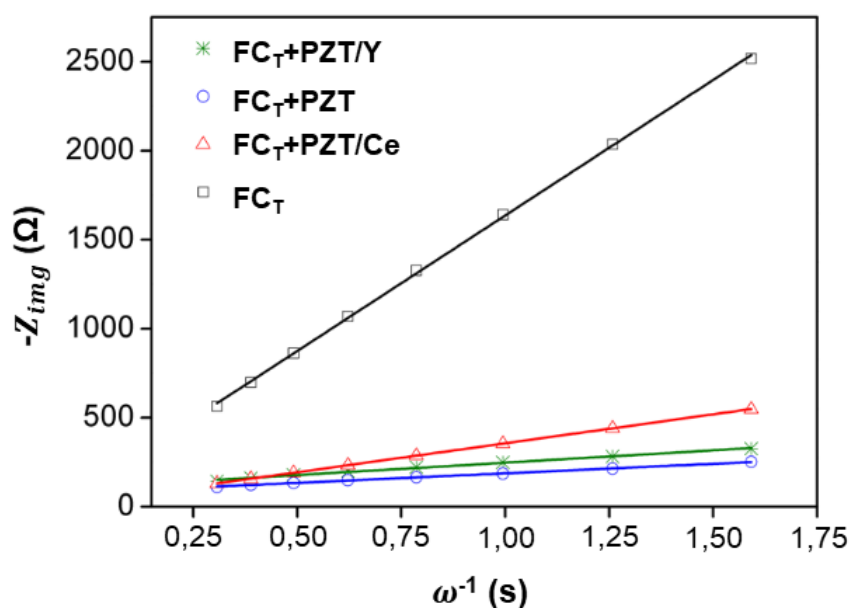


Figura 26 - Impedância imaginária em função da velocidade angular na região de baixa frequência das amostras: FC_T+PZT/Y , FC_T+PZT , FC_T+PZT/Ce e FC_T .

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018, p.7.

É pertinente notar que os valores de capacitância específica corroboram com as curvas observadas nos voltamogramas. A amostra FC_T+PZT obteve melhor desempenho, atingindo capacitância específica ~10 vezes maior que a amostra FC_T (sem revestimento).

Tabela 2 - Capacitância específica dos eletrodos fabricados através dos diferentes compósitos de fibra de carbono/titanato zirconato de chumbo.

Amostra	Capacitância específica calculada de Z_{img} vs curva de ω^{-1} (F/g)	Capacitância específica calculada em 0,1Hz (F/g)
FC_T+PZT	7,9	11,7
FC_T+PZT/Y	6,1	8,9
FC_T+PZT/Ce	3,6	3,8
FC_T	0,8	0,8

5.2. Compósitos de Nanotubos de Carbono/Pentóxido de Nióbio

5.2.1. Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman

A figura 27a mostra os espectros de difração de raios-X dos compósitos de NTC+TT- Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅. O compósito NTC+TT-Nb₂O₅ apresentou a fase pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅) como fase predominante de acordo com o JCPDS, alusivo ao cartão registrado nº 28-0317, com orientação preferencial na direção [001] (LEITE et al., 2006). A intensidade mais fraca dos picos, quando comparados ao nanocompósito NTC+T-Nb₂O₅, deve-se à baixa temperatura realizada na síntese, que influenciou na sua menor cristalinidade (MARINS et al., 2017; ATA; MILNE; ZHITOMIRSKY, 2018).

A formação de materiais mais cristalinos pode ser obtida aumentando a temperatura de síntese (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Dessa forma, a fase ortorrômbica (T-Nb₂O₅) foi obtida no compósito NTC+T-Nb₂O₅, após o tratamento térmico. Esse resultado foi confirmado pelo espectro de difração de raios-X, coincidindo com os principais picos de acordo com o JCPDS, alusivo ao cartão registrado nº 30-0873 (Figura 27a)(RANI et al., 2014; KONG et al., 2016b).

A figura 27b mostra os espectros Raman dos compósitos de NTC+TT- Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅, os quais suportam os resultados de difração de raios-X obtidos anteriormente. Para o nanocompósito NTC+TT-Nb₂O₅ as bandas entre 440 e 700cm⁻¹ estão associadas ao estiramento assimétrico do modo de curvatura do Nb-O nos poliedros distorcidos (NbO₆, NbO₇ e NbO₈) (FALK et al., 2017; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). A faixa específica em 652cm⁻¹ é característica do óxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅·nH₂O) e a faixa em 590cm⁻¹ é atribuída aos trechos assimétricos e simétricos do grupo NbO₂. Essas bandas estão associadas à formação de um sistema η²-peroxo na superfície do catalisador, sendo um indicativo de um grande número de defeitos estruturais ligados aos sítios NbO₇ e NbO₈ (LEITE et al., 2006). O modo de vibração entre 215 e 262cm⁻¹ é atribuído ao alongamento das ligações Nb-O-Nb (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; CHAN et al., 2017). O ombro largo em ~960cm⁻¹ está relacionado com as extensões assimétricas e simétricas da ligação Nb₅O do sistema oxo, bem como os grupos de superfície nos quais a intensidade do pico indica o grau amorfo e a presença de grupos ácidos (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014;

CECCHI et al., 2018). A figura 27b também mostra o espectro Raman do nanocompósito NTC+T-Nb₂O₅ que corrobora com os resultados de difração de raios-X. A banda em 130cm⁻¹ é atribuída às vibrações do octaedro geral (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). As bandas entre 200 e 300cm⁻¹ são características dos modos de flexão de deformação angular das ligações Nb-O-Nb, que estão associados à fase T-Nb₂O₅ (estrutura ortorrômbica) (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; YANG et al., 2017). A banda larga e intensa em ~670cm⁻¹ é atribuída ao mais forte alongamento simétrico de Nb-O de modo TO (fase ortorrômbica) do poliedro Nb₂O₅. Isso está associado à sua ordem de ligação e estrutura, na qual teve sua intensidade elevada devido ao tratamento térmico (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; YANG et al., 2017). A banda em 990cm⁻¹ é atribuída aos modos de vibração A_{1g}(ν₁) dos modos octaedros NbO₆ em Nb₂O₅ e também a pequena concentração de grupos superficiais Nb=O são atribuídos à temperatura de sinterização (KONG et al., 2012; FALK et al., 2017).

Ambos nanocompósitos apresentam modos de vibração em ~1350cm⁻¹ e ~1590cm⁻¹, atribuídos a desordem do carbono (banda D) e ao carbono grafitico (banda G), respectivamente. A relação entre a intensidade das bandas D e G (ID/IG) nos espectros Raman fornece informações sobre o comportamento estrutural dos NTCs durante o processo de tratamento hidrotérmico e térmico. No presente caso, as razões ID/IG são 1,16 e 1,31 para os nanocompósitos NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅, respectivamente. A razão de intensidade (R=ID/IG) das duas bandas de primeira ordem D e G é sempre mais alta em função da sinterização. Essas modificações estão relacionadas à estrutura dos materiais de carbono, que se tornaram mais desordenados à medida que a tratamento térmico foi realizado devido ao empilhamento imperfeito das camadas (CHAN et al., 2017; CECCHI et al., 2018).

Os grupos funcionais (criados pelo tratamento químico com HNO₃) contendo oxigênio (C-O e C=O) ligados à superfície dos NTC desempenham um papel fundamental no crescimento da atividade de reação de redução de oxigênio. Além disso, a introdução de grupos contendo oxigênio produz mais sítios de defeitos, melhorando a molhabilidade e, conseqüentemente, beneficiando a difusão do eletrólito (FALK et al., 2017).

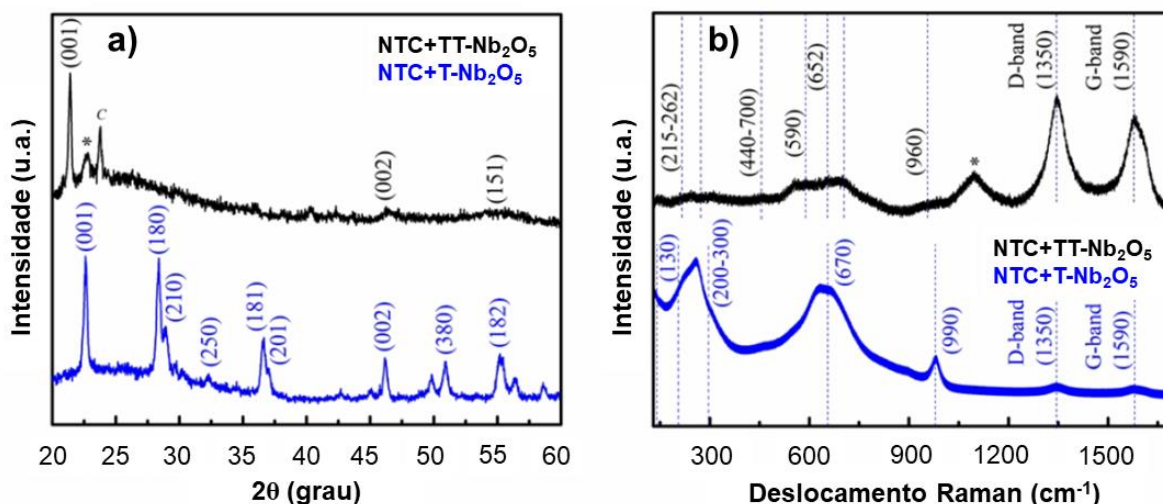


Figura 27 - Resultados estrutural e químico: (a) difração de raios-X e (b) espectroscopia Raman. São identificados nos resultados (*) e (C) como $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e carbono, respectivamente.

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018b, p.3.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A figura 28 mostra as micrografias eletrônicas de transmissão dos diferentes compósitos $\text{NTC}+\text{TT}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 28a-b) e $\text{NTC}+\text{T}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 28c-d). Em ambas as sínteses as nanopartículas de Nb_2O_5 foram crescidas em torno dos NTCs de forma satisfatória. Além disso, a estrutura tubular de múltiplas paredes dos NTCs foi mantida para ambos os nanocompósitos.

Na figura 28a-b é possível observar os nanobastões tridimensionais desordenados de Nb_2O_5 , bem como diferentes graus de aglomeração (LEITE et al., 2006). Segundo Leite et al., 2006, o mecanismo de formação dos nanobastões está associado à ligação orientada que ocorre por colisão, colisão e rotação, e rotação em estado sólido entre eles. Sugere-se que após o crescimento dos nanobastões a rotação ocorre para diminuir o ângulo de desorientação, resultando em um único nanocristal cristalino maior. Na figura 28c-d é possível notar que as nanopartículas de Nb_2O_5 crescidas em torno dos NTCs, e posteriormente sinterizadas apresentam uma morfologia mais ordenada e esférica. Esta fase cristalina específica mudou devido ao processo de tratamento térmico sob nitrogênio, o que levou à transformação da fase pseudo-hexagonal (TT) para ortorrômbica (T) (LUO et al., 2017). Dessa forma, após a calcinação e, conseqüentemente, obtenção da fase T, os grupos contendo oxigênio foram removidos e o nanocompósito $\text{NTC}+\text{T}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi formado diante de uma integração mais estreita (LUO et al., 2017; WANG et al., 2011; WANG et al., 2015b).

Os nanocompósitos NTC+TT-Nb₂O₅ e NTC+T-Nb₂O₅ apresentaram um tamanho partícula em torno de 50nm, diferindo do tamanho das partículas de 1,5 a 4,0μm do material precursor utilizado (FALK et al., 2017). A redução drástica do tamanho das partículas decorre em virtude da radiação de micro-ondas, pois esta é capaz de induzir a peptização em poucos minutos, principalmente quando comparada ao processo sol-gel coloidal convencional que requer um longo tempo de processo (FALK et al., 2017; YANG et al., 2017).

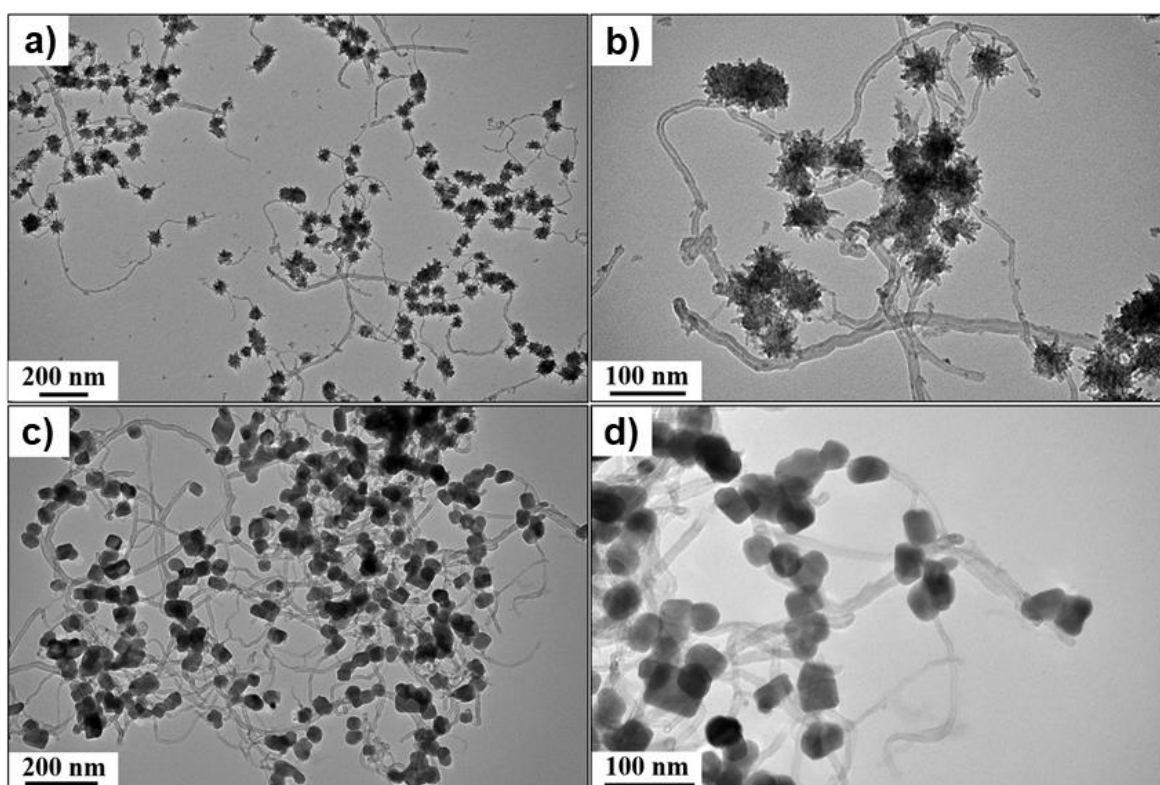


Figura 28 - Microscopia eletrônica de transmissão com diferentes magnificações das amostras (a-b) NTC+TT-Nb₂O₅ e (c-d) NTC+T-Nb₂O₅.

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018b, p.4.

5.2.3. Brunauer Emmett Teller

Os nanocompósitos foram avaliados pelo método Brunauer Emmett Teller visando obter informações da superfície, essencialmente, de área superficial específica (S_{BET}). O nanocompósito NTC+TT-Nb₂O₅ apresentou um S_{BET} de 216m²/g, o que é considerada elevada. Isso pode ter ocorrido em razão da baixa temperatura utilizada na síntese e também do tipo de morfologia obtida. Por outro lado, o

nanocompósito NTC+T-Nb₂O₅ teve sua S_{BET} drasticamente reduzida para 47m²/g por causa do processo de tratamento térmico. Assim, as altas temperaturas levaram a uma proporção maior de coalescência das hastes devido à maior cristalização e a transformação da morfologia de nanobastão para um formato esférico, apresentando maior cristalinidade (RABA; JOYA; SANTANDER, 2016).

5.2.4. Medidas de Capacitância

A figura 29 mostra os voltamogramas obtidos em diferentes taxas de varredura (2, 5, 10, 20, 50 e 100mV/s) utilizando eletrólito de 1 mol/L Li₂SO₄. O eletrodo contendo o nanocompósito NTC+TT-Nb₂O₅ apresentou um comportamento capacitivo próximo ao ideal devido à forma retangular da curva exibida (Figura 29a) (CUI et al., 2015). Um perfil ainda mais retangular também pode ser observado para o eletrodo contendo o nanocompósito NTC+T-Nb₂O₅ (Figura 29b). Quando comparamos as curvas de VC obtidas, a diferença observada pode ter ocorrido devido às vantagens estruturais da fase T-Nb₂O₅ contrapondo a fase TT-Nb₂O₅ que, quando combinado com os NTC, permite maior mobilidade eletrônica e propicia os processos eletroquímicos (YAN et al., 2016).

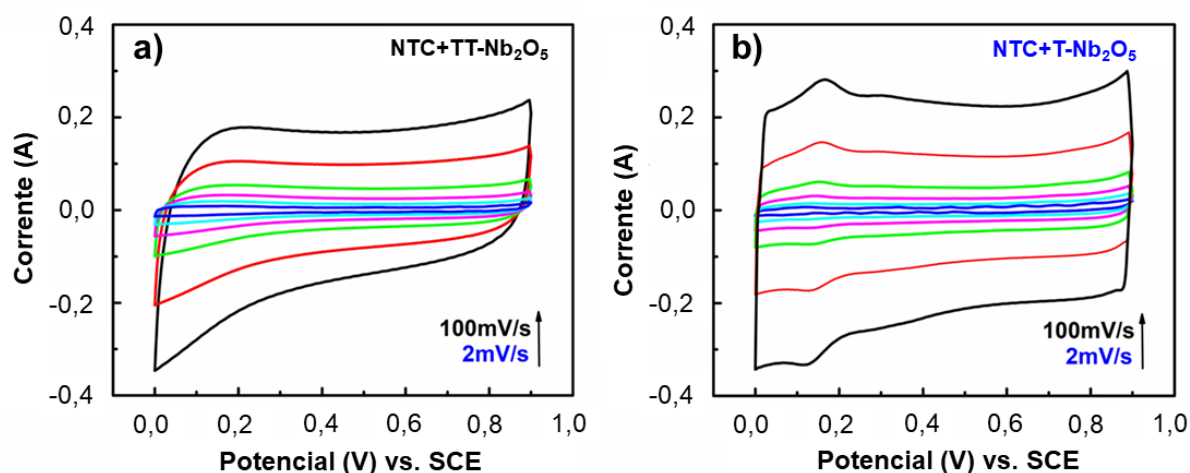


Figura 29 - Voltametria cíclica em diferentes faixas de varredura (2, 5, 10, 20, 50 e 100mV/s) utilizando eletrólito de 1 mol/L Li₂SO₄. Ensaios das amostras (a) NTC+TT-Nb₂O₅ e (b) NTC+T-Nb₂O₅.

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018b, p.4.

As capacitâncias específicas em relação as áreas real e gravimétrica para ambos eletrodos foram calculadas em diferentes taxas de varredura e são mostradas

na figura 30a. Segundo estudos realizados por Kim et. al., 2012 foi possível perceber que a fase TT-Nb₂O₅ possui capacitância específica menor do que T-Nb₂O₅, mesmo apresentando uma área superficial notavelmente mais elevada. No entanto, o comportamento em alta taxa de varredura das nanopartículas T-Nb₂O₅ não é limitado a filmes finos, nem se baseia exclusivamente em reações redox de superfície, mas também é devido à intercalação de íons na estrutura cristalina ortorrômbica, que por sua vez apresenta-se mais estável (ZHAO et al., 2016). Por esses motivos é proposto a razão para os valores de capacitância serem similares.

Como mostrado na figura 30b o eletrodo contendo o compósito NTC+T-Nb₂O₅ exibiu uma retenção maior após 1000 ciclos quando comparado ao compósito NTC+TT-Nb₂O₅. Este comportamento pode ser atribuído à estrutura cristalina aberta e em camadas para a rápida difusão de Li⁺, reação monofásica e, principalmente, pelas insignificantes mudanças entre rede/volume da célula unitária durante a inserção e extração de Li⁺ (ROH, 2008).

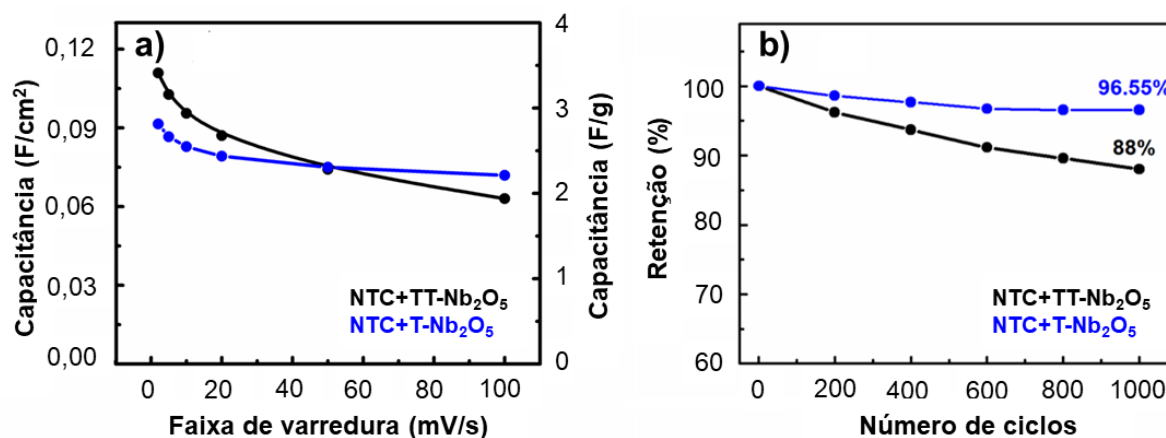


Figura 30 - (a) Capacitâncias das áreas real e gravimétrica calculadas a partir dos dados de voltametria cíclica nas diferentes taxas de varredura e (b) retenção da capacitância em mais de 1000 ciclos usando faixa de varredura de 50mV/s.

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018b, p.5.

A figura 31a mostra o gráfico *Nyquist* através dos dados de impedância complexa, onde correu uma menor resistência $R = Z'$ no eletrodo contendo o nanocompósito de NTC+T-Nb₂O₅. Os baixos valores de Z'' do eletrodo contendo o nanocompósito NTC+TT-Nb₂O₅ resultaram em uma capacitância mais alta.

Fazendo uma análise das capacitâncias diferenciais (derivadas dos dados de impedância) pode-se observar um comportamento de dispersão do tipo relaxamento.

Este comportamento (Figura 31b) é observado em virtude da redução da parte da capacitância real com a frequência, além de um relaxamento máximo nas dependências de frequência dos componentes imaginários como mostrado na figura 31c (AUGUSTYN et al., 2013).

A frequência de relaxamento comparativamente alta do eletrodo contendo o nanocompósito NTC+T-Nb₂O₅, correspondente ao máximo de C_s'' , ilustra um elevado comportamento capacitivo a uma alta taxa de carga-descarga. Deve ser mencionado que a capacitância integral é dependente da taxa de varredura, como mostrado na tabela 3, enquanto a capacitância diferencial é uma função da frequência. Neste caso, a capacitância real de baixa frequência C_s' derivada dos dados de impedância é comparável com a capacitância obtida dos dados VC em baixas taxas de varredura. O eletrodo contendo o composto NTC+TT-Nb₂O₅ exibiu valores de capacitância relativamente próximos ao do eletrodo contendo o composto NTC+T-Nb₂O₅. No entanto, o eletrodo contendo o composto NTC+T-Nb₂O₅ exibiu um comportamento mais próximo ao ideal, alcançando uma menor retenção após 1000 ciclos e uma maior estabilidade contra diferentes taxas de varredura, como mostra a tabela 3.

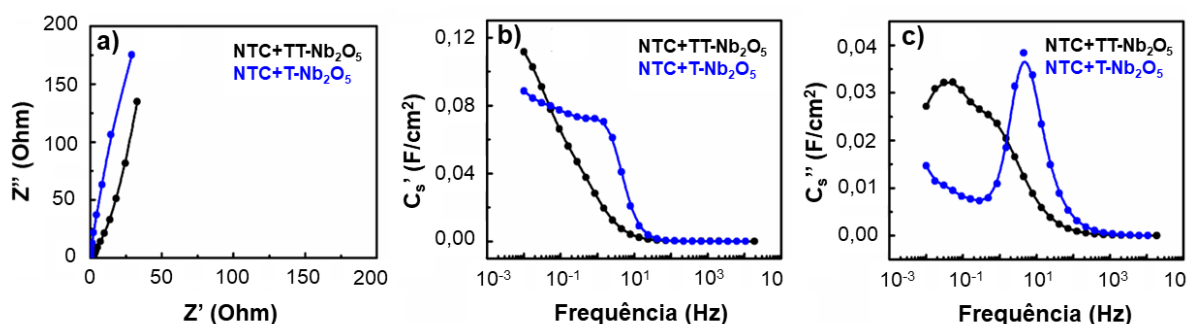


Figura 31 - (a) Gráfico Nyquist da impedância complexa, (b) C_s' vs frequência e (c) C_s'' vs frequência.

Fonte: Figura adaptada de SILVA et al., 2018b, p.5.

Tabela 3 - Valores de capacitância das áreas real e gravimétrica calculadas a partir da EIE e VC em diferentes taxas de varredura (2, 5, 10, 20, 50 e 100 mV/s).

Amostras	EIE 0,01Hz	VC 2mV/s	VC 5mV/s	VC 10mV/s	VC 20mV/s	VC 50mV/s	VC 100mV/s
C_M (F/g) NTC+TT-Nb ₂ O ₅	3,53	3,48	2,94	2,66	2,35	1,92	1,62
C_M (F/g) NTC+T-Nb ₂ O ₅	2,59	3,02	2,65	2,54	2,45	2,34	2,24
C_s' (mF/cm ²) NTC+TT-Nb ₂ O ₅	111,55	111,36	94,08	85,12	75,20	61,44	51,84
C_s' (mF/cm ²) NTC+T-Nb ₂ O ₅	83,99	96,64	84,8	81,28	78,4	74,88	71,68

6. Conclusão

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos à base de carbono recobertos com diferentes cerâmicas visando aplicações elétricas e eletroquímicas. As cerâmicas foram sintetizadas com êxito via síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas. Subsequente, diversos eletrodos foram preparados e testados conforme cada aplicação proposta.

Dois tipos de compósitos foram obtidos e testados. Os compósitos usando fibra de carbono como substrato e recobertos com partículas de PZT puro, PZT dopado com cério e PZT dopado com ítrio foram obtidos e ensaiados sua condutividade elétrica em relação a temperatura e valores de capacitância. Os compósitos de nanotubos de carbono recobertos com nanopartículas de Nb_2O_5 foram obtidos e avaliados sua capacitância, calculada por diferentes técnicas.

As fibras de carbono foram recobertas com êxito com as partículas de PZT, PZT dopado com cério e PZT dopado com ítrio através da síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas. Esta rota de síntese mostrou-se confiável e eficaz. As diferentes formas e morfologias apresentadas pelas partículas obtidas podem estar relacionadas ao rápido aquecimento associado ao menor tempo de impregnação, o que é característico da rota escolhida, além da interação entre os elementos terra-rara e o substrato. O revestimento cerâmico efetuado sobre o substrato alterou o mecanismo de condução, atingindo aproximadamente o dobro de condutividade elétrica, além de criar um mecanismo de condutividade mais estável em função da temperatura, quando comparado com o substrato de fibra de carbono puro. A presença de PZT sobre a superfície do substrato aumentou os resultados de capacitância, exibindo valores mais altos de capacitância específica para todos os compósitos testados, quando comparados à fibra de carbono tratada quimicamente com HNO_3 . Isto demonstrou que as diferentes partículas cerâmicas utilizadas provocaram uma melhoria nas propriedades citadas e não o tratamento químico realizado com HNO_3 .

Os nanotubos de carbono foram recobertos com sucesso com nanopartículas de Nb_2O_5 através da síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas. As nanopartículas de Nb_2O_5 apresentaram fases distintas. O Nb_2O_5 com fase pseudo-hexagonal foi obtido pela síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas e o Nb_2O_5 com fase ortorrômbica foi obtido pela síntese hidrotérmica assistida por

radiação micro-ondas e subsequente tratamento térmico (calcinação). Os compósitos obtidos exibiram morfologias de nanobastões para a fase pseudo-hexagonal (TT) e de esferas para a fase ortorrômbica (T). O crescimento das nanopartículas de Nb_2O_5 ocorreu em torno dos nanotubos de carbono, os quais mantiveram sua estrutura de tubo original, mesmo após exposição à elevadas temperaturas. O contato íntimo entre as nanopartículas de Nb_2O_5 e as redes formadas pelos nanotubos de carbono possibilitou o rápido transporte de elétrons e a efetiva coleta de corrente diante das condições testadas. O compósito NTC+T- Nb_2O_5 apresentou melhor retenção e reversibilidade cíclica devido à sua estrutura cristalina ideal. Enquanto o compósito NTC+TT- Nb_2O_5 apresentou valores de capacitância maior, o que pode ser atribuído a sua notável área superficial.

Os diferentes compósitos de FC/PZT obtidos mostraram-se potenciais para aplicações em dispositivos que exigem comportamento de semicondutores nas temperaturas testadas. Já os compósitos NTC+ Nb_2O_5 mostraram potenciais alternativas para aplicações práticas de armazenamento de energia nas condições testadas. Ambos os compósitos obtidos apresentaram resultados interessantes quando comparados com sistemas similares, principalmente quando se refere a aplicações envolvendo nióbio, visto o potencial aproveitamento desse elemento para o Brasil, que detém ~98% das reservas mundiais. Além disso, a rota escolhida para o crescimento das cerâmicas, ou seja, a síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas mostrou-se favorável na obtenção de novos compósitos de forma eficaz e rápida envolvendo materiais à base de carbono.

7. Colaboração e Suporte Financeiro

Esta tese foi realizada com a colaboração de diferentes departamentos e instituições, as quais foram fundamentais para o desenvolvimento e conclusão dos objetivos propostos.

O aluno foi bolsista Capes (Demanda Social) durante todo o período de seu doutoramento, totalizando 3 anos e 7 meses. Ao longo desse período o aluno participou de dois programas de doutorado sanduíche no exterior. No primeiro, o aluno conquistou uma bolsa para doutorandos através do programa Erasmus BE Mundus, financiado pela União Europeia, onde desenvolveu atividades durante 6 meses na Universidade Tecnológica da Silésia em Gliwice, Polônia. No segundo intercâmbio, o aluno conquistou uma segunda bolsa de doutorado sanduíche suportado pelo Programa de Doutorado-sanduíche no Exterior (PDSE), financiada pela Capes, Brasil, onde desenvolveu atividades durante 12 meses na Universidade McMaster em Hamilton, Canadá.

Referências

- AKMAL, M. et al. Influence of Yttrium Dopant on the Structure and Electrical Conductivity of Potassium Sodium Niobate Thin Films. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1–6, 2016.
- ALVES, Ana Paula Pereira. **Síntese e caracterização de nanocompósitos e de híbridos de polímeros conjugados/nanomateriais de carbono para aplicação em supercapacitores**. 2017. 116 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- ARAI, S. et al. Ultra-precision grinding of PZT ceramics-Surface integrity control and tooling design. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 49, n. 12–13, p. 998–1007, 2009.
- ASKELAND, Donald R; PHULÉ, Pradeep Prabhakar, **The Science and Engineering of Materials**. 6.ed Estados Unidos, 2003. 1003 p.
- ASL, M. S. et al. Effects of carbon additives on the properties of ZrB₂-based composites: A review. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 7334–7348, 2018.
- ASSIS, L. M. DE et al. Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 2, p. 99–109, 2012.
- ATA, M. S.; MILNE, J.; ZHITOMIRSKY, I. Fabrication of Mn₃O₄-carbon nanotube composites with high areal capacitance using cationic and anionic dispersants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 512, p. 758–766, 2018.
- AUGUSTYN, V. et al. High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance. **Nature Materials**, v. 12, n. 6, p. 518–522, 2013.
- AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1597, 2014.
- BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 17–29, 2005.
- BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes-the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2002.

BEGUIN, François; FRACKOWIAK, Elzbieta. **Supercapacitors: Materials, Systems and Applications**. New Jersey: Wiley-VCH, 2013, 568 p.

BEGUIN, François; FRACKOWIAK, Elzbieta. **Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems**. 1.ed. Philadelphia: CRC Press, 2009, 529 p.

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C. Efeito da Degradação Ambiental nas Propriedades de Cisalhamento de Compósitos PPS / Fibra de Carbono. **Polimeros**, v. 21, n. 3, p. 161–167, 2011.

BRAGA, A N. S. et al. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletronica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 3, p. 215–220, 2012.

BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M. C. Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 51–57, 2001.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.

BYRAPPA, Kullaiah; OHACHI, Tadashi. **Crystal Growth Technology**. 1.ed. New Jersey: Wiley, 2003. P. 611

CALLISTER, William D. Junior. **Ciência e Engenharia de Materiais uma introdução**. 7.ed. New York: LTC, 2007, 705 p.

CAO, Guozhong.; WANG, Ying. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications**. 2.ed. Singapore: World Scientific, 2004. 448 p.

CECCHI, C. et al. New Insights on the Oxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters Catalyzed by Niobium(V) Oxide. A Study of the Catalyst Surface Reactivity. **Catalysts**, v. 8, n. 1, p. 6, 2018.

CHAN, X. et al. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 65–69, 2017.

CHAND, S. Carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 6, p. 1303–1313, 2000.

CHEN, X.; PAUL, R.; DAI, L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. **National Science Review**, v. 4, n. 3, p. 453–489, 2017.

COME, J. et al. Electrochemical Kinetics of Nanostructured Nb₂O₅ Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 5, p. A718–A725, 2014.

CUI, H. et al. Niobium Nitride Nb₄N₅ as a New High-Performance Electrode Material for Supercapacitors. **Advanced Science**, v. 2, n. 12, p. 1500126, 2015.

DAMIAN, C. M. et al. Covalent and non-covalent functionalized MWCNTs for improved thermo-mechanical properties of epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 8, p. 3507–3515, 2012.

DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 2–9, 2008.

DHAND, C. et al. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview. **RSC Advances**, v. 5, n. 127, p. 105003–105037, 2015.

DROESCHER, Roberta Elisabeth. **Obtenção e caracterização microestrutural e elétrica de cerâmicas PZT-PMN**. 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

EDIE, D. D. The effect of processing on the structure properties of carbon fibers*. **Carbon**, v. 36, n. 4, p. 345–362, 1998.

FALCAO, E. H.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 82, p. 524–531, 2007.

FALK, G. et al. Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3271–3278, 2017.

FALK, G. S. et al. Síntese e caracterização de Nb₂O₅ por rota coloidal. **Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**, p. 1748–1755, 2014.

FILHO, A. G. DE S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2009.

FILHO, P. C. DE S.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

FITZER, Erich. **Carbon Fibres and Their Composites**. New York: Springer-Verlag, 1983. 296 p.

FRANCO, Juliana Rodrigues. **Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel**. 2014. 99 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Viçosa, 2014.

GAO, C. et al. Carbon nanotube, graphene and boron nitride nanotube reinforced bioactive ceramics for bone repair. **Acta Biomaterialia**, v. 61, p. 1–20, 2017.

GERSON, R.; CORPORATION, C. Electrical Conductivity in Lead Zirconate-Titanate Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 24, p. 979–984, 1963.

GODINHO, M. et al. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 2, p. 384–386, 2008.

GOYANES, S. et al. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 2, p. 412–417, 2007.

GUO, H.; QIAO, Y. M. Preparation, characterization, and strong upconversion of monodisperse $Y_2O_3:Er^{3+},Yb^{3+}$ microspheres. **Optical Materials**, v. 31, n. 4, p. 583–589, 2009.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999.

HAMADA, N.; SAWADA, S. I.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579–1581, 1992.

HAMLAOUI, Y. et al. Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: Influence of electrodeposition parameters and of the addition of PEG. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 1, p. 172–180, 2010.

HANCOX, Neil. L.; MAYER, M. Rayner. **Desing data for reinforced plastcs**. Berlim: Spring Science & Business Media, 2012. 326 p.

HERBST, M. H.; ROCCO, M. I. F. M. E A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004.

HORCHIDAN, N. et al. A comparative study of hard/soft PZT-based ceramic composites. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 9125–9132, 2016.

HU, X.; LI, G.; YU, J. C. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. **Langmuir**, v. 26, n. 5, p. 3031–3039, 2010.

HUANG, H. L.; CAO, G. Z.; SHEN, I. Y. Hydrothermal synthesis of lead zirconate titanate (PZT or $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$) nano-particles using controlled ramping and cooling rates. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 214, p. 111–119, 2014.

HUANG, X. Fabrication and properties of carbon fibers. **Materials**, v. 2, n. 4, p. 2369–2403, 2009.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. 2.ed. Melbourne: Cambridge University press, 1996, 172 p.

INAGAKI, Michio; KANG, Feiyu. **Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals**. 2.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016, 338 p.

IRO, Z. S.; SUBRAMANI, C.; DASH, S. S. A brief review on electrode materials for supercapacitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 12, p. 10628–10643, 2016.

JAFFE, Bernard; COOK, William; JAFFE, Hans. **Piezoeletric ceramics**. 3.ed. London: Academic Press Inc, 1971. 317 p.

JANA, P. B. et al. Electrical conductivity of short carbon fiber-reinforced polychloroprene rubber and mechanism of conduction. **Polymer Engineering & Science**, v. 32, n. 6, p. 448–456, 1992.

KATAOKA, Francini Pizzinato. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Materiais) - Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Bauru, 2011.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1–20, 2017.

KHARE, K. S.; KHABAZ, F.; KHARE, R. Effect of Carbon Nanotube Functionalization on Mechanical and Thermal Properties of Cross-Linked Epoxy – Carbon Nanotube Nanocomposites : Role of Strengthening the Interfacial Interactions. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 6, n. 9, p. 6098–110, 2014.

KIM, S. J.; CHOI, Y. M.; LEE, G. W. Alcohol Vapor Sensors Using Multiple Spray-Coated SWCNTs. **NSTI-Nanotech**, v. 1, p. 97–100, 2008.

KIM, S. Y. et al. Effects of PZT particle-enhanced ply interfaces on the vibration damping behavior of CFRP composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 10, p. 1477–1482, 2011.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.

KOCJAN, A.; LOGAR, M.; SHEN, Z. The agglomeration, coalescence and sliding of nanoparticles, leading to the rapid sintering of zirconia nanoceramics. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017.

KOMARNENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave - hydrothermal and microwave-solvothermal. **Special Section: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 85, n. 12, 2003.

KONG, L. et al. High-power and high-energy asymmetric supercapacitors based on Li⁺-intercalation into a T-Nb₂O₅/graphene pseudocapacitive electrode. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 42, p. 17962–17970, 2012.

KONG, L. et al. New synthesis route for lead zirconate titanate powder. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6782–6790, 2016a.

KONG, L. et al. Nanoarchitected Nb₂O₅ hollow, Nb₂O₅@carbon and NbO₂@carbon Core-Shell Microspheres for Ultrahigh-Rate Intercalation Pseudocapacitors. **Scientific Reports**, v. 6, n. February, p. 1–10, 2016b.

KONG, L. B. et al. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 207–322, 2008.

KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2483–2498, 2000.

KOZIELSKI, L. et al. PZT Microfibre defect structure studied by Raman spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 41, p. 415401, 2010.

LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 4, p. 2574–2575, 2008.

LEE, S. DO et al. Effects of mechanical strain on the electric conductivity of multiwalled carbon nanotube (MWCNT)/polyurethane (PU) composites. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 1, p. 71–76, 2009.

LEITE, E. R. et al. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.

LI, C. Atomistic Modeling of Carbon Nanotube-based Mechanical Sensors. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 17, n. 3, p. 247–254, 2006.

LI, J.; CHENG, X. H. Effect of rare earth solution on mechanical and tribological properties of carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide composite. **Tribology Letters**, v. 25, n. 3, p. 207–214, 2007.

LI, S. et al. Comparison of amorphous, pseudo-hexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium ion insertion. **CrystEngComm**, v. 18, n. 14, p. 2532–2540, 2016.

LIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

LIM, E. et al. Advanced hybrid supercapacitor based on a mesoporous niobium pentoxide/carbon as high-performance anode. **ACS Nano**, v. 8, n. 9, p. 8968–8978, 2014.

LIN, Y.; SHAFFER, J. W.; SODANO, H. A. Electrolytic deposition of PZT on carbon fibers for fabricating multifunctional composites. **Smart Materials and Structures**, v. 19, n. 12, p. 1–8, 2010.

LIU, M.; YAN, C.; ZHANG, Y. Fabrication of Nb₂O₅ nanosheets for high-rate lithium ion storage applications. **Scientific Reports**, v. 5, p. 8326, 2015.

LOPES, F. O. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. X, n. 00, p. 1–12, 2015.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800–808, 2014.

LUO, G. et al. A template-free synthesis via alkaline route for Nb₂O₅/carbon nanotubes composite as pseudo-capacitor material with high-rate performance. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 175–181, 2017.

MAANAN, M. et al. Structure and Dielectric Properties of Cerium Doped Lead Titanate Ceramics. **Advances in Physics Theories and Applications**, v. 31, p. 10, 2014.

MACIEL, A. P. et al. Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 5, p. 707–713, 2003.

MAJUMDER, S. et al. Effect of cerium doping on the micro-structure and electrical properties of sol-gel derived Pb_{1.05}(Zr_{0.53-δ}Ce_δTi_{0.47})O₃ (δ ≤ 10 at.%) thin films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 98, n. 1, p. 25–32, 2003.

MARINS, N. H. et al. Radiopaque dental adhesive with addition of niobium pentoxide nanoparticles. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 6, p. 2301–2314, 2017.

MATTOS, Luana Lacy. **Eletrodos de Polianilina para aplicação em Pseudocapacitores**. 2016. 148 f. Tese (Doutorado em Física) - Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MORAN M. A. M.; YOUNG, R. J. Raman spectroscopy study of high-modulus carbon fibres: Effect of plasma-treatment on the interfacial properties of single-fibre-epoxy composites. Part II - Characterisation of the fibre-matrix interface. **Carbon**, v. 40, n. 6, p. 857–875, 2002.

MORGAN, Peter. **Carbon Fibers and Their Composites**. 1.ed. Flórida: CRC Press, 2005. 1200 p.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 2.ed. Nova Jersey: Wiley. 2003. 576 p.

NICHOLAS, R. J.; MAINWOOD, A.; EAVES, L. Introduction. Carbon-based electronics: Fundamentals and device applications. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 366, n. 1863, p. 189–193, 2008.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

NOHARA, L. B. et al. Evaluation of Carbon Fiber Surface Treated by Chemical and Cold Plasma Processes. **Carbon**, v. 8, n. 3, p. 281–286, 2005.

OSORIO, A. L. F. et al. Preparation of free-standing $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ nanoparticles by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 145–149, 2007.

PADMANATHAN, N.; SELLADURAI, S. Shape controlled synthesis of CeO_2 nanostructures for high performance supercapacitor electrodes. **RSC Advances**, v. 4, n. 13, p. 6527–6534, 2014.

PALMERO, P. Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 656–696, 2015.

PAN, Q. et al. Polymer-assistant hydrothermal synthesis of lead zirconate titanate nanorolls and their strong blue-light emission. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 133, n. 1–3, p. 226–230, 2006.

PANDA, P. K.; SAHOO, B. PZT to lead free piezo ceramics: A review. **Ferroelectrics**, v. 474, n. 1, p. 128–143, 2015.

PANG, C. et al. Inhibition of tungsten particle growth during reduction of V-doped WO_3 nanoparticles prepared by co-precipitation method. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, n. 3, p. 343–348, 2010.

PEEBLES, Leighton. **Carbon fibers: formation, structure, and properties**. Flórida: CRC Press, Boca Raton, 1995. 203 p.

PITTMAN, C. U. et al. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine. **Carbon**, v. 35, n. 3, p. 317–331, 1997.

POCRIFKA, Leandro Aparecido. **Síntese e Caracterização de Capacitores Eletroquímicos à base de RuO₂**. 2009. 92 f. Tese (Doutorado Físico Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

RABA, A. M.; JOYA, M. R.; SANTANDER, N. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders : A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 2016.

RADOVANOVIC, Eduardo. **Utilização de polímeros de silício como precursores de SiC e SiC_xO_y na obtenção de compósitos contendo Fibras de Carbono**. 2000. 147 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

RAGHUVVEER, M. S. et al. Microwave-Assisted Single-Step Functionalization and in Situ Derivatization of Carbon Nanotubes with Gold Nanoparticles. **Chemical Materials**, v. 18, n. 5, p. 1390–1393, 2006.

RAI, P. K. et al. Dispersions of functionalized single-walled carbon nanotubes in strong acids: solubility and rheology. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 7, n. 10, p. 3378–85, 2007.

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 2014.

ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S. Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 219–224, 2001.

ROH, J. Structural Study of the Activated Carbon Fiber using Laser Raman Spectroscopy. **Carbon Letters**, v. 9, n. 2, p. 127–130, 2008.

RUDOLPH, W. W.; IRMER, G. Hydration and ion pair formation in aqueous Y³⁺ salt solutions. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 295–305, 2015.

RUOFF, R. S.; QIAN, D.; KAM, W. Mechanical properties of carbon nanotubes : theoretical predictions and experimental measurements. **Comptes Rendus Physique**, v. 4, n. 9, p. 993–1008, 2003.

SANCHES, Alex Otávio. **Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2012.

SANTOS, D. P. B.; SILVA, C. T. Preparação e caracterização do óxido de nióbio obtido a partir do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) por decomposição térmica direta. **Ex@tas Online**, v. 8, p. 1–8, 2017.

SANTOS, Marcello Pojucan Magaldi. **Preparação e caracterização de cerâmicas piezoelétricas do tipo PZT co-dopadas com nióbio e ferro**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009.

SCHMIDT, R.; GONJAL, J. P.; MORÁN, E. Microwaves: Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles. **Concise Encyclopedia of Nanotechnology**, v. 12, n. December, p. 561–572, 2015.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.

SHACKELFORD, James F. **Ciência Dos Materiais**. 6.ed. São Paulo: Pearson, 2008. 575 p.

SHEN, J. et al. Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 464, n. 1–2, p. 151–156, 2007.

SHROUT, T. R.; ZHANG, S. J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? **Journal of Electroceramics**, v. 19, n. 1, p. 111–124, 2007.

SILVA, R. M. et al. Flexible cellulose-carbon nanotube paper substrate decorated with PZT: sensor properties. **MRS Advances**, v. 3, n. May, p. 1–8, 2017.

SILVA, R. M. et al. Rare earth-doped lead titanate zirconate grown on carbon fibers by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Journal of Composite Materials**, p. 1–10, 2018a.

SILVA, R. M. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of niobium pentoxide / carbon nanotubes composites. **Journal of Materials Research**, v. 0, n. 0, p. 9, 2018b.

SMITS, F. M. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **Bell System Technical Journal**, v. 37, n. 3, p. 711-718, 1957.

SOUSA, R. M. F. DE; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. Nióbio. **Química nova na escola**, v. 35, p. 68–69, 2013.

SUN, Y. P. et al. Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1096–1104, 2002.

TABERNA, P. L.; SIMON, P.; FAUVARQUE, J. F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. A292, 2003.

TAVARES, Mara Tatiane de Souza. **Síntese Hidrotérmica assistida por micro-ondas de TiO₂, e aplicação em nanocompósitos**. 2013. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

TEIXEIRA, G. F. et al. Photoluminescence properties of PZT 52/48 synthesized by microwave hydrothermal method using PVA with template. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 1, p. 46–50, 2012.

TIWARI, S.; BIJWE, J.; PANIER, S. Strengthening of a Fibre-Matrix Interface: A Novel Method Using Nanoparticles Regular Paper. **Nanomater. nanotechnol.**, v. 3, p. 1–8, 2013.

TRIGUEIRO, João Paulo Campos. **Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos**. 2014. 142 f. Tese (Doutorado de Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

UDOMKAN, N.; LIMSUWAN, P.; TUNKASIRI, T. Effect of rare-earth (RE = La, Nd, Ce and Gd) doping on the piezoelectric of PZT(52:48) ceramics. **International Journal of Modern Physics B**, v. 21, n. 26, p. 4549–4559, 2007.

VERMA, S. et al. Synthesis of nanosized MgFe₂O₄ powders by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 58, n. 6, p. 1092–1095, 2004.

VOL'FKOVICH, Y. M.; SERDYUK, T. M. Electrochemical Capacitors. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 9, p. 91043–1068, 2001.

VOYTOVYCH, R. et al. The effect of yttrium on densification and grain growth in α -alumina. **Acta Materialia**, v. 50, n. 13, p. 3453–3463, 2002.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.
WANG, J. et al. An investigation on phase transition behaviors in MgO-doped $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics by Raman and dielectric measurements. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 193, n. C, p. 170–174, 2015a.

WANG, X. et al. High-Performance Supercapacitors Based on Nanocomposites of Nb_2O_5 Nanocrystals and Carbon Nanotubes. **Advanced Energy Materials**, v. 1, n. 6, p. 1089–1093, 2011.

WANG, X. et al. Fast lithium-ion storage of Nb_2O_5 nanocrystals in situ grown on carbon nanotubes for high-performance asymmetric supercapacitors. **RSC Adv.**, v. 5, n. 51, p. 41179–41185, 2015b.

WANG, X. et al. Controllable preparation of a nano-hydroxyapatite coating on carbon fibers by electrochemical deposition and chemical treatment. **Materials Science and Engineering: C**, v. 63, p. 96–105, 2016.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4269, 2004.

XIA, X. H. et al. Synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 nanostructures. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 2187–2195, 2008.

XIE, X. L.; MAI, Y. W.; ZHOU, X. P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 49, n. 4, p. 89–112, 2005.

XU, G. et al. Hydrothermal Synthesis of Lead Zirconate Titanate Nearly Free-Standing Nanoparticles in the Size Regime of about 4 nm. **Cryst. Growth Des**, p. 4–7, 2009.

YAN, L. et al. Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage. **Nanoscale**, v. 8, n. 16, p. 8443–8465, 2016.

YANG, H. et al. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Self-Assembled T- Nb_2O_5 Nanowires for High-Energy Hybrid Supercapacitors. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 17, p. 4203–4209, 2017.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: Past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008. YOUNG, Hugh; FREEDMAN, Roger. **Física III Eletromagnetismo**. 12.ed. São Paulo: Pearson, 2009. p. 425.

YUE, Z.R. et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. **Carbon**, v. 37, p. 1785–1796, 1999.

ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHANG, B. et al. Electric double-layer capacitors using carbon nanotube electrodes and organic electrolyte. **Materials Letters**, v. 51, n. 6, p. 539–542, 2001.

ZHAO, J. et al. Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 14, p. 4227–4230, 2004.

ZHAO, W. et al. Black Nb₂O₅ nanorods with improved solar absorption and enhanced photocatalytic activity. **Dalton Trans.**, v. 45, n. 9, p. 3888–3894, 2016.

ZHIWEI, X. et al. Surface Characteristics of Rare Earth Treated Carbon fiber and Interfacial Properties of Composites. **Journal of Rare earths**, v. 25, n. 4, p. 462–468, 2007.

Apêndices

Apêndice: Artigos publicados com base nesta tese

1 - SILVA, R. M. et al. Rare earth-doped lead titanate zirconate grown on carbon fibers by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Journal of Composite Materials**, p. 1-10, 2018a.

2 - SILVA, R. M. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of niobium pentoxide / carbon nanotubes composites. **Journal of Materials Research**, v. 0, n. 0, p. 9, 2018b.