

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS FLEXÍVEIS COM
ALTA CONSTANTE DIELÉTRICA OBTIDOS A PARTIR DE POLÍMEROS
BASEADOS EM PVDF E DA PEROVSKITA NCBCTO

André Luís Marcomini

São Carlos

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS FLEXÍVEIS COM
ALTA CONSTANTE DIELÉTRICA OBTIDOS A PARTIR DE POLÍMEROS
BASEADOS EM PVDF E DA PEROVSKITA NCBCTO

André Luís Marcomini

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Rosario Elida Suman Bretas

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência financiadora: CNPq Processo: 163561/2014-1

São Carlos

2018

DEDICATÓRIA

Que o Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos seja sempre minha segunda casa.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2012)

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo PPGCEM-UFSCar (2014)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato André Luís Marcomini, realizada em 19/12/2018:

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
UFSCar

Prof. Dr. Juliano Marini
UFSCar

Profa. Dra. Aline Bruna da Silva
CEFET-MG

Prof. Dr. Marcos Akira D'Ávila
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço primeiramente à Profa. Rosario E.S. Bretas pela orientação. Ao Professor Márcio Morelli por toda a atenção e co-orientação.

Aos meus pais por tudo que sempre fizeram por mim, à minha irmã e à minha avó pelo apoio de sempre.

Aos técnicos do laboratório Lourival, Fernando, Osvaldão, Osvaldinho e Walter

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À UFSCar e ao PPG-CEM pela oportunidade.

Ao Geraldo e ao Marcelo da secretaria do PPG-CEM por todos os problemas resolvidos.

Ao Prof. Dr. Antonio Jose Felix de Carvalho pelas análises de FTIR

À Profa. Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues e à Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza pela possibilidade de realizar as medidas de impedância. Aos alunos da Professora Dulcina por toda a ajuda e atenção, em especial ao MSc. Eng. Celso Goulart.

Ao meu amigo Dr. Cesar Beatrice pelas conversas e pelo auxílio de sempre.

À Gabi por seu amor e apoio incondicionais, e também pelas broncas que mereci.

A todos que por algum motivo não mencionei mas, que impulsionaram meu caminho nesses 4 anos.

RESUMO

O objetivo desta tese de doutorado foi produzir compósitos poliméricos supercapacitores através da incorporação de um tipo específico de perovskita ($\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, NCBCTO) com elevadíssima constante dielétrica ($\sim 10^4$) (“*high k*”) no poli(fluoreto de vinilideno) ou PVDF e no copolímero poli(fluoreto de vinilideno / tri-fluoreto *de etileno*) ou P(VDF-TrFE). A perovskita dielétrica NCBCTO foi sintetizada por três diferentes métodos: via reação no estado sólido (SSS), por combustão (SCS) e método de precursor polimérico (PPS); deste modo, foi possível analisar a influência do tipo de síntese nas características finais da perovskita obtida. Características como pureza da fase, tamanho de partícula e propriedades dielétricas foram analisadas; através dessas análises, foi possível escolher a NCBCTO obtida via SSS como a mais adequada para ser incorporada aos polímeros. Além da perovskita, nanotubos de carbono (MWCNT) também foram adicionados às matrizes poliméricas em alguns dos compósitos produzidos, com o intuito de facilitar a indução da polarização e evitar perdas ao longo da massa polimérica. Como o PVDF é um polímero semicristalino que apresenta polimorfismo, e suas diferentes fases têm diferentes constantes dielétricas, foi estudada também a influência da quantidade de cada uma dessas fases nas propriedades dielétricas de cada compósito produzido. Os compósitos foram produzidos via *casting*, solubilizando o polímero em dimetilformamida (DMF). No final do processo, obteve-se (para cada mistura realizada) um filme flexível de matriz polimérica que teve suas propriedades dielétricas caracterizadas. Observou-se ainda que a adição da perovskita influenciava na nucleação das fases α , β e γ do PVDF fazendo com que a fase β nucleasse com mais facilidade devido a menor mobilidade imposta às cadeias. Para o copolímero, a fase presente foi a β independente da condição.

Palavras-chave: supercapacitor; PVDF; perovskita; polímeros fluorados; compósitos; alta permissividade.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF FLEXIBLE NANOCOMPOSITES WITH HIGH DIELECTRIC PERMITTIVITY USING PVDF BASED POLYMERS AND NCBCTO PEROVSKITE

The objective of this thesis was to produce polymer/perovskite based composites to be used as supercapacitors; the composites were made by incorporating an specified type of perovskite ($\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, NCBCTO) with high real dielectric permittivity ($\sim 10^4$) (*“high k”*) in polyvinylidene difluoride (PVDF) and in poly(vinylidene fluoride-co-trifluoro ethylene), P(VDF-co-TrFE). NCBCTO was synthesized by three routes: solid state solution reaction (SSS), combustion synthesis (SCS) and polymer precursor synthesis (PPS). The influence of each synthesis in the final characteristics of the perovskite were also evaluated. Phase purity, particle size and dielectric properties were measured. These analyses allowed to choose the SSS route as the one to produce the perovskite to be incorporated to the polymer matrix. Also, multi walled carbon nanotubes (MWCNT) were incorporated to some samples to promote an easier polarizability and avoid losses. PVDF is a semi-crystalline thermoplastic with different polymorphic phases, each phase having different dielectric properties. Therefore, the influence of the amount of each phase in the final dielectric permittivity was studied. The composites were prepared by casting solution using dimethylformamide (DMF) as solvent. At the end of this process, flexible films were obtained. It was observed that the NCBCTO influences the nucleation of the α , β and γ phases in PVDF. The β phase was the highest in all the samples with NCBCTO; this behavior was attributed to the restricted movements the NCBCTO particles produced in the macromolecules. For the copolymer the crystalline phase was always β at all conditions.

Keywords: supercapacitor; PVDF; perovskite; fluorinated polymers; composites; high-permittivity.

PUBLICAÇÕES

Congresso Internacional

- MARCOMINI, A. L.; DIAS, J. A.; MORELLI, M. R.; BRETAS, R. E. S. Potential supercapacitors made of polymer/perovskite composites 33rd Proceedings of the Polymer Processing Society – PPS-33, 10 a 14 de Dezembro de 2017, Cancún, México. (APRESENTAÇÃO ORAL)

Congresso Nacional

- MARCOMINI, A. L.; DIAS, J. A.; MORELLI, M. R.; BRETAS, R. E. S. Obtenção e caracterização de compósitos de PVDF com perovskita de alta constante dielétrica para aplicação em supercapacitores. 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia. Anais do 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia, 2017. (POSTER PREMIADO EM PRIMEIRO LUGAR)

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÕES BIBLIOGRÁFICAS.....	3
2.1 Materiais Dielétricos.....	3
2.2 Fatores que influenciam a Permissividade de Polímeros.....	11
2.3 Fatores que influenciam na Permissividade de Cerâmicas.....	18
2.4 Compósitos de polímero/cerâmica.....	22
2.5 Cargas com alta permissividade dielétrica (<i>high-k</i>)	31
2.6 Formas de obter a perovskita NCBCTO.....	34
2.7 Nanotubos de Carbono.....	38
2.8 Aplicações e tipos de capacitores conforme a faixa de frequência.....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 Materiais.....	41
3.2 Métodos.....	42
3.2.1 Sínteses e sinterizações das Perovskitas.....	43
3.2.2 Produção dos Compósitos	45
3.2.3 Caracterização das amostras.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Síntese dos pós cerâmicos.....	51
4.2 Tratamentos térmicos pós-síntese	52
4.3 Sinterização.....	57
4.4 Impedância Complexa.....	69
4.5 Permissividade Complexa.....	73
4.6 Caracterização inicial das matérias-primas utilizadas para obter o	

compósito.....	83
4.7 Cálculo da quantidade de perovskita a ser adicionada ao polímero.....	86
4.8 Caracterização dos filmes poliméricos e de compósitos obtidos via casting.....	90
4.8.1 Caracterização da claridade óptica e da flexibilidade.....	90
4.8.2 Difração de Raios-x de Alto Ângulo (DRX).....	95
4.8.3 INFREVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..	105
4.8.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	110
4.8.5 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	117
4.9 Caracterização Elétrica dos Compósitos.....	123
4.9.1 Impedância complexa dos compósitos.....	123
4.14 Propriedades Dielétricas dos compósitos.....	127
5 CONCLUSÕES.....	141
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	145

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Nomenclatura das amostras estudadas.....	45
Tabela 3.2 Descrição das amostras produzidas em solução via <i>casting</i>	47
Tabela 4.1 Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água das amostras sinterizadas.....	59
Tabela 4.2 Parâmetros de impedância complexa a temperatura ambiente (R_{gb} e C_{gb}) das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.....	72
Tabela 4.3 Valores de $\epsilon'/\tan\delta$ para as pastilhas cerâmicas prensadas e sinterizadas a diferentes temperaturas.	79
Tabela 4.4 Valores de módulo e tangente de perda obtidos a 1 Hz, para as amostras (E, G e H) e valores descritos na literatura para esse mesmo <i>grade</i> de P(VDF-TrFE)	95
Tabela 4.5 Grau de cristalinidade e porcentagem de fases obtido pelas curvas de DRX.....	104
Tabela 4.6 Principais bandas e vibrações correspondentes presentes nos espectros de PVDF e P(VDF-TrFE) [88,90,91] e do MWCNT funcionalizado e não funcionalizado.....	109
Tabela 4.7 Calor de fusão (ΔH_m), temperatura de fusão (T_m), calor de transformação de fase durante o aquecimento (ΔH_{Curie}) e temperatura de transformação de fase durante o aquecimento (T_{Curie}),.....	114
Tabela 4.8 Grau de cristalinidade e porcentagem de fases obtido pelas curvas de DSC	116
Tabela 4.9 Temperaturas de fusão, bandas de FTIR mais características e picos de DRX mais característicos das fases α , β e γ do PVDF.....	117
Tabela 4.10 Propriedades dielétricas dos materiais estudados neste projeto...	129
Tabela 4.11 Propriedades dielétricas dos materiais (produzidos através de mistura direta) estudados neste projeto.....	130
Tabela 4.12 Propriedades dielétricas dos materiais (produzidos através de mistura por sonicação) estudados neste projeto.....	133
Tabela 4.13 Propriedades dielétricas das amostras que contém MWCNT.....	137
Tabela 4.14 Índice de mérito $\epsilon'/\tan\delta$ para as amostras estudadas.....	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Circuito com capacitor de placas paralelas.....	3
Figura 2.2: Variação das permissividades real e imaginária com a frequência da corrente alternada.....	8
Figura 2.3 Esquema ilustrativo do digrama de Nyquist.....	9
Figura 2.4 Digrama esquemático de Nyquist para materiais policristalinos.....	10
Figura 2.5 (a) Estrutura do mero do PVDF; (b) Estrutura química dos meros do copolímero <i>poli(fluoreto de vinilideno / tri-fluoreto de etieno)</i> - P(VDF/TrFE)....	12
Figura 2.6 a) Conformações do PVDF, sendo a fase β também possível no P(VDF-TrFE) [18]; b) Célula unitária do P(VDF-TrFE), análoga à do PVDF.....	14
Figura 2.7(a) Local da amostra onde não existe contato entre as partículas (b) Diferença teórica da queda de polarização na região interfacial em um compósito de matriz fácil (curva vermelha) e difícil (curva amarela) de polarizar.....	16
Figura 2.8 Estrutura cristalina do tipo perovskita.....	19
Figura 2.9 Modelagem de Capacitância e Resistência elétrica nos grãos e nos contornos de grão de um material cerâmico.....	20
Figura 2.10 Estrutura dos grãos e indicações da região intragranular (semicondutora) e região intergranular (isolante) da perovskita $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Adaptado de [2].....	21
Figura 2.11 Estrutura e caminhos de polarização do compósito de borracha/ZnO; gráficos de aumento da capacitância com formação da barreira de Schottiky [50].....	25
Figura 2.12 (a) Condutividade e (b) constante dielétrica do compósito de borracha/ZnO [50].....	26
Figura 2.13 Aumento da probabilidade de todas as partículas se tocarem conforme ϕ se aproxima de ϕ_c	27
Figura 2.14 Classes de materiais e seus valores de permissividade real (para os supercapacitores ou <i>high-k</i> esses valores variam entre 10^4 e 10^5 ; o início dessa faixa está marcado pela seta laranja).....	34
Figura 2.15 Método de síntese cerâmica desenvolvido por Pechini (figura adaptada) [78].....	37

Figura 2.16 Equipamentos que operam em diferentes faixas e corrente alternada e ilustração das ondas milimétricas da tecnologia 4G.....	40
Figura 3.1 Principais etapas experimentais realizadas.....	42
Figura 4.1 DRX obtidos dos pós resultantes das sínteses por SSS, SCS e PPS.....	51
Figura 4.2 Difrátogramas de todos os pós obtidos via SCS e calcinados a diferentes temperaturas.....	52
Figura 4.3 Difrátograma de Raios-X de alto ângulo obtido para as amostras sintetizadas por SCS calcinadas a 800°C por diferentes períodos de tempo...	53
Figura 4.4 DRX das amostras sintetizadas por PPS e calcinadas a 800°C durante diferentes períodos de tempo.....	54
Figura 4.5 a) Pós provenientes das sínteses SSS (SSS pó); b) Amostra C40; c) Amostra P40.....	56
Figure 4.6 Difrátogramas referentes as amostras (a) sinterizadas a 1000°C ; (b) sinterizadas a 1080°C.....	57
Figura 4.7: Micrografias de MEV da amostra SSS sinterizada: a) SSS-1; b) SSS-2; c) Distribuição de tamanho de grão.....	60
Figura 4.8 Micrografias de MEV da amostra SCS : a) C40-1; b) C40-2; c) Distribuição de tamanho de grão para as amostras C40-1 e C40-2; d)C60-1; e) C60-2; f) Distribuição de tamanho de grão para as amostras C60-1 e C60-2; g)C90-1; h) C90-2; i) Distribuição de tamanho de grão para as amostras C90-1e C90-2.	62
Figura 4.9 Micrografias de MEV da amostra PPS : a) P40-1; b) P40-2; c) Distribuição de tamanho de grão para as amostras P40-1 e P40-2; d)P60-1; e) P60-2; f) Distribuição de tamanho de grão para as amostras P60-1 e P60-2; g)P90-1; h) P90-2; i) Distribuição de tamanho de grão para as amostras P90-1e P90-2.	66
Figura 4.10 Diagramas de <i>Nyquist</i> das amostras: a) Experimental, sinterizadas a 1000 °C; b) Experimental, sinterizadas a 1080 °C; c) Ajuste matemático, das sinterizadas a 1000 °C; d) Ajuste matemático, das sinterizadas a 1080 °C.....	70
Figura 4.11 (a) Permissividade real, (b)permissividade imaginária e (c) fator de dissipação em função da frequência para as amostras sinterizadas a 1000 C..	74

Figure 4.12 (a) Permissividade real, (b) permissividade imaginária e (c) fator de dissipação em função da frequência para as amostras sinterizadas a 1080 C...	76
Figura 4.13 Esquema demonstrando o efeito do aumento de temperatura no aumento da tamanho e da perfeição dos cristalitos.....	78
Figura 4.14 (a) DSC das matrizes; (b) Distribuição de tamanho de partículas da NCBCTO (SSS; (c) MEV dessas mesmas partículas (d) DRX da fase NCBCTO.....	84
Figura 4.15 Permissividade efetiva de um compósito de PVDF/NCBCTO em função da fração volumétrica da cerâmica. As siglas MG, B e NM representam respectivamente os modelos de Maxwell-Garnet, Bruggmann e o “novo modelo” proposto por Jylha et al [54].....	87
Figura 4.16 (a) Estimativa para a situação de alinhamento da maior de dimensão das partículas com o campo (b)e para a situação de alinhamento da menor de dimensão das partículas com o campo.....	89
Figura 4.17 (a) Aspecto visual de cada filme obtido discriminado e (b) Fotografia denotando a flexibilidade do filme H (com maior teor de NCBCTO).....	91
Figura 4.18 Módulo dinâmico (a) de armazenamento e (b) de perda das amostras E, G, e H.....	93
Figura 4.19 Difrátogramas referentes às amostras: (a) A, B e C; (b) D,E, e F; (c) G, H, e J; (d) I , K, L e M	97
Figura 4.20 Deconvolução dos difratogramas referentes às amostras (a) A , (b) B e (c) C	102
Figura 4.21 Espectro de infravermelho (FTIR): (a) Amostras A, B e C , (b) Amostras D, E e F , (c) Amostras G, H e J , (d) Amostras I e K , (e) Amostras L e M.....	106
Figura 4.22 Termogramas de primeiro aquecimento e resfriamento para as amostras: (a) A, B, e C; (b) D, E e F (c) G, H, J; (d) I e K; (e) L e M.....	111
Figura 4.23 Micrografias de MEV das amostras D, E e F (50% em massa de perovskita).....	118
Figura 4.24 MEV das amostras G,H, J (sonicadas e com diferentes matrizes).	121
Figura 4.25 Micrografia de MEV das amostras I, K, L e M (para estudar a	

dispersão dos MWCNT).....	122
Figura 4.26 $-Z''$ em função do Z' para (a) as amostras A, B e C ; (b) para as amostras D, E e F ; (c) para as amostras G, H e J ; (d) para as amostras I e K ; (e) para as amostras L e M	124
Figura 4.27 Permissividade real e imaginária: a) polímeros puros b) NCBCTO.....	127
Figura 4.28 Compósitos com 50 wt% de perovskita sem sonicação: a) Permissividade real; b) Permissividade imaginária. Compósitos com 50% de perovskita com sonicação: c) Permissividade real; d) Permissividade imaginária.....	131
Figura 4.29 (a) Permissividade real dos compósitos híbridos com diferentes matrizes e diferentes teores de nanotubos, (b) Permissividade imaginária dessas mesmas amostras; (c) (d) Comparação entre as permissividades real e imaginária das amostras com MWCNT funcionalidos e não funcionalizados.....	135
Figura 4.30 Aplicações recomendadas para cada um dos compósitos mais promissores obtidos neste trabalho.....	139

1 INTRODUÇÃO

Para a aplicação de um material como supercapacitor um requisito inicial é que o mesmo tenha uma elevada permissividade real ou armazenamento dielétrico (ϵ'), ou seja, tenha facilidade em ser polarizado. Também é importante que o material possua uma permissividade imaginária ou perda dielétrica (ϵ'') a mínima possível. Geralmente, materiais cerâmicos possuem essas características (elevado ϵ' e pequeno ϵ''). Quando um material possui essa combinação de características ele é considerado um material *high-k* (elevada constante dielétrica).

Cronologicamente, cerâmicas com alta constante dielétrica foram os primeiros materiais a serem utilizados para aplicações de armazenamento de energia. Posteriormente, a utilização de uma cerâmica *high-k* em compósitos poliméricos supercapacitores (*dielectric-dielectric*, DD) tornou-se interessante, pois, combinava a alta constante dielétrica das cerâmicas com a flexibilidade, a baixa densidade e a facilidade de moldagem do polímero. O tipo mais recente de compósito supercapacitor (*conducting-dielectric*, CD) é constituído de cargas condutoras elétricas que são distribuídas na matriz polimérica em quantidades inferiores ao limite de percolação elétrica, de maneira que não ocorra contato entre as partículas. Assim, as partículas condutoras elétricas atuam como mini ou nanoeletrodos e o polímero que as rodeia como material dielétrico, formando, então, uma rede de mini ou nano capacitores ao longo do compósito [1]. Nesse contexto, verificando todo o desenvolvimento desse campo de estudo, encontramos o ineditismo deste trabalho de pesquisa na utilização de uma **nova** perovskita *high-k*, com constante dielétrica muito maior que a média ($\sim 10^4$) [2], e sintetizada a partir de **materiais simples e de baixo custo**. Todas essas características tornam a mistura desse novo material com uma matriz polimérica interessante do ponto de vista tecnológico, pois, suas elevadas propriedades poderiam gerar um compósito com valores mais baixos de perda do que os compósitos mais novos do tipo CD, sendo assim, mais eficientes para o armazenamento de energia. Nanocompósitos híbridos de matriz polimérica e uma combinação

de duas fases dispersas, uma condutora e uma dielétrica, têm sido uma tendência crescente [3-6], e têm diminuído bastante os valores de perda na matriz. Diminuir essas perdas sempre foi um problema de difícil solução neste campo de estudo, porém, fabricar um compósito híbrido, tem resultado em uma diminuição das perdas ainda maior do que quando simplesmente se adiciona uma cerâmica de alto ϵ' e baixo ϵ'' ao polímero.

Por tudo que foi apresentado, os objetivos desse trabalho consistiram em:

- 1) Sintetizar a perovskita $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou NCBCTO na fase pura e, se possível, na forma de partículas nanométricas.
- 2) Fazer os compósitos com polímeros polarizáveis e com adição de carga condutora;
- 3) Realizar a caracterização morfológica, mecânica e dielétrica dos nanocompósitos produzidos;
- 4) E correlacionar as propriedades obtidas com a estrutura final desses nanocompósitos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Dielétricos

Em diversas situações de aplicações de materiais em circuitos elétricos, os mesmos são submetidos a um campo elétrico externo, e quando isso ocorre, um campo elétrico residual pode ser induzido nesse material. A presença desse campo induzido deve-se à polarização (alinhamento dos elementos de carga) ocorrida no material. São chamados de dielétricos [7], os materiais nos quais esse campo residual se mantém, mesmo após a retirada (ou diminuição de intensidade) do campo externo. Pode-se dizer que nesse tipo de material, a energia requerida para induzir esse campo não é dissipada quando o campo externo é removido.

Nessas condições, dividimos os dielétricos em duas classes: os perfeitos (teóricos), nos quais toda essa energia aplicada (campo externo) é convertida em polarização; e os imperfeitos, nos quais apenas uma parte dessa energia se converte em polarização e o restante dela é dissipado.

Para ilustrar esses conceitos, considera-se um capacitor de placas paralelas tendo em suas superfícies uma densidade de carga q , sendo i o valor da corrente contínua, A , a área de cada placa, e d a separação entre elas, como mostrado na figura 2.1:

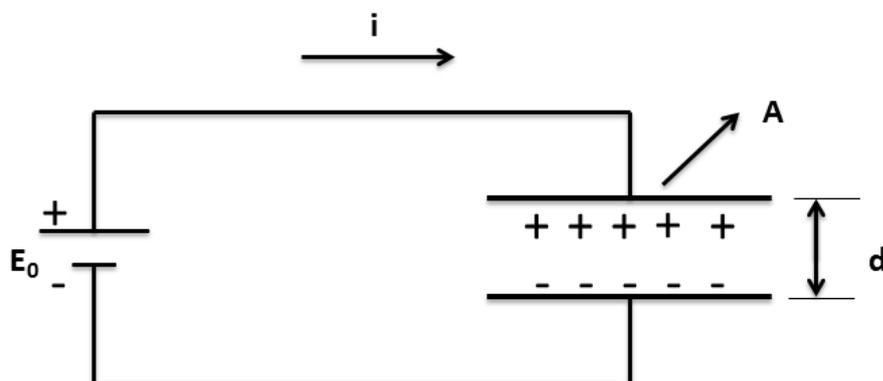


Figura 2.1 Circuito com capacitor de placas paralelas

Chamando de V_0 a diferença de potencial desenvolvida entre as placas, e considerando que existe apenas vácuo entre uma placa e outra, pode-se calcular a capacitância C_0 do capacitor no vácuo:

$$C_0 = \frac{Aq}{V_0} \quad (2.1)$$

Ou simplesmente:

$$C_0 = \frac{Q}{V_0} \quad (2.2)$$

Onde $Q = Aq$; caso seja colocado um material dielétrico entre as placas, a nova capacitância C do capacitor será, então:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.3)$$

A capacitância também pode ser calculada em termos da permissividade relativa do material (ϵ) definida pela equação 2.4. A relação entre essas duas grandezas, é dada pela equação 2.5.

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{material}}}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2.5)$$

Onde $\epsilon_{\text{material}}$ é a permissividade do material e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Consequentemente, ϵ é a razão entre a capacitância do material e a capacitância do vácuo [7]; isto é, a permissividade relativa em corrente contínua. Logo, a permissividade está relacionada diretamente à capacidade do material de armazenar cargas.

A maioria das aplicações dos capacitores ocorrem em corrente alternada. Este tipo de corrente surge quando se alteram os polos de uma bateria em um determinado circuito elétrico, isso faz com o vetor campo elétrico mude de sentido. Sempre que se inverte o sentido do campo, o sentido da corrente também é invertido; ao realizar essa inversão de maneira cíclica, se tem o sentido da corrente **alternado** em uma frequência (que depende do intervalo entre uma inversão e outra). Ao modificar o sentido do campo, a polarização

anteriormente imposta é momentaneamente retirada e posteriormente invertida; para medir a facilidade com que o material em questão perde sua orientação inicial e é polarizado conforme o novo sentido do campo, dois parâmetros (permissividade real e a perda dielétrica) são definidos. Esses parâmetros são influenciados pela frequência da corrente alternada ω . Nessa situação, não se tem apenas a submissão e a retirada de um campo elétrico (como era em corrente contínua); tem-se também a inversão cíclica do sentido do campo, então, tem-se um **regime oscilatório**, no qual a solitação (campo elétrico) possui uma resposta com duas componentes, uma em fase com ela (polarização) e outra fora de fase (energia dissipada). As propriedades que permitem estabelecer quanto fora de fase estão a solitação e a resposta são as que permitem a caracterização do dielétrico [7].

Assim, a perda dielétrica de um material é definida através da energia que é dissipada. Em outras palavras, a quantidade de energia gerada pelo campo que é dissipada em forma de calor, sem contribuir para a polarização, é quantitativamente medida pela grandeza conhecida como perda dielétrica (ϵ'') [7].

A permissividade real em corrente alternada (ϵ') é a parte referente ao armazenamento de energia, isso é, essa grandeza mede a facilidade do dielétrico ser novamente polarizado ao se inverter o campo. Nessas condições, como se mede a facilidade de polarizar, está se quantificando a capacidade que o material tem de armazenar carga elétrica. Por essa razão, a permissividade real (ϵ') também é conhecida como constante dielétrica do material.

Matematicamente, podem-se expressar estes parâmetros como as componentes reais (ϵ') e imaginárias (ϵ'') da permissividade dielétrica complexa, $\epsilon^*(\omega)$, ou :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2.6)$$

O fator de dissipação é a relação entre a perda dielétrica e o armazenamento de energia (ou permissividade real) ou a tangente do ângulo de defasagem δ entre a polarização e a perda de energia ou:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.7)$$

Quanto maior for o seu valor, mais deslocada estará a resposta de sua solicitação, isto é, muita energia gerada pela aplicação do campo elétrico externo será dissipada e quase nada dessa energia será utilizada para polarizar o material, indicando que a polarização é lenta conforme se aplica o campo. Estes parâmetros, então, quantificam a facilidade de polarizar o material e, portanto, a capacidade de converter boa parte da energia do campo em polarização. Existem, porém, vários mecanismos através dos quais um material pode ser polarizado. A seguir, tem-se a descrição destas formas de polarização (eletrônica, iônica, molecular e interfacial):

a) Polarização eletrônica (dipolo induzido)

É o tipo de polarização que ocorre pelo deslocamento da nuvem eletrônica dos átomos constituintes do material; a nuvem se desloca no sentido contrário ao do campo elétrico (no sentido do eletrodo positivo). Este tipo de polarização ocorre em todos os tipos de materiais. Além disso, por conta de seu baixo tempo de relaxação ($\sim 10^{-15}$ s), ocorre em toda a faixa de frequência (1 a 10^6 Hz) geralmente estudadas [8].

b) Polarização iônica

Ocorre em substâncias com grande quantidade de ligações iônicas (cerâmicas, por exemplo) quando essas são submetidas a campos elétricos externos. Geralmente, ocorre uma distorção na rede que se deve à possibilidade do deslocamento de íons. Esse processo possui um tempo de relaxação maior do que o da polarização eletrônica, de modo que só surte efeito na polarização total do material para frequências abaixo de 10^{14} Hz [8].

c) Polarização molecular (movimentação de dipolo permanente)

Ocorre através da reorientação das moléculas com momento de dipolo elétrico; a região da molécula que possui carga positiva se orienta no sentido do

campo, conseqüentemente, a região que tem carga negativa, se orienta no sentido contrário. Como a movimentação de moléculas requer maior energia, o tempo de relaxação deste processo é maior do que o dos outros citados acima [8].

d) Polarização interfacial

Ocorre principalmente em materiais dielétricos com mais de uma fase, geralmente, quando cada fase tem permissividades e condutividades elétricas diferentes. Deste modo, pode ocorrer o acúmulo de cargas elétricas nas interfaces. Como as cargas estão acumuladas nas interfaces seu deslocamento fica impossibilitado, e como consequência, a permissividade do material é aumentada. O aumento na permissividade é grande e ocorre em frequências consideradas baixas (10^{-5} até 10^2 Hz) [8].

A figura 2.2 mostra como a permissividade e a perda dielétrica variam com a frequência da corrente alternada. Ela também mostra a faixa de frequência em que cada tipo de polarização ocorre.

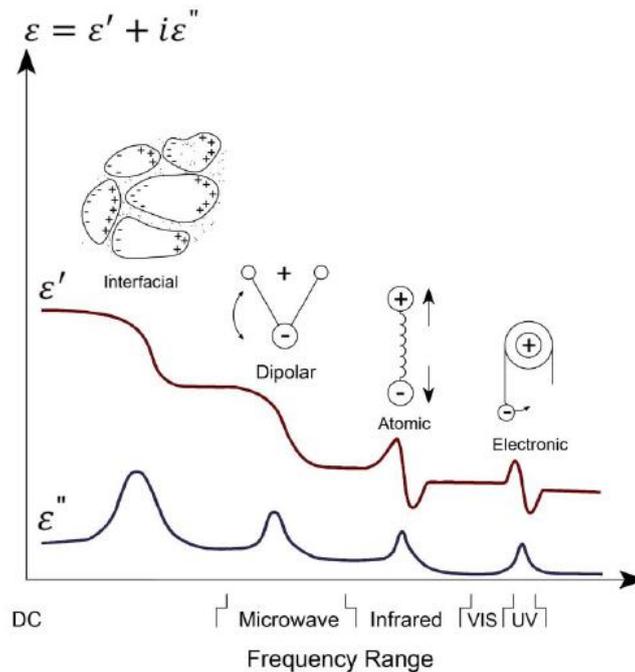


Figura 2.2: Variação das permissividades real e imaginária com a frequência da corrente alternada [9].

Muitas vezes, experimentalmente, não é possível medir diretamente essas grandezas, isso faz com que esse estudo seja feito por intermédio do estudo da espectroscopia de impedância. Esse fato é muito interessante, pois, além dos valores de ϵ' e ϵ'' poderem ser obtidos matematicamente dos valores de impedância, essa análise fornece informações, principalmente sobre a resistividade dos materiais estudados, que são extremamente úteis para a discussão das propriedades dielétricas.

A impedância complexa $Z^*(\omega) = Z' - iZ''$, onde ω é a frequência angular, Z' é a impedância real e Z'' é a impedância imaginária costuma ser medida entre as frequências 1 e 10^6 Hz de corrente alternada. Z' está diretamente relacionado à resistividade do material em corrente alternada, ou seja, seu significado físico está atrelado ao quanto o material impede a passagem de corrente elétrica, já o Z'' está relacionado à capacidade do material armazenar cargas.

Para estudar a impedância complexa é feito um gráfico dos valores reais e imaginários da mesma chamado *diagrama de Nyquist*, neste gráfico os valores da impedância real são posicionados no eixo das abscissas, e os valores da

impedância imaginária no eixo das ordenadas. Cada ponto do diagrama representa esses dois valores obtidos em uma determinada frequência. Os valores de frequência aumentam da direita para a esquerda, conforme ilustra a figura 2.3. Na prática, a medida é realizada aplicando uma diferença de potencial externa ao material de modo alternado ($V^*(\omega) = V' - iV''$); a corrente medida pelo equipamento ($I^*(\omega) = I' - iI''$) fornece o valor de Z^* , pois, $Z^* = (V^*/I^*)$. Essas grandezas complexas são matematicamente decompostas em parte real e parte imaginária pelo próprio software do equipamento.

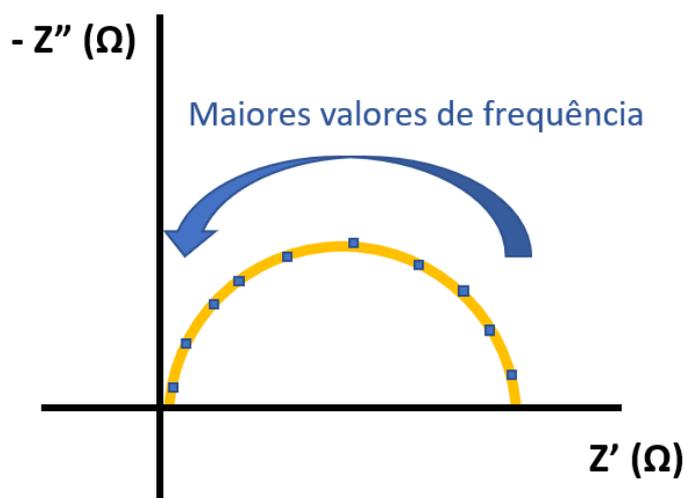


Figura 2.3 Esquema ilustrativo do digrama de Nyquist.

Para os materiais policristalinos, a resistência (R) pode ser obtida a partir dos valores de Z' e a capacitância (C) pode ser obtida através dos valores de Z'' . O grão e o contorno de grão desses materiais possuirão valores distintos de impedância complexa, podendo ser designados por Z_g^* e Z_{gb}^* respectivamente. Assim, a impedância total de um material policristalino pode ser calculada por meio de circuitos equivalentes que levam em conta a impedância do grão e do contorno de grão. Por exemplo, um circuito elétrico constituído de um capacitor e um resistor, referentes à capacitância (C_g) e a resistência (R_g) do grão, em paralelo, ligados em serie com outro par capacitor/resistor em paralelo,

referentes à capacitância (C_{gb}) e resistência (R_{gb}) do contorno de grão, conforme mostra a figura 2.4. Essa modelagem utiliza a equação $Z^*(\omega) = R_s - 1/j\omega C_s$.

Na resposta de um material policristalino mostrada na figura 2.4 pode ser observada a presença de dois semicírculos e não apenas um (como na figura 2.3), sendo o primeiro semicírculo relacionado aos grãos e o segundo relacionado aos contornos de grão.

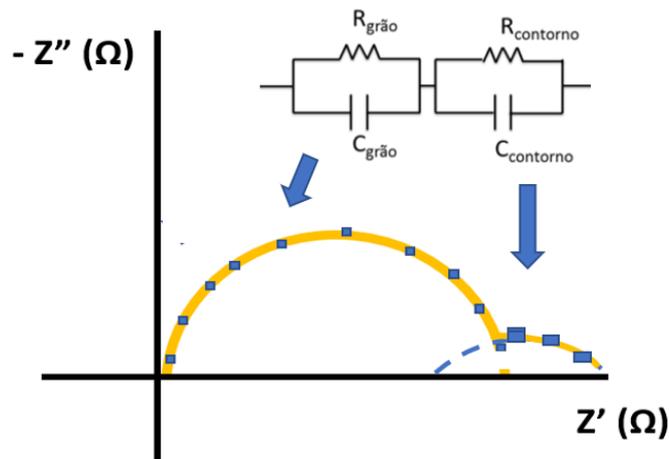


Figura 2.4 Digrama esquemático de Nyquist para materiais policristalinos.

Para quaisquer materiais, as permissividades real (ϵ') e a permissividade imaginária (ϵ''), podem ser calculadas dos valores de $Z^*(\omega)$ utilizando as equações:

$$\epsilon' = \frac{-Z''}{2\pi f \epsilon_0 (Z^*)^2 \frac{A}{l}} \quad (2.8)$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{2\pi f \epsilon_0 (Z^*)^2 \frac{A}{l}} \quad (2.9)$$

Além de conhecer essas propriedades dielétricas, é de suma importância conhecer também os fatores estruturais que influenciam esses valores. Conforme mencionado no resumo, o intuito deste trabalho de pesquisa foi o de

produzir um material com alta permissividade e com um mínimo índice de perdas para que o mesmo tivesse propriedades de supercapacitor relacionando, para isso, cerâmicas e polímeros. Nessas condições, os fatores estruturais e morfológicos que influenciam as propriedades desses materiais serão analisados a seguir.

2.2 Fatores que influenciam a Permissividade de Polímeros

-Grau de cristalinidade

Polímeros podem ser amorfos ou semicristalinos, isto é, ter a estrutura completamente desordenada ou ordenada em algumas regiões. Geralmente, a estrutura do material, ou seja, a quantidade de fase cristalina, pode influenciar na permissividade, facilitando ou dificultando a formação de dipolos [7,10].

De uma maneira geral, na fase amorfa, as interações secundárias entre as cadeias são mais fracas o que facilita o rearranjo molecular quando se induz a formação de dipolos através da presença de um campo elétrico. Por outro lado, o fato de as moléculas estarem mais empacotadas na fase cristalina faz com que o movimento da nuvem eletrônica seja facilitado, induzindo dipolos com maior facilidade. Ou seja, a presença de fase cristalina dificulta a polarização molecular e facilita a polarização eletrônica.

Portanto, como a estrutura cristalina influencia as propriedades dielétricas, todos os fatores configuracionais que influenciam o grau de cristalinidade do material, tais como taticidade e isomeria, por exemplo, podem ser listados como influentes no valor da constante dielétrica ou permissividade.

-Grupos laterais

Dependendo do tipo de grupamento ligado à cadeia principal, a polarização do material pode ser facilitada ou dificultada. Por exemplo, em poliolefinas, nos quais não se tem grupos laterais, ou então, se tem grupos metilas, somente ocorre (na presença de um campo elétrico externo) a

polarização eletrônica. A presença de grupos laterais polares aumenta a permissividade do material, pois, existem dipolos permanentes, de modo que outros mecanismos de polarização podem ocorrer juntamente com a polarização eletrônica.

O poli(difluoreto de vinila), PVDF é um exemplo de material com alta constante dielétrica (uma das mais altas entre os polímeros), pois, a ligação C-F apresenta polarização espontânea através da orientação de dipolos na fase cristalina [10]. Isso se deve ao fato de este polímero possuir um grupo lateral extremamente polar, o flúor, e também devido à simetria que esses grupos laterais possuem em relação à cadeia principal; essa simetria, pode ser vista na figura 2.5.

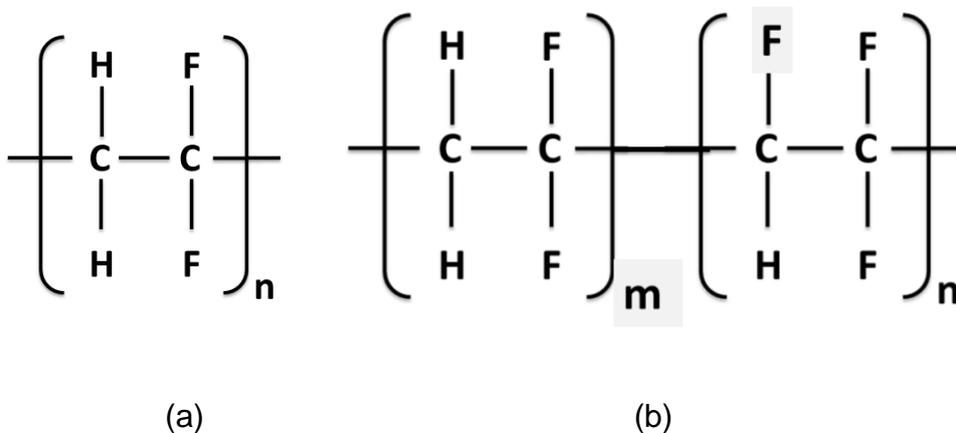


Figura 2.5 (a) Estrutura do mero do PVDF; (b) Estrutura química dos meros do copolímero *poli(fluoreto de vinilideno / tri-fluoreto de etileno)* - P(VDF/TrFE).

Evidentemente, existe um limite para a quantidade ótima de grupos laterais que tornam o material mais ou menos polarizável; por exemplo, o poli(tetrafluoreto de etileno), PTFE, mais conhecido como Teflon®, não é tão polarizável, embora seja um polímero polar, pois, seus momentos de dipolo negativos estão igualmente distribuídos ao longo da molécula.

Já o poli(trifluoreto de etileno) também pode ser polarizável, pois, tem um flúor faltante em relação ao PTFE; na literatura, encontram-se trabalhos [11,12] nos quais são utilizados copolímeros, como por exemplo o poli(fluoreto de

vinilideno-trifluoretileno-cloreto de trifluoretileno), P(VDF-CTFE-VTrF) de modo a obter constantes dielétricas mais altas. Outros exemplos são o poli(fluoreto de vinilideno-cloreto de trifluoretileno), P(VDF-CTFE) que tem uma constante dielétrica de 13 [13], e o tradicional copolímero de P(VDF-TrFE) que possui uma constante dielétrica entre 15 e 20 (a 1 kHz) a temperatura ambiente [14].

Vale lembrar que a polaridade faz com que os valores de perda dielétrica se tornem mais pronunciados [15]; por isso, é recomendável escolher uma matriz que tenha a melhor relação entre perda e permissividade para aplicar como supercapacitor, ou seja, deve ser escolhida a matriz com a menor $\tan\delta$ possível.

-Conformação das cadeias na fase cristalina

Entre os polímeros de alta constante dielétrica citados acima, optou-se por se utilizar, neste trabalho, o P(VDF-TrFE) por conta de o mesmo ter um valor de constante dielétrica elevado [16], e também o homopolímero de PVDF para efeito de comparação. Esta última resina apresenta polimorfismo dependente das condições de cristalização. As fases polimórficas se diferenciam através da conformação das cadeias que estão dobradas dentro das lamelas. O polimorfismo apresentado pelo PVDF possui as seguintes fases: α , β , γ , δ e ϵ . A fase β é a que apresenta polarização espontânea, e isso se deve ao fato de que na célula unitária (ou seja, ao longo de toda a fase cristalina), os grupamentos flúor ficam todos do mesmo lado de um plano ortogonal ao que contém a cadeia polimérica; a conformação é zig-zag planar (conforme mostra a figura 2.6 (a), para o PVDF). A polarização espontânea faz com que a fase β confira ao material uma alta constante dielétrica (~ 15). As fases α e γ também mostradas pela figura 2.6a não possuem uma constante dielétrica tão alta. Pode-se notar que, na conformação da fase α , os grupamentos flúor se alternam de lado ao longo da cadeia. Já na fase γ , também ocorre uma alternância dos grupos flúor; no entanto ela possui uma conformação intermediária às fases α e β , sendo que em alguns pontos os grupos flúor ficam todos do mesmo lado, e em outros pontos, não; isto faz com que essa estrutura tenha também valores intermediários em termos de ϵ' . As fases δ e ϵ são análogas, respectivamente, às fases α e γ variando apenas a periodicidade com que acontecem o alinhamento e a

alternância dos grupos laterais flúor. A célula unitária do P(VDF-TrFE) pode ser vista na figura 2.6b; ela é muito semelhante à célula unitária do PVDF, a pequena diferença entre esses dois meros faz com que, mesmo o copolímero sendo aleatório, seja aceitável, do ponto de vista termodinâmico, a cristalização dentro de uma mesma célula unitária. Por conta do efeito estérico gerado por esse flúor a mais, a cadeia não consegue cristalizar de um modo que não seja zig-zag planar, de modo que no copolímero não há polimorfismo.

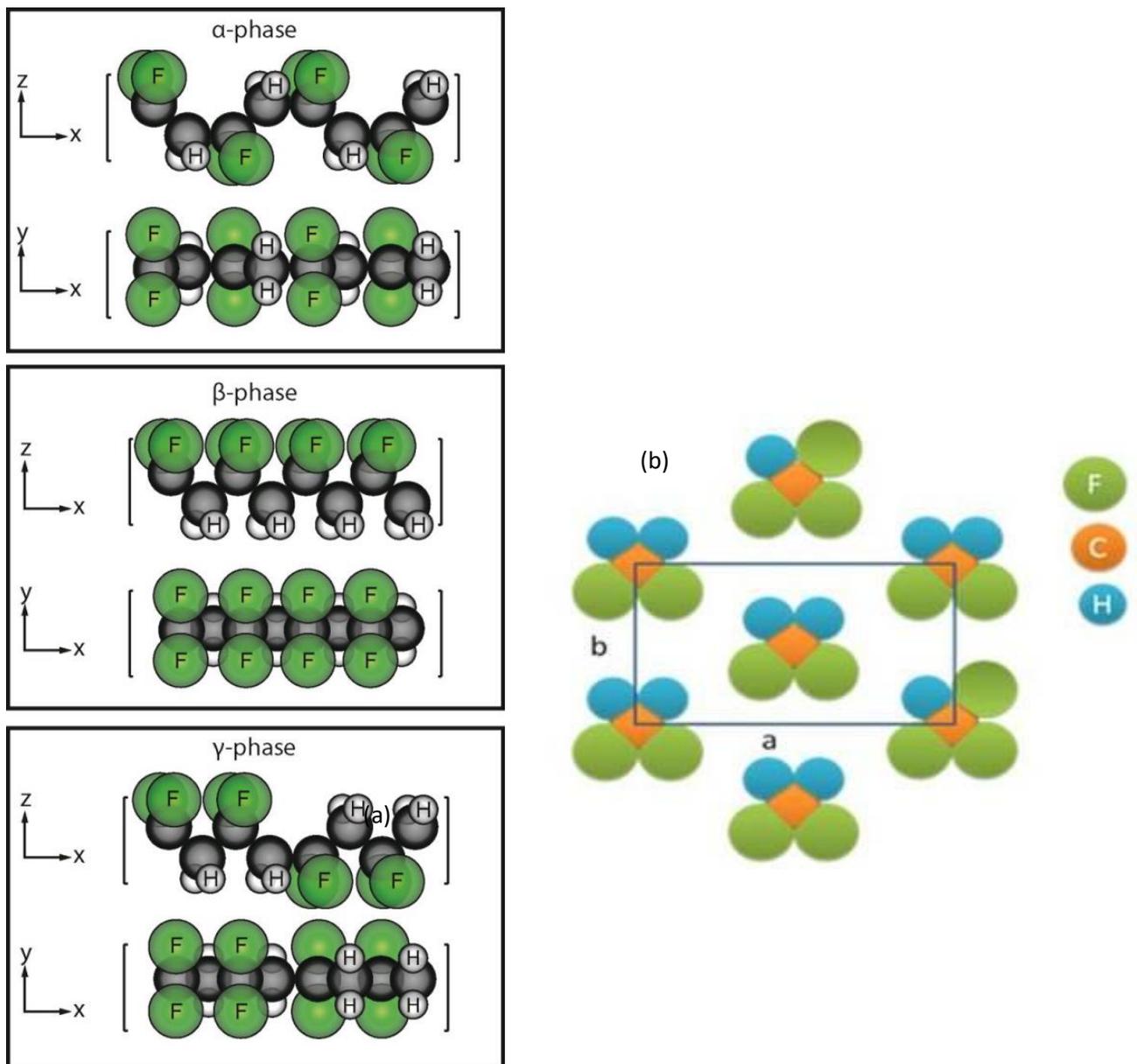


Figura 2.6: a) Conformações do PVDF, sendo a fase β também possível no P(VDF-TrFE) [18]; b) Célula unitária do P(VDF-TrFE), análoga à do PVDF [17].

-Rigidez da cadeia principal

Macromoléculas que possuem ao longo da cadeia principal grupos que aumentam ou diminuem sua rigidez, podem, assim, ser mais ou menos polarizáveis. Macromoléculas com cadeias principais mais rígidas terão mais dificuldade para orientar os dipolos (induzidos ou permanentes) conforme um campo elétrico externo é aplicado, já as mais flexíveis terão facilidade em realizar essa reorientação. No entanto, se o grupo que acrescentar rigidez à cadeia for um anel aromático, por exemplo, por possuir insaturações terá seus elétrons delocalizados de modo a facilitar a polarização eletrônica [7].

Pelo que foi apresentado aqui, observa-se que os fatores que influenciam a permissividade dos polímeros não podem ter sua análise feita separadamente, pois, alguns desses fatores estruturais podem facilitar um tipo de polarização e dificultar outro tipo, e no caso de polarização molecular na fase amorfa, só podemos considerá-la se a temperatura de transição vítrea (T_g) do material estiver abaixo da temperatura ambiente. Uma conclusão de um estudo como este, consiste no fato de que os polímeros que apresentam polarização espontânea como os citados acima são os que vão apresentar maior constante dielétrica, sendo os mais indicados para serem utilizados como matriz ao se produzir um compósito supercapacitor. A importância de se utilizar um polímero de fácil polarizabilidade também se dá pela grande diferença existente entre a permissividade das cargas cerâmicas e as do polímero (que seria da ordem de 1200 vezes maior). Como nem todas as partículas cerâmicas terão contato com suas vizinhas, conforme mostra a figura 2.7a, é preciso utilizar uma matriz que consiga ser rapidamente polarizada com a inversão do campo elétrico. Para verificar a importância disso, realiza-se um experimento mental. Imaginando uma direção que pode ser percorrida ao longo do compósito, mostrada pela seta azul; deve-se imaginar também que seja possível medir localmente a permissividade em cada ponto dessa direção indicada. Conforme a direção começa a ser percorrida, a medida de permissividade estará em torno de 10^4 enquanto ela ainda for feita no interior da partícula da fase dispersa, ao continuar percorrendo o caminho dessa direção, o valor medido de permissividade cairá

consideravelmente no instante em que a matriz começar a ser percorrida (cairia de $\sim 10^4$ para ~ 10); para que essa queda seja lenta e se proceda gradualmente e não de maneira abrupta, o que aconteceria se fosse utilizada uma matriz de difícil polarizabilidade, é mais interessante que seja utilizada uma matriz polarizável, como, por exemplo, o PVDF e seus copolímeros. A figura 2.7b mostra os dois tipos de queda que podem ocorrer ao se atingir a matriz, nos casos em que essa é fácil (curva vermelha) e difícil (curva amarela) de polarizar.

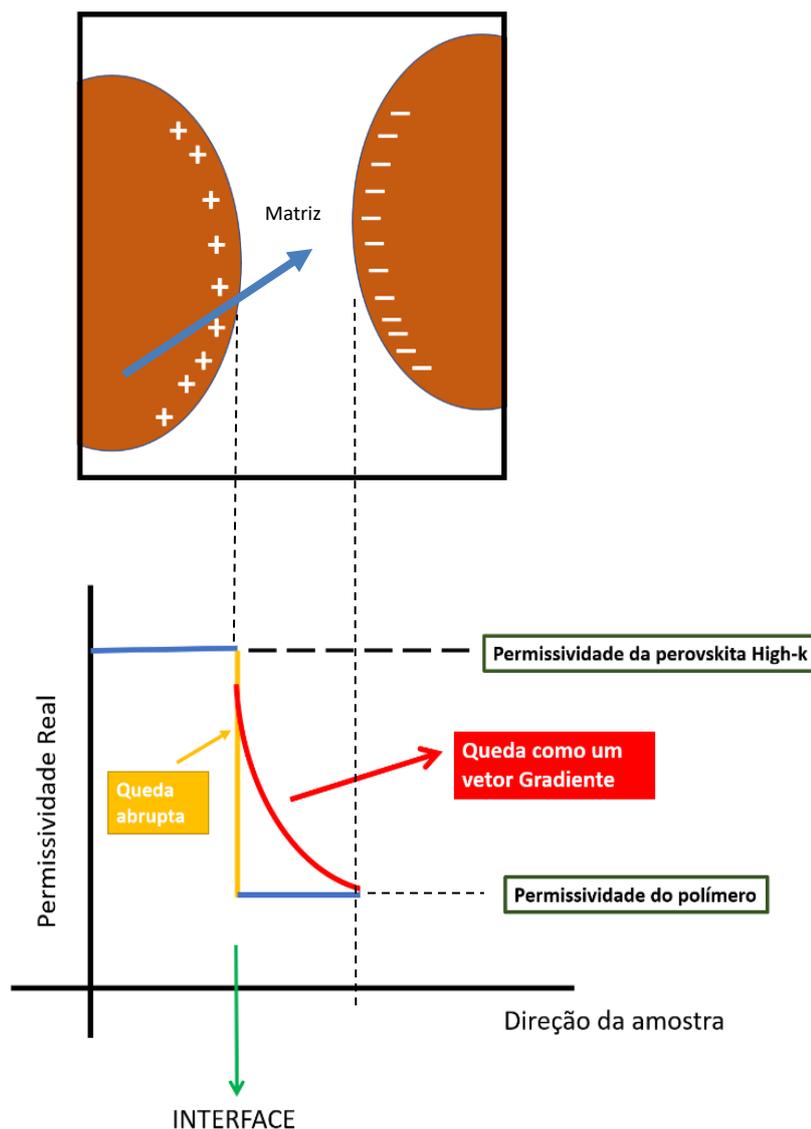


Figura 2.7 (a) Local da amostra onde não existe contato entre as partículas (b) Diferença teórica da queda de polarização na região interfacial em um compósito de matriz fácil (curva vermelha) e difícil (curva amarela) de polarizar.

Isso é importante para que a polarização seja induzida na partícula seguinte (não mostrado no gráfico). Esse conceito será aprofundado na seção que tratará da morfologia ideal buscada para esse tipo de nanocompósito. Mas, basicamente, de forma resumida, pode-se dizer que se a matriz for facilmente polarizável seus dipolos alinhados podem auxiliar a induzir a polarização na partícula seguinte.

No PVDF puro, a fase β tem maior ϵ' conforme mencionado anteriormente, o mesmo acontece no copolímero (embora a fase cristalina do mesmo sempre seja a β); então, para obter a queda mais gradual possível de ϵ' na matriz PVDF foi necessário estudar as possíveis formas de se obter um compósito com a fase cristalina β .

Diferentes formas de obter o PVDF com predominância de fase β são descritas na literatura [19-21]. A fase β pode ser diretamente cristalizada, desde que a taxa de resfriamento seja lenta, a partir de uma solução de dimetilformamida (DMF), a uma temperatura em torno de 70°C [21] (temperaturas mais altas geram uma mistura de fases α e β [19]). Nesse tipo de processo, a fase β forma-se de maneira não orientada podendo possuir elevada porosidade, característica que pode inviabilizar as boas propriedades mecânicas demandadas na aplicação potencial, e que poderia prejudicar também as propriedades dielétricas do nanocompósito final. Segundo a literatura, é aconselhável a aplicação de uma tensão uniaxial no filme obtido com o intuito de eliminar a porosidade. Sabe-se que a aplicação de tensão de tração (~ 15MPa), a uma temperatura de 140°C, produz um filme sem porosidade, flexível e facilmente polarizável [20], mas, nessa temperatura, a fase β pode se converter em α . No caso de processar os nanocompósitos via mistura no estado fundido, a fase predominantemente encontrada, para o polímero puro é a fase α . Para converter a fase α em β , o mais usual é realizar também a orientação uniaxial, alongando o filme de 3 a 5 vezes o seu comprimento inicial; neste caso, não é necessário a utilização de uma temperatura tão alta, pois não se tem uma amostra porosa, ainda assim, essa técnica pode acrescentar tensões residuais, e no caso do compósito que terá pontos concentradores de tensão, pode

culminar até mesmo em um rompimento. Geralmente, a transformação polimórfica simultânea à orientação das cadeias ocorre em uma temperatura abaixo de 100°C [19].

Na literatura de compósitos e nanocompósitos, ainda é bastante discutida a influência de diferentes cargas na obtenção da fase β da matriz de PVDF [22]; geralmente essa influência é bem conhecida para um tipo específico de carga [23].

Para escolher uma cerâmica de estrutura perovskita para ser adicionada ao polímero, um estudo dos fatores que influenciam a permissividade das cerâmicas foi também realizado e está descrito a seguir.

2.3 Fatores que influenciam na Permissividade de Cerâmicas

- Estrutura Cristalina

Certos tipos de células unitárias favorecem a permissividade elétrica dos materiais cerâmicos. A disposição dos íons na mesma pode facilitar tanto a polarização iônica quanto a interfacial. Um exemplo desse tipo de estrutura é a estrutura do tipo perovskita que geralmente apresenta polarização espontânea devida a dois fenômenos recorrentes da sua célula unitária e dependentes da simetria da mesma: i) deslocamento assimétrico dos cátions e ii) inclinação do interstício octaédrico formado pelos oxigênios. A alta constante dielétrica também costuma estar atrelada ao elevado *band-gap*, típico de materiais isolantes; além disso, são ainda mais polarizáveis as perovskitas que possuem cátions passíveis de serem substituídos e altamente polarizáveis nos sítios conhecidos como **A** e **B** [24]. A estrutura do tipo perovskita possui fórmula geral **ABO₃**, sendo **A** e **B** cátions combinados. Esses cátions podem ainda, como foi citado anteriormente, ser substituídos em suas posições na rede; isto é, parte dos sítios ocupados por **A** pode ser preenchida por um terceiro tipo de cátion, assim como parte dos sítios ocupados por **B** podem ser preenchidos por um quarto tipo de cátion. Essa substituição de cada tipo de cátion (**A e B**) pode ser feita também por mais de um tipo de elemento e ainda a estrutura do tipo perovskita ser mantida [2]. Este tipo de estrutura está ilustrado na figura 2.8.

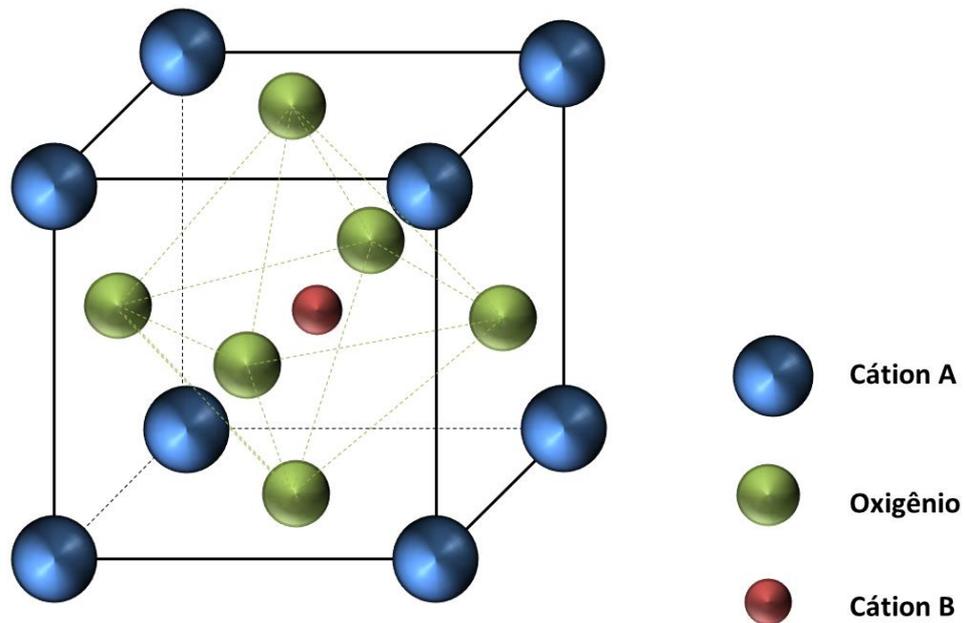


Figura 2.8 Estrutura cristalina do tipo perovskita.

Pela figura 2.8, pode ser observado que se trata de uma estrutura cúbica de corpo centrado, na qual alguns cátions se localizam no vértice e outros se localizam no centro. Também, pode-se ver na figura que os ânions oxigênio localizam-se nas faces de cada célula unitária [2].

-Constituintes das fases

O tipo de constituinte de fase que pode modificar a permissividade de materiais cerâmicos também deve ser levado em consideração. Para as cerâmicas constituídas de óxidos (como é o caso das supracitadas perovskitas), em relação às ligações químicas entre um determinado tipo de cátion e o oxigênio, deve ser lembrado que quanto maior o caráter iônico da ligação (quão mais eletronegativo o oxigênio é em relação ao cátion) maior a facilidade de ocorrer polarização iônica, ou mesmo interfacial, portanto, maior será a permissividade.

A polarização interfacial, que ocorre nas cerâmicas, geralmente é atribuída a um efeito conhecido como barreira de Schottky [2,24] que é

basicamente uma junção na qual um semicondutor está envolvido por um isolante; o que costuma acontecer é a propriedade semicondutora dentro dos grãos, pois, esses compreendem domínios ferroelétricos, enquanto que os contornos de grão são isolantes. Nessas condições, a principal origem das altas constantes dielétricas encontradas numa cerâmica é o aspecto morfológico de seus grãos. Pois, como o contorno é isolante, a carga elétrica acaba por se acumular na interface entre grãos adjacentes.

-Tamanho de Grão

Em uma cerâmica ferroelétrica como a perovskita, a morfologia dos grãos da fase de interesse, isto é, o tamanho e a distribuição de tamanho dos mesmos são de fundamental importância. Geralmente, as propriedades dielétricas desse material são modeladas considerando um circuito de capacitores e resistores [2,24], conforme foi citada anteriormente a possibilidade de fazê-lo para materiais policristalinos. A resistência e a capacitância da região intragranular são representadas por um resistor e um capacitor ligados em paralelo, e analogamente a resistência e a capacitância do contorno de grão são representadas por esses mesmos dois componentes; o material todo é modelado por um circuito no qual essas duas ligações em paralelo estão conectadas em série conforme mostra a figura 2.9 e já descrito anteriormente:

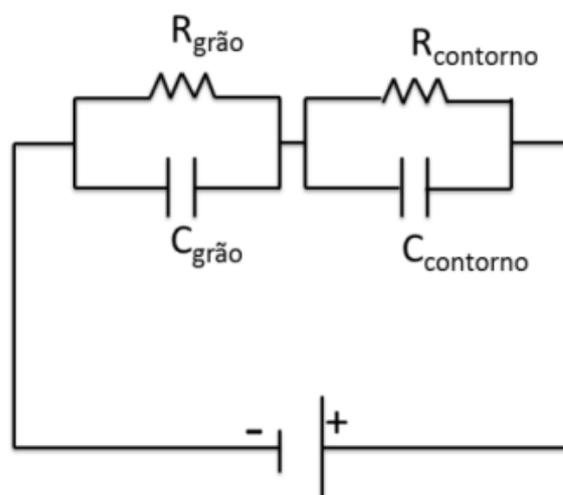


Figura 2.9 Modelagem de Capacitância e Resistência elétrica nos grãos e nos contornos de grão de um material cerâmico.

A figura 2.10 mostra a estrutura de grãos e indica a região intragranular semi-condutora e a região intergranular isolante da perovskita $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

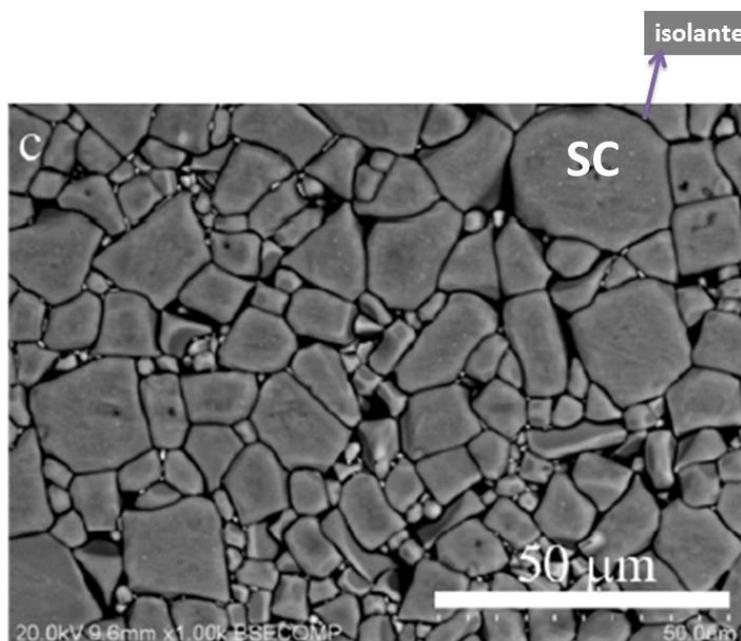


Figura 2.10 Estrutura do grãos e indicações da região intragranular (semi-condutora) e região intergranular (isolante) da perovskita $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Adaptado de [2].

É importante ressaltar que quanto menores forem os grãos maior será a área superficial total dos contornos de grão, e nessas condições, existirá mais interface para o acúmulo de cargas elétricas; em outras palavras, quanto menores forem os grãos, maior será a polarização interfacial.

Tradicionais materiais cerâmicos como BaTiO_3 e todos seus inúmeros compostos dopados e modificados [25-37] possuem ϵ' entre 400 e 10^5 . Outros, mais recentemente sintetizados como $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [25-26] e $\text{Li}_{0,05}\text{Ti}_{0,02}\text{Ni}_{0,93}\text{O}$, [27] possuem ϵ' maior do que 10^5 . Outras cerâmicas com essa faixa de propriedades dielétricas (consideradas **high-k**) tem sido também sintetizadas evitando o uso de elementos tóxicos (como Pb); entre estas estão: $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [38] (com ϵ' em torno de 1800); $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [39] (com ϵ' maior do que

10^4); $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [2] (com ϵ' em torno de $2,5 \times 10^4$); $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_{2,2}\text{N}_{0,8}$ [40] com um ϵ' aproximado de 5×10^3 ; BaTaO_2N e SrTaO_2N [41], ambos com ϵ' acima de 2500. Também podem ser citados o $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{TiO}_3$ [42], o qual dependendo da síntese pode ter ϵ' acima de 2000 e o LaSrNiO_4 [43,44] com ϵ' acima de 10^5 , entre outros.

Conhecendo, então, os fatores que influenciam na permissividade dessas duas classes de materiais, estudaremos a seguir os fatores que influenciariam a mistura dos mesmos.

2.4 Compósitos de polímero/cerâmica

Existem várias formas de produzir um bom material dielétrico. Condição essencial para isso é utilizar materiais com alta capacidade de polarização (qualquer uma das anteriormente descritas, preferencialmente a interfacial). Espera-se também que esses materiais possuam boa resistência mecânica e térmica, pois, essas características, geralmente são requeridas pela aplicação. Essas propriedades são intrínsecas aos materiais cerâmicos, porém, os altos valores de módulo elástico desses materiais dificultam sua conformação, e assim, tornam algumas aplicações (aquelas que requerem elevada flexibilidade) inviáveis. Assim, recorre-se aos compósitos de polímero/cerâmica, e mais recentemente, aos nanocompósitos poliméricos. Estes últimos são definidos como materiais compósitos nos quais a matriz é um polímero e a fase inorgânica consiste de partículas com, pelo menos, uma dimensão na ordem de nanômetros (1~100 nm).

Estudos relacionados à nanocompósitos supercapacitores de polímero/cerâmica (DD), ou mesmo de polímero/metálico (DC), nos quais se utilizam partículas condutoras são frequentes na literatura [15,45,46]. Quando é realizado este último tipo de combinação (polímero/metálico) o que se espera é que a disposição das partículas ao longo da estrutura do material esteja na eminência de formar uma rede percolada, isto é, utilizam-se concentrações de nanocarga logo abaixo de ϕ_c (concentração de percolação ou limite de percolação). Nessa concentração, sempre existirá uma camada de material dielétrico (polímero)

entre cada mini-eletrodo ou placa (partícula condutora), de modo, que se forma uma rede de mini-capacitores ao longo do nanocompósito polimérico.

No caso da utilização de partículas *high-k* (alta permissividade e baixa perda) (*compósito DD*), o desenvolvimento é um pouco diferente. Como as nanopartículas possuem alta constante dielétrica, elas funcionam como o capacitor em si; neste caso, muitas vezes é o polímero que funciona como eletrodo. Algumas vezes, o mesmo é apenas um suporte para os mini-capacitores (que seriam as cerâmicas *high-k*) [47-49]. A mistura com o polímero é importante para certas aplicações, como explicado anteriormente, porque a fragilidade da cerâmica poderia atrapalhar alguns usos práticos, portanto, o ideal é que se consiga uma morfologia de partículas bem distribuídas e bem dispersas, atingindo a concentração de percolação (ou muito próxima a ela), de modo que a mistura com o polímero melhore as propriedades mecânicas, porém, sem diminuir muito a constante dielétrica do material; como as quantidades de partículas utilizadas para esse tipo de material geralmente são muita altas, essa melhoria de propriedades mecânicas costuma não ocorrer. Aumentar a razão de aspecto das partículas ou mesmo produzir nanocompósitos híbridos com a presença de nanotubos de carbono como componente condutor podem ser alternativas interessantes para resolver esse problema. Por conta dessas alternativas estarem diretamente ligadas com o tamanho e com a forma das partículas, a influência dessas variáveis nas propriedades dielétricas desse tipo de compósito é bastante relevante.

Cho et al [48] reportaram que a permissividade real de um compósito aumenta com o tamanho da partícula de BaTiO₃; no entanto, a permissividade imaginária (perda dielétrica) também sofre esse aumento. Como os aumentos não ocorrem de forma linear existe uma faixa de tamanho de partícula que fornece ao compósito a combinação de mais alta permissividade real e mais baixa permissividade imaginária possíveis. Segundo os autores essa faixa está entre 500 e 700 nm.

Segundo H-Siang et al [49] a influência do tamanho de partícula nas propriedades dielétricas em um compósito de BaTiO₃/PVDF está relacionada

principalmente à existência de cargas elétricas espaciais que geram polarização interfacial. Para partículas pequenas de BaTiO₃, ou seja, com maior área superficial, este tipo de acúmulo de cargas se torna dominante, pois, está relacionado a efeitos de superfície e defeitos superficiais. Por exemplo, para a frequência de 0,1 kHz as partículas com 58 nm apresentaram a mais alta constante dielétrica entre todas as medidas feitas (nas faixas de frequência, 100Hz-10MHz, e de tamanho de partícula, 10-1000nm); para frequências mais altas, a melhor combinação de alta permissividade com baixa perda dielétrica ocorreu entre 100 e 1000 nm, resultado que vai ao encontro do que foi obtido anteriormente por Cho et al [48].

Em relação à morfologia final dos nanocompósitos, podemos dizer que se espera boa dispersão e boa distribuição das nanocargas ao longo da matriz, pois, como cada partícula já é considerada, por si só, um capacitor, ou melhor, cada contorno de grão já funciona como material isolante colocado entre as placas de um capacitor, o ideal é que se forme uma estrutura interconectada mas, com áreas ínfimas de contato entre cada partícula de modo que onde não se tenha contorno de grão, se tenha uma fina camada de polímero permitindo polarização interfacial, e evitando qualquer tipo possível de condução elétrica.

Gao et al [50] produziram um microcompósito com borracha e microvaristores de ZnO; a estrutura final obtida com partículas esféricas corrobora o que foi descrito como ideal no parágrafo anterior. Na figura 2.11 pode-se verificar a estrutura final obtida pelos autores, e pela figura 2.12 verifica-se a alta permissividade conforme se aumenta o volume de carga; a condutividade também aumenta com um comportamento exponencial semelhante, no entanto com valores de ordens de grandeza muito menores.

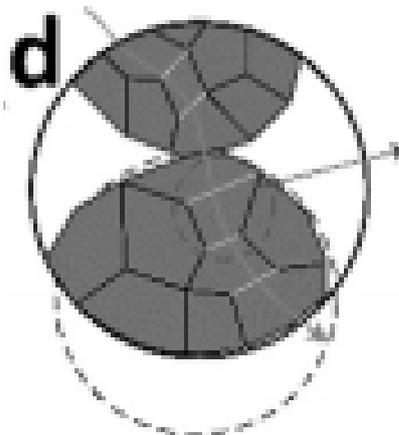
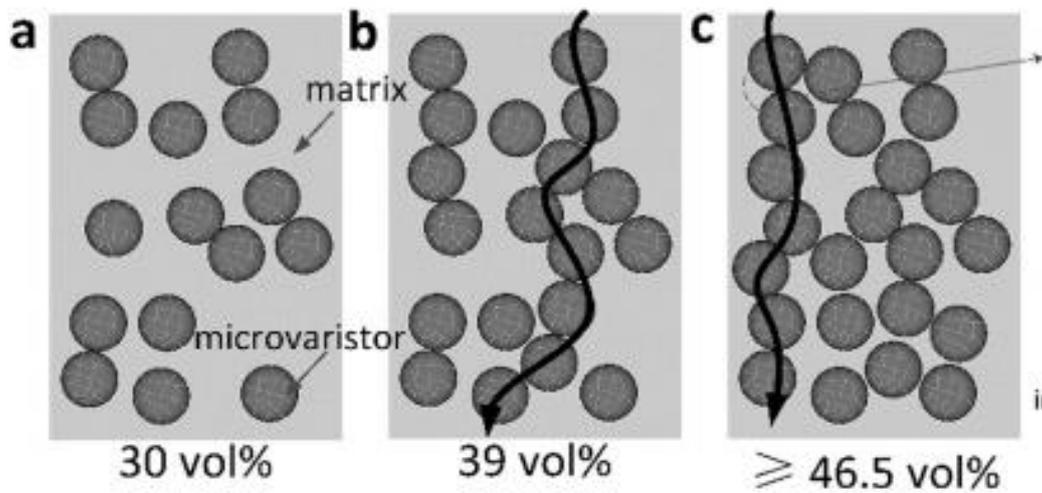


Figura 2.11 Estrutura e caminhos de polarização do composto de borracha/ZnO; gráficos de aumento da capacitância com formação da barreira de Schottiky [50].

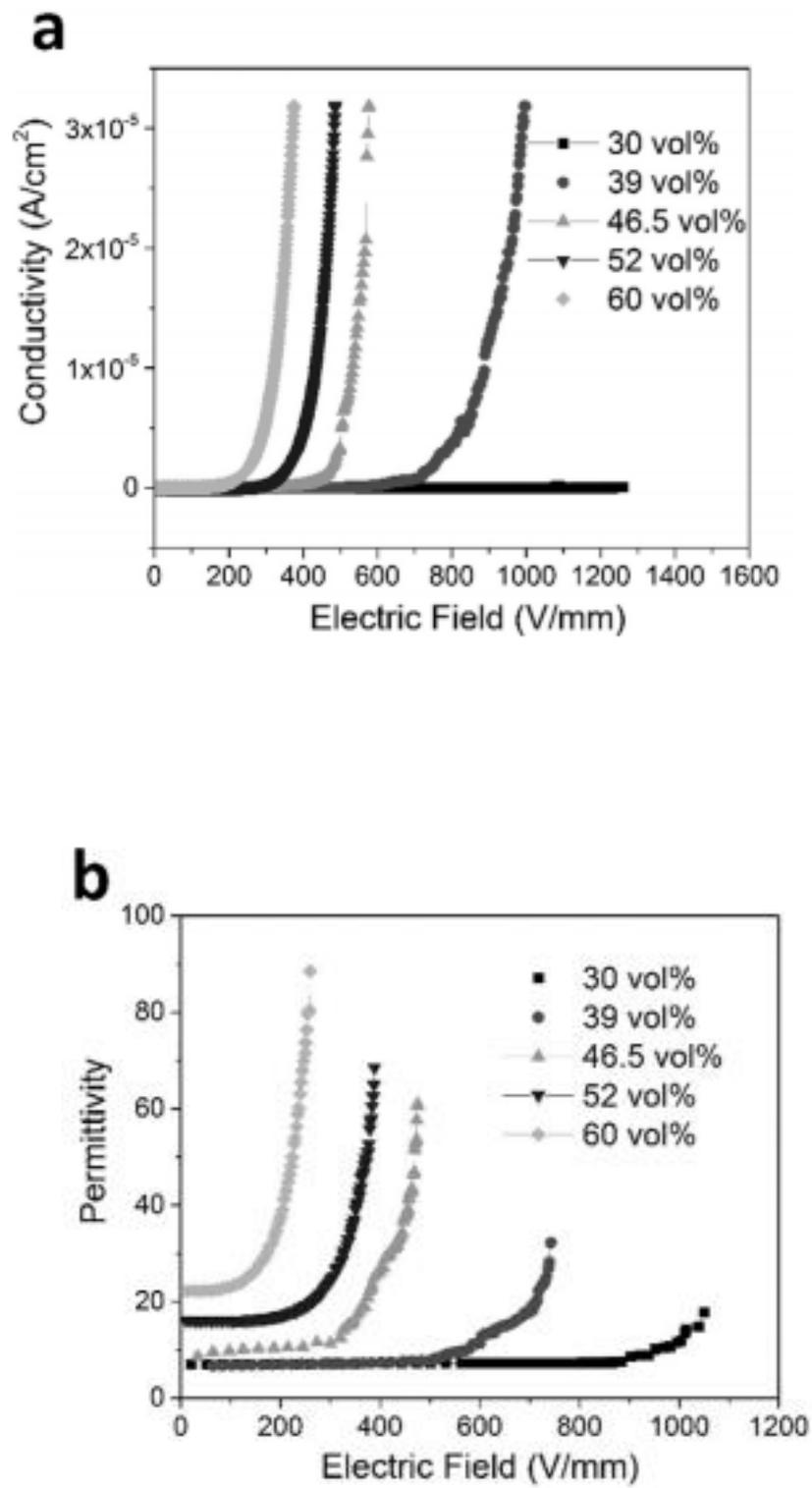


Figura 2.12 (a) Condutividade e (b) constante dielétrica do compósito de borracha/ZnO [50].

Segundo Stauffer e Aharony [51] a teoria da percolação (apenas em termos geométricos) pode ser facilmente explicada quando se imagina um retículo tridimensional com seus pontos de rede conforme ilustrado (bidimensionalmente) na figura 2.13.

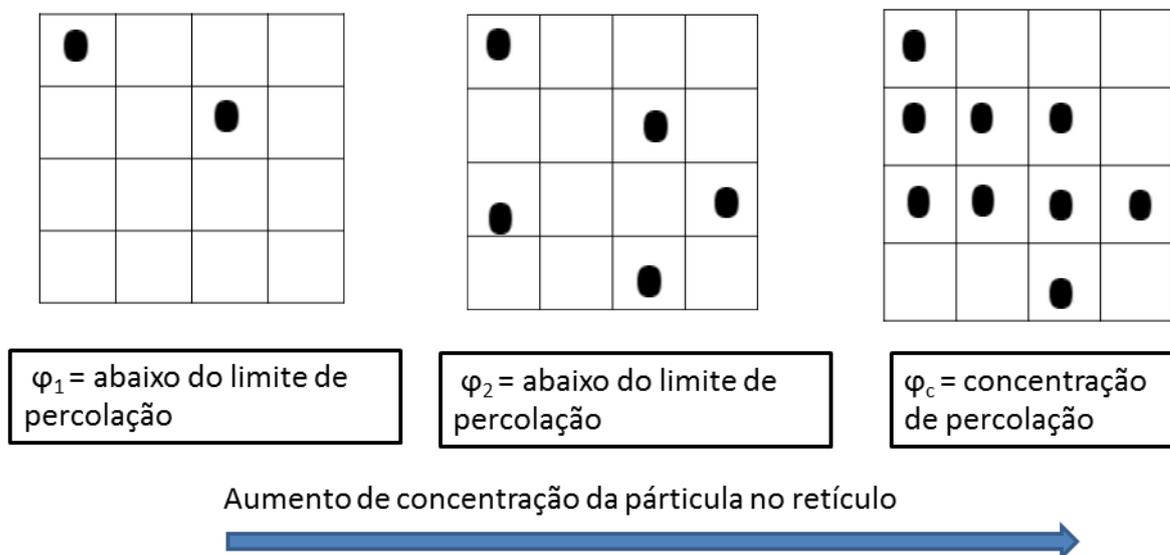


Figura 2.13 Aumento da probabilidade de todas as partículas se tocarem conforme φ se aproxima de φ_c .

Pela figura 2.13, pode-se observar que conforme as partículas são introduzidas no retículo, aumenta a probabilidade de que cada uma seja tocada por suas vizinhas mais próximas, em outras palavras, existe uma concentração limite de partículas na qual a probabilidade de elas formarem uma rede interconectada é igual a 100%.

Vale lembrar também que uma boa interação entre o polímero e a cerâmica é necessária. Pois, se a interface entre os dois materiais for ruim, as propriedades serão prejudicadas, inclusive a constante dielétrica pode ser diminuída por conta da presença de vazios no material [8]. Por essas questões, em alguns casos, pode ser requerida a utilização de um agente de acoplamento para melhorar a interface do sistema.

Por outro lado, a interface pode auxiliar no aumento da polarização interfacial. Quanto maior a diferença entre as propriedades (resistividade e a capacitância) da carga e da matriz, mais a recorrência desse tipo de polarização será otimizada. Dessa maneira, a diferença entre as características da carga e da matriz pode aumentar a permissividade dielétrica do compósito (ou nanocompósito) final. Pensando nisso, e também por achar que um agente de acoplamento poderia alterar de maneira indesejada as propriedades da NCBCO optou-se por adicionar o material cerâmico sem nenhum tipo de agente de acoplamento ao polímero, até porque, a mistura entre a cerâmica *high-k* e o PVDF mostrou-se promissora em termos de propriedades combinadas conforme obtido por Kum-Onsa et al [52].

A estrutura ideal é difícil de ser modelada, porém, a quantidade de carga necessária pode ser calculada pensando na teoria da percolação descrita.

A literatura específica traz alguns modelos [53-55] úteis no sentido de quantificar o teor volumétrico de nanopartícula que deve estar presente em um compósito para que se atinja a permissividade efetiva requerida. Entre eles, o mais tradicional é o conhecido como modelo de Maxwell-Garnet [53], que leva em conta a permissividade da inclusão, a permissividade da fase matriz e a fração volumétrica de cada um dos componentes. A equação (2.10) mostra como essas variáveis se relacionam nesse modelo.

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - 2(1-\varphi_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 + (1-\varphi_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (2.10)$$

Onde ε_{eff} é a permissividade efetiva do compósito, ε_1 é a permissividade da matriz, ε_2 é a permissividade da inclusão, φ_1 é a fração volumétrica do polímero. Barber et al [53] se dedicaram a estudar os modelos mais realísticos que preveem a permissividade real em materiais bifásicos. O modelo representado pela equação (2.11) é uma adaptação do modelo de Maxwell-Garnet, levando em conta exatamente as mesmas variáveis, conhecido como modelo de Bruggmann. Este modelo se diferencia do de Maxwell-Garnet utilizando a mesma ideia da teoria da percolação, como se a matriz fosse um retículo vazio a ser preenchido pelas partículas, não sendo simplesmente uma

média ponderada. O terceiro e último modelo aqui apresentado, derivado por Jylha et al [54], é chamado pelos autores de novo modelo. Neste equacionamento, a geometria da partícula, além da quantidade dela na matriz, é também levada em consideração, isto é, pelo menos, o seu grau de excentricidade é considerado. Assim, para partículas esferoides, pode ser introduzida uma nova variável N_j conforme demonstrado na equação (2.12).

$$\varphi_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - \varphi_1) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (2.11)$$

$$(1 - \varphi_1) = 1 + (N_j - 1) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} - N_j \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right)^{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \quad (2.12)$$

Na qual N_j é o fator geométrico genérico. Ele varia conforme a direção N_x , N_y ou N_z . Como os cálculos são feitos para esferoides, sempre tem-se $a_x = a_y \neq a_z$ (sendo a_z , a_x e a_y as medidas dos eixos), assim, N_x sempre será igual a N_y e ambos serão a metade de $1 - N_z$. Quando as partículas estudadas são do tipo esferoide conhecido como oblato (esferoide no qual $a_z < a_x = a_y$) pode-se calcular o N_z através da equação (2.13), na qual e é a excentricidade da partícula dada pela equação (2.14).

$$N_z = \frac{1+e^2}{e^3} [e - \tan^{-1} e] \quad (2.13)$$

$$e = \sqrt{\left(\frac{a_x}{a_z}\right)^2 - 1} \quad (2.14)$$

Para os casos em que os esferoides são do tipo prolato (esferoide no qual $a_z > a_x = a_y$), o N_z é calculado através da equação (2.15).

$$N_z = \frac{1-e^2}{2e^3} \left[\ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 2e \right] \quad (2.15)$$

Nesta equação e é calculado de outra forma de modo a não tornar o radicando negativo:

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{a_x}{a_z}\right)^2} \quad (2.16)$$

Como a quantidade de carga necessária para se obter uma permissividade efetiva da ordem de 10^3 obtida por essa modelagem proposta mostrou-se demasiada grande, surgiu a ideia de obter um compósito híbrido de modo a não arriscar perder a flexibilidade dos nanocompósitos produzidos ou seja, adicionando uma carga condutora de elevada razão de aspecto poderia se conseguir a mesma propriedade dielétrica com uma quantidade bem mais reduzida de perovskita [3]. A nanocarga condutora mais indicada para desempenhar tal papel seriam os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT).

Na literatura, os nanocompósitos híbridos são facilmente encontrados [3-6,56,57]; associar uma carga condutora a uma dielétrica tem se mostrado vantajoso, pois, acaba fazendo com que o compósito tenha as mesmas propriedades com um menor teor das duas cargas envolvidas. Isto é bom, pois, as propriedades de processabilidade e flexibilidade do material polimérico acabam não se perdendo conforme já mencionado. Nos compósitos de polímero e cerâmica, o alto teor de partículas costuma provocar aglomerações que podem resultar no aumento da permissividade imaginária do material, prejudicando a aplicação potencial. Já o compósito com cargas condutoras, conforme foi detalhado anteriormente, trabalha com concentrações muito próximas ao limite de percolação, e a diferença entre a quantidade de carga necessária para formar uma rede de minicapacitores ao longo da matriz e a para percolar costuma ser muito pequena. A percolação não é benéfica quando se quer fazer um capacitor, pois, ela pode gerar um compósito condutor [3]. Esses problemas são duas justificativas para a utilização do compósito híbrido. Existem duas formas de dispersar a fase condutiva neste tipo de compósito; elas podem ser adicionadas diretamente na nanocarga, ou na matriz previamente. Pelo que foi apresentado, nesse estudo, partimos de 50% em massa de perovskita, pouco abaixo do que seria o considerado ideal pelos modelos (75%). Então, foram traçados dois caminhos: o de aumentar a quantidade de carga e o de manter essa quantidade e adicionar uma carga condutora. O ideal seria diminuir a quantidade de perovskita ao adicionar a carga condutora, mas, como se tratava de um estudo inicial com caráter de teste, decidiu-se manter tal quantidade.

Sabendo as classes de materiais a serem utilizadas, sabendo em que proporção esses serão misturados e como seus parâmetros estruturais podem influenciar na propriedade do material final, o estudo estaria quase todo planejado. No entanto, a literatura nos traz diversas opções de materiais que poderiam desempenhar as funções buscadas neste estudo; assim, os mais adequados, os já supracitados polímeros (PVDF, P(VDF-TrFE),) foram escolhidos levando em conta as opções citadas anteriormente. Porém, a NCBCTO foi escolhida entre diversas outras opções discutidas a seguir.

2.5 Cargas com alta permissividade dielétrica (*high-k*)

-Cerâmicas

Muitos trabalhos recentes relacionam os aspectos estruturais com as propriedades dielétricas das perovskitas [58-77]. Han et al [64], por exemplo, produziram a perovskita LnPbMgSbO_6 e estudaram a correlação entre a distorção causada na rede pela substituição de um íon Pb por outro de tamanho diferente e a mudança nas propriedades dielétricas. Após a substituição do íon Pb por uma terra rara (lantânio), o fator de tolerância e também o número de coordenação do sistema cristalino se modificaram. Ambos foram reduzidos, assim o octaedro BO_6 (inscrito na célula unitária) teve seus ângulos amplamente modificados de modo que a distorção na rede foi muito grande; a mudança que esta substituição ocasiona nas propriedades dielétricas é drástica, pois, os elementos com diferentes cargas de-localizam as cargas elétricas. Nos íons Mg e Sb, por possuírem o orbital p como o orbital mais externo, tanto a polarização quanto a condução são dificultadas e esse material apresenta baixa permissividade e baixo fator de perda, pouco dependentes da frequência; conforme se diminui o tamanho do íon do lantânio colocado como impureza substitucional; a constante dielétrica diminui mais ainda. Este resultado possui uma grande importância tecnológica, pois, além desse material ser um sensor piezoelétrico, também se constatou que é possível ajustar o valor de ϵ' apenas modificando o tamanho dos íons substitucionais na rede, mas esse caso especificamente não seria útil para aplicação como supercapacitor por conta da baixa constante dielétrica. Bai et al [68] publicaram um estudo com resultados

semelhantes, porém, não apenas correlacionaram a distorção da rede com as propriedades dielétricas, mas, também com as perdas magnéticas inerentes ao fenômeno.

Khadhraoui et al [59] sintetizaram a perovskita $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3$ e verificaram que a condutividade das mesmas é governada pelo tamanho dos grãos, e conseqüentemente, também pela área dos contornos.

Singh et al [60] obtiveram uma perovskita baseada em $\text{BaA}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (A = La, Nd e Sm); sua reação também foi através da mistura de óxidos no estado sólido. O único parâmetro, em termos de propriedades dielétricas, estudado por esses autores foi a constante dielétrica que apresentou um valor bem baixo (~ 60), comparado ao da maioria dos materiais cerâmicos com estrutura perovskita.

Das et al [61] também utilizaram lantanídeos em sua mistura de precursores no estado sólido e obtiveram a perovskita de composição A_2ZnTiO_6 (A=Pr,Gd). Os autores conseguiram baixíssimos valores de perda dielétrica para toda a faixa de frequência em que se concentraram ($\sim 0,005$); no entanto, a aplicação deste material como supercapacitor fica prejudicada quando se observa os valores de constante dielétrica obtidos nesse trabalho (~ 27). Perovskitas com esse comportamento dielétrico também foram obtidas por diversos autores [63-68] recentemente.

Rahmouni et al [63] produziram, também por síntese via estado sólido, a perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,2}\text{Ag}_{0,3}\text{MnO}_3$, e conseguiram altos valores de constante dielétrica ($\sim 10^5$), para uma larga faixa de frequências; no entanto, para os mesmos valores de frequência e temperatura, a perda dielétrica desses materiais foi da mesma ordem que referida constante ($\sim 10^5$). Yang et al [65] obtiveram propriedades dielétricas semelhantes ao estudar as perovskitas LnCoMnO_6 onde Ln=Nd e Sm, também a base de lantanídeos.

Luo et al [73] obtiveram recentemente, ainda em 2018, uma perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com uma constante dielétrica de maior ordem de grandeza ($\sim 10^5$), e ao contrário do que se pensava nos últimos 2 anos o valor altíssimo de

permissividade não se devia de modo majoritário à polarização interfacial e aos mecanismos de barreira de Schottiky [2], mas, também à quantidade de defeitos como vacâncias de oxigênio [73], migração dos defeitos cristalinos e relaxação das cargas na vacância.

Alguns autores apresentaram, ao longo do desenvolvimento desta tese, estudos que classificam determinados tipos de perovskita como bons materiais capacitores [2, 73] algumas delas, inclusive podendo ser sintetizadas com materiais de baixo custo. Kum-Onsa et al [2], por exemplo, sintetizaram uma perovskita $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ via mistura de óxidos e carbonatos no estado sólido. Além do baixo custo dos reagentes envolvidos na síntese, esta perovskita possui altíssima ϵ' ($\sim 2,5 \times 10^4$), e baixo $\tan\delta$ ($\sim 0,038$) a 1kHz. Todos esses fatores nos levaram a concluir que esta perovskita seria a mais indicada para ser usada neste trabalho, pois, nos fornece a propriedade requerida com matérias primas de baixo custo tendo, assim, um interesse tecnológico bastante visado para a produção de um compósito supercapacitor.

Ademais, a maioria dos trabalhos relacionados à incorporação de perovskitas em polímeros fluorados reporta uma permissividade em torno de 10^2 a 1 kHz com uma fração volumétrica de 50% [52], enquanto que com a mistura dessa perovskita no polímero PVDF, Kum-Onsa conseguiram dobrar esse valor, obtendo um $\tan\delta$ de 0,83 o que denota uma boa interação da perovskita com o polímero, pois, ela foi capaz de melhorar a propriedade do mesmo.

Verificando o panorama da literatura pode-se dizer que são considerados materiais *high-k*, os que possuem valores muito altos de ϵ' (10^4 a 10^6) e valores muito baixos de ϵ'' (10^{-2} a 10^0). A figura 2.14 situa as classes de materiais estudadas conforme seu valor de ϵ' definindo que faixa desse valor classificaria o material como um supercapacitor ou um *high-k*. A letra *k* é utilizada, pois, alguns trabalhos tratam o valor de permissividade complexa (ϵ^*) como *k* e os valores de permissividade real (ϵ') como *k'* e o de permissividade imaginária (ϵ'') como *k''*.

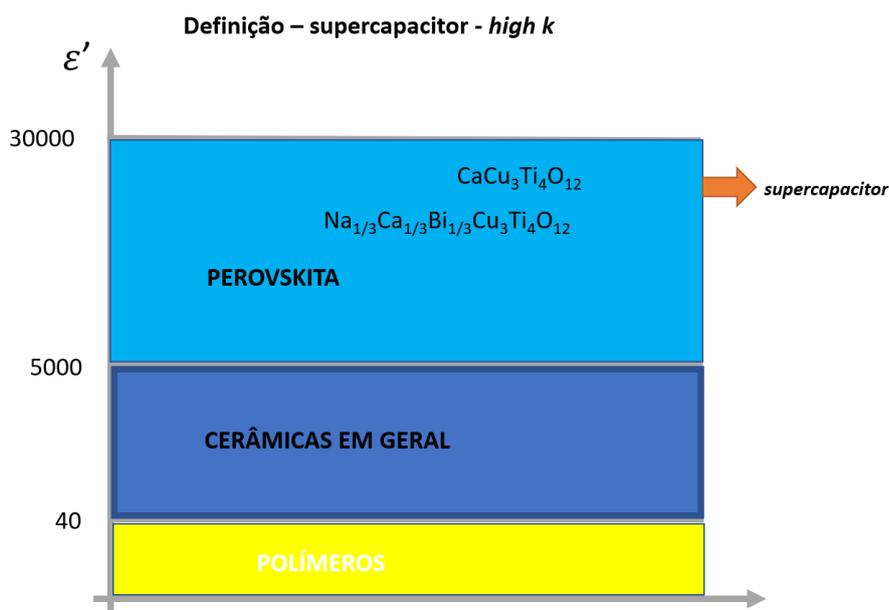


Figura 2.14 Classes de materiais e seus valores de permissividade real (para os supercapacitores ou *high-k* esses valores variam entre 10^4 e 10^5 ; o início dessa faixa está marcado pela seta laranja)

2.6 Formas de obter a perovskita NCBCTO

Na parte de obtenção dos materiais cerâmicos, também é relevante pensar nos métodos de síntese que serão utilizados para obter as perovskitas; o principal, e mais usual é a síntese no estado sólido. No entanto, outros métodos são mais eficientes quando o objetivo é a obtenção de partículas nanométricas; um deles é o método precursor polimérico e o outro o método de síntese por combustão. Esses três métodos de síntese cerâmica são descritos a seguir:

a) Síntese no Estado sólido (SSS)

A técnica de síntese no estado sólido consiste de uma reação em estado sólido que ocorre através da difusão dos cátions em sua forma precursora para a forma final, a difusão é acelerada por temperatura em um processo chamado calcinação.

Kum-Onsa et al [2] utilizaram como matéria prima os seguintes óxidos e carbonatos: Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), Carbonato de Cálcio (CaCO_3), óxido de Bismuto (Bi_2O_3), óxido de cobre (CuO) e óxido de titânio (TiO_2) para obter a

perovskita $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. O processo foi iniciado com a desaglomeração e mistura dos pós (constituídos de cada matéria prima) no moinho de bolas por 24h a temperatura ambiente e em solução alcoólica; posteriormente, o pó obtido dessa mistura foi calcinado por 6h a 900°C. Em sequência, o pó foi prensado na forma de pastilhas e sinterizado às temperaturas de 1060, 1070 e 1080 °C e por 5 horas; a sinterização a 1080 °C também foi repetida com o tempo de 10h. As pastilhas foram caracterizadas por difração de raios-x, EDS (*electron diffraction scattering*), e microscopia eletrônica de varredura. Os autores verificaram a existência de uma única fase e também uma grande influência dos diferentes processos de queima, sendo que a queima a temperaturas mais baixas resultou em uma morfologia de grãos que contribuiu para o valor mais alto de constante dielétrica obtido por eles (~25000). Neste trabalho, esta foi a primeira técnica testada devido a sua praticidade.

b) Síntese via reação por combustão (SCS)

Nesta técnica, o que se visa é um aumento repentino de temperatura de modo a formar a fase de interesse, mas, não dar muito tempo para que as partículas cresçam. Em outras palavras, através da combustão espera-se promover a completa nucleação da fase, porém impedir boa parte do crescimento. O que se faz é escolher precursores solúveis, geralmente em água, e quando todos eles estiverem dissociados, de modo que se tenha uma solução homogênea, é adicionado o combustível e então, ao se ter um gel bem espesso e ter a certeza de que grande parte dos voláteis já foi eliminada, leva-se o meio reacional à alta temperatura para que ocorra a queima. Após a queima, a cinza resultante deve ser calcinada por pouco tempo. Em alguns casos específicos [52], principalmente, se não ocorrer a queima, o precursor deve ser calcinado por mais tempo após a reação. Para a NCBCTO esta técnica nunca havia sido testada.

c) Método de falso Pechini ou síntese via precursor polimérico (PPS)

Através desse método é possível obter partículas nanométricas diretamente da síntese sem que se necessite realizar moagem posterior. Esse

método consiste da formação de uma resina a partir de soluções líquidas, ou seja, os pós das matérias primas estão em suspensão em uma solução contendo moléculas orgânicas susceptíveis à polimerização. Esses pós (geralmente óxidos) encontram-se suspensos nessa solução homogênea na proporção correta para a obtenção do pó cerâmico, então, ocorre a polimerização de uma resina específica que atua auxiliando a posicionar os cátions espacialmente; os demais solventes, que não foram polimerizados, evaporam durante o processo de polimerização. A etapa final deste método consiste na pirólise que visa eliminar a resina, resultando na obtenção de um pó fino e homogêneo. A polimerização que é comumente utilizada consiste de uma poliesterificação que combina um poliálcool, como o etileno glicol, por exemplo, com algum ácido α -hidrocarboxílico, como por exemplo, o ácido cítrico [78,79].

O mais comum é que os íons estejam, a princípio, dissociados e, juntamente com o ácido, formem um sal homogêneo (no qual estejam uniformemente distribuídos). Então, adiciona-se o etileno glicol na proporção correta; isso permite que se realize a polimerização. Essa, por sua vez, é catalisada por um aumento de temperatura que também auxilia na eliminação do excesso de solvente. Os cátions suspensos ficam aprisionados nas moléculas orgânicas por conta do aumento de viscosidade oriundo da polimerização das cadeias, mantendo, assim, a distribuição homogênea que já existia entre os mesmos no sal. No fim do processo, o material é pirolisado com o intuito de eliminar a resina. Como ocorre o aprisionamento de gases e a expansão do material obtém-se, após a queima, um material preto e frágil parecido com uma espuma conhecido como *puff* [78]. *Um puff* de alta porosidade é preferido para que se obtenham pós cerâmicos com a menor quantidade possível de aglomerados.

Uma vantagem desta técnica em relação à de síntese no estado sólido consiste do fato de os cátions serem posicionados da maneira adequada enquanto a polimerização ocorre. Além disso, a estequiometria pode ser mantida, obtendo, assim, a cerâmica requerida com a composição correta e o

tamanho de partícula nanométrico. Segundo Câmara et al [78], uma outra vantagem que este método tem está relacionada à homogeneidade química, pois, via difusão (mecanismo que governa a síntese no estado sólido) a mesma não é adequadamente obtida, enquanto que no método Pechini ela é garantida em escala molecular. Vale lembrar que esta técnica também nunca foi utilizada para sintetizar a fase NCBCTO.

A figura 2.15 ilustra as etapas descritas do método precursor polimérico.

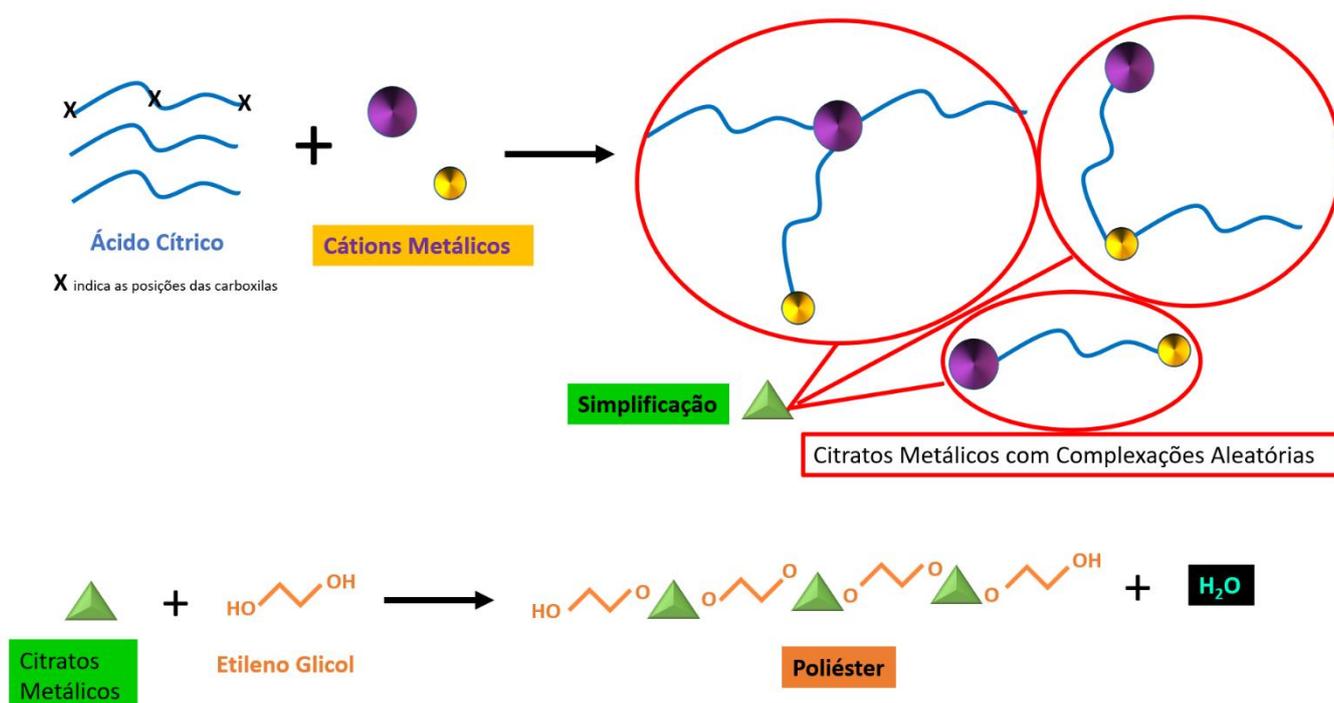


Figura 2.15 Método de síntese cerâmica desenvolvido por Pechini (figura adaptada) [78].

Além dessa busca pela perovskita ideal para esse estudo e uma breve explanação dos melhores métodos para obtê-la, os nanotubos de carbono foram estudados para serem utilizados como carga condutora, uma descrição desses matérias encontra-se a seguir.

2.7 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono consistem em uma folha de grafeno enrolada. É muito difícil obter um nanotubo de parede simples, justamente, pela dificuldade de se isolar as folhas de grafeno no grafite. Tal dificuldade é devida ao fato de, termodinamicamente, várias folhas formando um tactóide serem muito mais estáveis do que uma folha isolada. Pela elevada razão de aspecto (L/D) e condutividade elétrica que os nanotubos apresentam [6], eles têm sido amplamente aplicados em engenharia de componentes de circuitos eletrônicos.

Para a área de nanocompósitos poliméricos, a associação dessas duas propriedades é bastante interessante, pois, a elevada razão de aspecto diminui drasticamente a concentração limite de percolação, requerida no caso de visar a obtenção de nanocompósitos condutores, e a alta condutividade é o que dá a característica desse tipo de compósito. Para a área de nanocompósitos capacitores, o alto L/D e a condutividade também são interessantes, pois, com uma concentração abaixo do limite de percolação se consegue uma rede de mimicapacitores ao longo da matriz, conforme foi explanado anteriormente. A ideia de associar a carga capacitiva com a condutiva consiste em constituir, ao longo do material, um circuito no qual os nanotubos funcionariam como fios que ligam, em série, um capacitor no outro (partículas de perovskita).

Os nanotubos foram escolhidos para serem utilizados como carga condutora neste trabalho, não apenas por essas duas propriedades supracitadas, mas, também pela possibilidade de funcionalizá-los para aumentar a interação dos mesmos com as matrizes.

2.8 Aplicações e tipos de capacitores conforme a faixa de frequência

A faixa de frequências de utilização destes materiais também é importante do ponto de vista tecnológico. A seguir, estão descritas as faixas de frequência de corrente AC/DC em que alguns equipamentos funcionam, sendo utilizados

tanto para aplicações cotidianas, como tecnológicas. Assim, os diferentes valores de permissividades obtidos na faixa de frequência estudada ditarão a aplicação potencial do material de forma muito mais direcionada, isto é, será possível fixar uma frequência de uso, e verificar a propriedade.

A frequência da corrente alternada fornecida para redes elétricas das casas varia entre 50-60 Hz dependendo do país. Para o Brasil, esse suprimento de energia é gerado e fornecido com uma corrente alternada de frequência 60 Hz. Baixas frequências são úteis em projetos de engenharia como motores, por exemplo, e conforme já discutido, as perdas dielétricas são menores nessas frequências. Porém, as vibrações que ocorrem em tais frequências podem prejudicar aplicações em lâmpadas ou até mesmo aplicações aeronáuticas, devido a vibrações perceptíveis que podem ocorrer. Nas aplicações aeronáuticas, aeroespaciais, de extração de petróleo, podem ser encontrados geradores que trabalham a 400Hz, com o intuito de diminuir as vibrações. Os sistemas *mainframe* de computadores foram alimentados por muito tempo também com geradores que trabalham nessa faixa de corrente alternada [80-82].

Recentemente, aplicações estéticas também utilizam eletrodos com geradores de alta frequência, mas, por se tratar de um sistema mais simples, as aplicações de supercapacitores acabam sendo mais requeridas para os complexos circuitos de aplicações em engenharia, as de 400Hz, por conta disso a frequência padrão de comparação na literatura é 1kHz.

Com o surgimento de novas tecnologias como 5G, que logo estará disponível nos *smartphones*, materiais que tenham boas propriedades dielétricas nas faixas das ondas de rádio milimétricas (30-300 GHz) serão essenciais [83], ainda assim, a literatura se foca em capacitores com boas propriedades de 1 a 10^6 Hz, utilizando 1 kHz como valor referência, e ainda existe a preocupação de que essas propriedades sejam constantes com a frequência.

A figura 2.16 ilustra as aplicações comentadas e a faixa de corrente alternada utilizada. Também é mostrada a faixa de frequência das ondas

eletromagnéticas milimétricas, faixa na qual os estudos mais recentes de propriedades dielétricas já estão começando a focar.

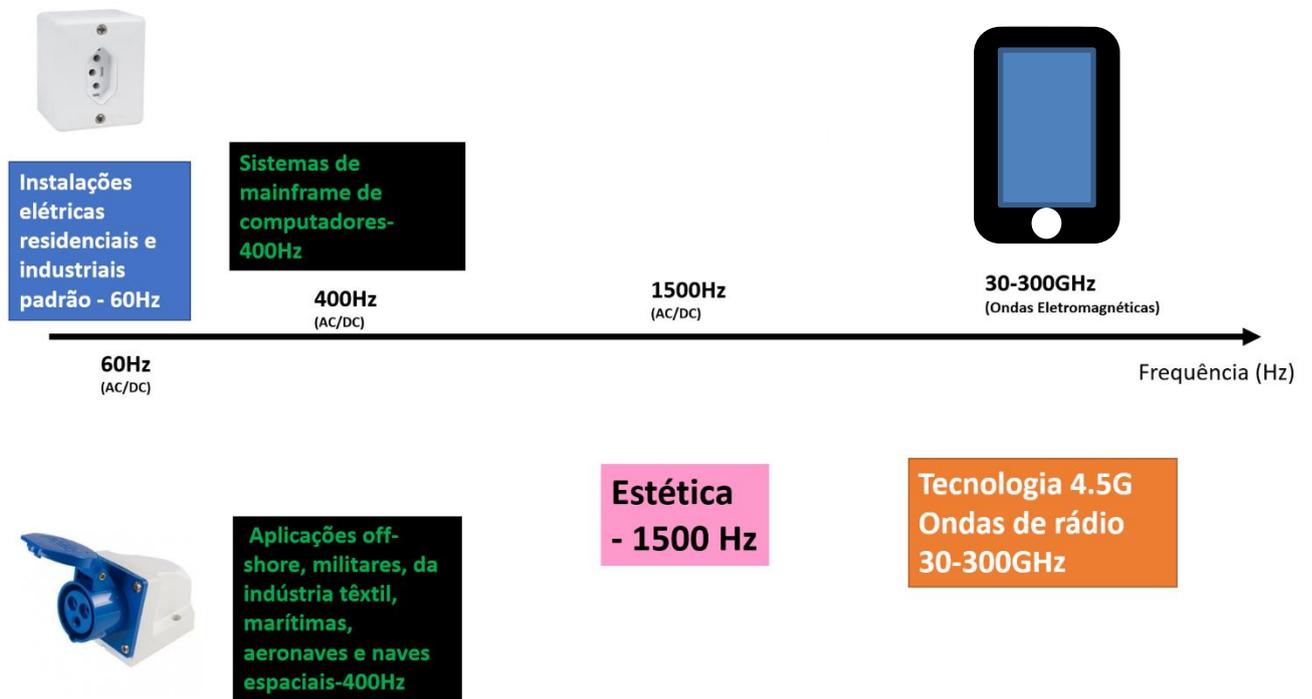


Figura 2.16 Equipamentos que operam em diferentes faixas e corrente alternada e ilustração das ondas milimétricas da tecnologia 4G.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Síntese dos pós cerâmicos

Para reação no estado sólido (SSS) foram utilizados: Óxido de Titânio (TiO_2 ; pureza > 98%) e óxido de Cobre (CuO ; pureza > 99.64%) ambos da Sigma Aldrich; Óxido de Bismuto (Bi_2O_3 pureza > 98%) da Vetec e os carbonatos de cálcio (CaCO_3 , pureza > 99.5%) e sódio (Na_2CO_3 , pureza > 99.5%) da Synth.

Para sínteses por combustão (SCS) e pelo método do precursor polimérico (PPS): Nitrato de Bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Lactato de Titânio ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Ti}$), Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) da Vetec, todos eles com 99% de pureza; o Nitrato de Cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o Nitrato de Sódio (NaNO_3) eram da Synth, também com 99% de pureza. A uréia, o etileno glicol e o ácido cítrico também foram adquiridos dessa empresa.

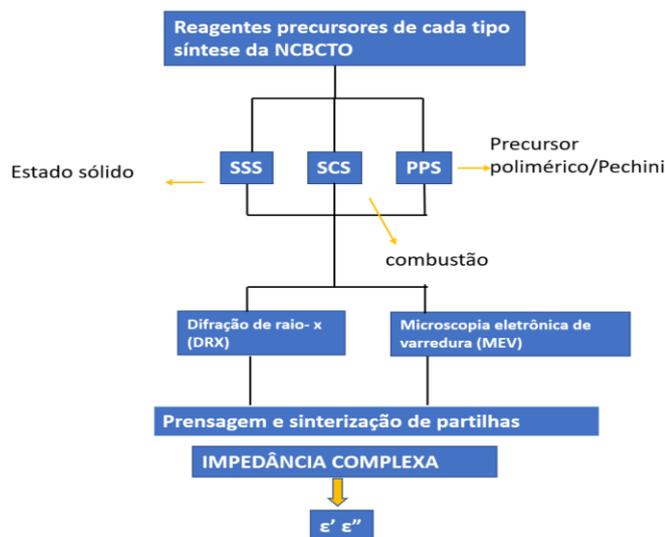
Síntese dos materiais compósitos

A resina PVDF utilizada foi o Kynar 1000 HD da Arkema. O grade do P(VDF-TrFE) utilizada foi o Solvne 250, gentilmente cedido pela Solvay; de acordo com o fabricante esse grade é composto por 25 mol% do monômero TrFE e suas propriedades são: MFI (*melt flow index*) = 12g/10min e peso molecular de 300 kDa. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) utilizadas eram da Nanocyl ($\text{NC7000}^{\text{TM}}$, Belgium) [84]; obtidos por catálise química via deposição de vapor, com densidade 1,75 g/cm³, diâmetro médio de 9,5 nm, comprimento médio de 1,5 μm e área superficial entre 250-300 m²/g. Para solubilizar as resinas foi utilizada a dimetilformamida (DMF) da Synth.

3.2 Métodos

A Figura 3.1 apresenta dois fluxogramas que indicam as principais técnicas experimentais realizadas durante a elaboração desta tese. Os experimentos foram divididos em duas etapas principais.

Etapa 1



Etapa 2

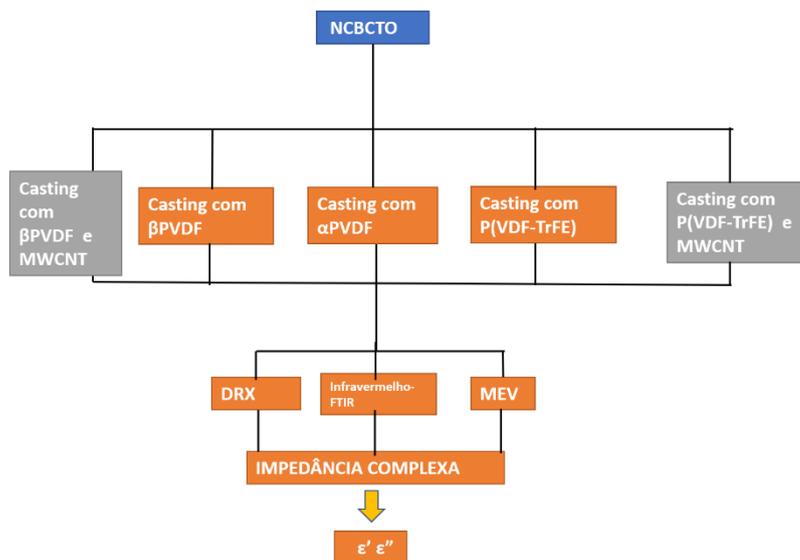


Figura 3.1 Principais etapas experimentais realizadas.

3.2.1 Sínteses e sinterizações das Perovskitas

Síntese do pó via estado sólido (SSS): Para reação no estado sólido (SSS), os óxidos e carbonatos descritos foram misturados na proporção estequiométrica da fase perovskita ($\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). Etanol foi adicionado a essa mistura na razão líquido/sólido 2:1. A suspensão alcoólica foi transferida para um moinho de bolas e foi moída por 24h de modo a promover a desaglomeração e a homogeneização das partículas do pó (mistura de óxidos e carbonatos). Então, a suspensão foi seca a 80°C de modo a evaporar todo o etanol. O pó resultante foi macerado em um cadinho de Ágata. Finalmente, o pó homogêneo foi transferido para um cadinho refratário e foi calcinado a 900°C por 6h.

Síntese via reação por combustão (SCS): Os nitratos e os lactatos descritos acima foram dissolvidos, em proporção estequiométrica, em água deionizada (volume sólidos/ água 1:7) durante um aquecimento constante em torno de 80°C e sob agitação através de um agitador magnético. A reação foi realizada em um cadinho de sílica vítrea. A ureia foi adicionada, então, na proporção de 3:1 conforme calculado pelas valências dos cátions envolvidos. Então, esperou-se a evaporação de toda a água de modo que o único solvente presente no meio fosse a ureia; ao final dessa evaporação o cadinho de sílica foi levado a um forno pré-aquecido a 600°C, deste modo, deu-se início à combustão. Quando toda a chama foi extinta do meio reacional, o forno foi fechado e o cadinho ainda foi mantido a 600°C por quinze minutos de modo a finalizar a eliminação de voláteis. O pó resultante foi finalmente calcinado. Testou-se a calcinação por 20min nas temperaturas de 600, 700 e 800°C. Os difratogramas de DRX mostrados no capítulo de “Resultados e Discussão” mostraram que esse tempo de calcinação não foi suficiente para formar a fase NCBCTO. Apenas o difratograma referente ao pó obtido a 800°C apresentou um indício de que a fase poderia ser obtida nessa temperatura. Por este motivo, a calcinação nessa temperatura foi repetida a diferentes tempos: 40, 60, e 90 min. Evidentemente, antes de todas as calcinações os pós obtidos da síntese por combustão foram macerados em um cadinho de Ágata.

Síntese via precursor polimérico (PPS): Assim como na síntese por combustão, os precursores (nitratos e lactato) citados anteriormente, foram adicionados em quantidades estequiométricas à água deionizada, e os mesmos foram solubilizados sob aquecimento ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) e agitação (agitador magnético). O meio reacional também foi um cadinho de sílica vítrea. Trinta minutos após estar terminada a dissolução dos reagentes, o ácido cítrico foi adicionado. Depois de mais 30 min, o etileno glicol foi adicionado (proporção mássica etileno glicol/ ácido cítrico $\sim 100/70$). A proporção total (em mol) de reagentes foi a razão cátions: ácido cítrico:etileno glicol de 1:4:16. Quando se observou um aumento notável de viscosidade, transferiu-se o cadinho para um forno pré-aquecido a 300°C , e realizou-se, finalmente, a pirólise do polímero por 12h. O *puff* resultante foi, então, macerado em um cadinho de ágata e calcinado a 800°C para poder ser comparado com os pós obtidos por combustão. Os tempos de calcinação foram: 40, 60 e 90 min. Através da utilização dos mesmos tempos que na síntese por combustão, foi possível estudar a influência do tempo de calcinação na eliminação dos voláteis.

Sinterização dos pós resultantes: Todos os pós resultantes das sínteses anteriormente descritas foram prensados em uma prensa Marcon MPH10 usando 190MPa de pressão durante 1 min a temperatura ambiente. Pastilhas de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 1 mm de espessura foram obtidas. Todas as amostras foram sinterizadas em um forno EDG 3-S durante 5h, as temperaturas de sinterização escolhidas foram 1000 e 1080°C . Esse procedimento foi necessário, pois, a medida de impedância complexa não pôde ser realizada em amostras em pó devido a limitações do impedancímetro.

A nomenclatura dos pós sintetizados, calcinados e das pastilhas sinterizadas é mostrada na tabela 3.1.

TABELA 3.1 Nomenclatura das amostras estudadas

Nomenclatura da amostra	Rota de síntese	Período de calcinação a 800 °C (min)	Temperatura de sinterização por 5h
SSS (pó)	Síntese no Estado Sólido (SSS)	-----	-----
SSS-1	Síntese no Estado Sólido (SSS)	-----	1000
SSS-2	Síntese no Estado Sólido (SSS)	-----	1080
SCS (pó)	Síntese por combustão (SCS)	-----	-----
C40	Síntese por combustão (SCS)	40	-----
C60	Síntese por combustão (SCS)	60	-----
C90	Síntese por combustão (SCS)	90	-----
C40-1	Síntese por combustão (SCS)	40	1000
C40-2	Síntese por combustão (SCS)	40	1080
C60-1	Síntese por combustão (SCS)	60	1000
C60-2	Síntese por combustão (SCS)	60	1080
C90-1	Síntese por combustão (SCS)	90	1000
C90-2	Síntese por combustão (SCS)	90	1080
PPS (pó)	Precursor Polimérico (PPS)	-----	-----
P40	Precursor Polimérico (PPS)	40	-----
P60	Precursor Polimérico (PPS)	60	-----
P90	Precursor Polimérico (PPS)	90	-----
P40-1	Precursor Polimérico (PPS)	40	1000
P40-2	Precursor Polimérico (PPS)	40	1080
P60-1	Precursor Polimérico (PPS)	60	1000
P60-2	Precursor Polimérico (PPS)	60	1080
P90-1	Precursor Polimérico (PPS)	90	1000
P90-2	Precursor Polimérico (PPS)	90	1080

3.2.2 Produção dos compósitos

Os compósitos foram produzidos através de mistura por solução (*casting*). O PVDF e o P(VDF-TrFE) foram ambos solubilizados em DMF (35 g/L) com agitação magnética durante 30 minutos. Após a homogeneização e solubilização completas, a solução foi vertida em uma placa de Petri que foi aquecida a 75°C por 8h de modo a evaporar o solvente. As amostras resultantes foram nomeadas **A** (β -PVDF) e **B** (P(VDF-TrFE)). Para a obtenção da fase α , o PVDF puro foi novamente solubilizado em DMF (35g/L), agitado por 30 min e finalmente vertido em uma placa de Petri, porém, neste caso, o solvente foi evaporado a 140°C por

2h; essa amostra foi nomeada **C** (α -PVDF). Para os compósitos, enquanto o mesmo procedimento foi adotado para as matrizes, simultaneamente, uma quantidade de perovskita previamente pesada foi dispersada em DMF (35g/L), também foi utilizada a agitação magnética por 2h. Depois da solubilização do polímero e da dispersão da perovskita, a solução e a suspensão foram misturadas e agitadas conjuntamente por mais uma hora; a dispersão resultante de polímero/perovskita foi igualmente vertida em uma placa de Petri e seca a 75°C (para visar a formação β -PVDF) e a 140 °C (visando a formação α -PVDF). Essas amostras foram nomeadas: **D** (50 wt% β -PVDF /50wt% NCBCTO), **E** (50 wt% copolímero/50wt% NCBCTO) e **F** (50 wt % α -PVDF /50wt% NCBCTO).

Para aumentar a dispersão da perovskita, utilizou-se ultrassom; além da agitação mecânica, foi utilizado um ultrassom de ponteira Unique DES500. As amostras sonicadas foram nomeadas **G** (50 wt% copolímero/50wt% NCBCTO) e **J** (50 wt% β -PVDF /50wt% NCBCTO); para estudar a influência conjunta da sonicação e do aumento do teor de perovskita foi produzida também a amostra **H** (25wt% copolímero/75wt% NCBCTO).

Além disso, para estudar a influência da quantidade de MWCNT presente nos compósitos de polímero/perovskita, dispersões de MWCNT e perovskita foram sonicadas separadamente através do processo descrito anteriormente. Essas dispersões foram, então, misturadas às soluções poliméricas. As amostras resultantes foram denominadas **I** (48,47 wt% copolímero/48,47 wt% NCBCTO /3,06 wt% MWCNT) e **K** (49,89 wt% β -PVDF/49,89 wt% NCBCTO /0,22 wt% MWCNT).

Para estudar a influência da funcionalização do MWCNT nos compósitos, MWCNT com terminações carboxílicas (COOH-MWCNT) foram utilizados [84]. Os compósitos foram preparados através da sonicação dos COOH-MWCNT e da perovskita em dispersões em DMF no equipamento já descrito. As amostras foram nomeadas **L** (49,92 wt % β -PVDF /49,92 wt% NCBCTO /0,159 wt% COOH-MWCNT) e **M** (49,92 wt % β -PVDF /49,92 wt% NCBCTO /0,159 wt%MWCNT). A Tabela 3.2 resume as composições descritas de cada amostra.

Tabela 3.2: Descrição das amostras produzidas em solução via *casting*

Descrição	Nome
β -PVDF	A
PVDF-co-TrFE (copolímero)	B
α -PVDF	C
50 wt% β -PVDF /50wt% NCBCTO	D
50 wt% copolímero/50wt% NCBCTO	E
50 wt % α -PVDF /50wt% NCBCTO	F
50 wt% copolímero /50wt% NCBCTO (sonicado)	G
25wt% copolímero /75wt% NCBCTO (sonicado)	H
50 wt% β -PVDF /50wt% NCBCTO (sonicado)	J
48.47 wt% copolímero/48.47 wt% NCBCTO /3.06 wt% MWCNT (sonicado)	I
49.89 wt% β -PVDF/49.89 wt% NCBCTO /0.22 wt% MWCNT (sonicado)	K
49.92 wt % β -PVDF /49.92 wt% NCBCTO /0.16 wt% COOH-MWCNT (sonicado)	L
49.92 wt % β -PVDF /49.92 wt% NCBCTO /0.16 wt% MWCNT (sonicado)	M

3.2.3 Caracterização das amostras

Difração de raios X de alto ângulo (DRX)

Primeiramente, as amostras cerâmicas (pós e pastilhas) e, posteriormente, os nanocompósitos poliméricos foram caracterizadas por difração de raios x de alto ângulo (DRX); para tal, foi utilizado um equipamento Rigaku Ultima IV com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,154\text{nm}$). As análises foram realizadas utilizando a varredura de 5 a 90° (valores correspondentes a 2θ). A velocidade de varredura foi $2^\circ/\text{min}$.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas componentes dos pós obtidos, o tamanho de grão nas pastilhas sinterizadas, bem como a distribuição e dispersão das mesmas nos nanocompósitos foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os equipamentos utilizados foram um Phillips XL-30 FEG e um FEI Magellan 400L. As distribuições dos tamanhos de partículas e dos tamanhos de grão nas amostras sinterizadas foram calculados utilizando as micrografias obtidas através do Software Image Pro plus 6.0.

Densidade aparente das pastilhas cerâmicas sinterizadas

A densidade aparente (D_a) das pastilhas sinterizadas foi calculada utilizando o princípio de Arquimedes através da imersão em álcool isopropílico, realizada durante 24h a temperatura ambiente. Foram levadas em consideração no cálculo a massa seca (M_s), a massa imersa (M_i) e a massa úmida (M_u). A balança utilizada para tais aferições foi uma Metler Toledo AX 204. A densidade aparente foi calculada utilizando a equação (3.1), enquanto a porosidade aparente (%AP) e absorção de água (%WA) foram calculadas utilizando as equações (3.2) e (3.3) respectivamente.

$$\%DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{\text{álcool}} \quad (3.1)$$

$$\%AP = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$\%WA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde $\rho_{\text{álcool}}$ é a densidade do álcool isopropílico no qual as pastilhas permaneceram imersas.

Analisar a densidade das partículas em comparação com a densidade da fase, ou, em outras palavras, analisar a porosidade, torna-se importante uma vez que as propriedades dielétricas estão diretamente relacionadas com a porosidade. A permissividade complexa do material será, basicamente, uma regra de mistura levando em conta a permissividade do ar, a permissividade da

fase, e as quantidades volumétricas relativas de fase e ar (porosidade). No caso de se ter uma fase gasosa e uma sólida, a permissividade final terá um valor intermediário entre os valores das permissividades de cada uma das fases [85].

Medidas Dielétricas

A impedância complexa $Z^*(\omega) = Z' - iZ''$, onde ω é a frequência angular, Z' é a impedância real e Z'' é a impedância imaginária foi medida em um impedancímetro Solartron SI1260 entre as frequências 1 e 10^6 Hz a temperatura ambiente, e voltagem de 500mV. Essas medidas foram feitas tanto para as pastilhas cerâmicas quanto para os filmes poliméricos e filmes de compósitos poliméricos. Para as medidas realizadas nos filmes poliméricos, foi utilizada uma interface dielétrica recomendada para aumentar a precisão de amostras muito resistivas. As medidas foram feitas a temperatura ambiente, pois, o PVDF e o copolímero fundem a 180°C e 160°C , respectivamente, e como o objetivo principal era o compósito com propriedade supercapacitora, a ser aplicado em temperatura ambiente, não foi necessário estudar o comportamento dielétrico em função da temperatura.

Para quaisquer materiais, dos valores de $Z^*(\omega)$, a permissividade complexa $\epsilon^*(\omega) = \epsilon' + i\epsilon''$, onde ϵ' é a permissividade real, e ϵ'' é a permissividade imaginária, pôde ser calculada através das equações 2.8 e 2.9 conforme já explicado. O fator de dissipação $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ também foi computado.

Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para verificar as fases presentes nos filmes de PVDF foi utilizada a análise de infravermelho resolvida por transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um acessório de refletância atenuada com cristal de seleneto de zinco, no modo ATR.

Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Para estudar as transições térmicas que ocorreram nos compósitos, foi utilizada calorimetria diferencial exploratória (DSC). O equipamento utilizado foi um Q2000 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de -70 até 250°C a

uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O resfriamento foi realizado de 250 até -70°C. Também foi utilizada a mesma taxa de variação de temperatura para o resfriamento (10°C/min).

Análise dinâmico-mecânica (DMTA)

Para constatar a flexibilidade dos nanocompósitos que se mostraram mais promissores em termos de propriedades dielétricas foi realizada uma análise dinâmico-mecânica em um equipamento DMA Q800 da TA Instruments. Os ensaios foram realizados no modo *single cantilever* à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 0,2 a 50 Hz e a amplitude de deformação utilizada foi 15µm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos pós cerâmicos

Os difratogramas de raios X referentes às amostras em pó obtidas pelas sínteses SSS, SCS e PPS podem ser encontrados na figura 4.1.

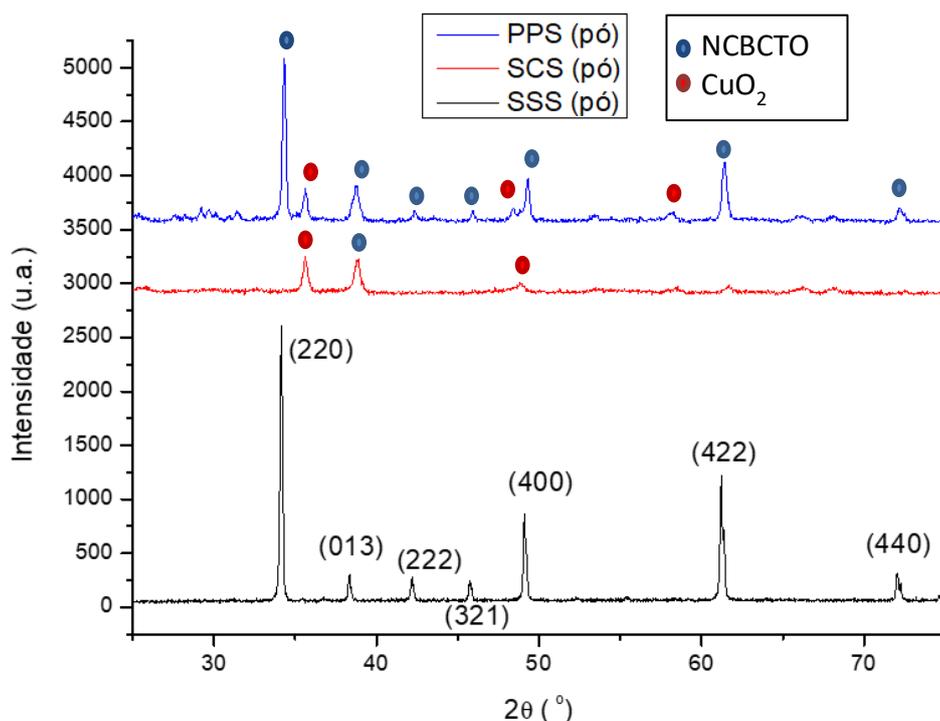


Figura 4.1 DRX obtidos dos pós resultantes das sínteses por SSS, SCS e PPS.

Por esses difratogramas é possível observar que apenas o pó obtido através de SSS forneceu a fase NCBCTO pura, conforme era esperado uma vez que se utilizou a mesma condição que Kum-Onsa et al [2]. Na síntese por SCS, não se obteve a fase requerida, enquanto que por PPS, tal fase foi obtida, porém, o difratograma denota a presença de impurezas (o que pode ser concluído pelo surgimento de picos adicionais em $2\theta = 35.7, 48.2, 58.2$ e 66.1°); isto denota também cristalização incompleta (curvas contendo ruídos).

4.2 Tratamentos térmicos pós-síntese

Por conta da não formação da fase de interesse durante as sínteses SCS e PPS, os pós obtidos através desses métodos de síntese foram submetidos a tratamentos térmicos. Para o pó obtido via SCS aplicou-se calcinação a 600, 700 e 800°C durante 20 min. Nenhuma dessas condições foi capaz de promover a formação da fase NCBCTO pura, conforme mostra a figura 4.2; ainda assim, no difratograma referente à calcinação realizada a 800°C (curva azul), podem ser encontrados os picos que identificam planos cristalográficos ((220), (013) e (422)) presentes na cerâmica NCBCTO. Além disto, nesta mesma curva, um pico intenso pode ser observado em $2\theta = 35,8^\circ$. Este pico foi atribuído à presença de CuO conforme já reportado na literatura [2].

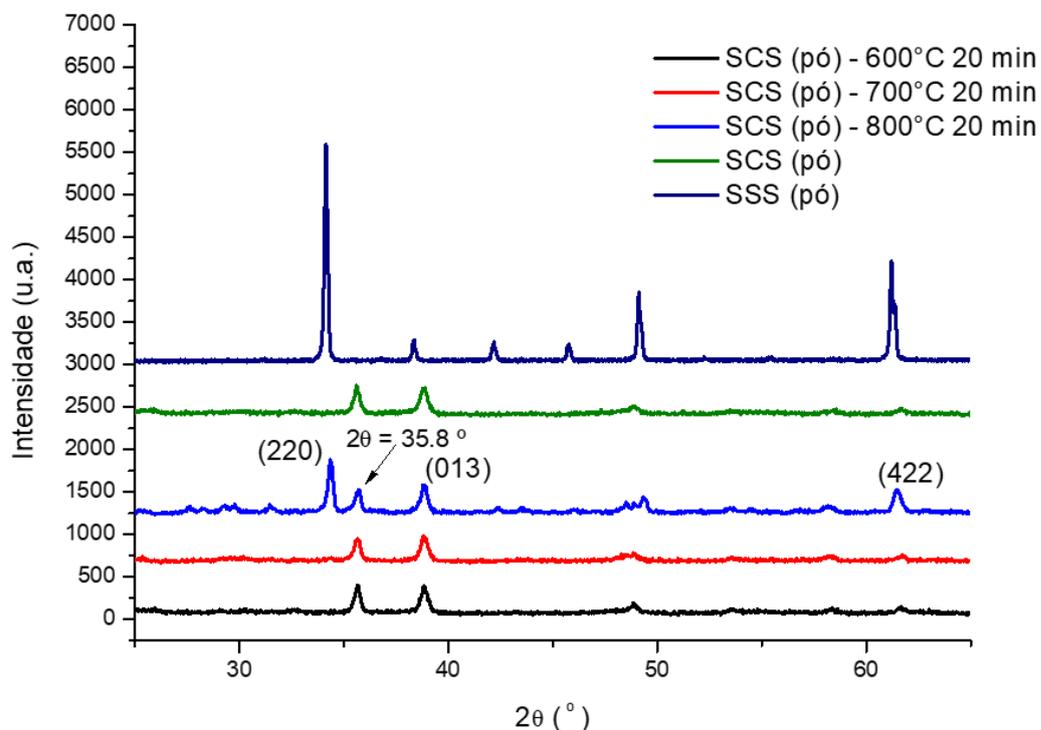


Figura 4.2 Difratogramas de todos os pós obtidos via SCS e calcinados a diferentes temperaturas.

Por esses resultados obtidos, decidiu-se aumentar o tempo de calcinação dessa temperatura de 800°C, pois, foi a menor temperatura capaz de dar início

à formação da fase de interesse. Optou-se por não utilizar temperaturas maiores devido a intenção de obter a fase com o menor tamanho de partícula possível, já que temperaturas mais altas poderiam promover esse crescimento de forma muito mais acelerada do que se fosse aumentado o tempo de calcinação. Então, promoveu-se o tratamento térmico a 800°C pelos tempos de 40, 60 e 90 min. Os difratogramas referentes aos pós de SCS tratados a 800°C nesses diferentes tempos podem ser observados na figura 4.3 comparados ao difratograma referente a síntese SSS que forneceu a fase pura.

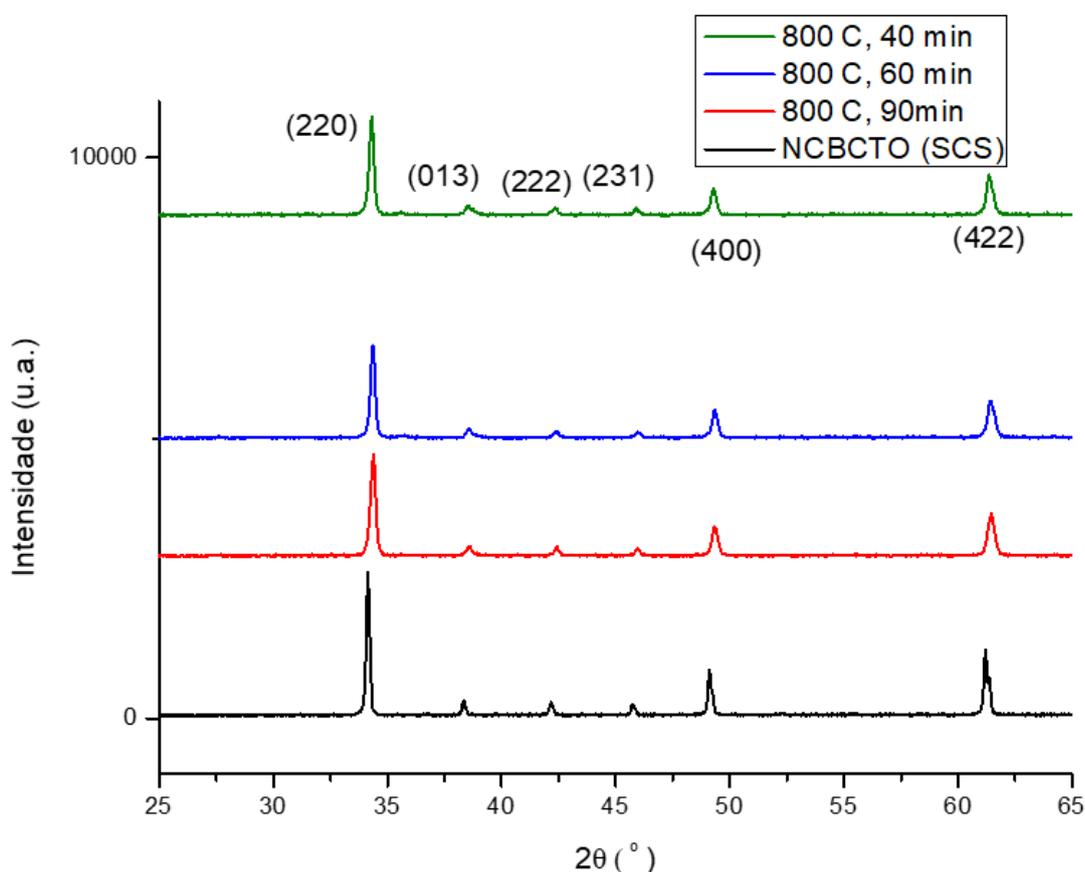


Figura 4.3 Difratogramas de Raios-X de alto ângulo obtido para as amostras sintetizadas por SCS calcinadas a 800°C por diferentes períodos de tempo.

Por esses difratogramas, pode-se concluir que o tratamento térmico a 800°C por períodos mais prolongados permitiu a formação da fase NCBCTO nos pós obtidos através da rota SCS.

Os pós sintetizados por PPS, conforme comentado anteriormente, deram origem à fase NCBCTO, porém, o difratograma evidenciou a presença de impurezas. Na tentativa de eliminar tais impurezas, os pós obtidos por PPS foram submetidos à calcinações nas mesmas condições em que foram realizadas para os pós obtidos por SCS, isto é, o *puff* obtido via PPS, ao invés de ser calcinado por apenas 20min (o que fazia parte do procedimento), foi calcinado por 40, 60 e 90 min na temperatura de 800°C. A figura 4.4 mostra os difratogramas referentes a esses pós calcinados. Entretanto, o aumento do tempo não foi capaz de eliminar as impurezas, em outras palavras, os picos a 35.7; 48.2 e 58.2° (marcados com pontos vermelhos) ainda estão presentes, como pode ser observado na mesma figura.

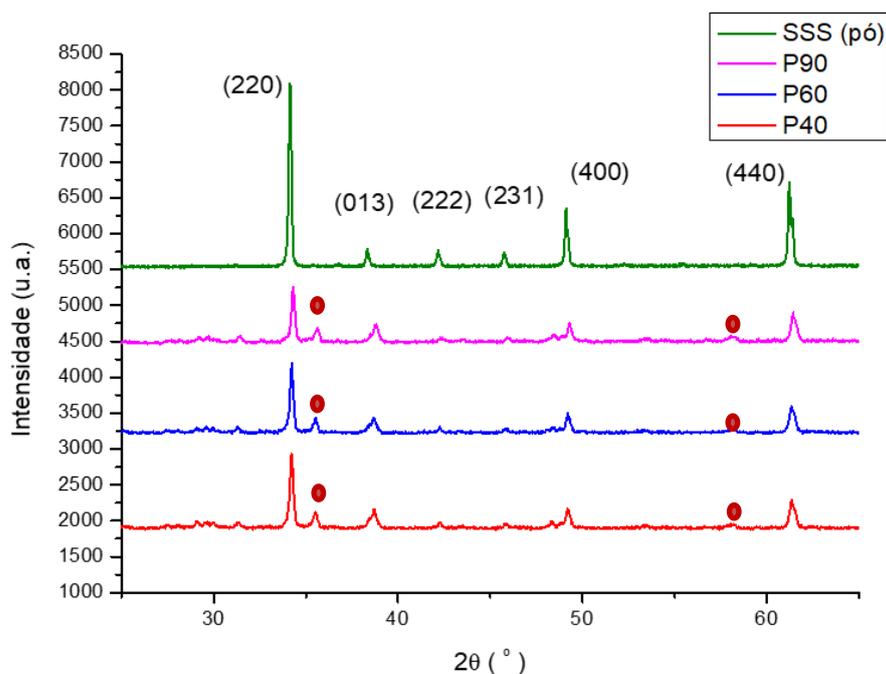


Figura 4.4 DRX das amostras sintetizadas por PPS e calcinadas a 800°C durante diferentes períodos de tempo.

A presença de picos referentes às impurezas pode ser atribuída à conversão incompleta da fase NCBCTO. Este fenômeno, geralmente é ocasionado pela nucleação não controlada de fases, que por sua vez, tem como causa a complexação não aleatória dos cátions (pelo ácido cítrico) em solução. Neste tipo de sistema, que visa a formação de um óxido, no qual se tem quatro ou mais cátions, as fases começam a nuclear em um tempo pequeno após a eliminação dos precursores orgânicos. Nessas condições, o crescimento de tais fases não pode ser controlado. A reação ideal seria aquela na qual o produto se mantém amorfo até a completa nucleação da fase de interesse; isto poderia ser controlado através da homogeneidade dos precursores [86], e uma forma de atingir tal homogeneidade seria fazendo soluções separadas de cada precursor a serem misturadas apenas após a total dissociação de todos eles. Não se realizou a síntese com soluções separadas, pois, conseguiu-se por estado sólido, um pó menos aglomerado, já livre de impurezas e com um tamanho de partícula aceitável para a produção do compósito, conforme será discutido posteriormente.

A figura 4.5a mostra a micrografia de MEV referente ao pó de NCBCTO obtido via SSS. Nesta micrografia, podem ser observadas partículas com formato de esferoides, a moda dos diâmetros médios de partícula foi em torno de 750nm e a média foi em torno de 950nm, mas, ainda é possível observar algum tipo de aglomeração entre as partículas. As figuras 4.5b e 4.5c são micrografias referentes aos pós obtidos *via* SCS e PPS, as amostras observadas são as obtidas após 40min de calcinação. Escolheu-se estas amostras, pois, representariam o menor tamanho de partícula obtido, e também porque o DRX referente a cada método (SCS e PPS) não evidenciou grandes diferenças entre as fases obtidas com diferentes tempos de calcinação.

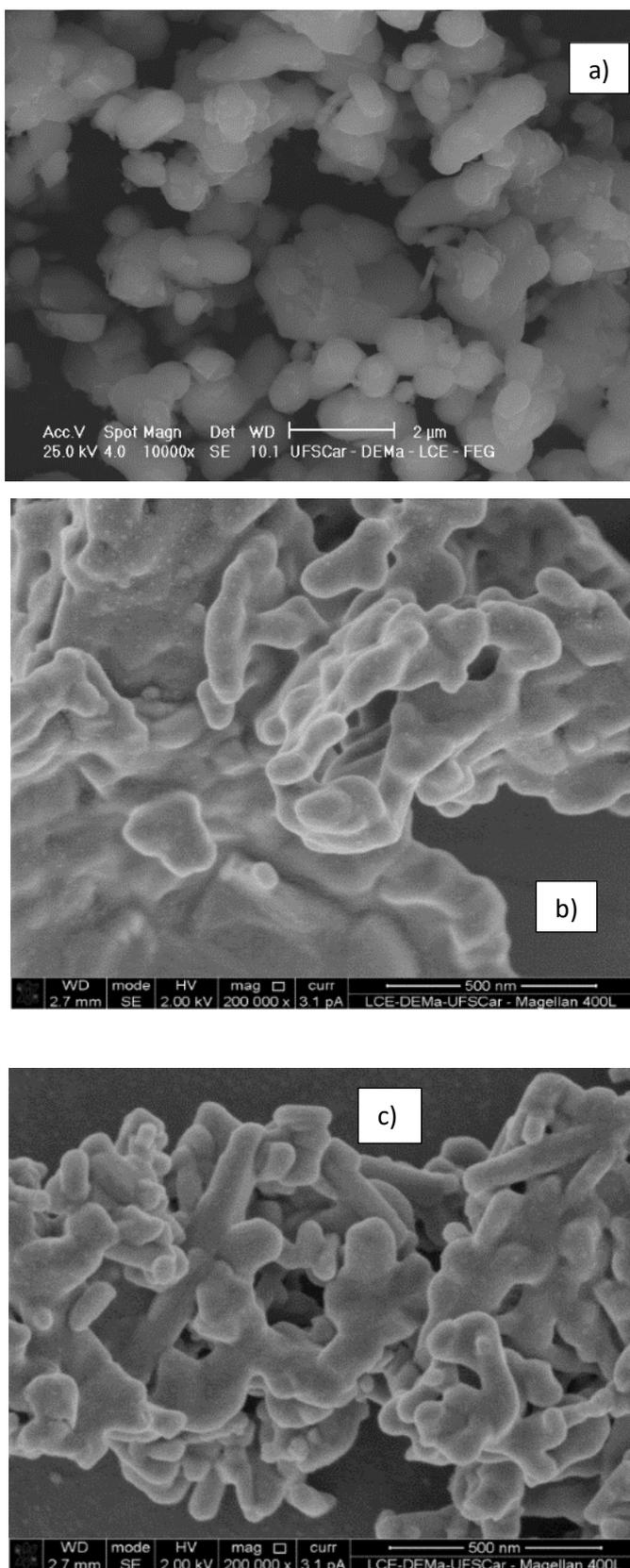


Figura 4.5 a) Pós provenientes das sínteses SSS (SSS pó); b) Amostra C40; c) Amostra P40.

4.3 Sinterização

Todas as amostras obtidas pelas diferentes rotas foram prensadas e posteriormente sinterizadas a 1000 e a 1080°C. O resultado do DRX das pastilhas sinterizadas a diferentes temperaturas pode ser encontrado na figura 4.6.

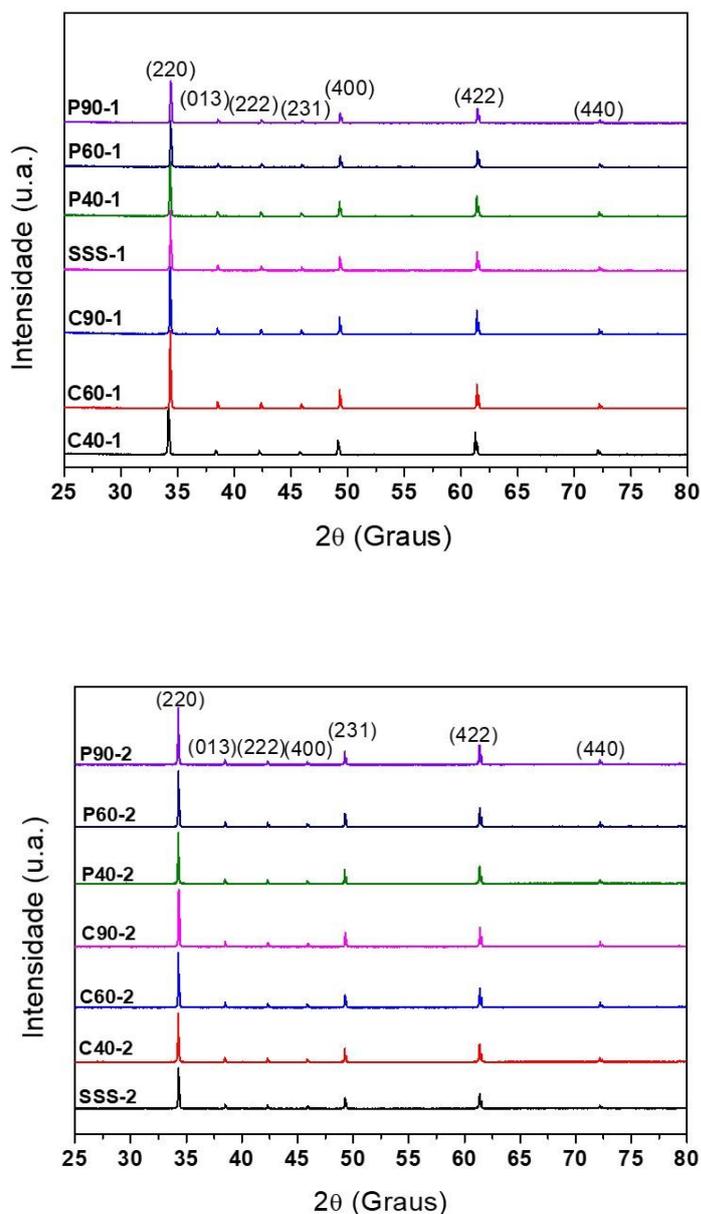


Figura 4.6 Difrátogramas referentes as amostras (a) sinterizadas a 1000°C ; (b) sinterizadas a 1080°C.

Após as duas sinterizações, a fase NCBCTO foi obtida pura em todas as pastilhas; as impurezas, portanto, acabaram por ser eliminadas, como pôde ser observado na figura 4.6. Todas as pastilhas tiveram a densidade, a porosidade e a absorção de líquido aferidas conforme mostra a tabela 4.1. Os valores obtidos, para as pastilhas sinterizadas a 1000°C, de densidade e porosidade foram muito similares variando dentro da margem de erro experimental, o que significa que independente da rota de síntese, os valores de densidade e porosidade gerado nas amostras foram consequência da temperatura de sinterização. A densidade mais baixa (3,43 g/cm³) foi obtida na amostra P90-1, enquanto que a mais alta (3,91 g/cm³), foi obtida na amostra P60-1. Conseqüentemente, a amostra de maior porosidade (34,95 %) também foi a P90-1, e a menos porosa também foi a P60-1 (25,54 %). Observa-se, no ensaio de absorção de líquido, a mesma tendência: a P90-1 teve a maior absorção (7,95 %) enquanto a P60-1 foi a que absorveu menos líquido (5,09 %), como esperado.

Como o valor de porosidade estava muito alto, novas pastilhas foram prensadas e sinterizadas a 1080°C, conforme já descrito; essa nova temperatura de sinterização aumentou a densidade aparente em valores entre 16 e 31% e também foi responsável pela diminuição da porosidade (entre 49 e 95%) e da absorção de líquido (entre 73 e 93%).

Tabela 4.1: Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água das amostras sinterizadas.

Amostras Sinterizadas a 1000 °C	Densidade aparente, D_a (g/cm ³)	Porosidade aparente, AP (%)	Absorção de água WA (%)
SSS-1	3,70 ± 0,16	28,06 ± 2,70	5,93 ± 0,89
C40-1	3,82 ± 0,22	27,35 ± 4,48	5,59 ± 1,11
C60-1	3,70 ± 0,12	29,64 ± 2,28	6,25 ± 0,64
C90-1	3,86 ± 0,06	28,26 ± 0,24	5,71 ± 0,13
P40-1	3,83 ± 0,06	27,02 ± 1,04	5,51 ± 0,32
P60-1	3,91 ± 0,12	25,54 ± 1,23	5,10 ± 0,53
P90-1	3,43 ± 0,03	34,95 ± 0,60	7,95 ± 0,16
Amostras sinterizadas a 1080 °C			
SSS-2	4,86 ± 0,02	2,25 ± 0,28	0,36 ± 0,05
C40-2	4,72 ± 0,03	3,79 ± 0,11	0,63 ± 0,02
C60-2	4,70 ± 0,05	4,91 ± 0,71	0,82 ± 0,13
C90-2	4,71 ± 0,09	5,34 ± 1,34	0,89 ± 0,25
P40-2	4,87 ± 0,04	1,16 ± 0,27	0,18 ± 0,05
P60-2	4,58 ± 0,01	8,07 ± 0,01	1,38 ± 0,01
P90-2	4,62 ± 0,10	5,14 ± 3,06	0,87 ± 0,53

A Figura 4.7 mostra as micrografias de MEV da amostra SSS sinterizada nas duas temperaturas (a 1000 °C e a 1080 °C), e mostra também a distribuição dos tamanhos de grão.

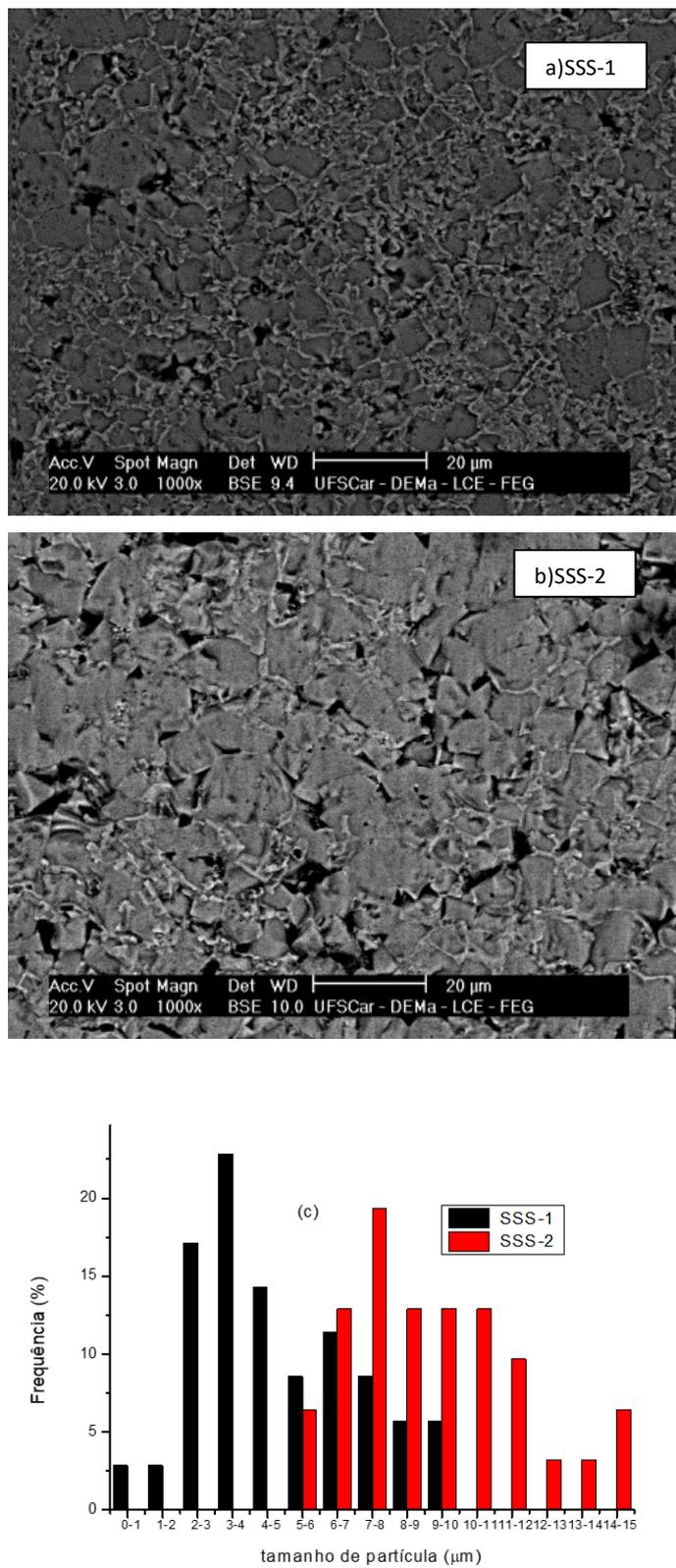
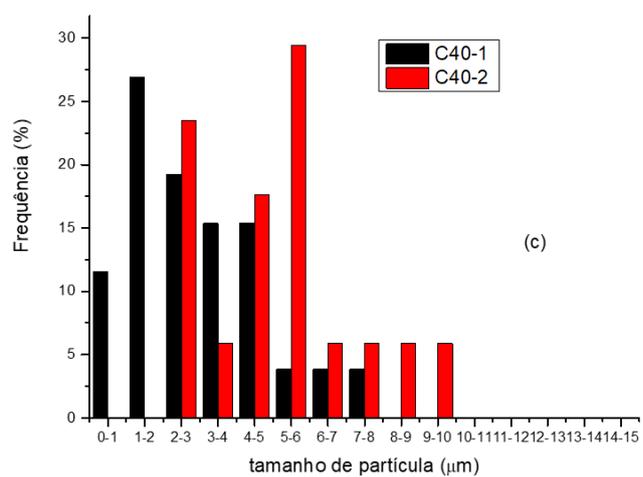
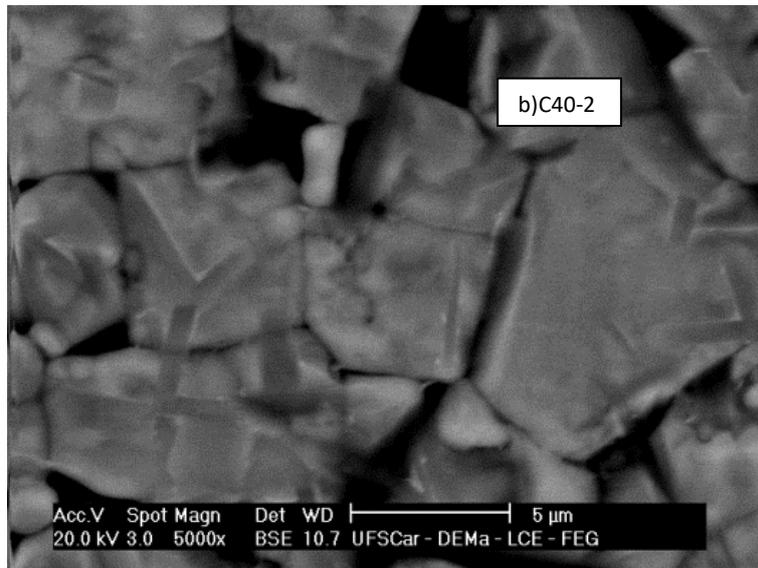
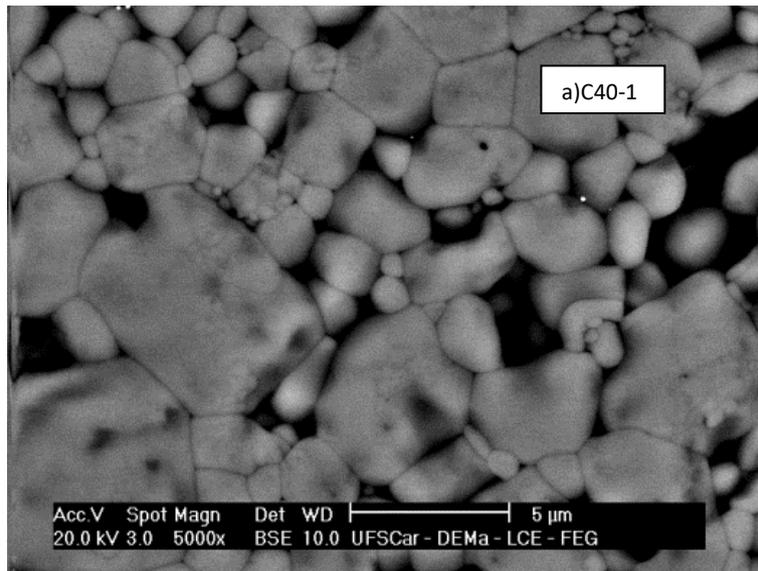
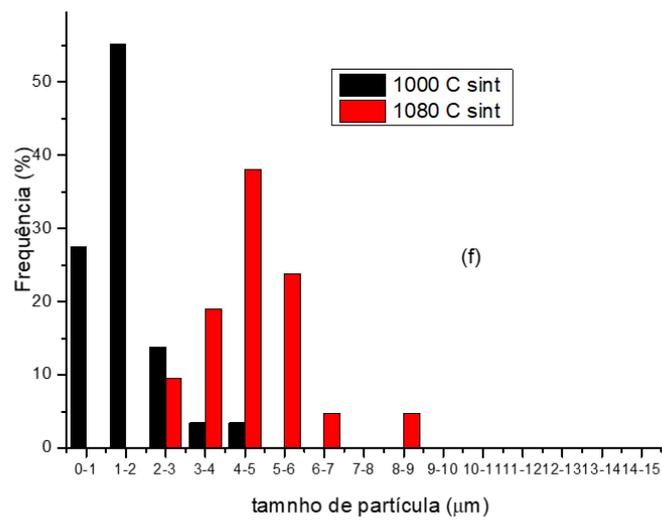
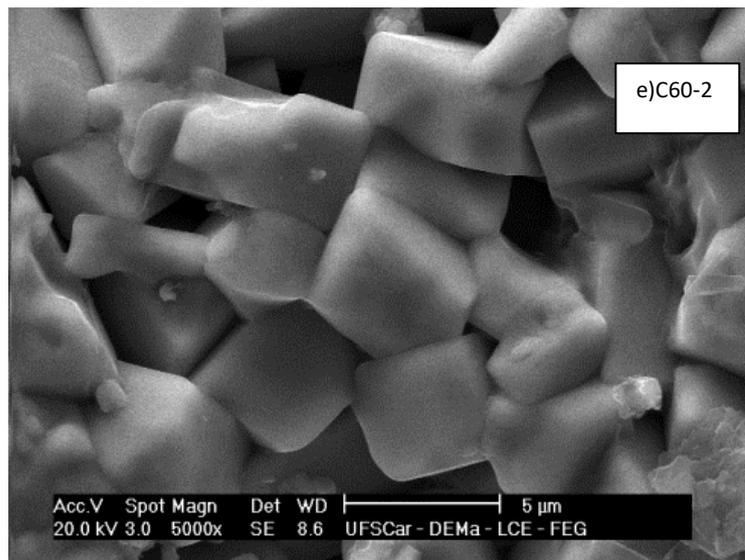
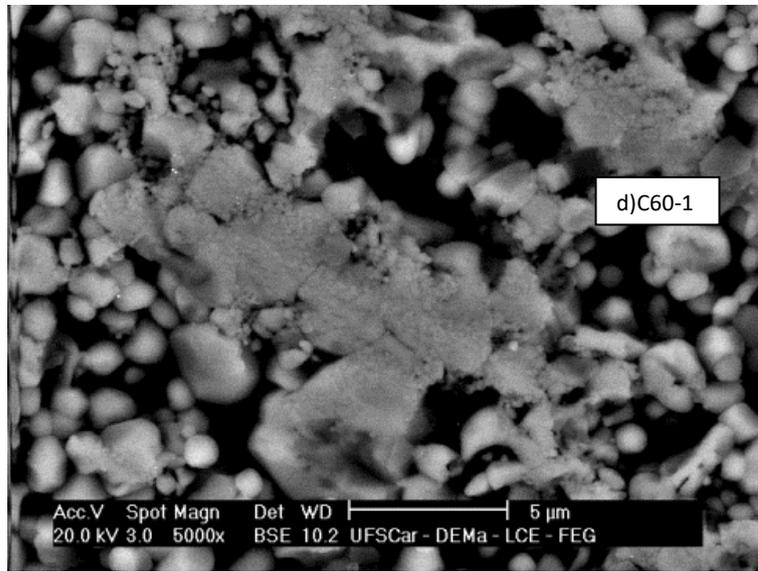


Figura 4.7: Micrografias de MEV da amostra SSS sinterizada: a) SSS-1; b) SSS-2; c) Distribuição de tamanho de grão.

Evidentemente, o aumento da temperatura de sinterização produziu grãos de maior tamanho, no entanto, como pode ser visto na tabela 4.2 o nível de porosidade também foi reduzido drasticamente.

A Figura 4.8 mostra as micrografias de MEV da amostra SCS sinterizada nas duas temperaturas (a 1000 °C e a 1080 °C), e mostra também a distribuição dos tamanhos de grão.





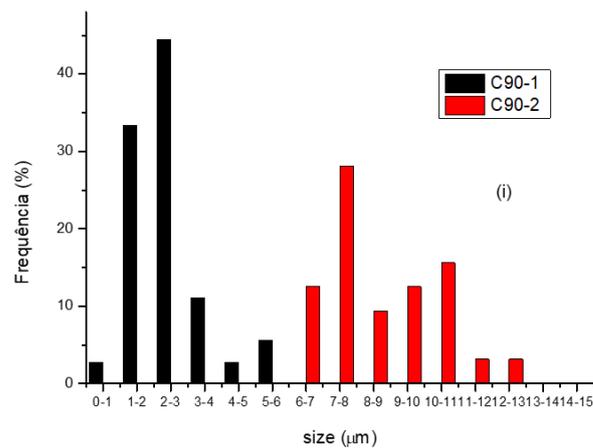
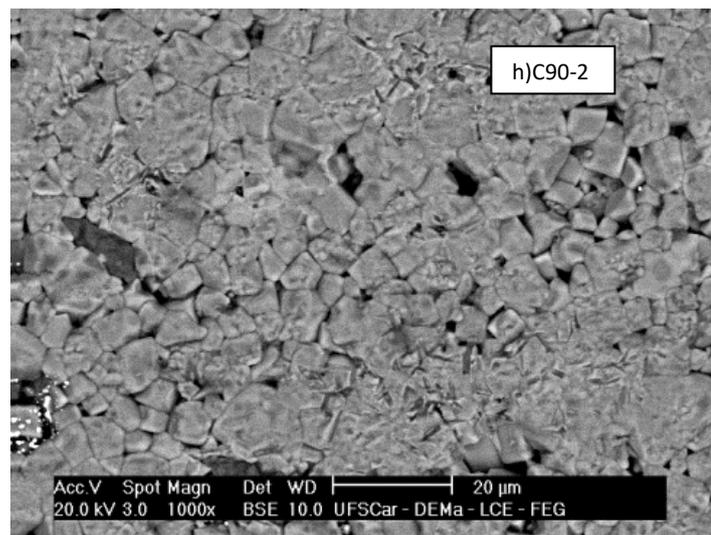
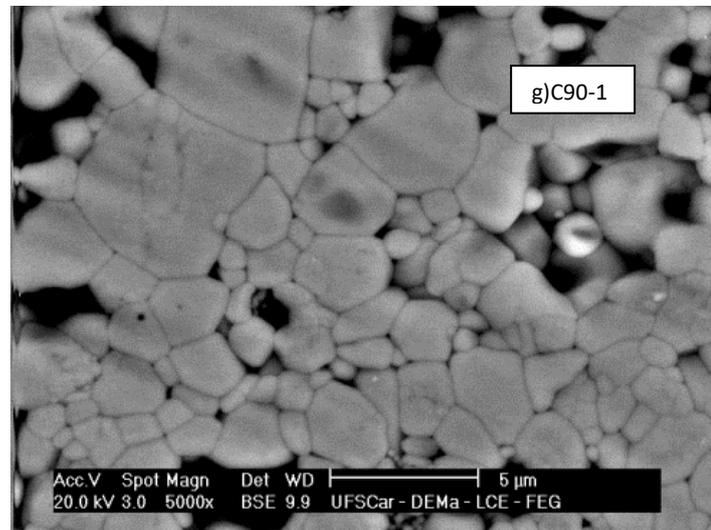
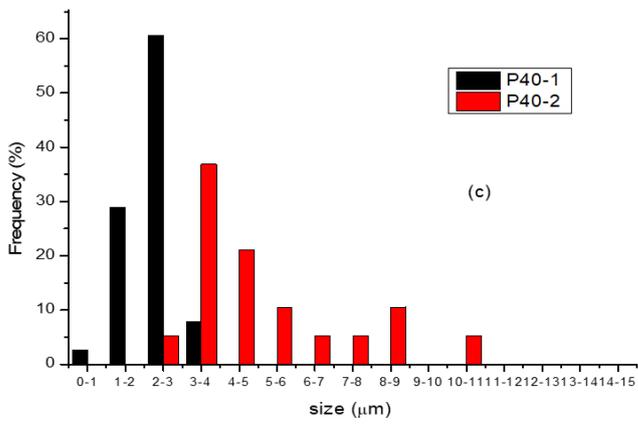
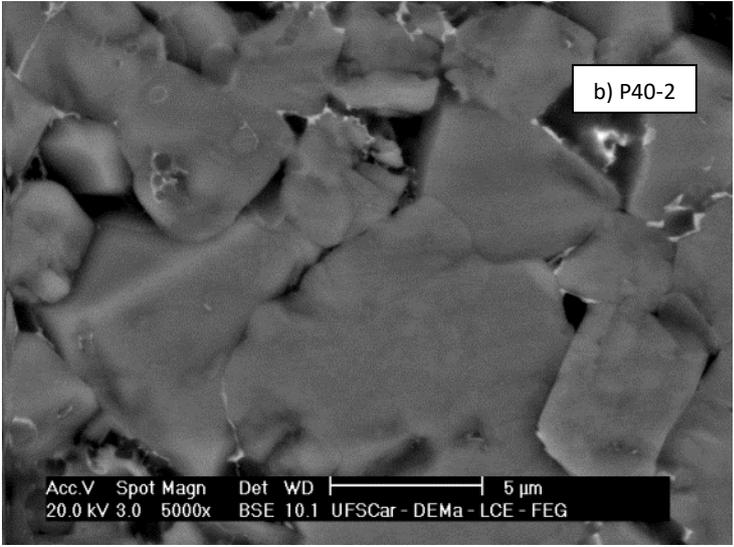
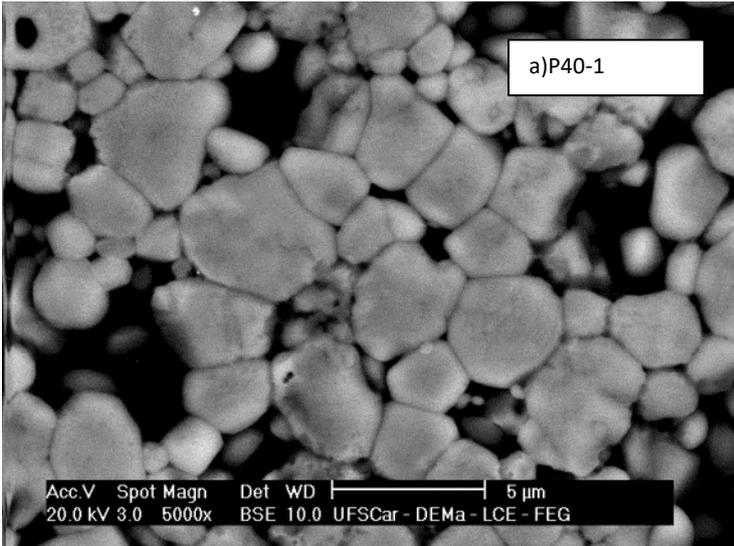
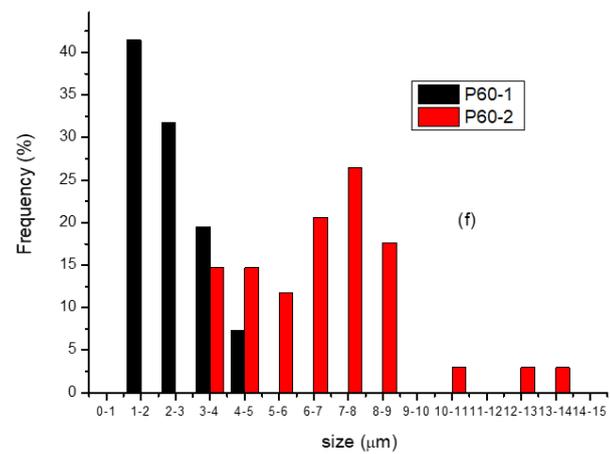
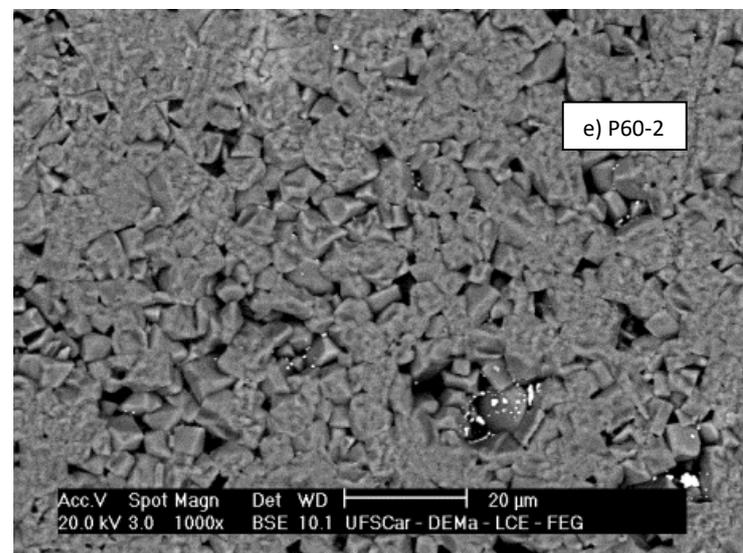
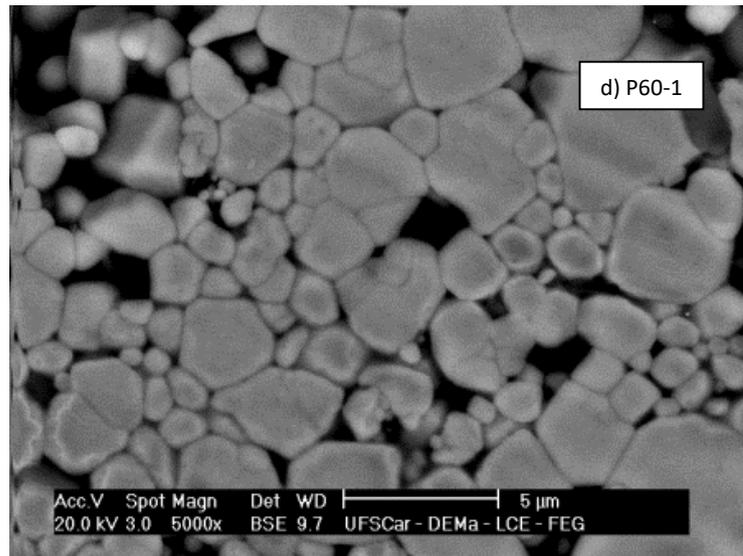


Figura 4.8 Micrografias de MEV da amostra **SCS**: a) C40-1; b) C40-2; c) Distribuição de tamanho de grão para as amostras C40-1 e C40-2; d)C60-1; e) C60-2; f) Distribuição de tamanho de grão para as amostras C60-1 e C60-2; g)C90-1; h) C90-2; i) Distribuição de tamanho de grão para as amostras C90-1 e C90-2.

Novamente, para as amostras sintetizadas via SCS observou-se que o aumento da temperatura de sinterização aumentou o tamanho dos grãos, mas, também reduziu drasticamente a porosidade.

A Figura 4.9 mostra as micrografias de MEV da amostra *PPS* sinterizada nas duas temperaturas (a 1000 °C e 1080 °C), e mostra também a distribuição dos tamanhos de grão.





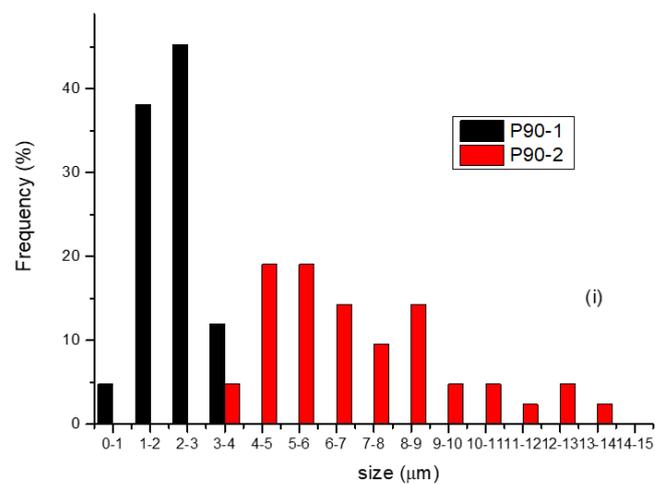
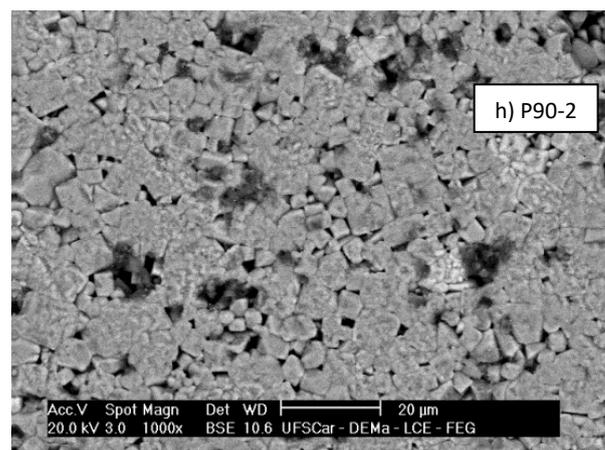
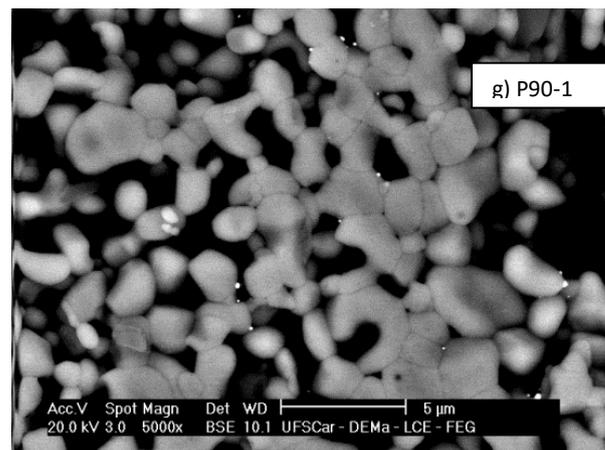


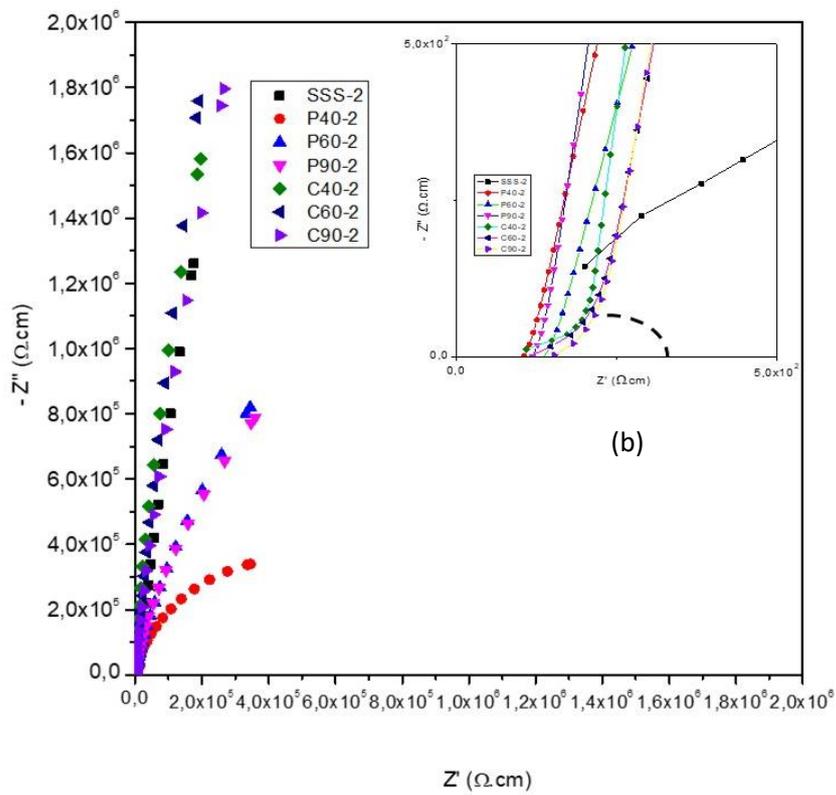
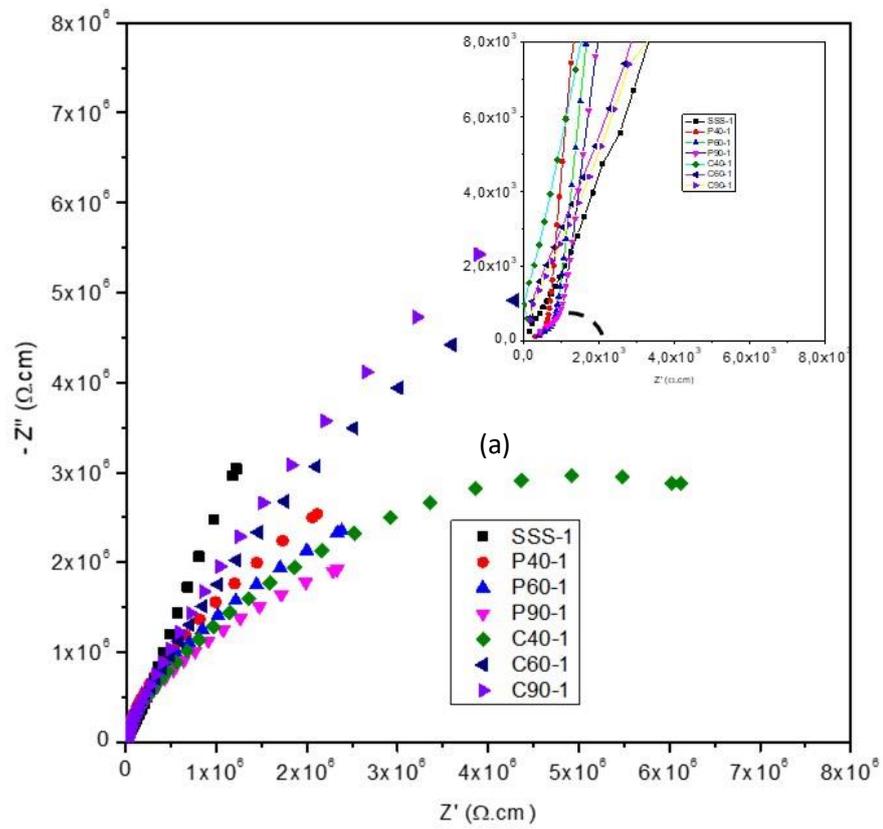
Figura 4.9 Micrografias de MEV da amostra PPS: a) P40-1; b) P40-2; c) Distribuição de tamanho de grão para as amostras P40-1 e P40-2; d) P60-1; e) P60-2; f) Distribuição de tamanho de grão para as amostras P60-1 e P60-2; g) P90-1; h) P90-2; i) Distribuição de tamanho de grão para as amostras P90-1 e P90-2.

A mesma tendência de aumentar o tamanho de grão, porém, obter uma menor porosidade com o tratamento térmico também foi observado nas pastilhas obtidas via PPS.

Os tamanhos médios de grão nas pastilhas sinterizadas a 1000°C foram 6,83µm (SSS); 2,25 µm (SCS) e 2,42 µm (PPS), enquanto que para as amostras sinterizadas a 1080°C os tamanhos foram: 9,11 µm (SSS); 6,13 µm (SCS) e 6,38 µm (PPS). Conforme verificado, as amostras sinterizadas a 1000°C eram mais porosas, enquanto, a sinterização a 1080°C reduziu expressivamente a porosidade das amostras. Portanto, conclui-se que a sinterização foi benéfica no que diz respeito à porosidade do material.

4.4 Impedância Complexa

A figura 4.10a mostra os diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente para as amostras sinterizadas a 1000°C, enquanto a figura 4.10b mostra esse mesmo diagrama para as amostras sinterizadas a 1080°C, ambos medidos a temperatura ambiente. As figuras 4.10c e 4.10d, mostram, respectivamente, o ajuste matemático feito para os dados experimentais das figuras 4.10a e 4.10b. Em nenhuma das amostras observou-se um semicírculo perfeito. Ao ampliar os gráficos nas regiões de alta frequência é possível observar a porção inicial de um primeiro semicírculo (relacionado aos grãos); isso pode ser observado no gráfico inserido. Como a contribuição dos grãos é muito pequena, pelos menos, a temperatura ambiente, pode-se observar que para a fase NCBCTO a contribuição principal está relacionada aos contornos de grão, conforme já constatado por Kum-Onsa et al [2].



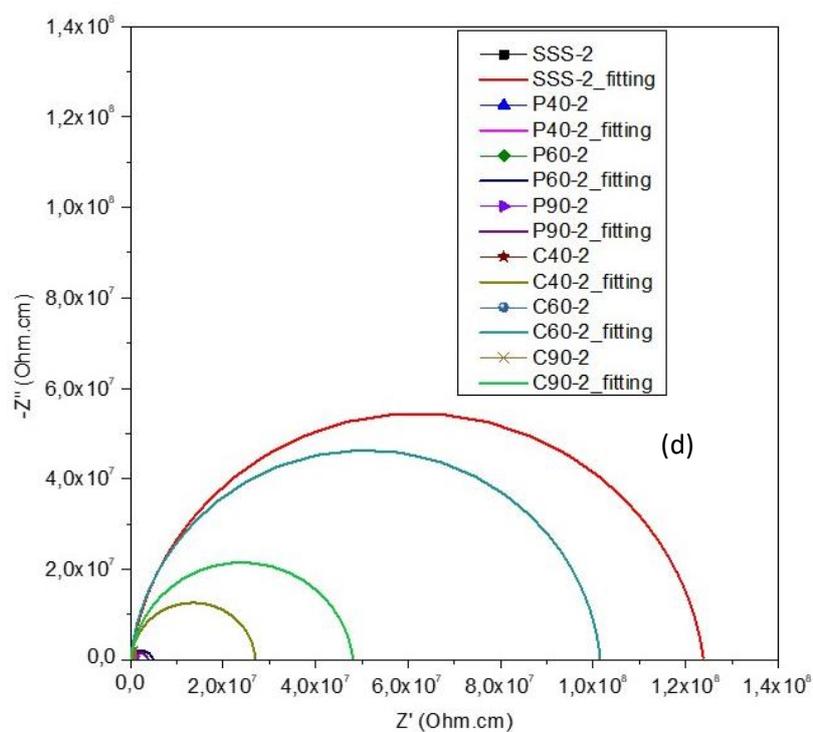
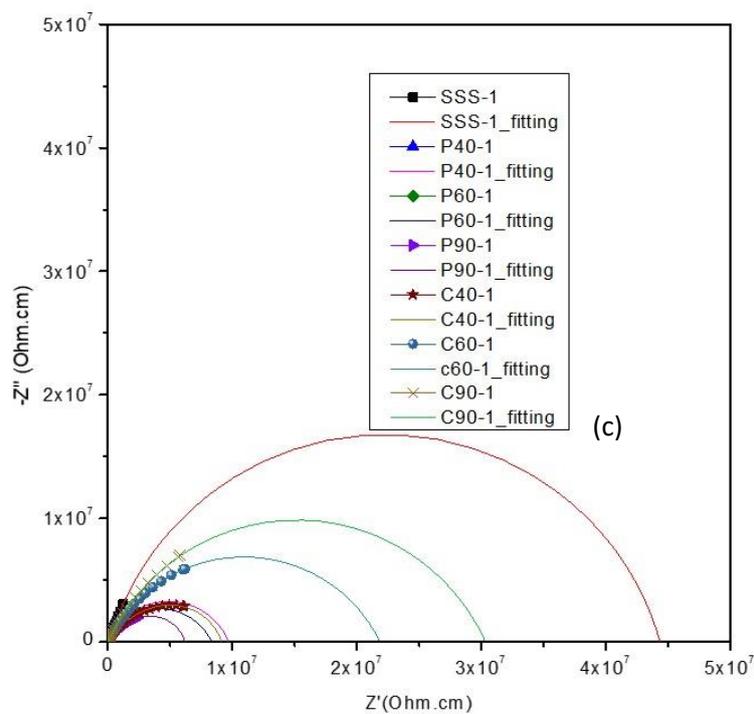


Figura 4.10 Diagramas de *Nyquist* das amostras: a) Experimental, sinterizadas a 1000 °C; b) Experimental, sinterizadas a 1080 °C; c) Ajuste matemático, das sinterizadas a 1000 °C; d) Ajuste matemático, das sinterizadas a 1080 °C.

Ao ajustar o semicírculo que seria formado pelas curvas referentes ao contorno, é possível estimar os valores aproximados de R_{gb} e C_{gb} . Esses valores podem ser encontrados, para cada amostra, na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros de impedância complexa a temperatura ambiente (R_{gb} e C_{gb}) das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.

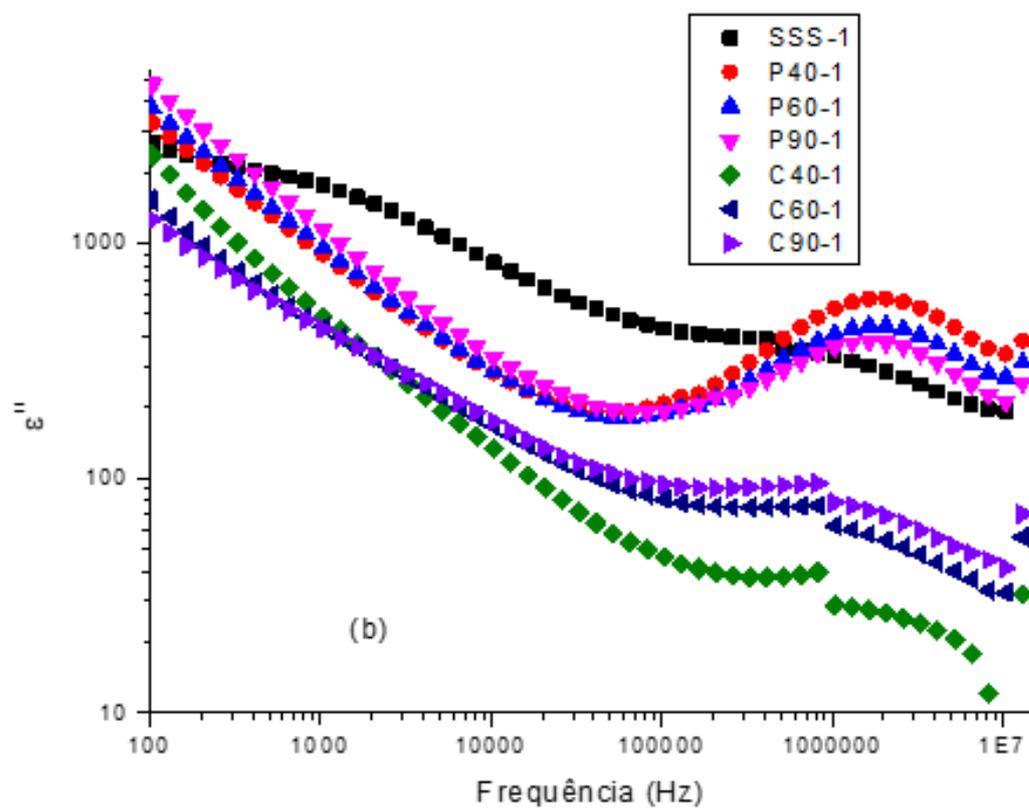
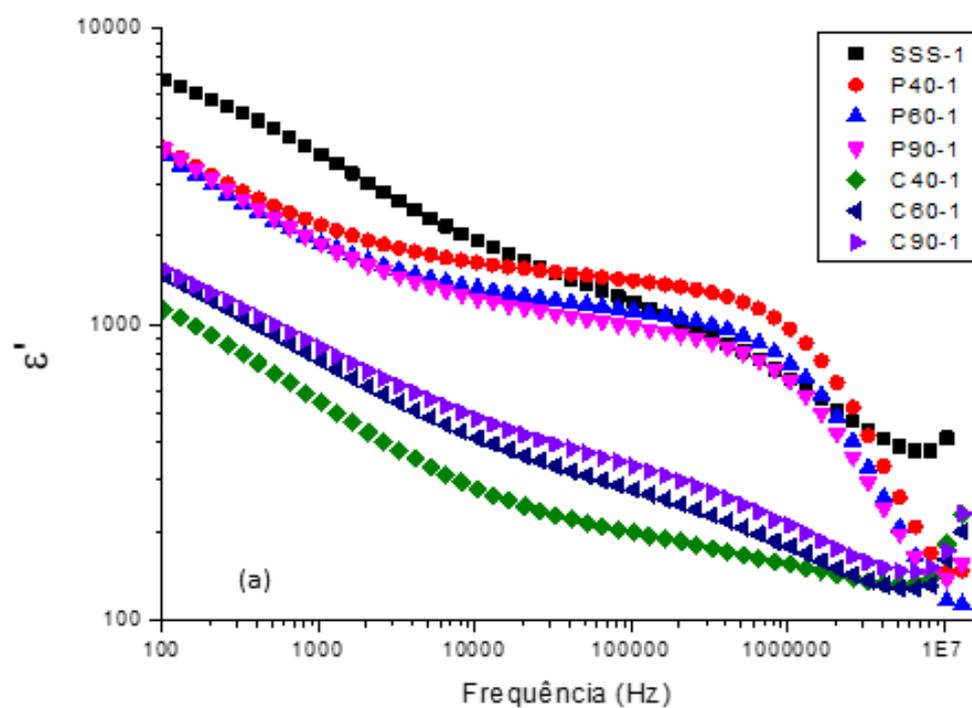
Amostra	R_{gb} (Ω)	C_{gb} (μF)
SSS-1	3.37×10^7	4.73
SSS-2	8.98×10^7	1.77
C40-1	9.52×10^6	1.67
C40-2	2.52×10^7	0.63
C60-1	1.13×10^7	1.41
C60-2	4.68×10^7	3.40
C90-1	1.57×10^7	1.02
C90-2	1.93×10^7	8.24
P40-1	5.13×10^6	31.0
P40-2	3.37×10^5	473.0
P60-1	2.93×10^6	54.4
P60-2	1.07×10^6	149.0
P90-1	2.95×10^6	53.9
P90-2	1.38×10^6	115.0

Pela tabela, pode-se observar que o valor mais alto de R_{gb} foi observado na amostra **SSS-2**, o que denotaria que os contornos dos grãos dessa amostra funcionam como uma forte barreira ao fluxo de corrente. Essa característica está presente em materiais ferroelétricos de altíssima constante dielétrica, e é um efeito conhecido. O fenômeno em que grãos semicondutores com contornos super-resistivos que formam essa barreira ao fluxo de carga é conhecido como barreira de Schottiky [2]. Essa barreira é que permite o acúmulo de carga nas interfaces (contornos de grão) gerando a polarização interfacial altíssima que eleva o valor de permissividade dielétrica do material para ordens de grandeza

de 10^4 . Entretanto, a amostra que apresentou maior capacitância foi a **P40-2**; de alguma forma, mesmo sendo menos resistivo, seus grãos foram capazes de armazenar ainda mais carga na interface. Essa amostra (**P40-2**) também foi a que forneceu os menores valores de porosidade e de absorção de líquido; a menor porosidade também contribuiu para a maior capacitância. Outro fator que poderia explicar essa maior capacitância da amostra **P40-2**, seria o tamanho de grão; o tamanho médio dos grãos dessa amostra foi de $5,16\mu\text{m}$, comparado com o da amostra SSS-2 que foi de $9,11\mu\text{m}$ (um dos maiores). Essa característica, além da mais baixa porosidade, poderia aumentar a polarização interfacial. No caso do tamanho de grão, o que influencia é o maior tempo de reorientação dos dipolos nos grãos maiores. Já no caso da menor porosidade, o que ocorre é o aumento da área interfacial (capaz de armazenar carga) como consequência da diminuição da quantidade de ar entre um grão e outro.

4.5 Permissividade Complexa

A Figura 4.11(a) mostra a permissividade real, a 4.11 (b) a permissividade imaginária e a 4.11 (c) o fator de dissipação das amostras sinterizadas a 1000°C ; a Figura 4.12 mostra as mesmas propriedades para as amostras sinterizadas a 1080°C .



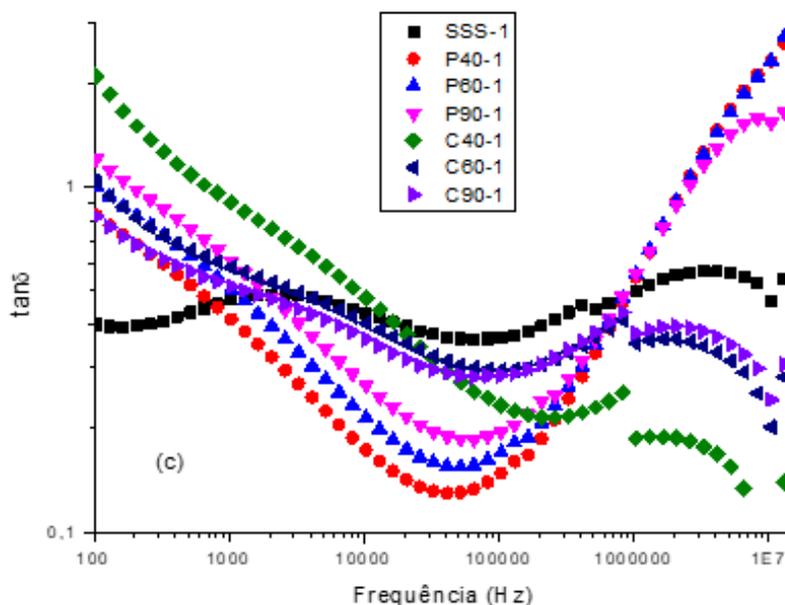
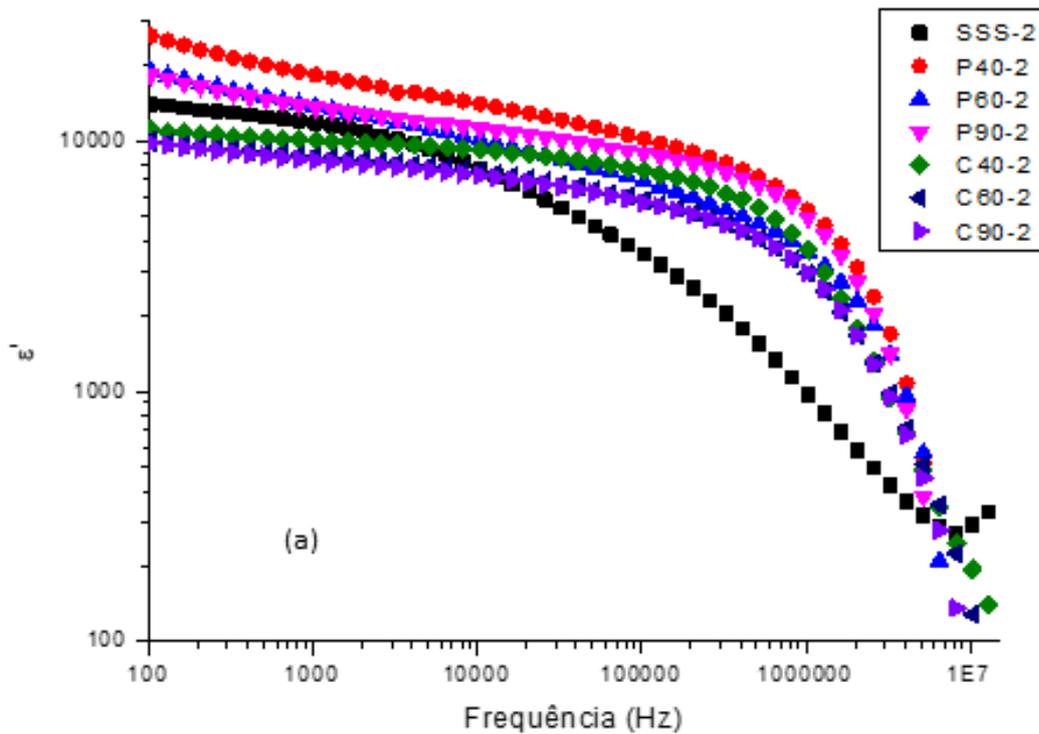


Figura 4.11 (a) Permissividade real; (b) Permissividade imaginária; (c) Fator de dissipação em função da frequência para as amostras sinterizadas a 1000°C.

Na sinterização a 1000°C, o valor de permissividade real mais elevado observado, ao longo de todo o intervalo de frequência, foi o da amostra **SSS-1**. As amostras obtidas pelo método do precursor polimérico apresentaram valores intermediários, enquanto que as obtidas pelo método de síntese por combustão apresentaram os menores valores. O intervalo de frequência no qual as medidas foram realizadas foi aquele em que o principal tipo de polarização presente é a dipolar (10^3 - 10^8 Hz); também pode ser observado um platô para as amostras obtidas via **PPS**. Tal platô não é observado nas amostras obtidas via **SCS**; nessa condição é observada uma queda contínua da permissividade real com a frequência o que indicaria a demanda de um maior tempo para o realinhamento dos dipolos. Sobre a permissividade imaginária, os picos foram observados em torno de 2×10^6 Hz para todas as amostras; no entanto, eles foram mais intensos para as amostras obtidas via **PPS** o que indicaria maior relaxação dielétrica.

Por outro lado, as amostras sinterizadas a 1080°C tiveram valores de permissividade real basicamente constantes com a frequência; esse valor

começou a diminuir apenas em torno de 10^6 Hz. A amostra **P40-2** foi a que apresentou o maior valor de permissividade real; no entanto seu valor de permissividade imaginária também foi o mais alto. O pico de relaxação de praticamente todas as amostras foi em torno de 10^6 Hz; apenas a da amostra **SSS-2** apresentou um valor mais baixo, em torno de 2×10^4 Hz.



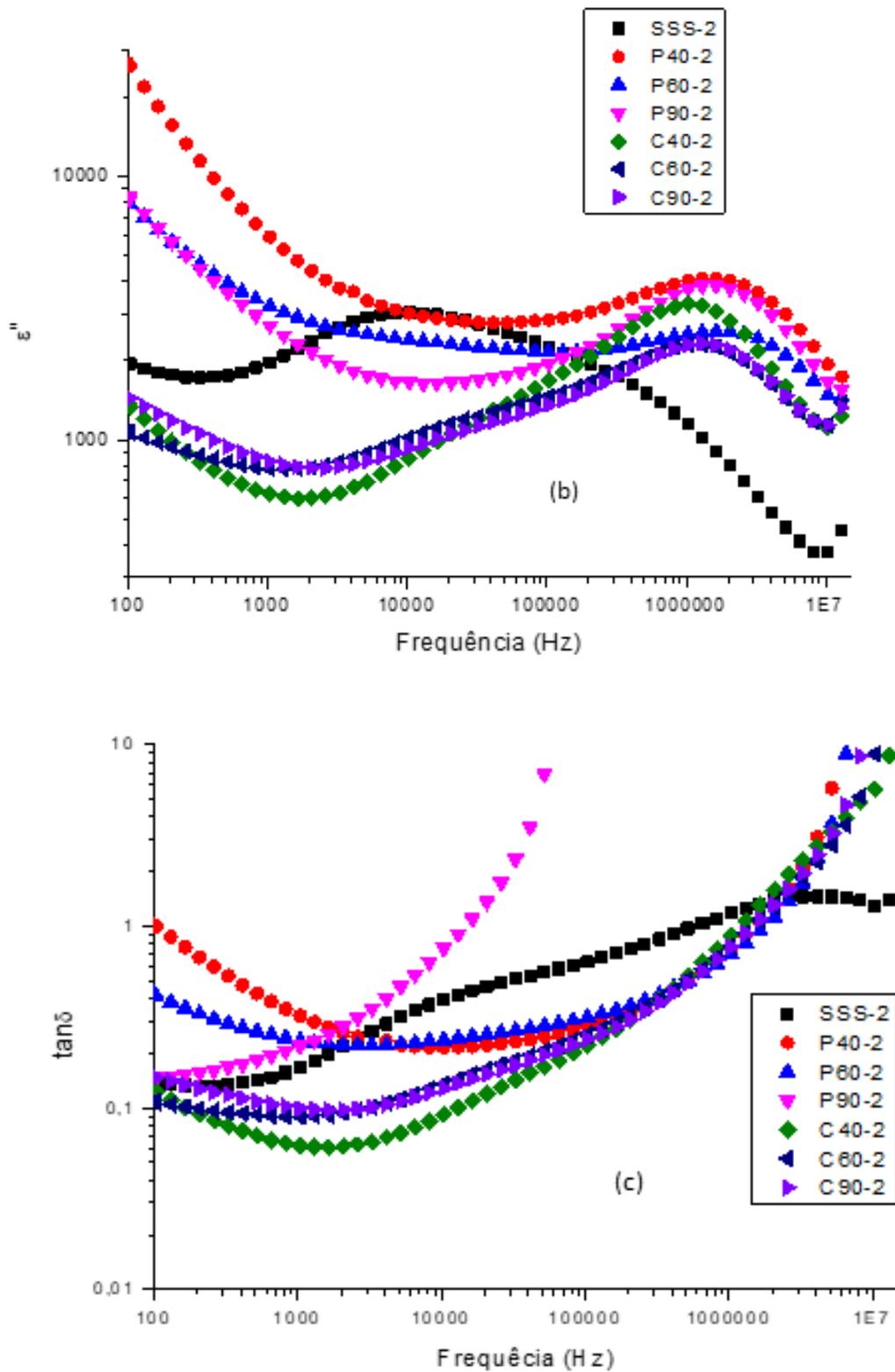


Figure 4.12 (a) Permissividade real, (b) permissividade imaginária e (c) fator de dissipação em função da frequência para as amostras sinterizadas a 1080°C.

Uma forma de prever o potencial de um dado material de ser um bom capacitor é calcular a razão entre a permissividade real e o fator de dissipação ou $\epsilon'/\tan\delta$ como explicado anteriormente. Este valor é calculado a uma dada frequência, e deve ser o mais elevado possível, pois, valores grandes significam então que o ϵ' é o mais alto possível e o ϵ'' , o mais baixo possível. Esses valores (a 1kHz) podem ser vistos na tabela 4.3. O fato de aumentar a temperatura de sinterização proporcionou um aumento expressivo nessa razão, conforme dito anteriormente; esse aumento na temperatura diminuiu a porosidade nas amostras à custa de aumentar o tamanho de grão. Portanto, este aumento expressivo pode ser completamente creditado aos grãos maiores, que por sua vez, teriam reduzido a porosidade drasticamente; provavelmente ocorreu formação de cristalitos mais perfeitos no interior dos grãos, de modo que os mesmos seriam passíveis de sofrerem uma maior polarização interfacial e também uma maior polarização dipolar, conforme mostra a figura 4.13.

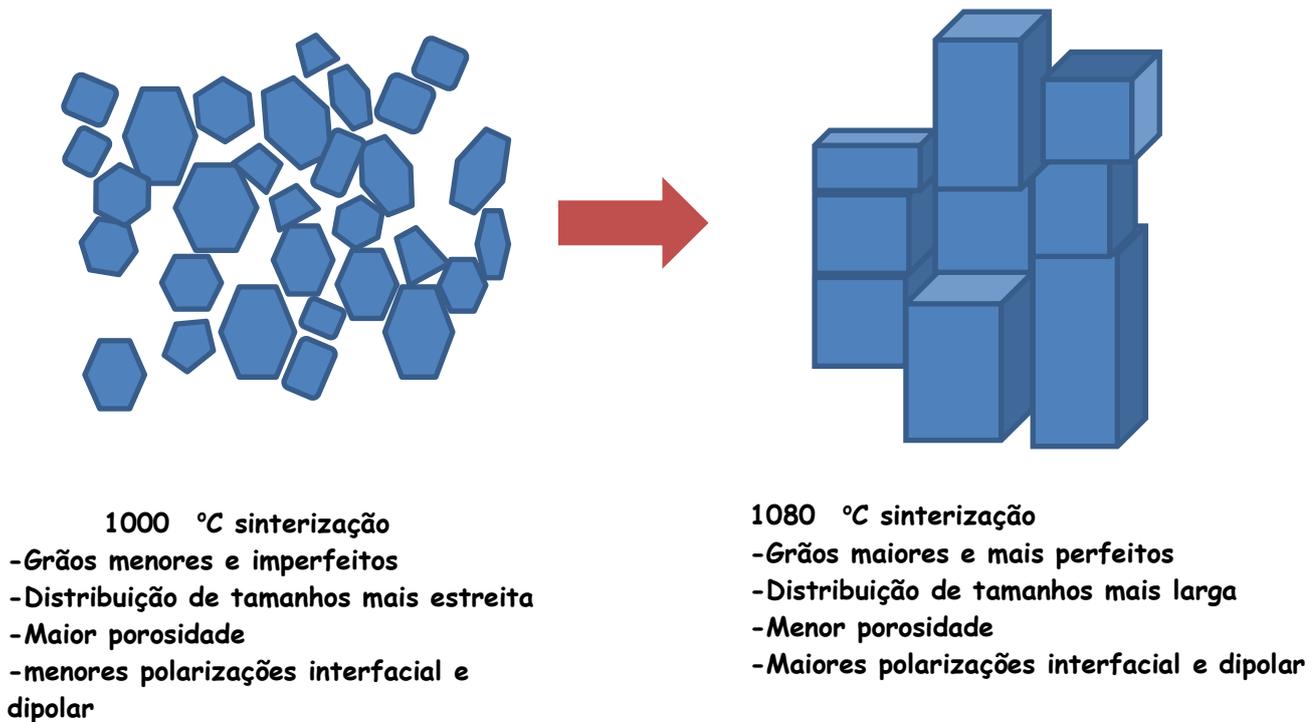


Figura 4.13 Esquema demonstrando o efeito do aumento de temperatura no aumento do tamanho e da perfeição dos cristalitos.

Tabela 4.3 Valores de $\epsilon'/\tan\delta$ para as pastilhas cerâmicas prensadas e sinterizadas a diferentes temperaturas.

Amostra	$\epsilon'/\tan\delta$ (at 1 kHz)
SSS-1	8 006
SSS-2	69 946
C40-1	603
C40-2	160 497
C60-1	1 285
C60-2	93 460
C90-1	1 619
C90-2	84 020
P40-1	5 259
P40-2	57 109
P60-1	3 675
P60-2	58 089
P90-1	3 104
P90-2	58 089

Por tudo que foi avaliado no que diz respeito às cerâmicas sinterizadas a 1000°C, pode-se dizer que a amostra obtida via **SSS** seria a mais indicada para ser misturada ao polímero, pois, apresenta maior pureza de fases, o que é constatado observando as figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Nesses mesmos gráficos, é possível observar que as amostras obtidas pelo método **PPS** são as que apresentam menor pureza (picos de impureza mais intensos), e também picos que denotam um material que ainda não foi completamente cristalizado (presença de ruídos nos difratogramas). As amostras obtidas pelo método de combustão também apresentam um pico de impureza no mesmo valor de ângulo ($2\theta = 35^\circ$) sendo referente a um plano cristalino do CuO, conforme mencionado. O fato de os valores de permissividade real encontrarem-se abaixo do que a literatura [2] descreve para esse tipo de fase é justificado pela alta porosidade

encontrada nessas amostras (quando sinterizadas a 1000°C). Esse resultado sugere que as impurezas presentes não teriam sido completamente eliminadas na queima, apesar do que é mostrado pelo DRX.

Já para as pastilhas sinterizadas a 1080°C, é válido observar que a porosidade residual é bastante baixa (em torno de 5%), o que explica o valor de permissividade dielétrica similar ao encontrado na literatura (ordem de grandeza de 10^4). Esse resultado sugere que ao adicionar este material a uma resina polimérica, certamente ϵ' será melhorada; ou seja, se mesmo com defeitos estruturais, presentes em qualquer tipo de amostra sinterizada, foi possível obter um valor de ϵ' similar ao da literatura [2], pode-se inferir que, com uma amostra perfeita, o valor medido, que seria o intrínseco à fase cerâmica, seria ainda maior, pois, não teria nenhuma influência da permissividade do ar, isto é, a polarização não seria interrompida por um vazio.

Portanto, avaliando apenas as propriedades dielétricas, tanto o pó **SSS** quanto o **PPS** são excelentes para serem misturados ao polímero, pois, apresentaram propriedades promissoras na condição de menor porosidade.

Observa-se, contudo, que a amostra produzida via **SSS** apresenta uma queda rápida na permissividade real (veja Figura 4.12a, amostra SSS-2), mesmo com a sinterização realizada a 1080°C. Isso pode ser explicado pelo maior tamanho de grão encontrado nessa amostra; isto é, os elementos de carga precisam se deslocar por distâncias muito maiores para que ocorra a polarização interfacial, assim, mesmo em frequências mais baixas, já se atinge o valor crítico de modo que o intervalo de inversão do campo se torna pequeno para que ocorra o realinhamento dos elementos de carga e a amostra não pode mais ser polarizada.

Comparando os três métodos é possível concluir que a fase pura foi obtida diretamente somente através da reação no Estado Sólido já que os planos cristalinos correspondentes aos picos do DRX coincidem com os planos cristalinos obtidos por Kum-Onsa et al [2]. Pelos métodos **PPS** e **SCS**, pode-se observar que o tempo de calcinação de 40 min também permitiu a obtenção de

tal fase, porém, observa-se (em ambos tipos de amostras) no difratograma um pico residual referente ao plano cristalino do óxido de Cobre 1 (CuO).

Em relação ao tamanho de partícula, e como a intenção era obter diferentes tamanhos de partícula, é interessante observar novamente as micrografias referentes aos pós obtidos por cada um dos 3 métodos.

Pelas micrografias apresentadas anteriormente (figura 4.5), pode-se verificar que as amostras obtidas via estado sólido possuem um tamanho de partícula um pouco maior; no entanto, também possuem um nível de aglomeração bem menor em relação às partículas obtidas via SCS. Nas micrografias das amostras obtidas por SCS, observa-se que a aglomeração foi a maior entre todas, sendo difícil distinguir se o que se vê na micrografia é um aglomerado ou um agregado; se for o segundo caso, é extremamente prejudicial para a aplicação que se busca, pois, o agregado não seria disperso durante o processamento com o polímero. Na micrografia do pó sintetizado via PPS, observa-se um menor tamanho de partícula, e também uma aglomeração maior que no pó obtido via reação de estado sólido; porém, nessas micrografias é um pouco mais fácil distinguir os aglomerados dos agregados, mas, ainda assim existe um maior nível de aglomeração que no caso do pó SSS.

Baseado em tudo que foi apresentado aqui, foi possível, então, descartar o pó obtido por SCS para ser usado na fabricação do material compósito (pois, as amostras obtidas por esse método apresentaram os menores valores de permissividade dielétrica e maior aglomeração entre as partículas do pó). Esta propriedade dielétrica foi inferior às das amostras obtidas via PPS porque mesmo que essas amostras tivessem inicialmente um nível de impurezas maior, observou-se que com o aumento na temperatura de sinterização, a melhoria foi mais significativa, pois, suas propriedades ultrapassaram o valor das obtidas via SSS. Esse comportamento sugere que a disposição espacialmente homogênea dos cátions, promovida por esse método, permite que ocorra a difusão dos cátions para os pontos de rede, de modo que as pastilhas prensadas com o pó obtido por esse método acabam por ter sua conversão (na fase NCBCO) completa, o que justifica as melhores propriedades.

Deste modo, a avaliação ficou entre as amostras produzidas pelo método de Pechini (PPS) e as obtidas via reação no estado sólido (SSS). Para a decisão, foram levados em consideração três critérios: 1) A facilidade do método; 2) A pureza do pó obtido; 3) A propriedade dielétrica em si. No primeiro critério, concluiu-se que a síntese via reação do estado sólido (SSS) era a mais prática, porque somente envolvia a mistura dos precursores sem reações posteriores. Em relação ao segundo critério, concluiu-se também que essa síntese demonstrava ser mais vantajosa, o que pode ser comprovado pelo DRX que mostra a pureza da fase. Em relação ao último critério, dois pontos foram levados em consideração: i) A propriedade dielétrica, que para uma cerâmica sinterizada é função do tamanho de grão e da interface entre os grãos, entretanto, poderia se mostrar diferente no compósito, pois, as partículas estariam separadas. Assim, esperar-se-ia que cada partícula individual possuísse uma constante dielétrica elevada (intrínseca à fase pura). Desse modo, se a mesma estivesse bem dispersa e distribuída, ela iria contribuir para aumentar a permissividade final do compósito. Em outras palavras, a queda que ocorre na permissividade elétrica a altas frequências na pastilha sinterizada (SSS-2), poderia não ocorrer no pó; e o segundo ponto: ii) mesmo que a pastilha sinterizada proveniente do método PPS tivesse um valor superior de permissividade dielétrica, deve-se lembrar que esta propriedade somente melhorou após a sinterização em temperaturas mais altas. O pó proveniente do PPS antes da sinterização apresentava um nível grande de impurezas o que poderia comprometer a permissividade do compósito.

Em síntese, por esses resultados apresentados no que foi considerado a primeira etapa desta tese podemos concluir o seguinte:

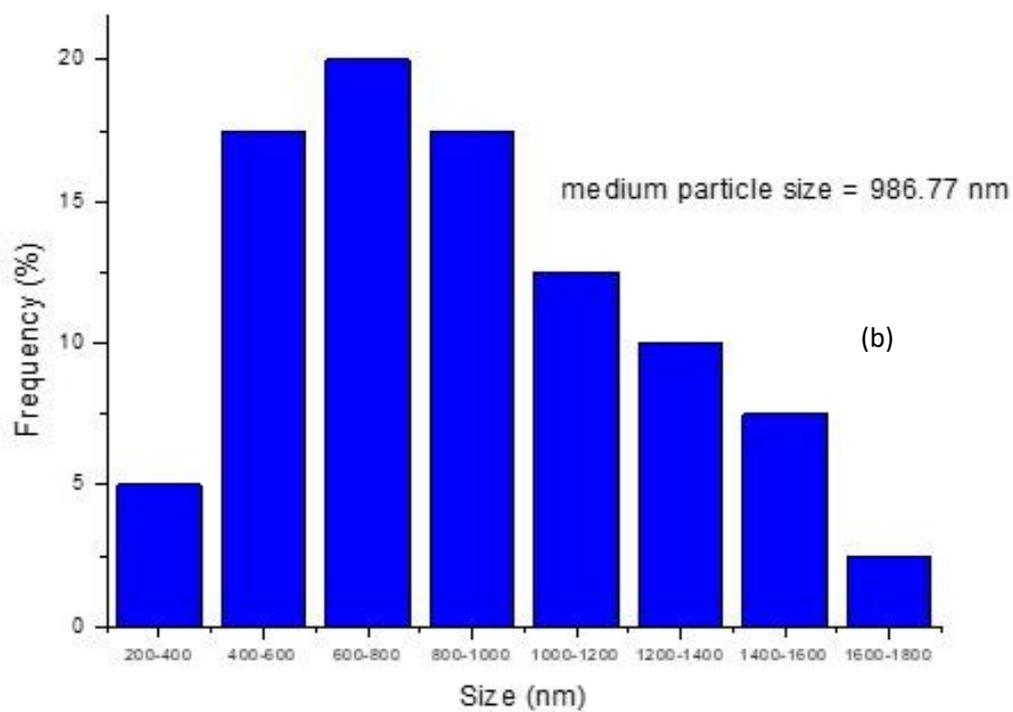
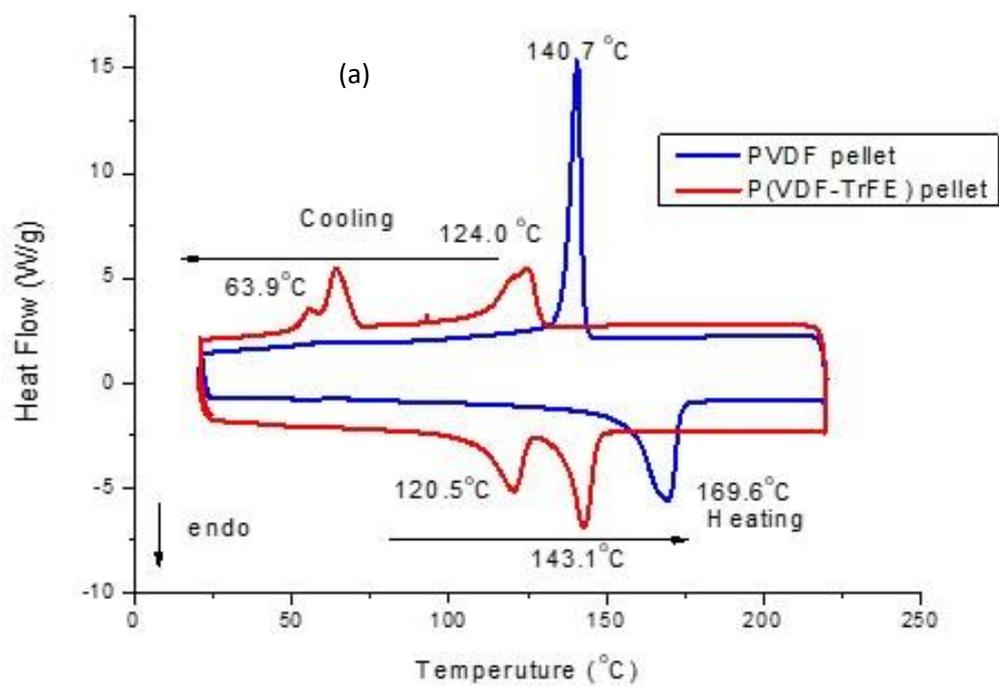
- 1) A fase pura foi conseguida diretamente, e mais facilmente, através do método **SSS**. As outras duas sínteses requerem tratamentos posteriores que demandam mais tempo e energia.
- 2) Porém, a maior permissividade dielétrica foi conseguida com o pó produto da síntese **PPS**, que pela DRX mostrou ser a mais impura, provavelmente contendo outras fases. Mas, essa amostra, também tinha

o menor tamanho de grão, o que significa que possuía maior área interfacial, maior polarização interfacial, portanto, o que explicaria sua maior constante dielétrica.

- 3) Para inserir no polímero, foi escolhida, então, a amostra que demandaria menos tempo e energia para ser preparada, que apresentava menor aglomeração entre as partículas, e que, principalmente, após a síntese, se obtivesse a fase pura (**SSS** pós). Na sequência, são discutidos os resultados relacionados aos compósitos produzidos.

4.6 Caracterização inicial das matérias-primas utilizadas para obter o compósito

A figura 4.14 mostra as técnicas utilizadas para caracterizar inicialmente as matérias-primas sendo essas técnicas: (a) DSC das matrizes; (b) Distribuição de tamanho de partículas da NCBCTO (SSS); (c) MEV dessas mesmas partículas; (d) DRX da fase NCBCTO.



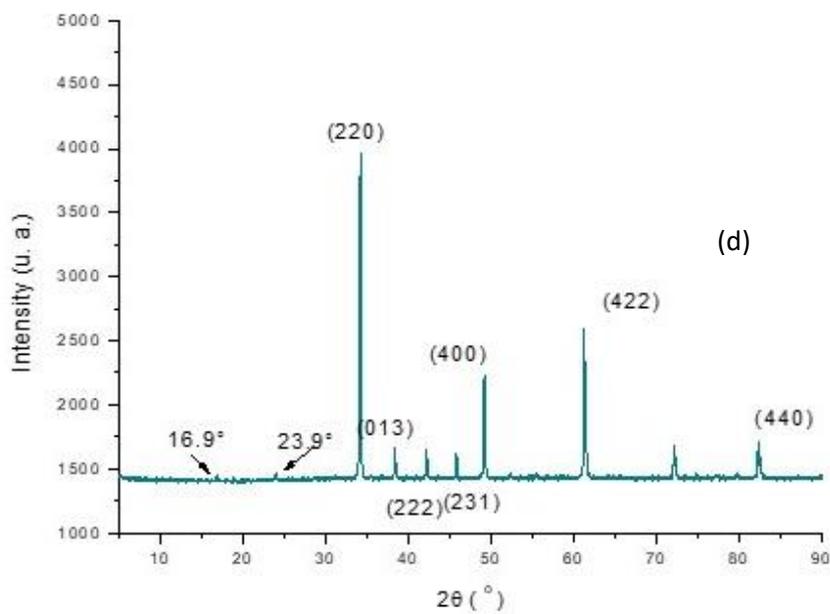
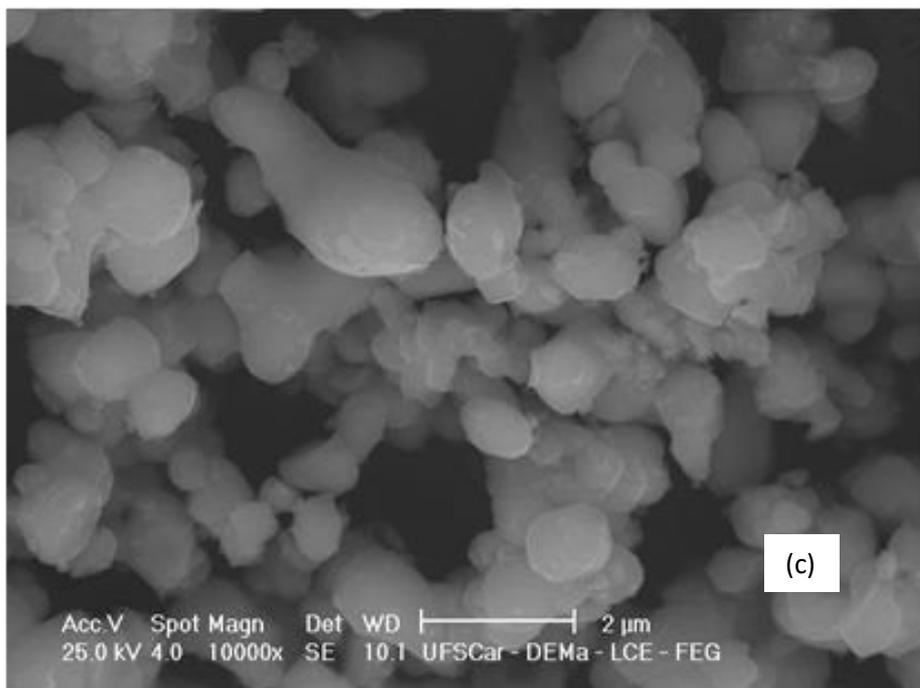


Figura 4.14 (a) DSC das matrizes; (b) Distribuição de tamanho de partículas da NCBCTO (SSS); (c) MEV dessas mesmas partículas (d) DRX da fase NCBCTO.

Pelo DSC das matrizes puras pode ser observado o pico endotérmico do primeiro aquecimento (a 169,6°C) que é referente à fusão da fase cristalina da amostra de PVDF *pellet*. Durante o resfriamento, um pico exotérmico, referente à cristalização, pode ser encontrado na temperatura 140,7°C. Para a amostra de copolímero, dois picos endotérmicos podem ser observados no termograma referente ao primeiro aquecimento. O primeiro pico, a 120,5°C, diz respeito à energia que é absorvida pela fase cristalina para que grande parte das cadeias, em conformação zig-zag planar, mudem para a conformação gauche [87]. Essa temperatura é conhecida como *Temperatura de Curie*. Essa conversão de fase β em α/γ , é basicamente o motivo da existência desse primeiro pico. Somente o segundo pico, a 143,1°C, é que de fato está relacionado à fusão dos cristalitos. Esse fenômeno é revertido no ciclo de resfriamento. Basicamente, na mesma temperatura (124°), as cadeias voltam à sua conformação zig-zag planar, para apenas em 63,9°C ter o fenômeno de nucleação e crescimento dos cristalitos completado [87].

A figura 4.14(b) apresenta o histograma da distribuição de tamanho de partículas do pó de NCBCTO obtido via SSS; a micrografia (figura 4.14(c)) é a que contém grande parte das partículas medidas para obter o histograma. Esta distribuição de tamanho de partícula apresenta um valor modal de 750 nm e uma média de 950 nm para o tamanho das partículas com geometria de esferoide. A figura 4.14(d) apresenta, mais uma vez, o difratograma de raios-x da fase NCBCTO obtida via SSS; dois picos muito pequenos são destacados, pois, estão na região dos picos dos polímeros. É importante destacá-los, pois, o DRX foi utilizado para identificar as fases polimórficas presentes nos polímeros conforme será discutido posteriormente.

4.7 Cálculo da quantidade de perovskita a ser adicionada ao polímero

Conforme já mencionado, alguns modelos teóricos foram utilizados para estimar a quantidade de NCBCTO a ser adicionada nas matrizes, a seguir, são discutidos os resultados das simulações realizadas utilizando os modelos apresentados na seção “Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica”.

O gráfico da figura 4.15 mostra a simulação realizada com as permissividades dos materiais estudados (PVDF e NCBCTO) na frequência fixa de 1kHz, assumindo que as partículas fossem esféricas. A simulação foi feita substituindo nas equações (2.10), (2.11) e (2.12), os valores das permissividades do β -PVDF (12, conforme obtido na literatura [18]) e a permissividade da fase dispersa (12000 a 1kHz, obtido experimentalmente para a NCBCTO), além de diferentes valores de fração volumétrica de modo a simular os valores que seriam assumidos pela permissividade real do nanocompósito segundo o equacionamento de cada modelo.

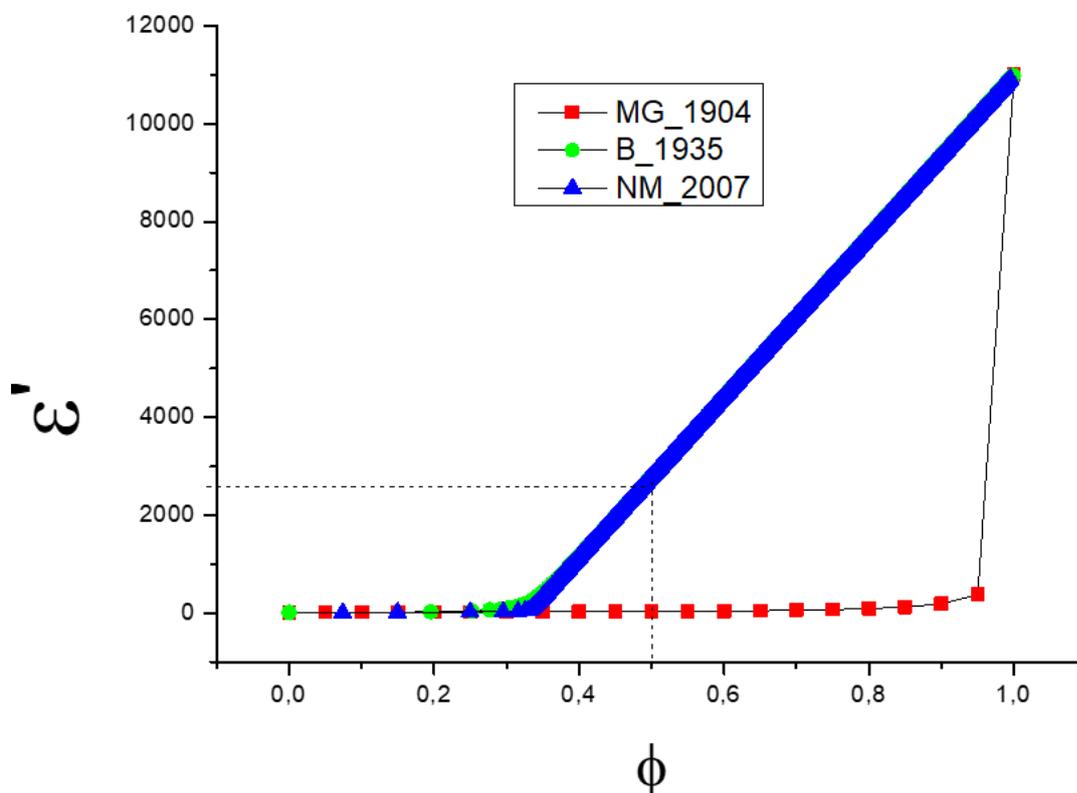


Figura 4.15 Permissividade efetiva de um compósito de PVDF/NCBCTO em função da fração volumétrica da cerâmica. As siglas MG, B e NM representam respectivamente os modelos de Maxwell-Garnet, Bruggmann e o “novo modelo” proposto por Jylha et al [54].

Pode-se observar que a quantidade de carga requerida para conseguir um material em uma alta faixa de permissividade ($\epsilon' \sim 3000$) seria equivalente a uma fração volumétrica de 0,5, o que resulta em 0,75 de fração mássica, conforme o cálculo realizado pela densidade dos materiais envolvidos ($\rho_{\text{NCBCTO}} = 5,60 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{PVDF}} = 1,78 \text{ g/cm}^3$) o que já seria um ponto de partida interessante para a definição das formulações a serem obtidas. Porém, como essa quantidade de perovskita calculada foi muito alta, fez-se uma simulação mais precisa, levando em conta a geometria esferoide da partícula.

Tendo disponível o novo modelo [54], resolveu-se fazer o cálculo com um valor médio de excentricidade observado nas micrografias, para isso, o valor utilizado da razão da maior dimensão pela menor foi de 1,43. Como a orientação dessas partículas no nanocompósito final será aleatória, foi realizado o cálculo para as situações extremas; a figura 4.16 (a) mostra a situação em que todas as maiores dimensões estariam alinhadas à direção de aplicação do campo elétrico, e a 4.16(b) mostra a situação na qual as menores dimensões é que estariam alinhadas com essa direção. Neste caso, como era uma modelagem mais precisa, também foram utilizados como base os valores de permissividade obtidos na literatura das fases α e β do PVDF e do copolímero (P(VDF-TrFE)) (10,12 e 20, respectivamente) [17,18]. Novamente, foi utilizado o valor experimental já mencionado, a 1kHz, referente a NCBCTO.

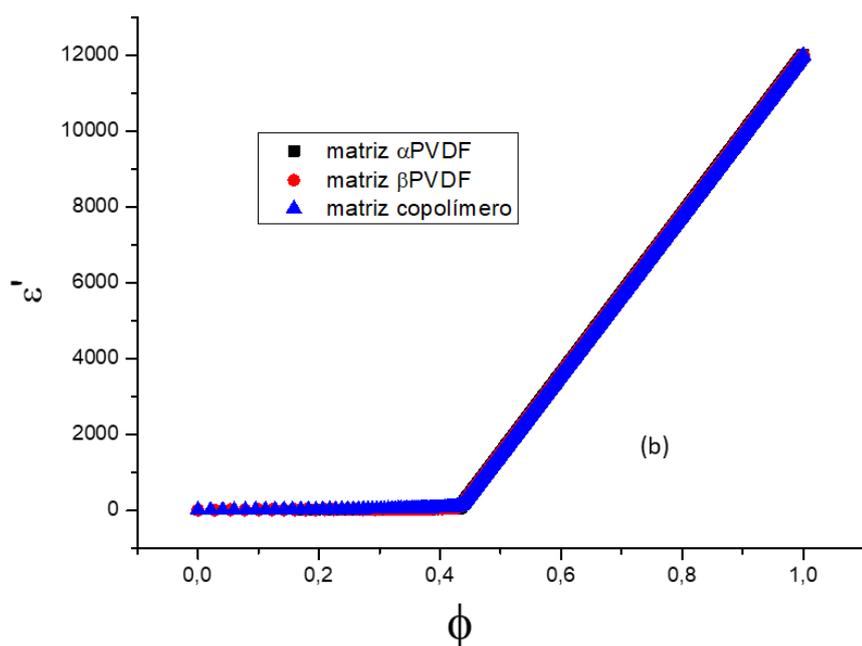
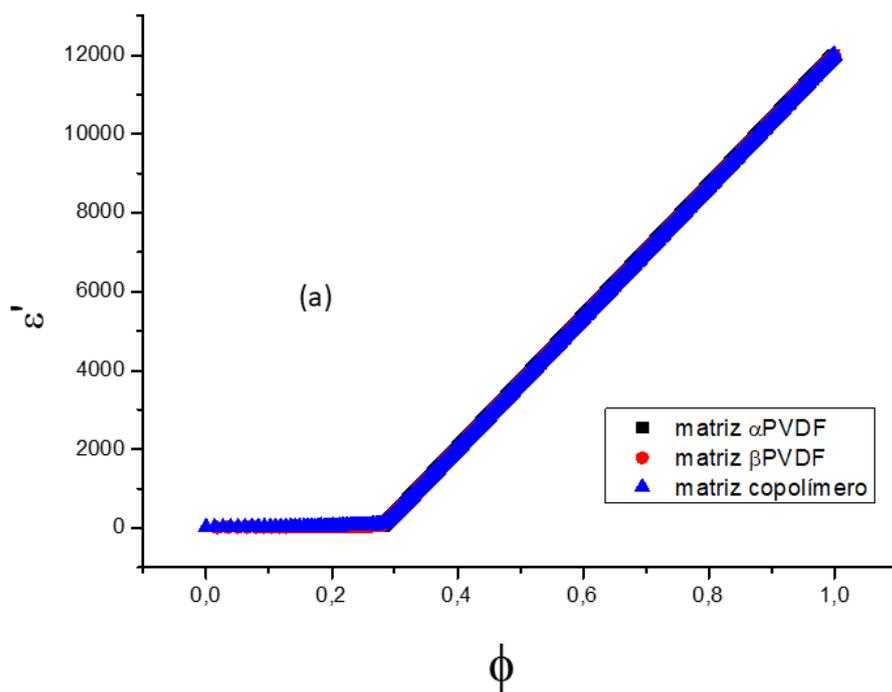


Figura 4.16 (a) Estimativa utilizando o modelo de Jylha et al [54] para a situação de alinhamento da maior de dimensão das partículas com o campo (b) e para a situação de alinhamento da menor de dimensão das partículas com o campo.

Por esses gráficos, pode se dizer que na pior das hipóteses, ou seja, um compósito em que todas as partículas estão com a menor dimensão alinhada na direção do campo, a quantidade de carga demandada, para tentar alcançar uma permissividade da ordem de 10^3 no nanocompósito estaria também em torno de 50% em volume, o que resulta em uma composição de 75% em massa conforme já mencionado.

4.8 Caracterização dos filmes poliméricos e de compósitos obtidos via casting

4.8.1 Caracterização da claridade óptica e da flexibilidade

A figura 4.17 mostra fotografias que denotam o aspecto visual dos filmes obtidos e a flexibilidade qualitativa do filme **H** (com maior teor de NCBCTO).

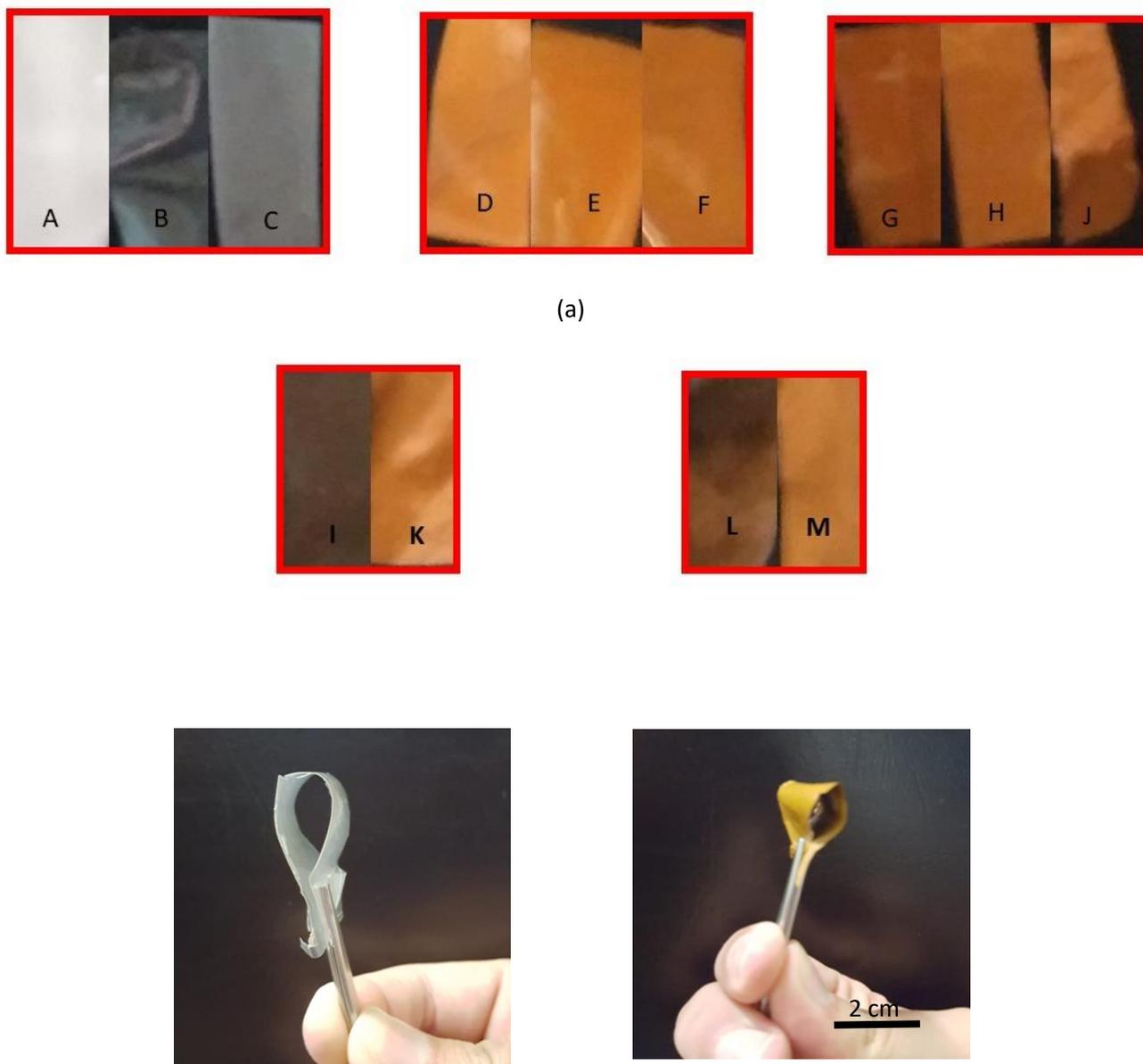


Figura 4.17 (a) Aspecto visual de cada filme obtido discriminado e (b) Fotografia denotando a flexibilidade do filme **H** (com maior teor de NCBCCTO).

Por essas fotografias, pode ser observado que os polímeros puros possuem diferentes cores e opacidade; o β -PVDF (**A**) é leitoso e opaco, o copolímero (**B**) apresenta translucidez e quase transparência enquanto o α -PVDF (**C**) possui um aspecto mais translúcido. Os compósitos apresentaram a cor marrom alaranjada proveniente do pó de NCBCCTO; já as amostras **I**, **K**, **L** e

M apresentaram coloração mais escura devida à presença de MWCNT, sendo especificamente mais escuros a amostra **I** (maior teor de MWCNT) e a amostra **L** (MWCNT funcionalizado, portanto, provavelmente, melhor distribuição dos mesmos). Pela figura 4.17 (b) foi atestada qualitativamente a flexibilidade dos filmes obtidos comparando a de copolímero puro (amostra B) com a de maior teor de NCBCO (amostra H).

Para confirmar quantitativamente a flexibilidade atestada qualitativamente, foi realizada uma análise de DMTA. A figura 4.18 mostra o módulo dinâmico (a) de armazenamento e (b) de perda das amostras **E, G, e H**.

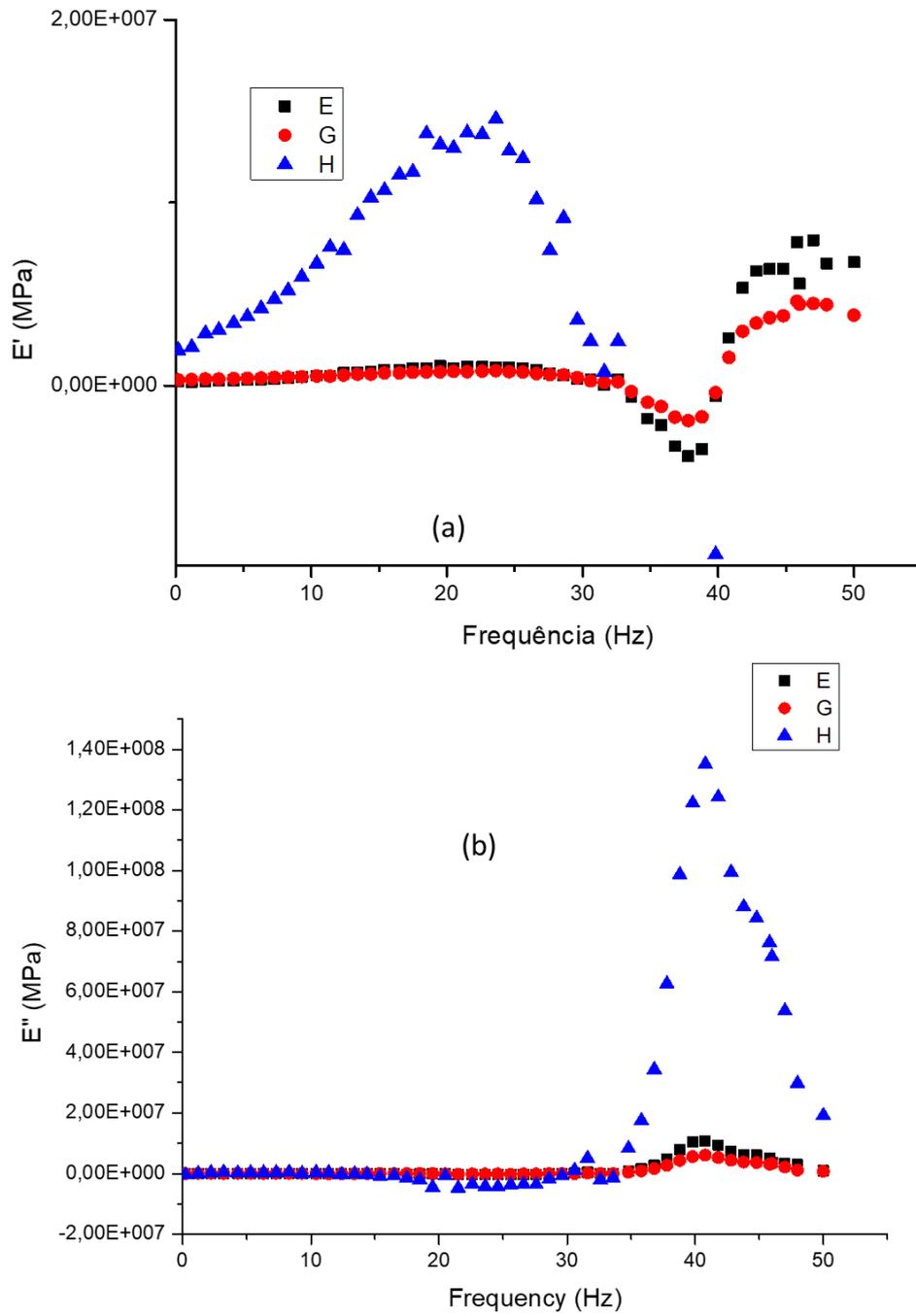


Figura 4.18 Módulo dinâmico (a) de armazenamento e (b) de perda das amostras E, G, e H.

Pela figura 4.18(a), é possível observar que as análises das amostras com 50% em massa de perovskita (E e G) apresentaram resultados similares, o que era esperado, uma vez que ambas têm o mesmo teor de partícula e, pelas micrografias mostradas anteriormente, as mesmas estão aparentemente distribuídas e dispersas de maneira semelhante ao longo da matriz. Quando se adiciona um teor maior de perovskita (75%) (amostra H) é possível observar que o módulo de armazenamento a 0 Hz foi maior, mas aumentou ainda mais com o aumento da frequência. Um aumento na frequência de deformação pode promover o aquecimento interno da amostra; assim, este aquecimento pode promover a chamada cristalização a frio na amostra, aumentando então o módulo de armazenamento da mesma. Com mais obstáculos à difusão molecular, possivelmente, o potencial de cristalização da amostra não foi atingido quando a mesma foi preparada. Dessa forma, quando se aplicou uma solicitação mecânica nela, uma cristalização a frio pode ter sido induzida, aumentando o módulo.

Pela figura 4.18 (b), é possível notar que as amostras com o mesmo teor de NCBCTO apresentaram valores bastante semelhantes, e o teor de 75% elevou muito o módulo no pico de relaxação, o que corrobora a teoria proposta, já que a intensidade do pico de relaxação é proporcional à quantidade de fase amorfa presente na amostra. O pico de relaxação, para as três amostras, ocorreu na frequência de 40Hz.

Para avaliar a flexibilidade dos filmes, obteve-se, na literatura, os valores de E' , E'' e $\tan\delta$ para esse mesmo *grade* de P(VDF-TrFE) [88]. Esses valores a 1Hz e 23°C (temperatura do ensaio) são mostrados na tabela 4.4. Os valores experimentais obtidos para os compósitos nessa mesma frequência também estão compilados nessa tabela. Além disso a tabela também traz a frequência e a intensidade do pico de relaxação obtidos nos gráficos de E'' em função da frequência.

Tabela 4.4 Valores de módulo e tangente de perda obtidos a 1 Hz, para as amostras (E, G e H) e valores descritos na literatura para esse mesmo *grade* de P(VDF-TrFE).

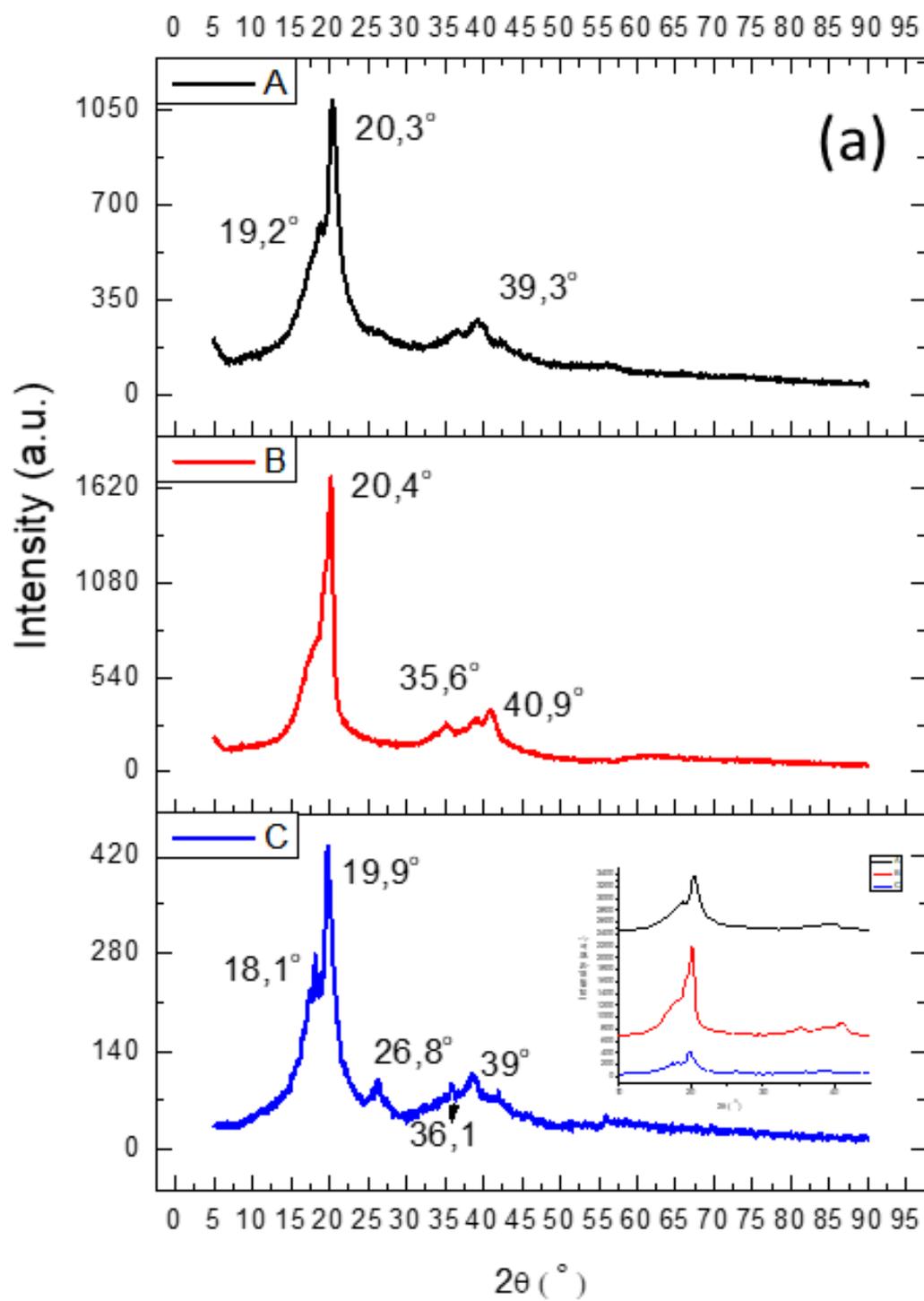
Material	E' (Pa)	E'' (Pa)	Frequência de relaxação (Hz)	Intensidade do pico de relaxação (MPa)	tanδ	E'/tanδ
P(VDF-TrFE) [88]	$8,5 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^7$	----	-----	0,0224	$3,8 \cdot 10^{10}$
Amostra E	$1,9 \cdot 10^{11}$	$4,3 \cdot 10^9$	40,48	$1,0 \cdot 10^7$	0,0226	$8,4 \cdot 10^{12}$
Amostra G	$3,3 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	40,79	$4,3 \cdot 10^6$	0,0515	$6,4 \cdot 10^{12}$
Amostra H	$2,1 \cdot 10^{12}$	$7,8 \cdot 10^{10}$	40,71	$1,2 \cdot 10^8$	0,0371	$5,7 \cdot 10^{13}$

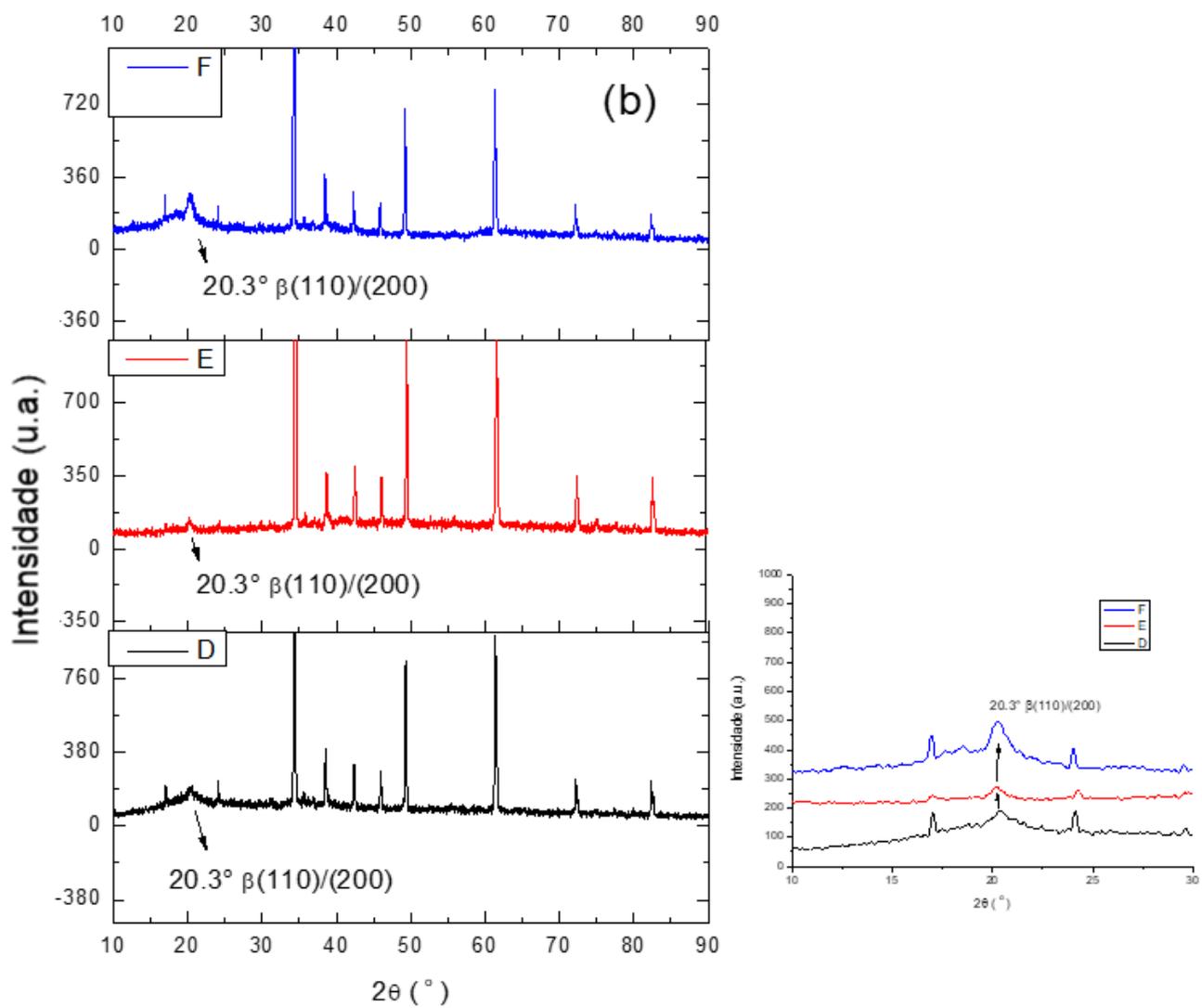
Observa-se que o módulo de armazenamento das amostras aumentou com a adição de NCBCTO; dessa forma, para a mesma geometria, os compósitos seriam menos flexíveis que os polímeros puros. Contudo, o material ainda não pode ser considerado completamente rígido, o que confirma a observação qualitativa da flexibilidade mostrada na fotografia do filme com maior teor de NCBCTO (Figura 4.17b).

4.8.2 Difração de Raios-x de Alto Ângulo (DRX)

A figura 4.19 mostra os difratogramas referentes às amostras: (a) **A**, **B** e **C**; (b) **D**, **E**, e **F**; (c) **G**, **H**, e **J**; (d) **I**, **K**, **L** e **M**. Pelos difratogramas dos polímeros puros pode-se observar que, de fato, a amostra cristalizada a 75°C (amostra **A**) é composta majoritariamente de fases γ e β ; isso pode ser concluído, pois, alguns dos principais picos de fase α não estão presentes (17,5°; 26,6°; 55,9°), e, principalmente, pela presença e grande intensidade dos picos a 19,2° (fase γ) e 20,3° (fase β). Como pode ser observado um ombro em $2\theta = 18,8^\circ$ aparece; assim, há um indício ainda maior da existência de regiões da fase cristalina γ . Já a amostra que foi cristalizada da solução a 140°C (amostra **C**) é composta

majoritariamente de fase α ; isso é evidenciado pela presença dos picos a $19,9^\circ$ e $18,1^\circ$, ambos característicos da fase α , porém, a baixa intensidade deste último denota coexistência de fase γ . O copolímero apresenta na região $2\theta = 20,3^\circ$ um pico intenso e sem ombros o que indica a presença de fase β pura, conforme é esperado para o mesmo. Observando os difratogramas das amostras obtidas, por agitação mecânica, com 50% de perovskita (**D**, **E** e **F**), é possível observar três picos característicos em qualquer das condições. O pico em $2\theta = 20,3^\circ$ é nitidamente referente à fase cristalina β do PVDF; é interessante observar que o mesmo está sempre presente, mesmo para as amostras obtidas a 140°C , o que denota que a presença das partículas é extremamente influente no tipo de fase cristalina que será obtido após a evaporação do solvente, sendo ainda mais influente do que a temperatura de evaporação. Como o referido pico é referente à fase β , e trata-se de um único pico, pode-se dizer que a restrição da mobilidade das cadeias, imposta pela presença das partículas, impediu as cadeias de mudarem de conformação, isto é, se converterem de fase β para α , o que seria esperado em alta temperatura (140°C) caso as cadeias tivessem mobilidade. A amostra de compósito que foi cristalizada a essa temperatura (**F**) apresenta, em seu difratograma, um ombro a $18,4^\circ$; o fato de ser um ombro, e não um pico, denotaria a presença de fase majoritariamente β , mas, não pura, o que corrobora a teoria proposta. Ou seja, a 140°C , as cadeias se convertem em fase α , quando não existem partículas no meio. Já com a presença das partículas, essas cadeias se convertem, no máximo, em fase γ . Os picos a $24,0^\circ$ e $16,9^\circ$ são referentes à fase cristalina cerâmica. Esses resultados se repetem quando se tem a presença de nanotubos de carbono. Para o copolímero, o comportamento é análogo, já que ele foi cristalizado a 75°C para as 3 formulações (**G**, **H** e **I**). O copolímero sempre tem a fase β presente por conta do efeito estérico causado pelo mero TrFE, que será discutido a seguir.





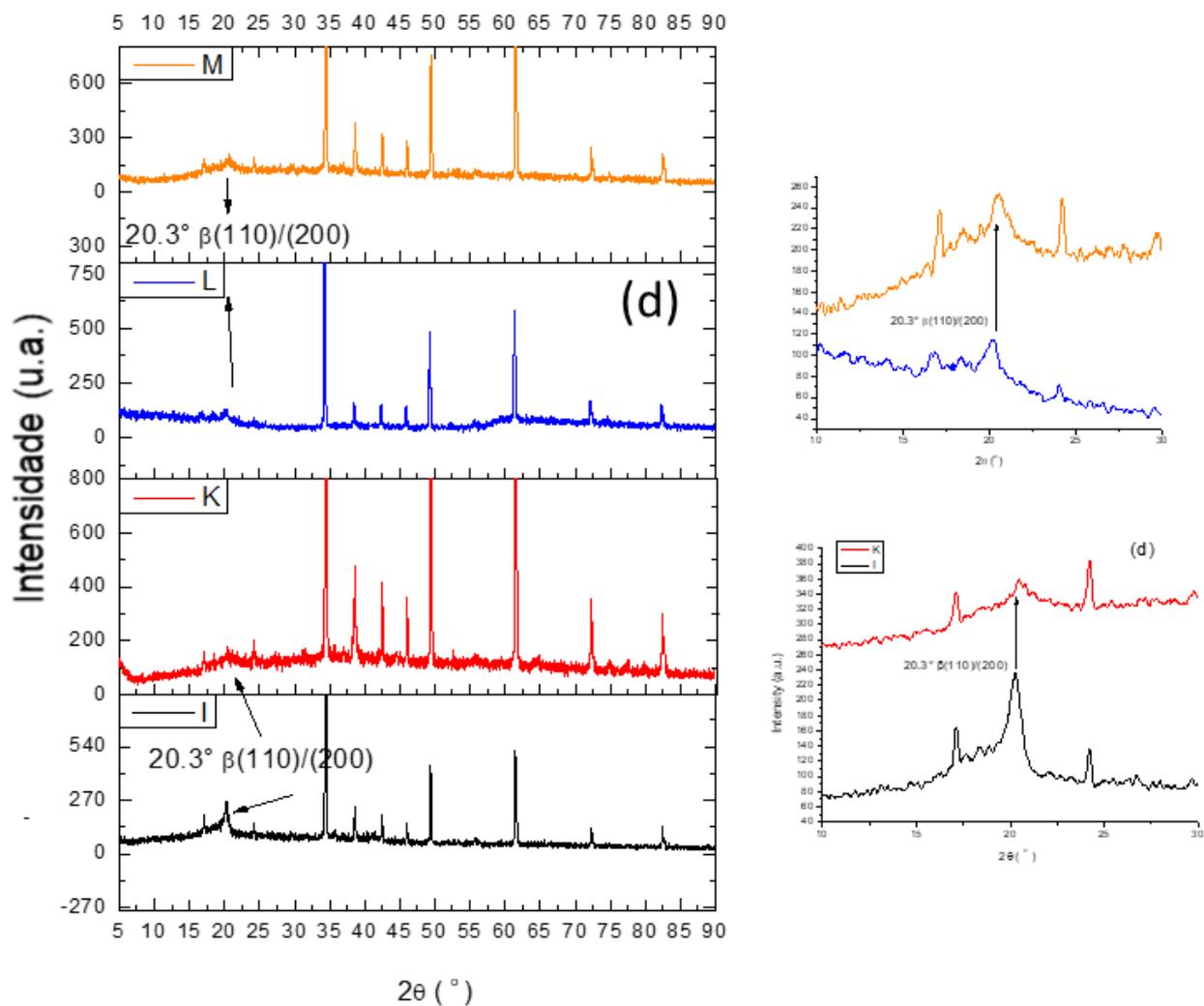


Figura 4.19 Difratoigramas referentes às amostras: (a) A, B e C; (b) D,E, e F; (c) G, H, e J; (d) I , K, L e M

Além dessa análise qualitativa, analisou-se quantitativamente as amostras de modo a calcular a quantidade de cada fase cristalina polimérica presente em cada uma delas.

Para cada uma das amostras, a porcentagem de cada fase cristalina foi calculada através da área dos picos referentes a tais fases, isto é, para a fase β , por exemplo, obteve-se a área de cada pico referente a esta fase, somaram-se essas áreas e dividiu-se pela área total (área abaixo do difratograma), conforme mostram as equações abaixo:

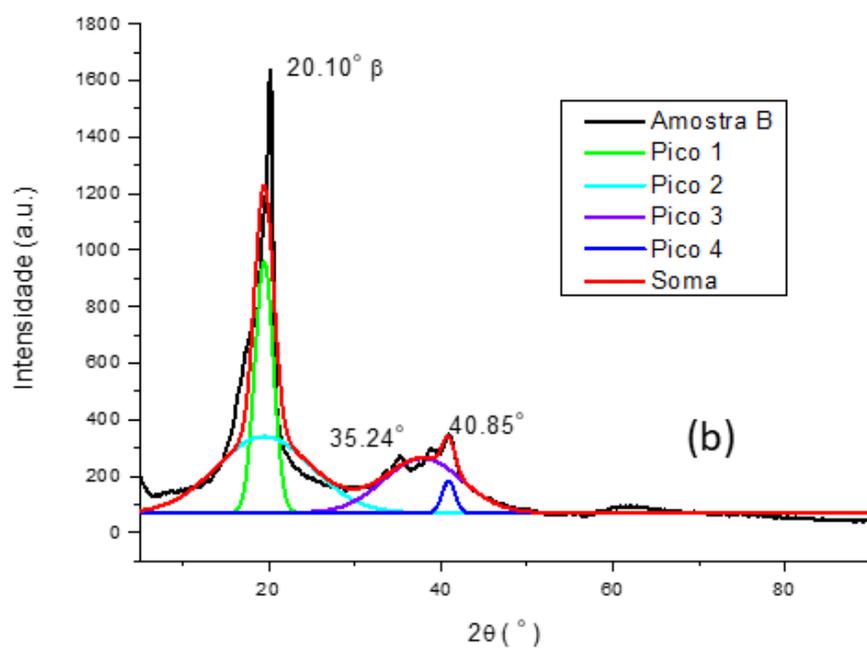
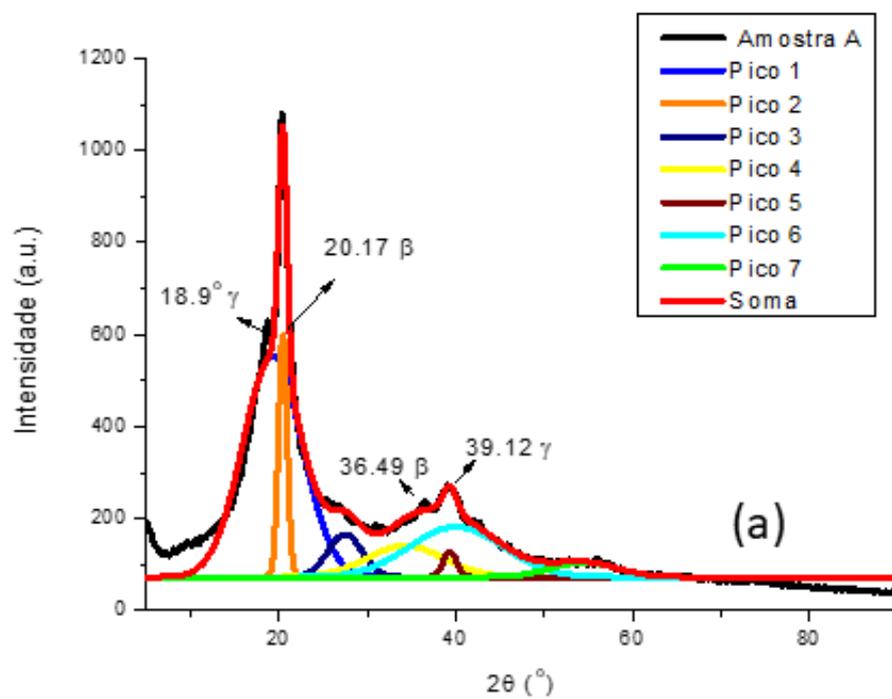
$$\%C_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{A_{amorfo} + A_{\beta} + A_{\gamma} + A_{\alpha}} \quad (4.1)$$

$$\%C_{\alpha} = \frac{A_{\alpha}}{A_{amorfo} + A_{\beta} + A_{\gamma} + A_{\alpha}} \quad (4.2)$$

$$\%C_{\gamma} = \frac{A_{\gamma}}{A_{amorfo} + A_{\beta} + A_{\gamma} + A_{\alpha}} \quad (4.3)$$

$$\%Amorfo = \frac{A_{amorfo}}{A_{amorfo} + A_{\beta} + A_{\gamma} + A_{\alpha}} \quad (4.4)$$

Para isto, as curvas foram deconvoluídas de modo que os picos referentes a cada fase pudessem ter sua área calculada. A figura 4.20 mostra a deconvolução para as amostras (a) **A**, (b) **B** e (c) **C**. É possível observar, principalmente na figura 4.20(b), que a deconvolução, além de auxiliar a separação dos picos referentes às fases cristalinas, também foi útil para determinar o halo amorfo abaixo do difratograma.



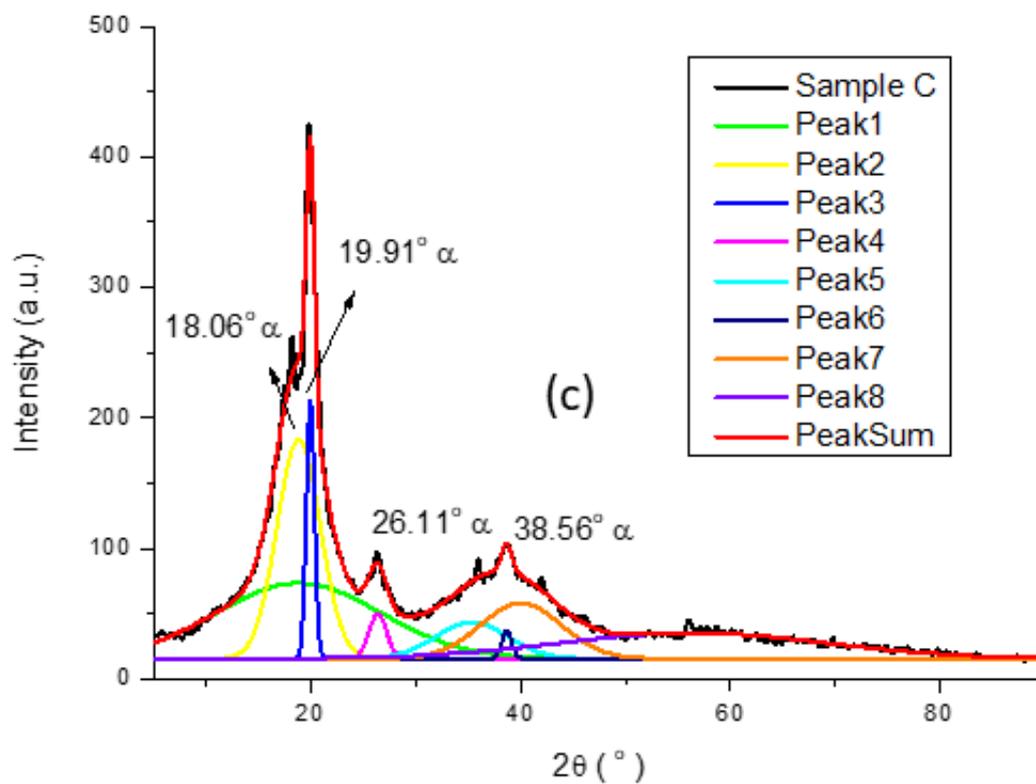


Figura 4.20 Deconvolução dos difratogramas referentes às amostras (a) **A**, (b) **B** e (c) **C**.

A tabela 4.5 compila os valores de grau de cristalinidade obtidos e razão entre as fases obtidos por DRX. Esses resultados confirmaram quantitativamente a nossa análise qualitativa.

Tabela 4.5 Grau de cristalinidade e porcentagem de fases obtido pelas curvas de DRX.

Amostra	α (%)	β (%)	γ (%)	Amorfo (%)
A	0	22,2	35,9	41,9
B	0	43,2	0	56,8
C	25,5	0	31,5	43,0
D	0	45,8	0	54,2
E	0	57,5	0	42,5
F	1,5	43,0	4,3	51,2
G	0	34,4	0	65,6
H	0	25,2	0	74,8
J	0	29,8	0	70,2
I	0	44,4	0	55,6
K	0	21,7	0	78,3
L	0	44,0	12,7	43,3
M	0	28,1	4,6	67,3

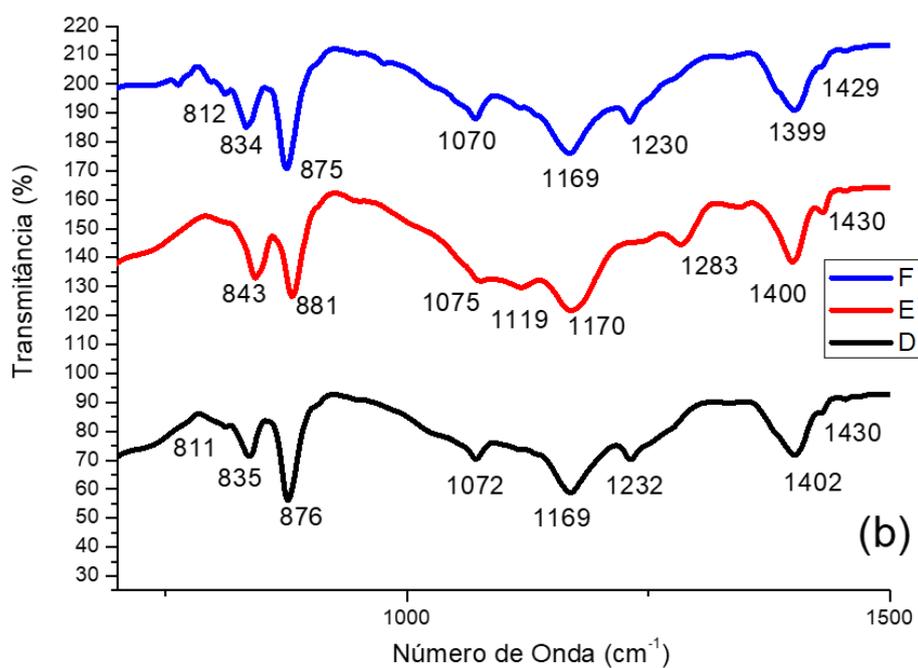
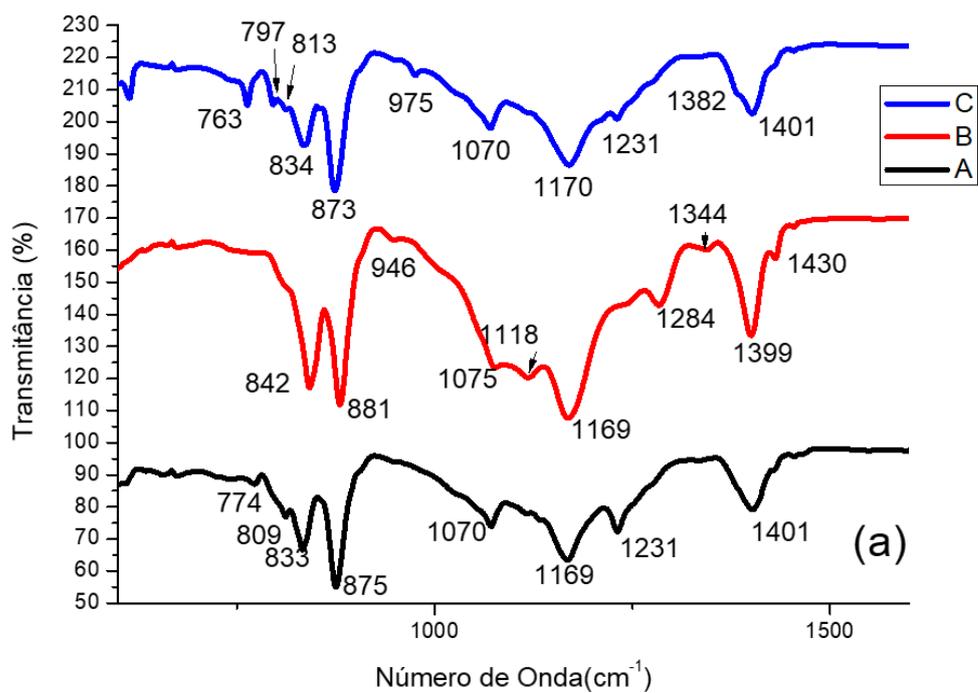
A tabela mostra que a análise quantitativa confirmou a qualitativa, ou seja, os polímeros puros (amostras A e C) continham grande quantidade de fase γ ,

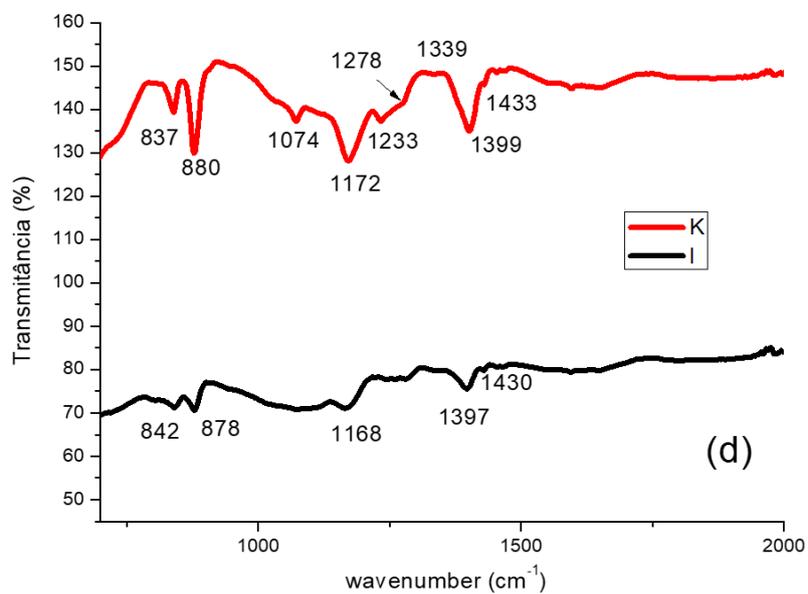
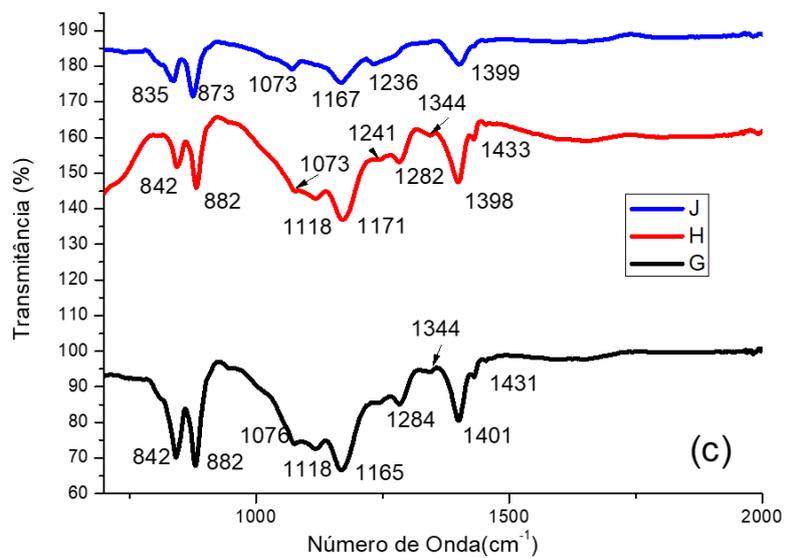
sendo que a amostra **A** continha também fase β ; e a amostra **C** continha também fase α . Nos compósitos com PVDF (amostras **D, E, F, J, K, L, M**), também, confirmou-se a análise qualitativa; ou seja, todas as amostras continham apenas fase β ; exceto a amostra **F** que apresentou fase γ e uma quantidade bem pequena de fase α . O copolímero e seus compósitos continham apenas fase β em sua região cristalina conforme esperado.

4.8.3 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A figura 4.21 mostra os espectros de FTIR referentes às amostras: (a) **A, B e C**; (b) **D, E, e F**; (c) **G, H, e J**; (d) **I e K**, e) **L e M**

A curva azul (amostra **C**), mostrada na figura 4.21 (a) confirma a existência de fase α nessa amostra, o que pode ser constatado pela banda presente a 763 cm^{-1} correspondente à deformação angular simétrica de CCC e CF_2 . A curva preta (amostra **A**) também apresenta um forte indício de fase γ , constatado pelos picos a $1231, 833\text{ cm}^{-1}$ e pelo pequeno ombro a 809 cm^{-1} . Tudo isso corrobora a análise quantitativa de DRX. Como a fase majoritária é a γ , pode haver, na amostra, blocos de fase β ao longo das cadeias, confirmando também o que foi discutido na análise de DRX. Pela curva do copolímero, pode-se dizer que a fase presente no mesmo é majoritariamente β , o que é esperado, pois, conforme consta na literatura, a presença do mero de TrFE cria na molécula novos efeitos estéricos, de modo que a nova repulsão é maior do que a causada pela proximidade de pares flúor, assim, ela faz com que as cadeias mudem de conformação, ou seja, através da presença deste mero, ocorre a transição de GGGG (G=gauche) para TTTT (T=trans) [89] de modo a emparelhar os pares flúor formando a fase β . A predominância de fase β pode ser observada pela presença dos picos a 840 cm^{-1} correspondente à deformação simétrica de CC e CF_2 , 1279 cm^{-1} correspondente à deformação simétrica de CH_2 e CC angular simétrica de CCC e pelas ausências do pico a 766 e do ombro a 809 cm^{-1} .





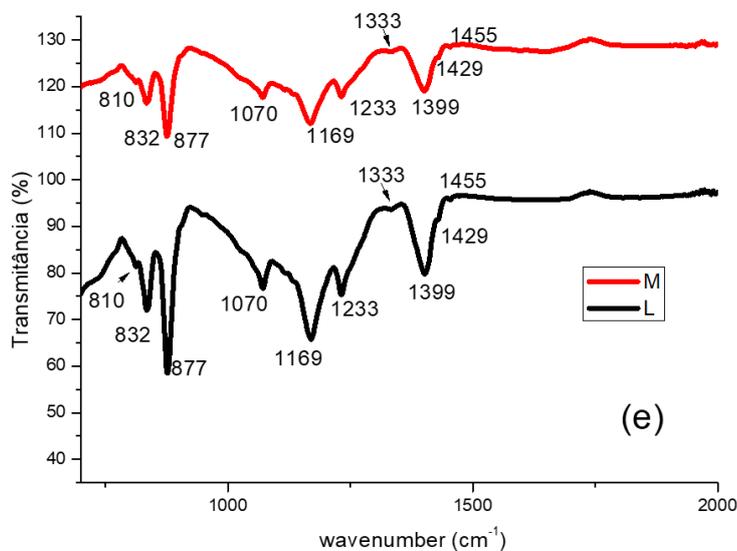


Figura 4.21 Espectro de infravermelho (FTIR): (a) Amostras **A, B e C**, (b) Amostras **D, E e F**, (c) Amostras **G, H e J**, (d) Amostras **I e K**, (e) Amostras **L e M**.

A tabela 4.6 compila as principais bandas existentes nesses espectros e relaciona com as vibrações correspondentes.

Tabela 4.6 Principais bandas e vibrações correspondentes presentes nos espectros de PVDF e P(VDF-TrFE) [88,90,91] e do MWCNT funcionalizado e não funcionalizado

Banda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
612	Deformação angular simétrica de CCC e CF ₂
762	Deformação angular simétrica de CCC e CF ₂
840	Deformação simétrica de CC e CF ₂
870	Deformação simétrica de CC e angular simétrica de CCC
878	Deformação rotacional de CH ₂ e CF ₂ e assimétrica de CF ₂
1168	Deformação rotacional e assimétrica de CF ₂
1179	Deformação assimétrica de CF ₂ e “wagging” de CH ₂
1285	Deformação simétrica de CH ₂ e CC angular simétrica de CCC
1381	Deformação angular simétrica e “wagging” de CH ₂
1399	Deformação simétrica de CC e “wagging” de CH ₂
1395	Estiramento das ligações CO
1610	Estiramento das ligações do grupo COOH

Pela figura 4.21(b) pode-se observar que com a presença das partículas, o espectro obtido (nas amostras de matriz PVDF) sempre é o da fase γ , independente da condição em que o *casting* foi produzido. Este resultado complementa a análise de DRX, isto é, a presença das partículas influencia na formação de fase resultante, muito mais que a temperatura de evaporação do solvente, muito provavelmente pela restrição de movimento imposta pelas partículas às cadeias poliméricas, conforme já foi discutido. Assim como nos polímeros puros, para os compósitos de mistura direta, quando a matriz utilizada é o copolímero de P(VDF-TrFE) a fase obtida é sempre a β . Na figura 4.20(c) temos compósitos sonicados de matriz PVDF (**J**) e também de matriz copolímero (**G e H**); o resultado, em termos de fases cristalinas poliméricas presentes é análogo, indícios de β e γ para o homopolímero e puramente β para os copolímeros.

Para as amostras que possuem MWCNT em sua composição, observamos que o teor de nanotubos não influencia na presença da fase

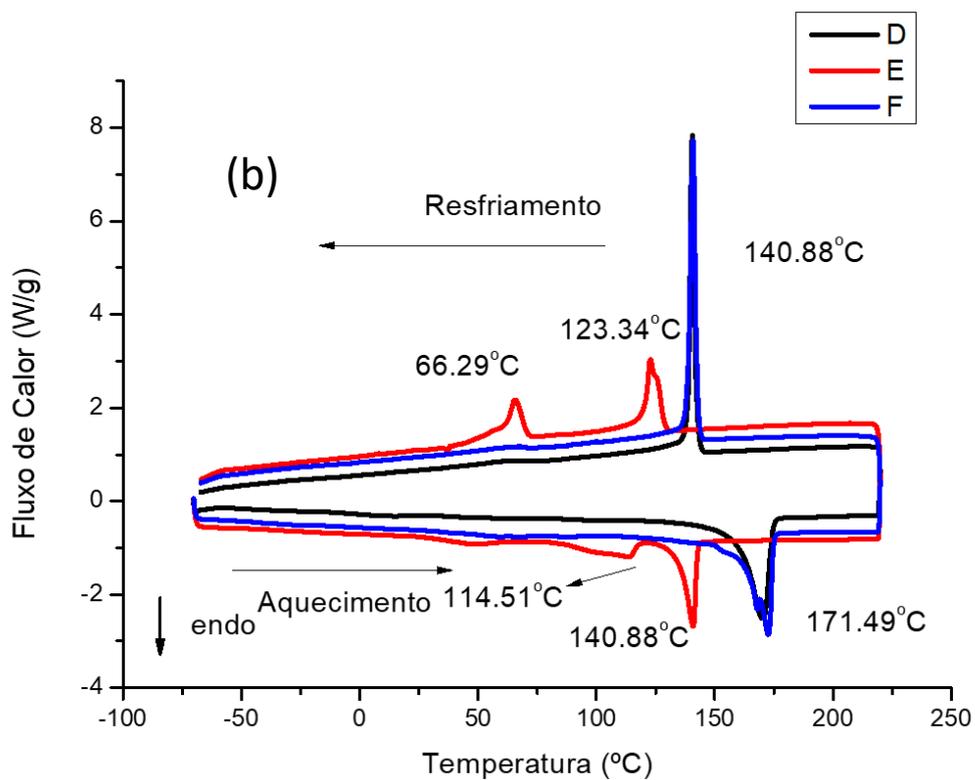
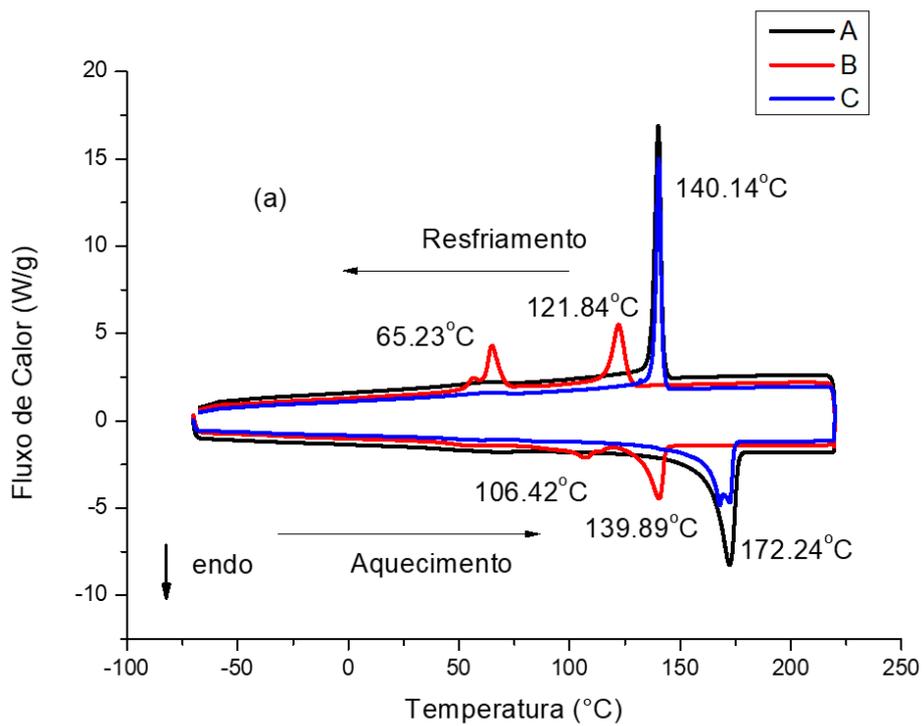
encontrada; nas amostras de menor quantidade de MWCNT o que se observa é que os nanotubos estarem ou não funcionalizados não influencia na conformação das cadeias poliméricas presentes na fase cristalina.

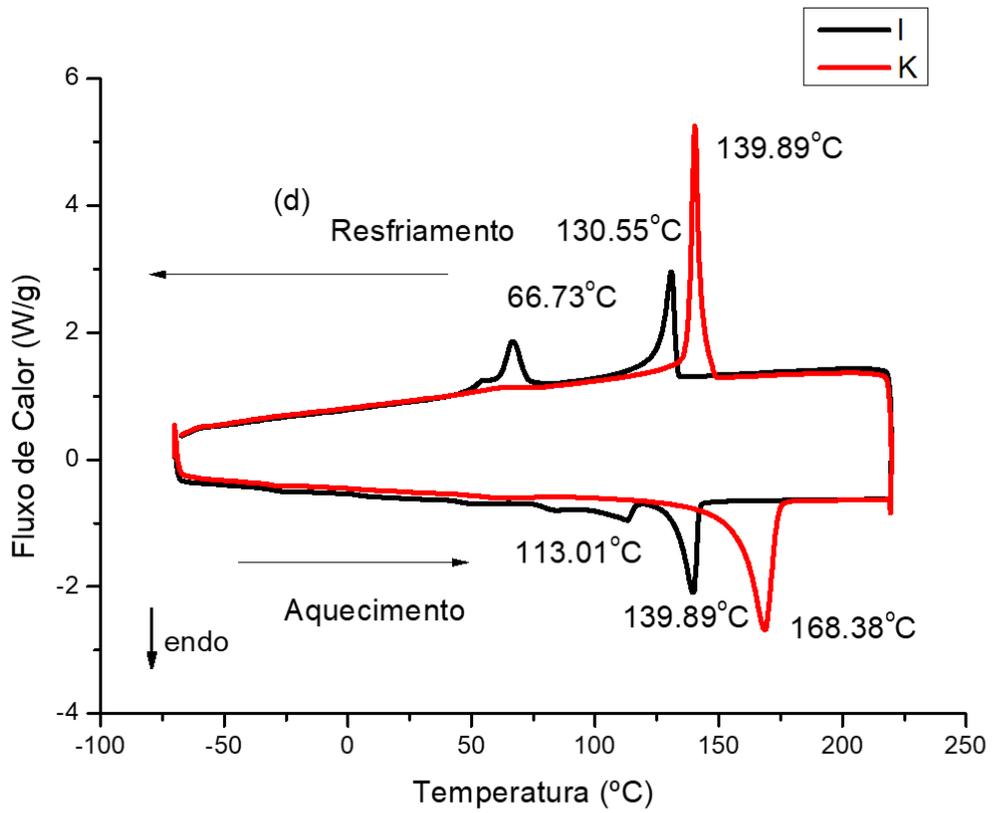
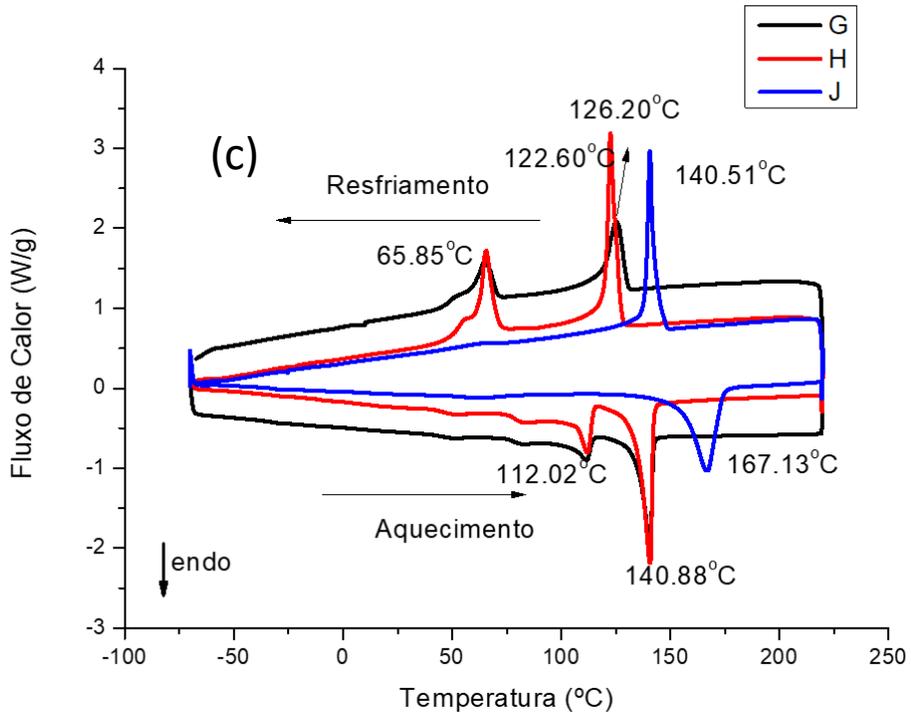
Em todos os espectros apresentados, uma tendência é observada; ao adicionar a NCBTO aos polímeros, não ocorre deslocamento dos picos. Ainda, uma boa interação entre as partículas e as matrizes pode ser constatada. Esta boa interação entre NCBCTO e as matrizes pode ser analisada pela diminuição da intensidade relativa dos picos conforme se aumenta o teor de NCBCTO; isso pode ser observado na figura 4.18 c, pois, os picos do espectro da amostra **H** (com 75% de NCBCTO) são notavelmente menos intensos que os da amostra **G** (com 50% de NCBCTO). Essa diminuição de intensidade pode ser entendida como uma modificação no ambiente químico, pois, ela demonstra que a presença da partícula influencia nas vibrações das cadeias, o que significa que há interação química entre as macromoléculas e as partículas de pó.

Os nanotubos não acrescentaram grandes mudanças ao PVDF, no entanto, diminuíram a intensidade dos picos referentes ao copolímero (amostra **I**), efeito devido à maior quantidade de MWCNT. A funcionalização dos MWCNT (amostra **L**) aumentou a intensidade relativa dos picos. Não foi possível identificar a banda referente à carboxila (em torno de 1610 cm^{-1}) [91], no entanto, sabe-se que a banda referente ao CO, se localiza em 1395 cm^{-1} [91], assim, o aumento de intensidade observado, poderia se tratar de um efeito combinado das deformações simétricas das ligações CC e “wagging” dos grupos CH₂ com o estiramento das ligações CO das carboxilas advindas da funcionalização.

4.8.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A figura 4.22 mostra os diagramas de DSC referentes as amostras: (a) **A, B e C**; (b) **D, E, e F**; (c) **G, H, e J**; (d) **I e K**, (e) **L e M**. A tabela 4.7 mostra os dados obtidos nessa análise para todas as amostras.





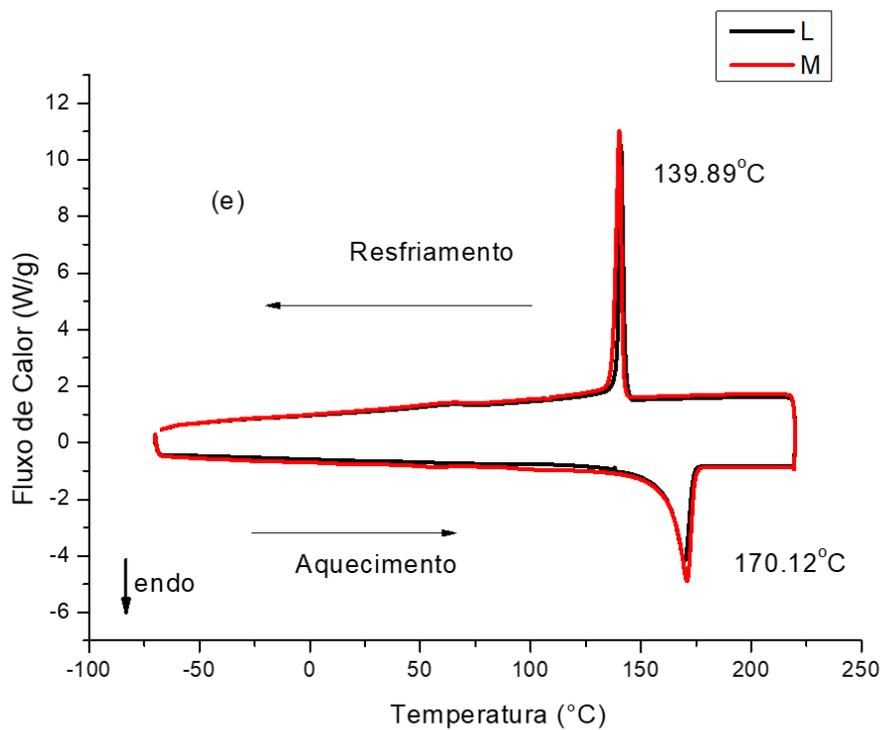


Figura 4.22 Termogramas de primeiro aquecimento e resfriamento para as amostras: (a) A, B, e C; (b) D, E e F (c) G, H, J; (d) I e K; (e) L e M

Tabela 4.7 Calor de fusão (ΔH_m), temperatura de fusão (T_m), calor de transformação de fase durante o aquecimento (ΔH_{Curie}) e temperatura de transformação de fase durante o aquecimento (T_{Curie}),

Amostra	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	ΔH_{Curie} (J/g)	T_{Curie} (°C)
A	49,2	172,2	-	-
B	19,6	139,9	4,4	106,4
C	58,3	172,2	-	-
D	27,7	171,5	-	-
E	10,0	140,9	5,1	114,5
F	30,1	171,5	-	-
G	7,8	140,0	3,9	112,0
H	13,4	140,0	6,4	112,0
J	12,1	167,1	-	-
I	4,3	113,0	9,7	139,9
K	25,3	168,4	-	-
L	46,7	170,1	-	-
M	48,5	170,1	-	-

Analisando a Figura 4.22(a), pode ser observado que o copolímero apresenta dois picos endotérmicos e dois picos exotérmicos; a presença da perovskita não muda essa característica independentemente da quantidade adicionada (figura 4.22 (c)). Para o PVDF homopolímero, observa-se uma mudança de temperatura de fusão muito pequena, conforme se modifica a condição de mistura (mistura direta ou sonicação), porém, todas as temperaturas de fusão obtidas (para todas as formulações) estão na faixa esperada para as fases β e α ($\sim 170^\circ\text{C}$), a T_m da fase γ ocorre em temperaturas mais altas ($\sim 180^\circ\text{C}$) [89]. Este resultado confirma o que foi obtido no DRX, pois, mesmo o espectro de FTIR mostrando a presença de fase majoritariamente γ , estes termogramas sugerem, para todos os compósitos, uma mistura das fases β e γ , ou a presença fase β pura.

Em relação ao copolímero, para os filmes produzidos, tanto de polímero puro quanto de nanocompósitos, dois picos endotérmicos são observados no aquecimento e dois picos exotérmicos são observados no resfriamento. Como já foi explicado, o primeiro pico tanto do aquecimento quanto do resfriamento ($\sim 120^{\circ}\text{C}$) está relacionado a uma mudança de conformação que ocorre antes da fusão, e antes mesmo de se completar o processo de cristalização. O calor liberado ou absorvido tanto na transformação de fase, como na fusão e na cristalização também não teve grandes variações nem com a presença da NCBCTO, nem com a presença dos nanotubos.

Utilizando as razões entre os tipos de fase cristalina presentes em cada amostra calculados através das curvas de DRX, pode-se estimar quanto da porcentagem de fase cristalina (calculada pelos valores de ΔH_m) é referente a cada polimorfo presente no material. Esses resultados podem ser vistos na tabela 4.8

Tabela 4.8 Grau de cristalinidade e porcentagem de fases obtido pelas curvas de DSC

Amostra	α (%)	β (%)	γ (%)	Amorfo (%)
A	0	17,9	29,2	53,0
B	0	26,3	0	73,7
C	23,4	0	32,4	44,2
D	0	25,2	0	74,8
E	0	33,1	0	66,9
F	1,7	24,1	5,2	68,9
G	0	25,4	0	74,6
H	0	28,9	0	71,1
J	0	11,0	0	89,0
I	0	14,1	0	85,9
K	0	18,8	0	81,2
L	0	32,7	20,5	46,8
M	0	38,0	13,0	49,0

A Tabela 4.9 compila as temperaturas de fusão, as bandas de FTIR mais características e os picos de DRX também mais característicos das fases α , β e

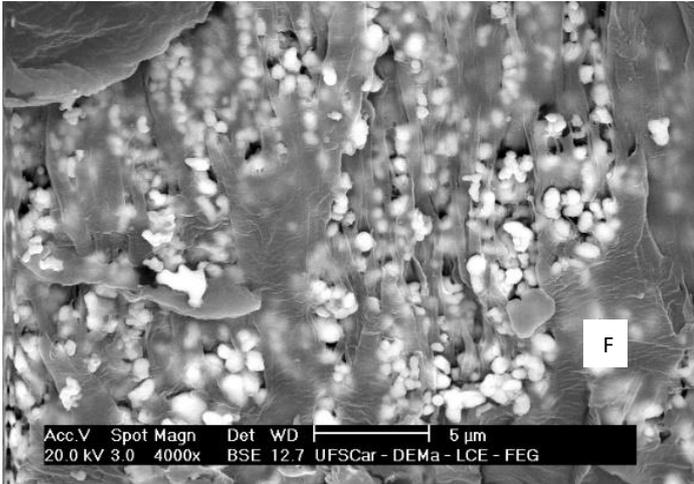
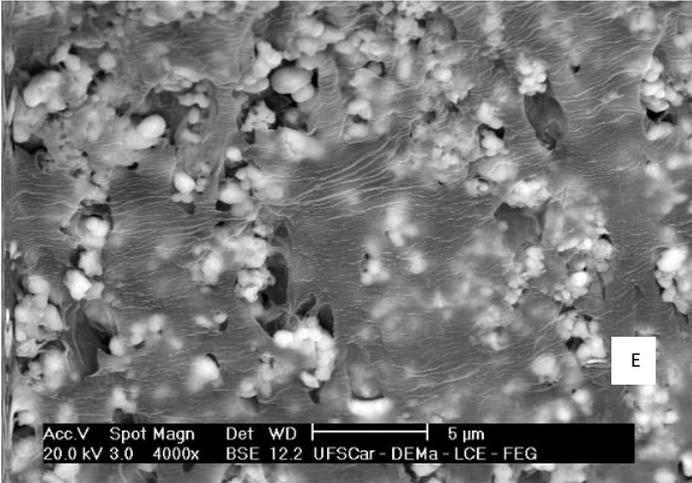
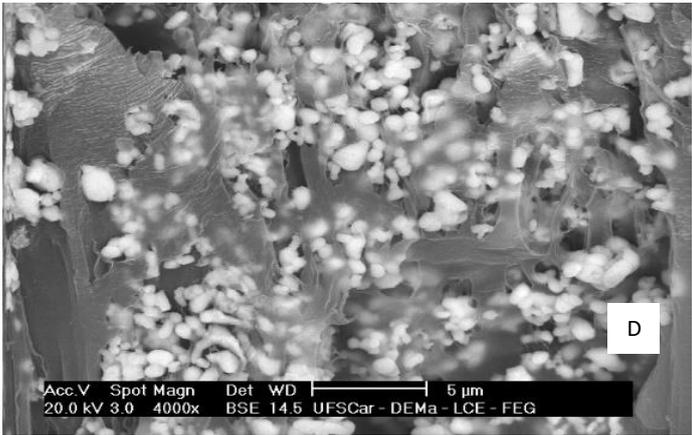
γ do PVDF; esta tabela serve como um resumo de tudo que foi utilizado como embasamento para fazer a discussão dessas três técnicas de caracterização, e comprovar as fases presentes em cada amostra.

Tabela 4.9 Temperaturas de fusão, bandas de FTIR mais características e picos de DRX mais característicos das fases α , β e γ do PVDF

Fase	T _m (DSC) (°C) [89]	2 θ (°)/plano (WAXS) [89,94]	Número de onda (cm ⁻¹) FTIR [89,92,93]
α	172	17,66 ; 26,56 ; 18,30 19,90	764 766 855 976
β	167	20,3	840 1279
γ	180	18,5 ; 20,4	812 833 1234

4.8.5 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.23 mostra as micrografias de MEV da secção transversal dos filmes **D**, **E** e **F**. Uma boa dispersão da perovskita no polímero pode ser observada. Todas as amostras seguem essa tendência.



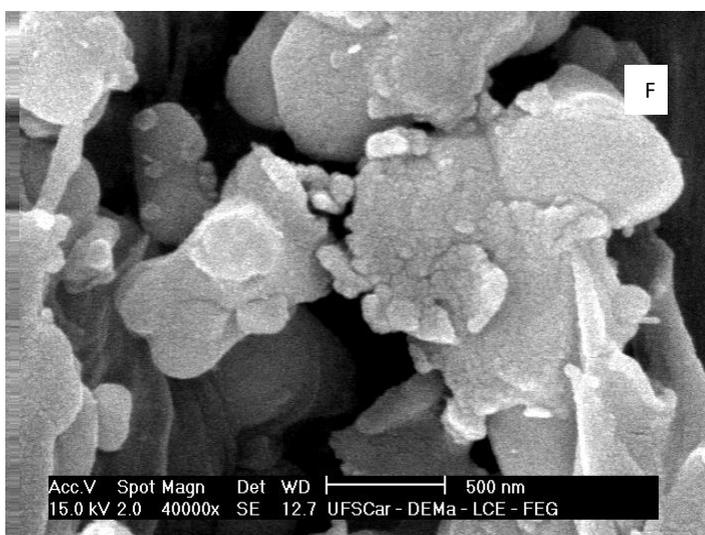
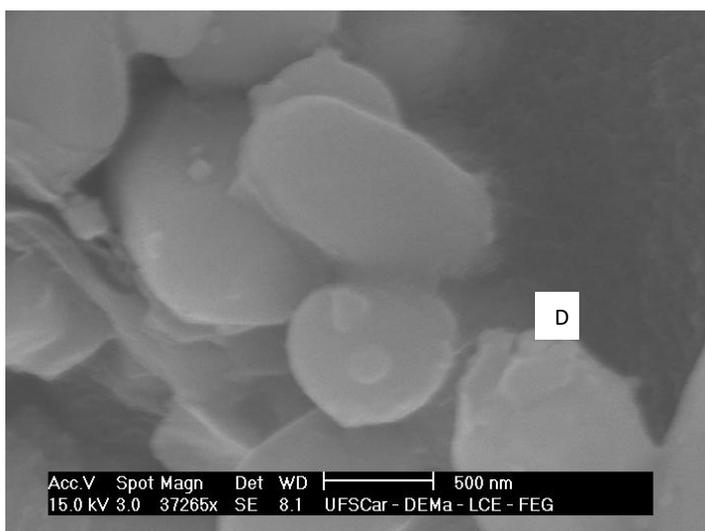


Figura 4.23: Micrografias de MEV das amostras **D**, **E** e **F** (50% em massa de perovskita)

A Figura 4.24 mostra as micrografias de MEV para as amostras **G, H e J**.

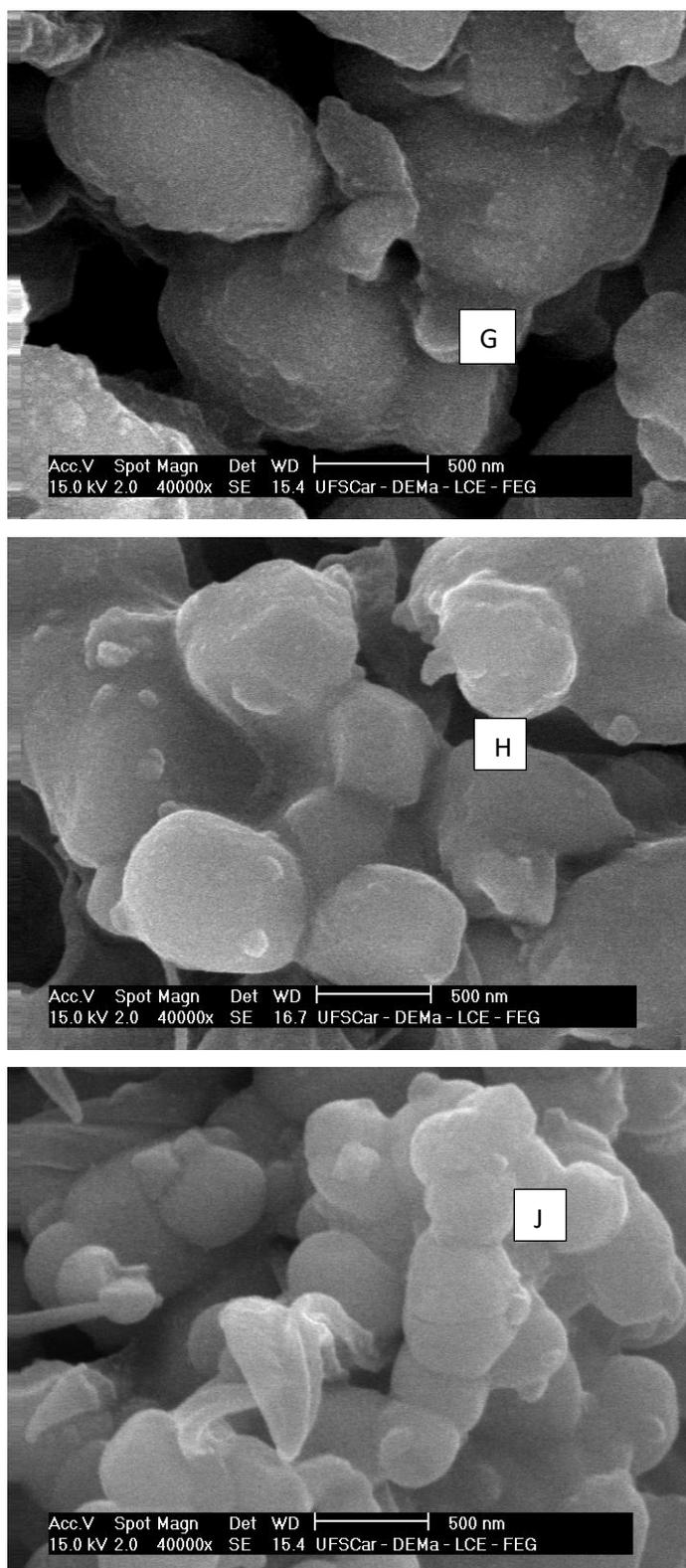


Figura 4.24 MEV das amostras G,H, J (sonicadas e com diferentes matrizes)

Na magnificação de 40000x das figuras 4.23 e 4.24 observa-se que a matriz cobre as partículas de perovskita, fato que costuma ser um indicativo de boa interação entre matriz e carga; isso pode ser visto para todas as amostras tanto na figura 4.23 quanto na figura 4.24. Esse resultado confirma o que foi obtido pelas análises de FTIR que mostraram boa interação entre as partículas e as matrizes. Na figura 4.25 pode-se observar as mesmas tendências: boa dispersão e o fato de a matriz conseguir cobrir todas as partículas (indicativos de boa interação). Nessas micrografias, ainda podem ser visualizados os MWCNT (indicados pelas setas amarelas), pois, elas se tratam das amostras **I**, **K**, **L** e **M**.

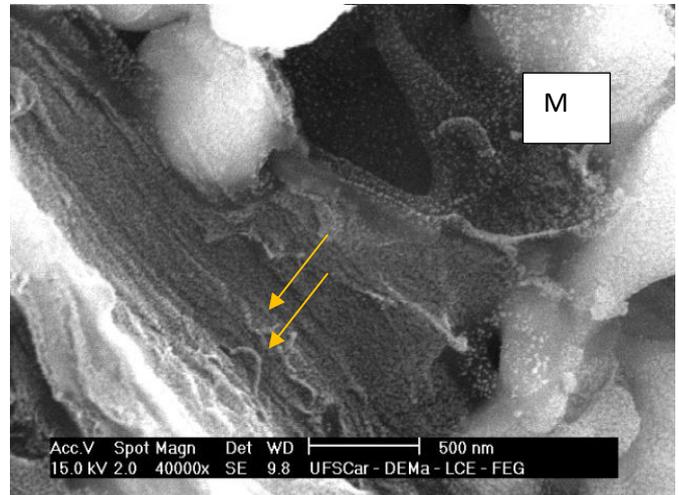
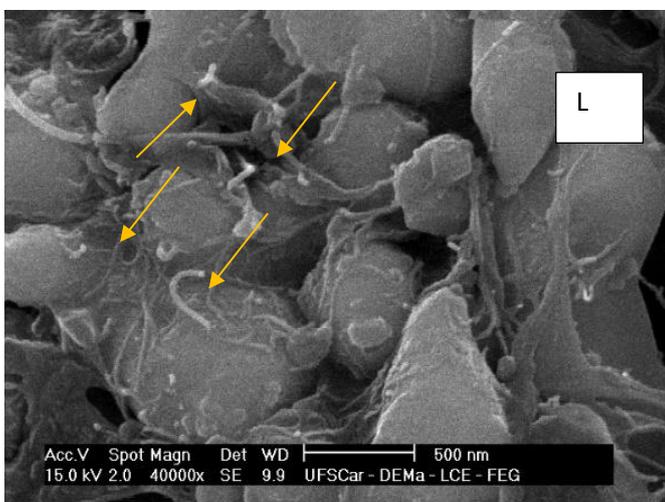
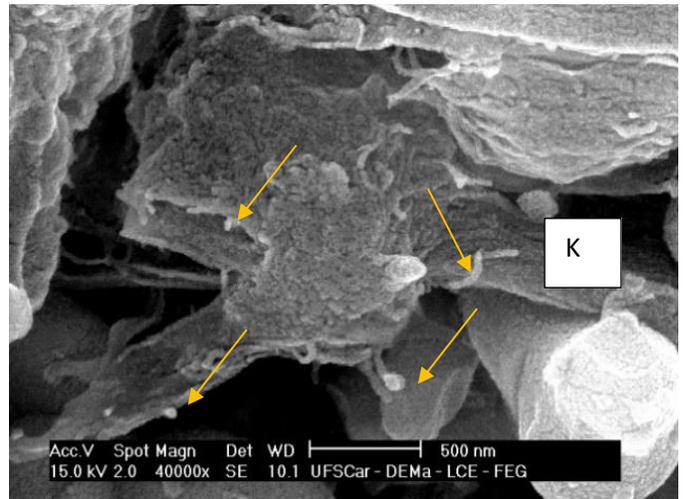
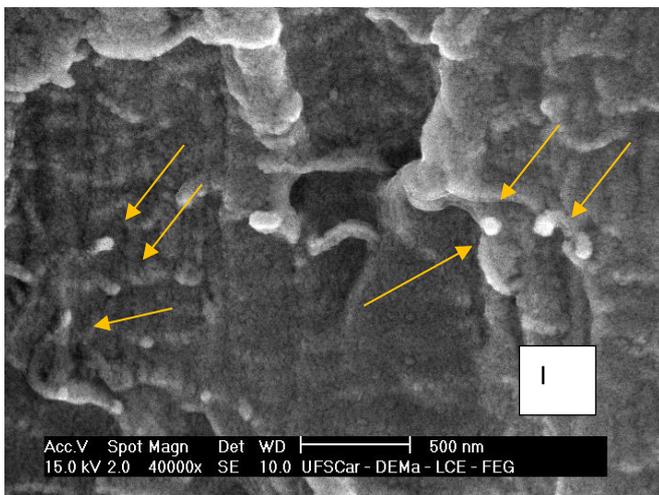
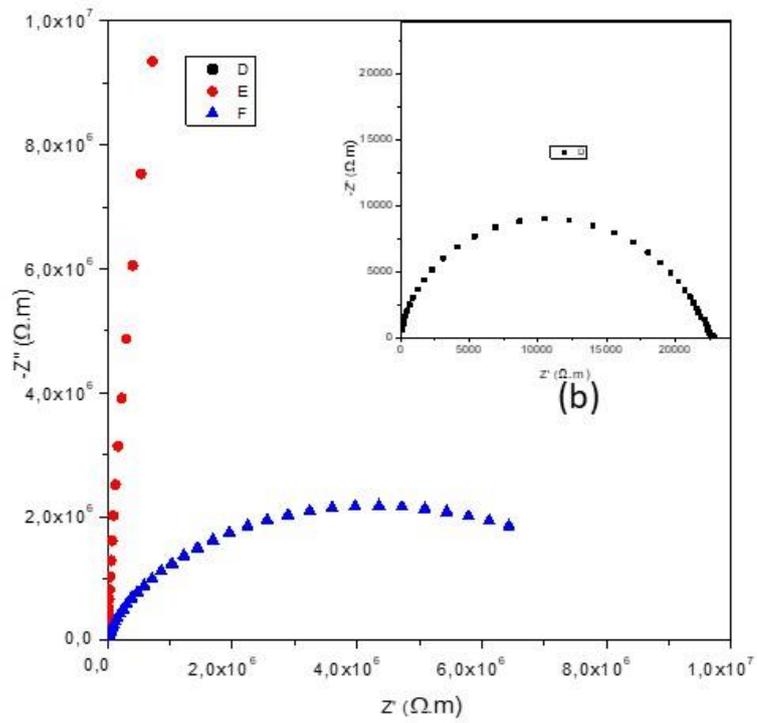
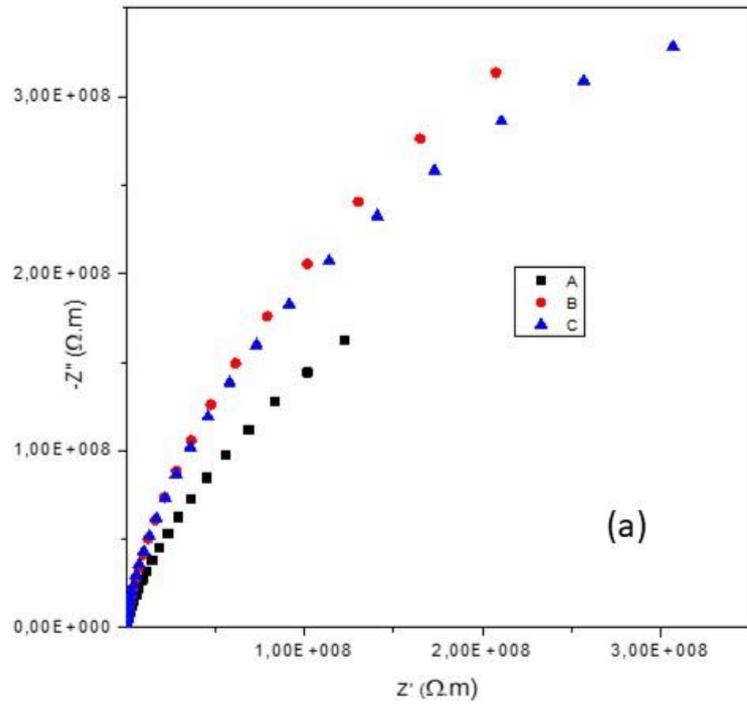


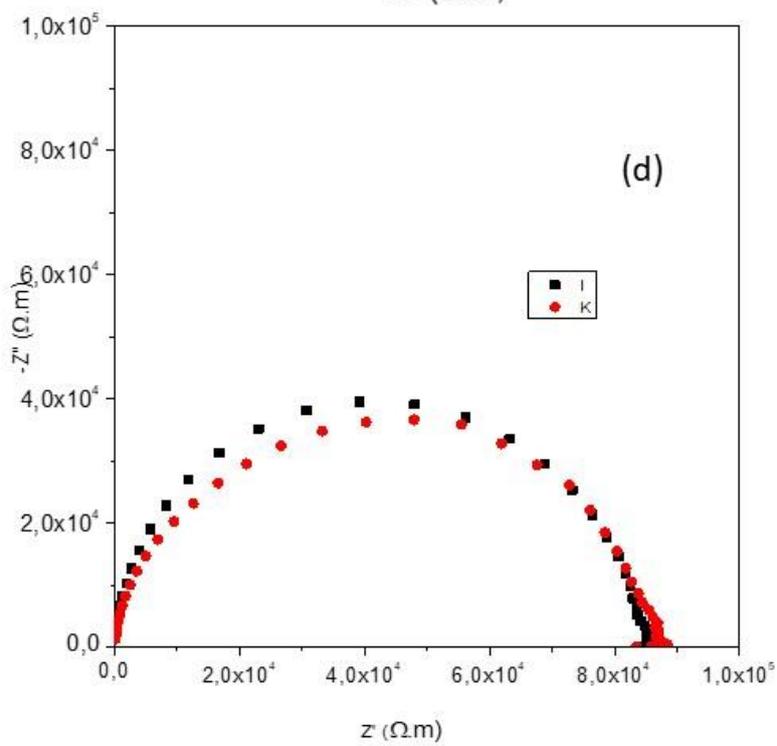
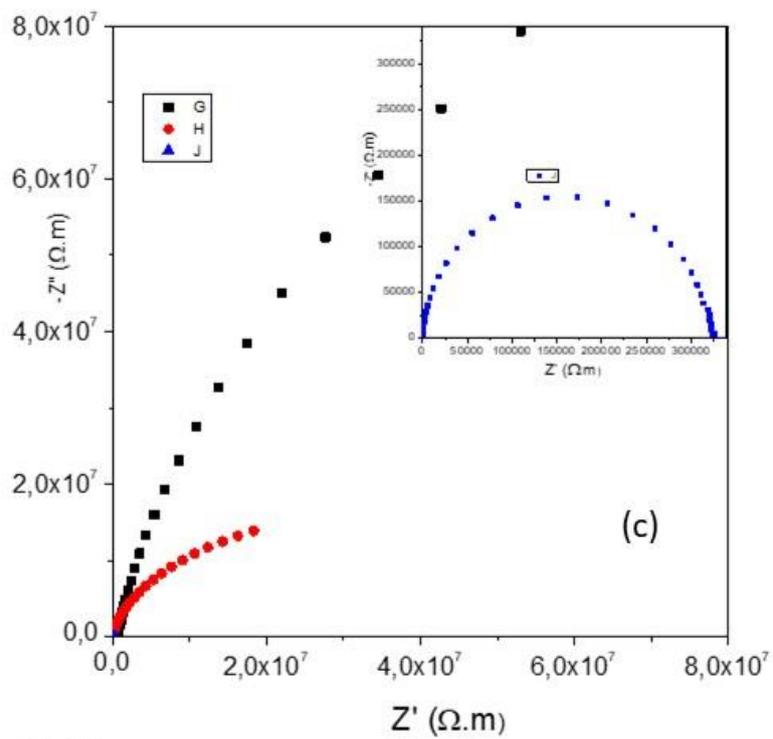
Figura 4.25 Micrografia de MEV das amostras **I**, **K**, **L** e **M** (para estudar a dispersão dos MWCNT).

4.9 Caracterização elétrica dos compósitos

4.9.1 Impedância complexa dos compósitos

A figura 4.26 mostra $-Z''$ em função de Z' para (a) as amostras **A**, **B** e **C**; (b) as amostras **D**, **E** e **F**; (c) as amostras **G**, **H** e **J**; (d) as amostras **I** e **K**; (e) as amostras **L** e **M**. Observa-se que as resistividades dos polímeros puros (**B**, **C**) é bem próxima. Apenas a resistividade da amostra **A** é menor. Ao acrescentar a NCBCTO, a diferença entre as amostras fica maior; é possível ver uma grande diferença entre as amostras **E** e **F**, sendo a primeira muito mais resistiva. Uma diferença ainda maior aparece na amostra **D**, que tem característica bem menos resistiva, pois, além de ter seu semicírculo fechado, o mesmo apresenta um raio muito pequeno, de modo que essa curva pode ser vista apenas no gráfico inserido.





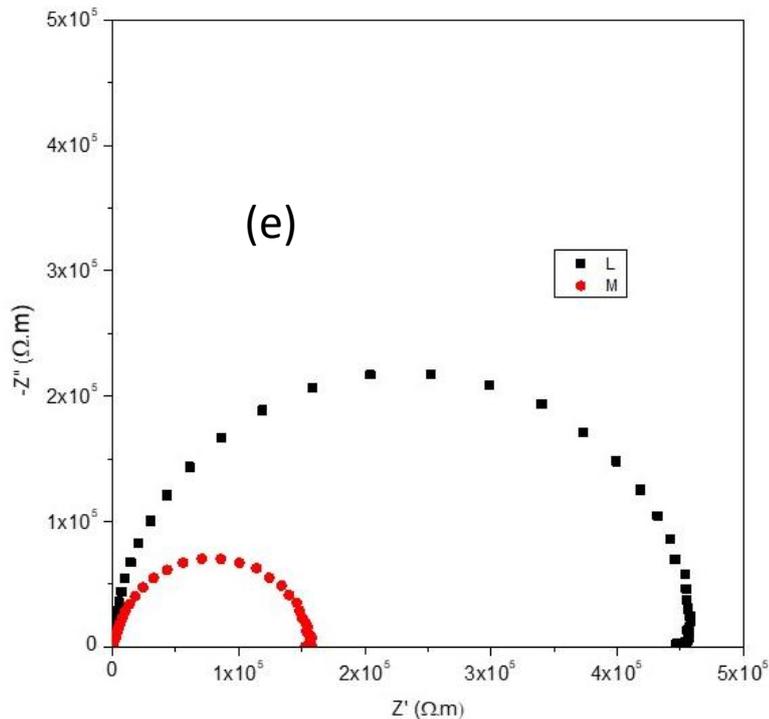
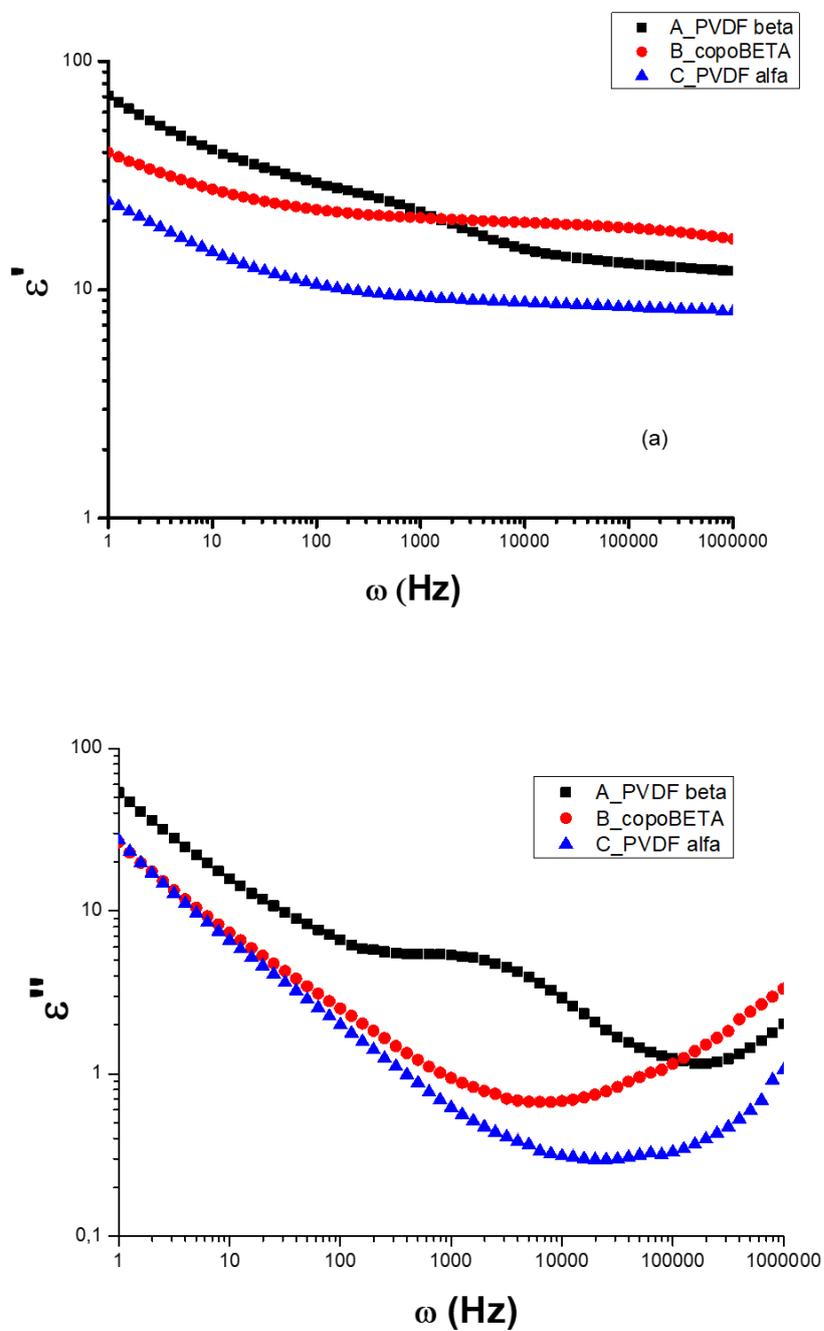


Figura 4.26 $-Z''$ em função do Z' para (a) as amostras **A, B e C**; (b) para as amostras **D, E e F**; (c) para as amostras **G, H e J**; (d) para as amostras **I e K**; (e) para as amostras **L e M**

Pela figura 4.26 (d) é possível notar que a quantidade de MWCNT não influencia muito na impedância complexa, pois, as amostras **I e K** apresentaram basicamente o mesmo semicírculo. Já a funcionalização, influencia muito na resistividade; na figura 4.26 (e) podem ser vistos os semicírculos referentes as amostras **L e M**, e pode-se notar que a amostra **L** é muito mais resistiva; isso pode ser atribuído ao fato de a funcionalização reduzir o comprimento dos nanotubos e também promover a criação de muitos defeitos nos mesmos.

4.9.2 Propriedades Dielétricas dos compósitos:

A figura 4.27 mostra a permissividade real e imaginária dos polímeros puros e da NCBCTO.



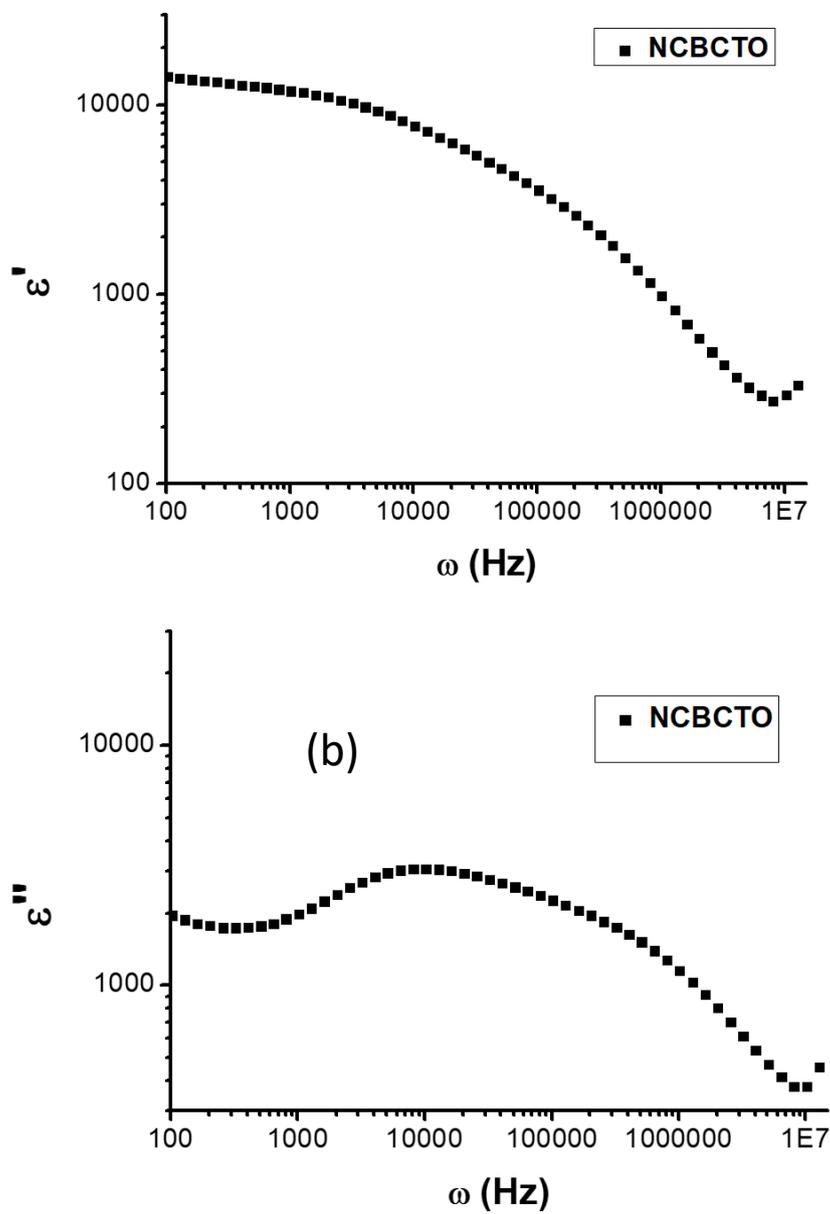


Figura 4.27 Permissividade real e imaginária: a) polímeros puros b) NCBCTO.

Pode ser observada uma enorme diferença entre a permissividade real e imaginária da cerâmica e das matrizes poliméricas. Os valores dessas propriedades às frequências 1, 10^3 Hz e 10^6 Hz podem ser vistos na tabela 4.10.

Tabela 4.10 Propriedades dielétricas dos materiais estudados neste projeto.

Permissividade dieletrica (ϵ')	Amostra	1 Hz	10^3 Hz	10^6 Hz
	NCBCTO	$\sim 1.4 \times 10^4$	1.2×10^4	9.7×10^2
	A	70	22	12
	B	40	20	17
	C	24	9	8
Perda dieletrica (ϵ'')				
	NCBCTO	$\sim 1.9 \times 10^3$	1.9×10^3	1.1×10^3
	A	53	5,3	2,1
	B	26	0,9	3,3
	C	26	0,6	1

O PVDF puro, independentemente de ser β -PVDF ou α -PVDF apresenta a mais abrupta das quedas (no valor de permissividade) na faixa de frequência de 1 a 10^3 Hz, já o copolímero apresenta uma queda bem pouco pronunciada. A NCBCTO teve a menor das quedas de permissividade real nesta mesma faixa de frequência. A perda dielétrica, no caso dos polímeros, também apresentou queda nessa faixa de frequência, já a perda da NCBCTO não apresentou essa queda nesta mesma faixa de frequência. Na faixa de frequência entre 1 e 10^6 Hz, o copolímero apresentou a menor mudança na permissividade real, enquanto que a NCBCTO apresentou constância na perda dielétrica nessa mesma faixa de frequência. Esses resultados levam a concluir que o copolímero

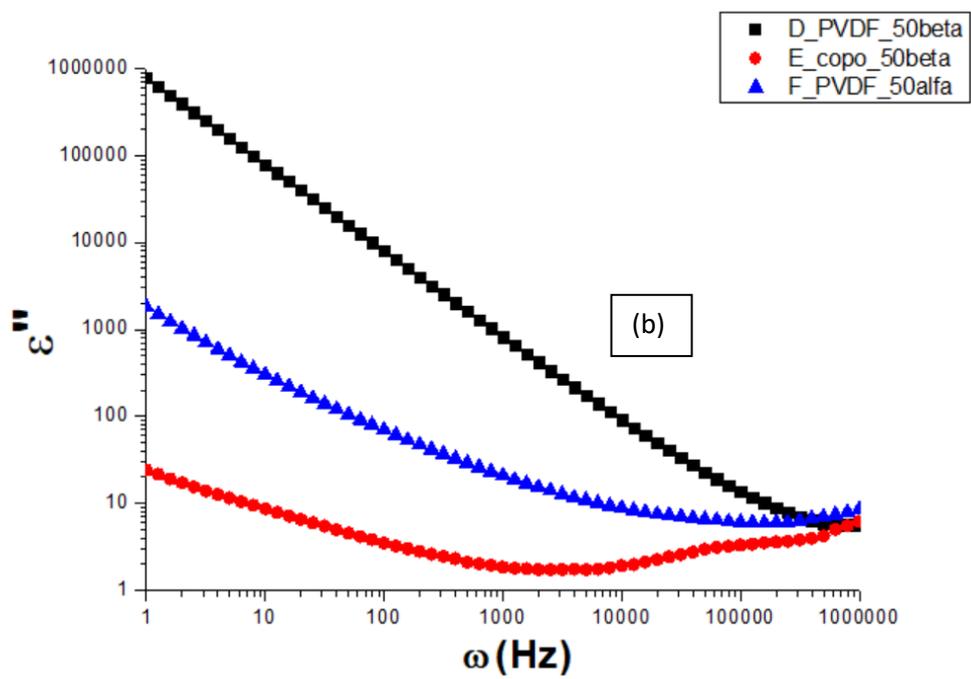
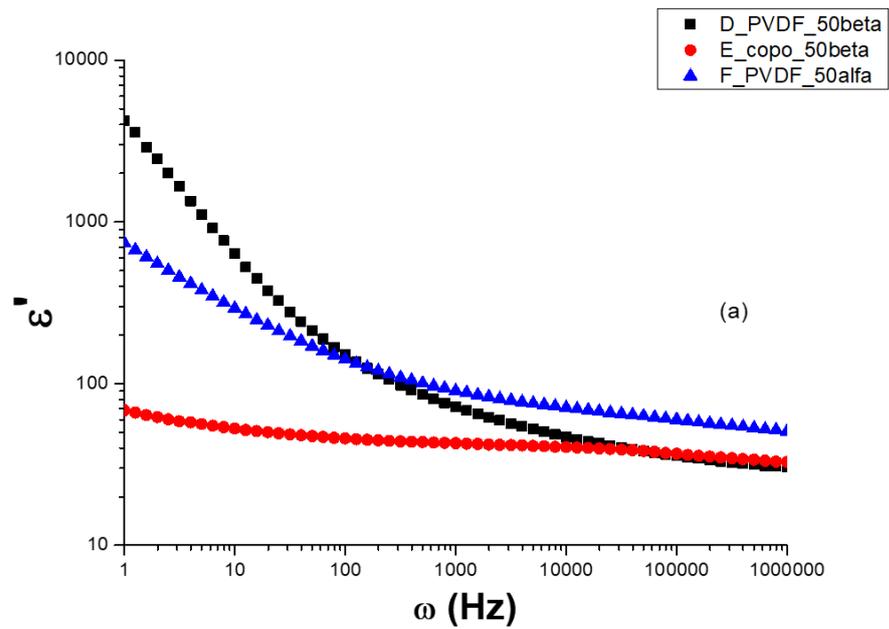
combinado com a NCBCTO se mostra mais promissor em termos de propriedades dielétricas ao longo de toda a faixa de frequência. Por conta da presença da fase β pura nas regiões cristalinas do copolímero, o mesmo apresenta uma polarizabilidade muito maior do que das outras matrizes, isto é, como é a fase ferroelétrica que está presente, conforme o sentido do campo é invertido, os elementos de carga conseguem se rearranjar mais rapidamente ao longo de sua massa polimérica polarizável, de modo que, mesmo em intervalos mais curtos de inversão de campo, a amostra não perde a polaridade, portanto o valor de ϵ' basicamente não diminui.

A tabela 4.11 mostra as mesmas propriedades para os compósitos contendo 50% de NCBCTO produzidos através de mistura direta.

Tabela 4.11 Propriedades dielétricas dos materiais (produzidos através de mistura direta) estudados neste projeto.

Permissividade dieletrica (ϵ')	Amostra	1 Hz	10^3 Hz	10^6 Hz
	D	$4,2 \times 10^3$	71	31
	E	68	42	32
	F	$7,6 \times 10^2$	90	52
Perda dieletrica (ϵ'')				
	D	$7,9 \times 10^5$	$8,2 \times 10^2$	6
	E	26	1,9	6
	F	$2,1 \times 10^3$	27	8

Quando 50% em massa de perovskita foi adicionada a cada um dos polímeros (amostras **D**, **E** e **F**), as permissividades real e imaginária aumentaram notavelmente, como mostrado na Figura 4.28a e 4.28b:



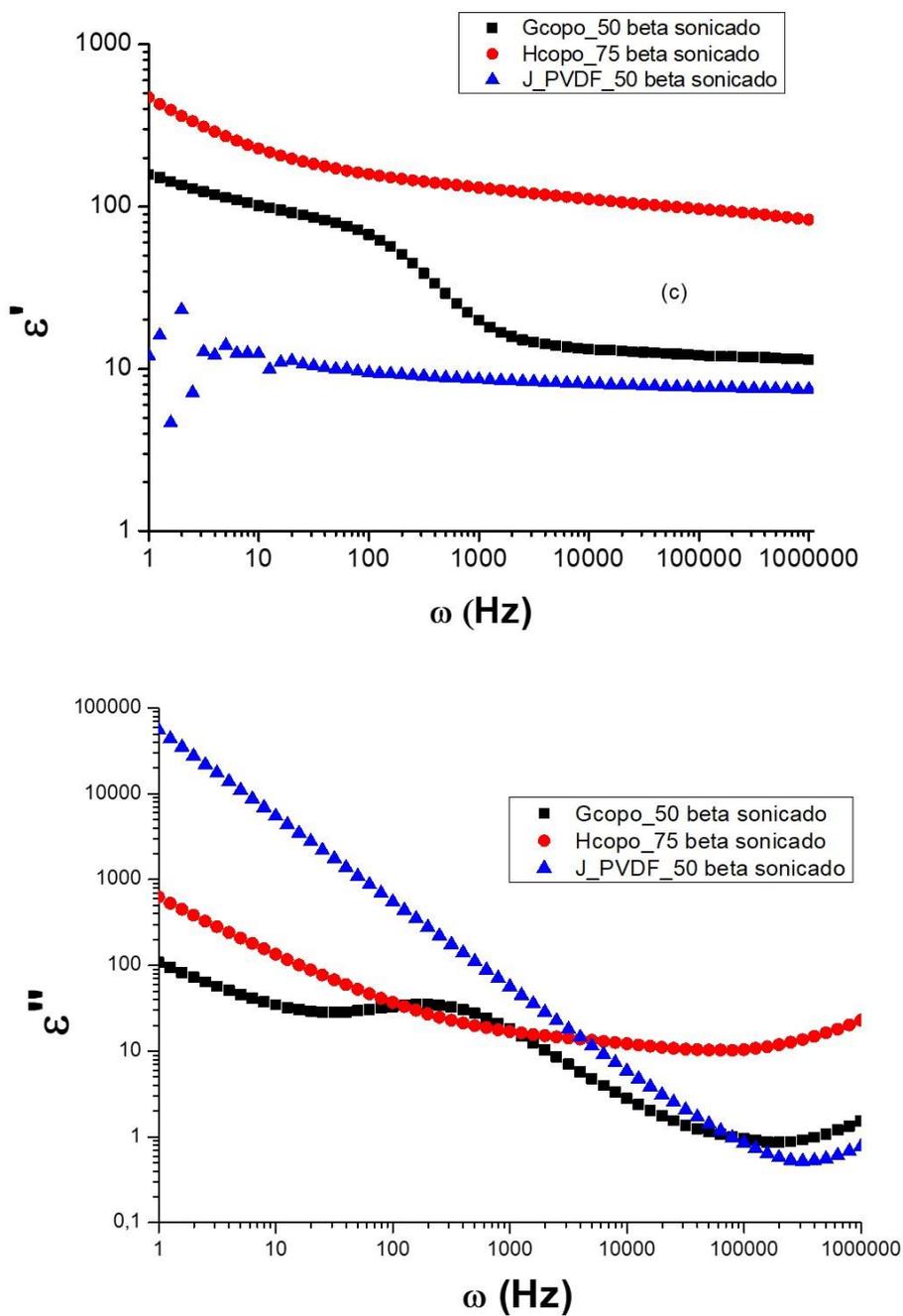


Figura 4.28 Compósitos com 50 wt% de perovskita sem sonicação: a) Permissividade real; b) Permissividade imaginária. Compósitos com 50% de perovskita com sonicação: c) Permissividade real; d) Permissividade imaginária.

A tabela 4.10 contém também os valores dessas propriedades em dadas frequências. Conforme era esperado pelas propriedades das matrizes puras, o compósito de matriz P(VDF-TrFE) (amostra **E**) apresentou o menor decaimento no valor das propriedades dielétricas ao longo de toda a faixa de frequência; esse resultado indica que os elementos de carga concentrados nas interfaces das partículas de perovskita conseguem induzir polarização nas partículas vizinhas através dos elementos de carga da matriz polimérica, conforme previsto. Em outras palavras, para a amostra de matriz copolímero tem-se uma constância no valor da permissividade real sem um aumento expressivo da permissividade imaginária, mostrando que essa amostra é a mais promissora.

A tabela 4.12 mostra essas mesmas propriedades para os compósitos contendo 50% e 75% de NCBCO produzidos através de mistura por sonicação nas frequências 1, 10^3 a 10^6 Hz.

Tabela 4.12 Propriedades dielétricas dos materiais (produzidos através de mistura por sonicação) estudados neste projeto.

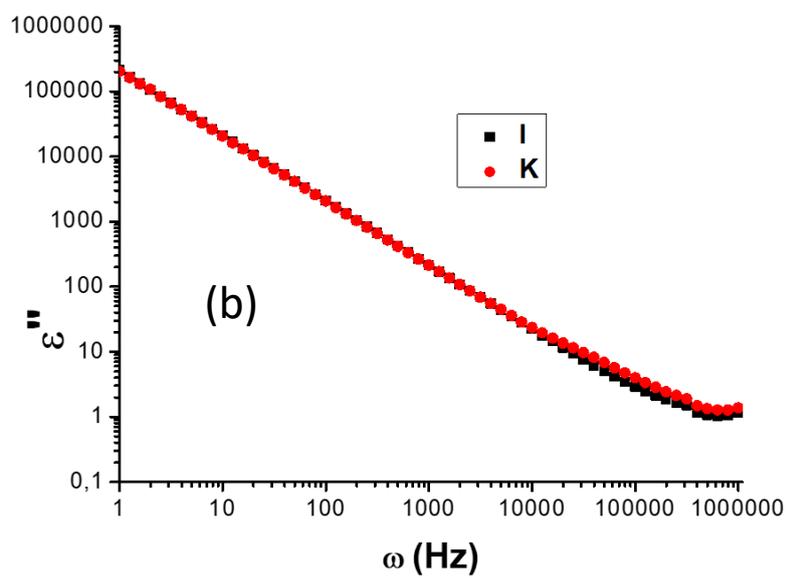
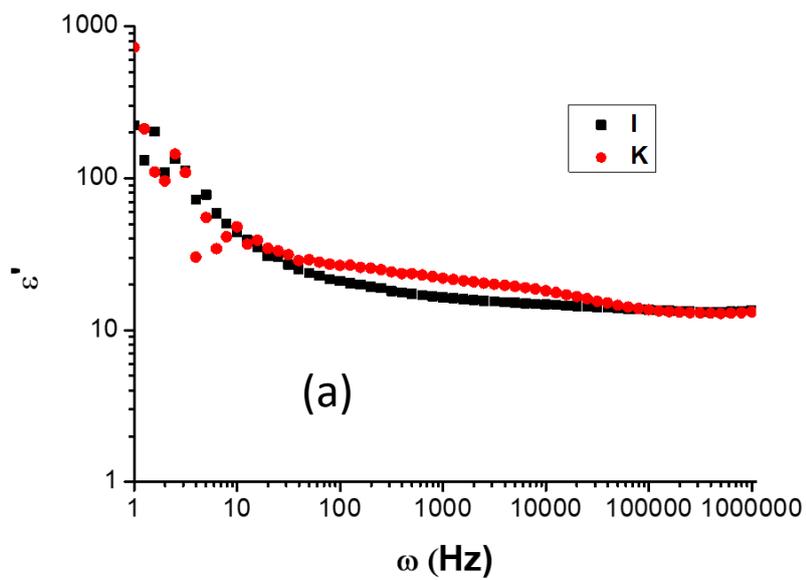
Permissividade dieletrica (ϵ')	Amostra	1 Hz	10^3 Hz	10^6 Hz
	G	$1,6 \times 10^2$	20	11
	H	$4,7 \times 10^2$	132	82
	J	12	8,6	7,5
Perda dieletrica (ϵ'')				
	G	107	18	1,5
	H	$6,3 \times 10^2$	17	23
	J	$5,5 \times 10^4$	56	0,8

O efeito da sonicação pode ser observado nas figuras 4.28c e 4.28d. Comparando a permissividade real da amostra **E** (50% de NCBCO sem sonicação) com a da amostra **G** (50% de NCBCO com sonicação), pode ser observado que a 1 Hz este parâmetro basicamente dobrou; entretanto, a 10^3 Hz,

o mesmo diminuiu pela metade, ou seja, a porcentagem de decréscimo da permissividade basicamente dobrou ao longo do ensaio, mesmo que o valor inicial tenha aumentado. O mesmo comportamento pode ser observado quando a propriedade analisada foi a perda dielétrica; aumentou 4 vezes a 1Hz, aproximadamente, 10 vezes a 10^3 Hz, porém, ao longo da faixa de frequência houve um decréscimo total de 98%. Isto demonstra que a sonicção prejudica esta propriedade. Comparando as amostras **D e J** observa-se que ela prejudica ainda mais os compósitos de matriz PVDF, pois, reduz o valor da permissividade real e mantém o valor da imaginária. Por algum motivo, a sonicção da fase dispersa não contribuiu para melhorar as propriedades, provavelmente, porque ela foi sonicada separadamente da matriz, e com isso, a agitação mecânica em conjunto com a matriz durou menos tempo em relação as amostras que foram apenas agitadas mecanicamente.

O efeito de se aumentar a quantidade de perovskita pode ser estudado observando o comportamento das amostras **G** (50 wt% NCBCTO) e **H** (75 wt% NCBCTO); um aumento tanto da permissividade real como da imaginária pode ser observado; em outras palavras, quando se aumenta o teor de perovskita se tem um aumento na permissividade real, porém, a permissividade imaginária também aumenta. Com uma maior quantidade de partículas presentes no meio, a distância entre cada uma delas diminui, de modo que é mais fácil que cada uma consiga induzir a polarização em sua vizinha próxima, de forma ainda mais eficiente, pois, quanto menor a distância entre elas, menos se utiliza da polarizabilidade da matriz para induzir essa polarização. A perda também aumenta pois, com essa grande quantidade de NCBCTO na matriz caminhos de condução começam a ser formados ao longo da amostra. Contudo, a amostra com 75% em massa de partículas de NCBCTO foi a que apresentou os maiores valores de permissividade real e os menores valores de permissividade imaginária (a 1kHz).

O efeito causado pela utilização de nanotubos de carbono pode ser visto na figura 4.29;



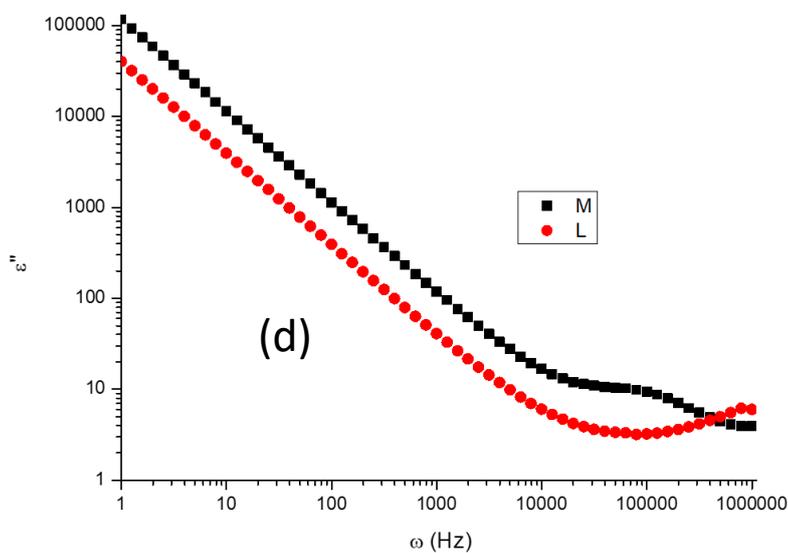
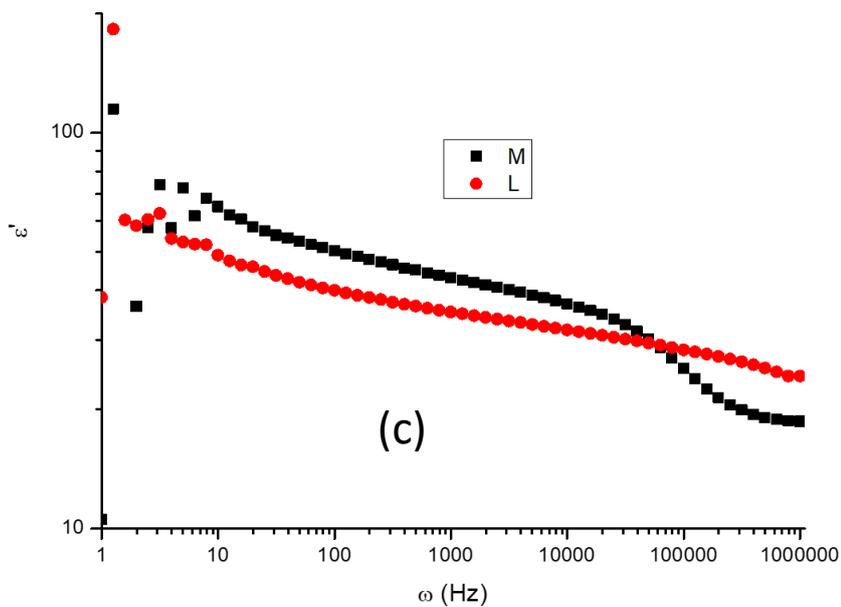


Figura 4.29 (a) Permissividade real dos compósitos híbridos com diferentes matrizes e diferentes teores de nanotubos, (b) Permissividade imaginária dessas mesmas amostras; (c) (d) Comparação entre as permissividades real e imaginária das amostras com MWCNT funcionalidos e não funcionalizados.

O efeito da adição dos MWCNT também está compilado na tabela 4.13

Tabela 4.13 Propriedades dielétricas das amostras que contém MWCNT

Permissividade dieletrica (ϵ')	Amostra	1 Hz	10^3 Hz	10^6 Hz
	I	221	16	13
	K	220	22	13
	L	186	35	25
	M	114	43	19
Perda dieletrica (ϵ'')				
	I	211495	205	1,25
	K	211495	205	1,25
	L	39035	40	6,04
	M	115395	109	3,84

A presença dos nanotubos não melhorou de forma considerável as propriedades dielétricas do material; esse fato sugere uma distribuição e dispersão inadequada desses materiais ao longo dos compósitos obtidos.

Ao comparar todas as amostras utilizando o parâmetro $\epsilon'/\tan\delta$ (mostrado pela tabela 4.14), pode-se ver claramente o que já foi explanado anteriormente. De fato, a amostra **H** foi a mais promissora deste estudo; a 1 kHz pode-se observar seu valor de $\epsilon'/\tan\delta = 1024$, que ao ser comparado com um compósito de matriz PVDF com 50% em volume de NCBCO, produzido por Kum-Onsa et al [52], com $\epsilon'/\tan\delta = 170$ ou mesmo com os outros compósitos produzidos nesta tese (todos com $\epsilon'/\tan\delta$ na faixa de 10^2), a amostra **H** mostra-se muito mais adequada para a aplicação requerida.

Tabela 4.14 Índice de mérito $\epsilon'/\tan\delta$ para as amostras estudadas.

$\epsilon'/\tan\delta$	Amostra	1 Hz	10^3 Hz	10^6 Hz
	NCBCTO	103158	75789	855
	A	92	91	69
	B	62	444	87
	C	22	135	64
	D	22	6	160
	E	178	928	170
	F	275	300	339
	G	239	22	80
	H	350	1024	292
	J	0,0026	1,32	70
	I	0,23	1,25	135,2
	K	0,23	2,36	135,2
	L	0,88	30	103,48
	M	0,11	16,96	94,01

O Índice de mérito $\epsilon'/\tan\delta$ é um fator que resume a correlação entre ϵ' e ϵ'' ; com ele é possível visualizar mais rapidamente qual material tem o máximo valor de ϵ' com o mínimo valor ϵ'' . Evidentemente, essa relação se modifica ao longo da faixa de frequência, assim, é possível relacionar o valor de $\epsilon'/\tan\delta$ de cada compósito com as aplicações recomendadas; pois, diferentes equipamentos operam em diferentes frequências de corrente alternada, deste modo, indica-se, para aplicação, amostras que tiverem maior $\epsilon'/\tan\delta$ na faixa de funcionamento de determinado equipamento. A figura 4.30 resume os usos recomendados em cada faixa de frequência.

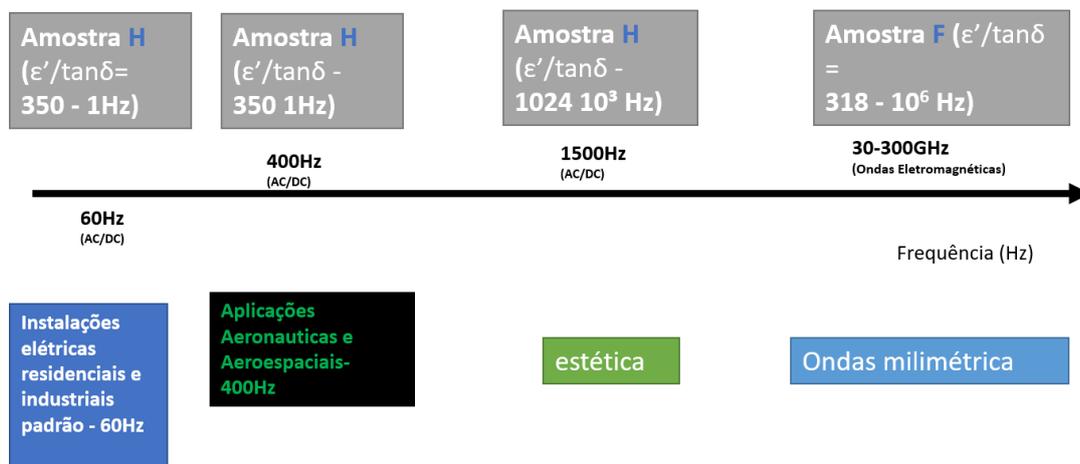


Figura 4.30 Aplicações recomendadas para cada um dos compósitos mais promissores obtidos neste trabalho.

Como pode ser visto, para instalações padrões, para as aplicações aeroespaciais, e também para as aplicações estéticas de geradores de alta frequência a amostra que se mostrou mais promissora foi a amostra **H**. Já para as altíssimas frequências (na faixa das ondas milimétricas) a amostra que teve maior $\epsilon'/\tan\delta$ foi a amostra **F**, isso foi atribuído a maior heterogeneidade de sua estrutura que em altas frequências, provavelmente, gerou maior concentração de dípolos.

5 CONCLUSÕES

O objetivo inicial deste trabalho foi obter um nanocompósito supercapacitor, através da utilização de polímeros baseados em PVDF e da perovskita NCBCTO. Esta perovskita foi escolhida entre várias outras devido a três fatores: baixo custo dos reagentes envolvidos em sua síntese; a facilidade de obtenção da fase através da síntese no estado sólido; e a boa interação que essa amostra tem com polímeros fluorados. Três rotas de síntese foram feitas para a obtenção dessa perovskita, pois, se conhecia, pela literatura, que a síntese no estado sólido (SSS) produzia partículas com tamanho médio em torno de $1\mu\text{m}$. Com o intuito de produzir partículas de menor tamanho, foram escolhidos os métodos de síntese por combustão (SCS) e do precursor polimérico (PPS). Como as partículas obtidas por esses dois métodos não eram constituídas da fase pura de NCBCTO, e além disso se mostraram como um pó altamente aglomerado apesar do aparente menor tamanho de partícula, optou-se por adicionar à matriz polimérica a NCBCTO obtida via SSS. **Em síntese, pode-se dizer que as amostras produzidas, por cada rota, apresentaram diferentes tamanhos de grão após serem sinterizadas e diferentes concentrações da fase pura NCBCTO; portanto, conclui-se que a síntese foi realizada de maneira satisfatória, fato comprovado pelos resultados da caracterização das amostras via DRX e MEV.** Após essa escolha, foram estudados modelos matemáticos que poderiam prever a quantidade de partículas que seria necessária para obter determinado valor de permissividade dielétrica no compósito. Para que a permissividade chegasse a valores entre aproximadamente 10^2 e 10^3 , mostrou-se necessário adicionar de 50 a 75% em massa da carga na matriz polimérica. Optou-se por produzir os compósitos via *casting*, pois, através deste método a obtenção direta da fase β , ou pelo menos da fase γ , que já é mais polarizável que a α , se mostrou bastante reprodutível. Como as quantidades de carga de NCBCTO a serem adicionadas no polímero eram muito altas, surgiu a ideia de utilizar os MWCNT de modo a fazer um compósito híbrido. **Em síntese, conclui-se que os compósitos com α -PVDF, β -PVDF e copolímero P(VDF-TrFE) com 50 e 75 % de NCBCTO foram preparados por *casting* com êxito.** Então, eles foram caracterizados

mecanicamente, morfológicamente e quanto as propriedades dielétricas. Essas últimas foram testadas via espectroscopia de impedância e tiveram seus valores de permissividade real e imaginária calculados. Os compósitos que continham MWCNT forneceram resultados ruins para serem aplicados como supercapacitores, ou seja, alto ϵ'' e baixo ϵ' . A amostra que se mostrou mais promissora, tendo um alto (e pouco variável) valor de ϵ' foi a amostra **H** (25 % de copolímero/75% de NCBCTO) , que também apresentou um ϵ'' baixo e mostrou ser relativamente estável ao longo da faixa de frequência se comparado às outras amostras. A permissividade real dessa amostra teve ordem de grandeza de 10^2 . Este bom resultado pode ser atribuído à boa interação entre a NCBCTO e a matriz copolímero e também à presença da fase β na fase cristalina dessa mesma matriz. As análises de DRX mostraram que a fase final obtida em cada compósito se relacionou mais com a presença das partículas, que restringiram o movimento das cadeias, do que com a temperatura de evaporação do solvente do *casting*, de modo que a presença da partícula nucleou a fase ferroelétrica no PVDF. A caracterização mecânica mostrou que os filmes de compósitos obtidos via *casting* eram flexíveis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir a fase NCBCTO pura com partículas nanométricas e menos aglomeradas
- Repetir as amostras com teor de 75% de NCBCTO sem realizar a sonicação e caracterizar
- Adicionar MWCNT por outras técnicas de modo que os mesmos auxiliem no aumento da permissividade real

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DANG, Z.-M. et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 660-723, 2012.
- [2] KUM-ONSA, P. et al. $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A new giant dielectric perovskite ceramic in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 1441–1447, 2015.
- [3] JIN, Y.; XIA, N.; GERHARDT, R. A. Enhanced dielectric properties of polymer matrix composites with BaTiO_3 and MWCNT hybrid fillers using simple phase separation. **Nano Energy**, v. 30, p. 407-416, 2016.
- [4] YAN, J.; JEONG, Y. G. Roles of carbon nanotube and BaTiO_3 nanofiber in the electrical, dielectric and piezoelectric properties of flexible nanocomposite generators. **Composites Science and Technology**, v. 144, p. 1-10, 2017.
- [5] ISHAQ, S. et al. Dielectric and impedance spectroscopic studies of three phase graphene/titania/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Results in Physics**, v. 11, p. 540-548, 2018.
- [6] DANG, Z. M. et al. Tailored Dielectric Properties based on Microstructure Change in BaTiO_3 -Carbon Nanotube/Polyvinylidene Fluoride Three-Phase Nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 13204-13209, 2010.
- [7] BARTNIKAS, R. **Engineering Dielectrics Volume IIA Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior**. Bound Brook: American Society for Testing and Materials, v. IIA, 1983.
- [8] LU, J.; WONG, C. P. Nanoparticle-Based High-k Dielectric Composites: Opportunities and Challenges. In: MORRIS, J. E. **Nanoparticle-Based High-k Dielectric Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronics Packaging**. New York: Springer, 2008.
- [9] ARJMAND, M. **Electrical Conductivity, Electromagnetic Interference Shielding and Dielectric Properties of Multi-walled Carbon**

Nanotube/Polymer Composites. Tese de Doutorado. ed. Alberta: UNIVERSITY OF CALGARY, 2014.

[10] CLAUDE, J. et al. Electrical Storage in Poly(vinylidene fluoride) based Ferroelectric Polymers: Correlating Polymer Structure to Electrical Breakdown Strength. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 2078-2080, 2008.

[11] XU, H. et al. Ferroelectric and electromechanical properties of poly(vinylidene-fluoride–trifluoroethylene–chlorotrifluoroethylene) terpolymer. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 2360, 2001.

[12] LU, Y. et al. A Modular Approach to Ferroelectric Polymers with Chemically Tunable Curie Temperatures and Dielectric Constants. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 8120–8121, 2006.

[13] CHU, B. et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed. **Science**, v. 313, p. 334, 2006.

[14] CABRAL, F. P. A. **Medidas das Constantes Dielétricas e deslocamento Elétrico em Dielétricos:** Desenvolvimento da Técnica e Metodologia. São Carlos: Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 1998.

[15] LU, J. et al. Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1543-1548, 2006.

[16] CHEN, H. J. et al. Investigation of PVDF-TrFE composite with nanofillers for sensitivity improvement. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 245, p. 135-139, 2016.

[17] MAO, D.; GNADE, B. E.; QUEVEDO-LOPEZ, M. A. Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer. In: LALLART, M. **Ferroelectrics - Physical Effects.** InTech, 2011. Cap. 4, p. 666.

- [18] HESS, C. M.; RUDOLPH, A. R.; REID, P. J. Imaging the Effects of Annealing on the Polymorphic Phases of Poly(vinylidene fluoride). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 119, p. 4127-4132, 2015.
- [19] GREGÓRIO JR., R. Determination of the α , β , and δ Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 3272–3279, 2006.
- [20] SENCADAS, V.; GREGORIO JR., R. α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 48, p. 514–525, 2009.
- [21] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO, R. Effect of Solution Concentration on the Electro spray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF. **Materials Sciences and Applications**, v. 1, p. 247-252, 2010.
- [22] DILLON, D. R. et al. On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 1678–1688, 2006.
- [23] LOPEZ, A. C. et al. Effect of filler content on morphology and physical-chemical characteristics of poly(vinylidene fluoride)/NaY zeolite-filled membranes. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 3361-3370, 2014.
- [24] LI, M.; FETEIRA, A.; SINCLAIR, D. C. Origin of the high permittivity in $(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 084101,1-084101,6, 2005.
- [25] SUBRAMANIAN, M. A. et al. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, p. 323-325, 2000.
- [26] LI, M. et al. Origins of the apparent high permittivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: clarification on the contributions from internal barrier layer capacitor and sample-electrode contact effects. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 104106, 2009.

[27] WU, J. et al. Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO. **Physical Review Letters**, v. 89, p. 217601 (1-4), 2002.

[28] MOSTAGHACI, H.; BROOK, R. J. Microstructure development and dielectric properties of fast fired BaTiO₃ ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 3575-3580, 1986.

[29] ZHU, W. et al Synthesis, microstructure and electrical properties of hydrothermally prepared ferroelectric BaTiO₃ thin films. **Journal of Electroceramics**, v. 2, p. 21-31, 1998.

[30] XIONG, Z. X. et al. Development of ferroelectric ceramics with high dielectric constant and low dissipation factor for high voltage capacitors. **Journal of Electroceramics**, v. 3, p. 239-244, 1999.

[31] PECHARROMÁN, C. et al. New percolative BaTiO₃-Ni composites with high and frequency independent dielectric constant ($\epsilon_r \sim 80000$). **Advanced Materials**, v. 13, p. 1541-1543, 2001.

[32] YUAN, Y.; ZHANG, S.; YOU, W. Preparation of BaTiO₃-based X7R ceramics with high dielectric constant by nanometer oxides doping method. **Materials Letters**, v. 58, p. 1959-1963, 2004.

[33] NAGHIB-ZADEH, H. et al. Low temperature sintering of barium titanate based ceramics with high dielectric constant for LTCC applications. **Journal of European Ceramic Society**, v. 31, p. 589-596, 2011.

[34] HAN, H. et al. Origin of colossal permittivity in BaTiO₃ via broadband dielectric spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 024102, 2013.

[35] WANG, Y. et al. Fabrication of lanthanum doped BaTiO₃ fine grained ceramics with a high dielectric constant and temperature-stable dielectric properties using hydro-phase method at atmospheric pressure. **Journal of European Ceramic Society**, v. 37, p. 2385-2390, 2017.

[36] SUN, J. et al. Enhanced dielectric properties in (In, Nb) co-doped BaTiO₃ ceramics. **Materials Letters**, v. 200, p. 51-54, 2017.

- [37] LI, L. et al. Novel tin-doped BaTiO₃ ceramics with non-reducibility and colossal dielectric constant. **Materials Letters**, v. 220, p. 119-121, 2018.
- [38] LIU, J. et al. Large dielectric constant and Maxwell-Wagner relaxation in Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂. **Physical Review B**, v. 70, p. 144106, 2004.
- [39] REN, H.; LIANG, P.; YANG, Z. Processing, dielectric properties and impedance characteristics of Na_{0.5}Bi_{0.5}Cu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 1608-1613, 2010.
- [40] HABU, D. et al. Crystal structure study of dielectric oxynitride perovskites La_{1-x}Sr_xTiO_{2+x}N_{1-x} (x=0, 0.2). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 254–257, 2016.
- [41] KIM, Y. I. et al. Characterization of the structural, optical and dielectric properties of oxynitride perovskites AMO₂N (A=Ba,Sr,Ca; M=Ta,Nb). **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1267-1276, 2004.
- [42] SATOH, T.; OGAWA, M.; KONNO, M. Synthesis of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films from complex aoxide solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 106, p. 1151-1154, 1998.
- [43] KROHNS, S. et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 122903, 2009.
- [44] PODPIRKA, A. A. **Studies on Synthesis, structural and electrical properties of complex oxide thin Films: Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ and La_{2-x}Sr_xNiO₄**. [S.I.]: Harvard University, v. Tese de Doutorado, 2012.
- [45] SILVA, A. B. et al. Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties. **Polymer**, v. 55, p. 226–234, 2014.
- [46] QIANG, Z. et al. The dielectric behavior and origin of high-k composites with very low percolation threshold based on unique multi-branched polyaniline/carbon nanotube hybrids and epoxy resin. **Composites: Part A**, v. 64, p. 1-10, 2014.

- [47] THOMAS, P. et al. Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/CaCu₃Ti₄O₁₂ composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 539–545, 2010.
- [48] CHO, S.-D.; LEE, J.-Y.; PAIK, K.-W. Effects of particle size on dielectric constant and leakage current of epoxy/barium titanate (BaTiO₃) composite films for embedded capacitors. **2001 Int'l Symposium on Electronic Materials and Packaging**, p. 63-68, 2001.
- [49] HSIANG, H.-I. et al. Effects of particle size of BaTiO₃ powder on the dielectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 3809-3815, 2001.
- [50] GAO, L. et al. ZnO microvaristors doped polymer composites with electrical field dependent nonlinear conductive and dielectric characteristics. **Materials Letters**, v. 171, p. 1-4, 2016.
- [51] STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to Percolation Theory**. London: Taylor & Francis, 1992.
- [52] KUM-ONSA, P. et al. Greatly enhanced dielectric permittivity in poly(vinylidene fluoride)-based polymeric composites induced by Na_{1/3}Ca_{1/3}Bi_{1/3}Cu₃Ti₄O₁₂ nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 9650-9655, 2016.
- [53] BARBER, P. et al. Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. **Materials**, v. 2, p. 1697-1733, 2009.
- [54] JYLHÄ, L.; SIHVOLA, A. Equation for the effective permittivity of particle-filled composites for material design applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 4966-4973, 2007.
- [55] JYLHÄ, L. et al. Microstructure-based numerical modeling method for effective permittivity of ceramic/polymer composites. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 104104.1-104104.7, 2005.

- [56] JIANG, S. et al. Polymer-Based Nanocomposites with High Dielectric Permittivity. In: JIANG, S., et al. **Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2018. Cap. 8, p. 202-243.
- [57] PHROMVIYO, N.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S. High dielectric permittivity and suppressed loss tangent in PVDF polymer nanocomposites using gold nanoparticle–deposited BaTiO₃ hybrid particles as fillers. **Applied Surface Science**, v. 15, p. 236-242, 2018.
- [58] MAHATO, D. K.; SINHA, T. P. Electrical conductivity and dielectric relaxation in Pr₂CoZrO₆ double perovskite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 634, p. 246–252, 2015.
- [59] KHADHRAOUI, S. et al. Variable-range-hopping conduction and dielectric relaxation in Pr_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.6}Ti_{0.4}O_{3±δ} perovskite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 69–76, 2014.
- [60] SINGH, S. K.; MURTHY, V. R. K. Crystal structure, Raman spectroscopy and microwave dielectric properties of layered-perovskite BaA₂Ti₃O₁₀ (A = La, Nd and Sm) compounds. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 187-193, 2015.
- [61] DAS, N. et al. Monoclinically distorted perovskites, A₂ZnTiO₆ (A=Pr,Gd): Rietveld refinement, and dielectric studies. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 229, p. 97–102, 2015.
- [62] BHARTI, C. et al. Rietveld refinement and dielectric relaxation of a new rare earth based double perovskite oxide: BaPrCoNbO₆. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 210, p. 219–223, 2014.
- [63] RAHMOUNI, H. et al. Effect of exceeding the concentration limit of solubility of silver in perovskites on the dielectric and electric properties of half doped lanthanum–calcium manganite. **Physica B**, v. 473, p. 1–6, 2015.

[64] HAN, L. et al. Synthesis, structure and dielectric properties of new ordering perovskites LnPbMgSbO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). **Solid State Sciences** **36**, v. 36, p. 8-15, 2014.

[65] YANG, W. Z. et al. Magnetic, dielectric and transport characteristics of $\text{Ln}_2\text{CoMnO}_6$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$ and Sm) double perovskite ceramics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 52–59, 2014.

[66] NATH, M. A. et al. Microwave dielectric properties of lanthanum based complex perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. 18–24, 2014.

[67] MUMME, W. G. et al. BiNb_3O_9 , a metastable perovskite phase with Bi/vacancy ordering: Crystal structure and dielectric properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 200, p. 323–327, 2013.

[68] BAI, Y. et al. Perovskite LaPbMSbO_6 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$): Structural distortion, magnetic and dielectric properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 64–71, 2014.

[69] PAVUNNY, S. P. et al. Dielectric properties and electrical conduction of high- k LaGdO_3 ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 102811, 2012.

[70] KWAK, J. H. et al. Dielectric relaxation properties of PbTiO_3 -multiwalled carbon nanotube composites prepared by a sol–gel process. **Ceramics International**, v. 42, p. 8165–8169, 2016.

[71] HASSEN, A. B. et al. Effect of the substitution of titanium by chrome on the structural, dielectric and optical properties in $\text{Ca}_{0.67}\text{La}_{0.22}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_3$ perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 663, p. 436-443, 2016.

[72] TIETZ, F. et al. Material properties of perovskites in the quasi-ternary system $\text{LaFeO}_3\text{–LaCoO}_3\text{–LaNiO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 183–191, 2016.

[73] LUO, X. J. et al. Conductivity- Permittivity Relations in oxygen deficient $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Ceramics International**, v. 44, p. 12007-12013, 2018.

- [74] LUO, Q. et al. The role of dielectric permittivity in the energy storage performances of ultrahigh-permittivity $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})\text{O}_3$ ceramics. **Ceramics International**, v. 44, p. 5304-5310, 2018.
- [75] ZHOU, X. et al. Defect chemistry and dielectric behavior of $\text{Sr}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. **Ceramics International**, v. 44, p. 12065-12072, 2018.
- [76] ZHANG, X. et al. Colossal permittivity and defect-dipoles contribution for $\text{Ho}_{0.02}\text{Sr}_{0.97}\text{TiO}_3$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 767, p. 424-431, 2018.
- [77] YU, K. et al. Ionic conduction, colossal permittivity and dielectrics relaxation behavior of solid electrolyte $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, p. 4483-4487, 2018.
- [78] CÂMARA, M. S. C. D. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO A NÍVEL NANOMÉTRICO DA FASE $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$, M= Zn, Co e Ni PELO MÉTODO PECHINI**. São Carlos: Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [79] BUDD, K. D.; PAYNE, D. A. Preparation of Strontium Titanate Ceramics and Internal Boundary Layer Capacitors by the Pechini Method. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 32, p. 239-244, 1984.
- [80] <https://www.ecmweb.com/basics/basics-400-hz-power-systems> - acesso em 22/11/2018
- [81] WILLIAMS, T. The Circuit Designer's Companion. Second Edition. ed. [S.I.]: Newnes, 2005. Cap. 7, p. 225-261.
- [82] <https://www.interpowerinduction.com/power-supply/> - acesso em 22/11/2018
- [83] KRUPKA, J. et al. Low loss polypropylene-silicon composites for millimetre wave applications. **Materials Research Bulletin**, v. 104, p. 143-148, 2018.

[84] BIANCHIN, O. S. **Nanocompósitos Poliméricos Condutores e Espumados a base de PP e MWCNT**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, v. Dissertação de Mestrado, 2017.

[85] SIHVOLA, A. H.; KONG, J. A. Effective permittivity of dielectrics mixtures. **IEEE Transactions on Geosciences and Remote Sensing**, v. 26, p. 420-429, 1988.

[86] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91-112, 2016.

[87] SENCADAS, V.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; MANO, J. F. Thermal characterization of a vinylidene fluoride-trifluoroethylene (75-25) (%mol) copolymer film. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 5376-5381, 2006.

[88] SIMOES, R. D. et al. Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, p. 621-629, 2010.

[89] MARTINS, P.; LOPEZ, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 683-706, 2014.

[90] YILDRIM, A.; SEÇKIN, T. In Situ Preparation of Polyether Amine Functionalized MWCNT Nanofiller as Reinforcing Agents. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 356920 (1-7), 2014.

[91] VOGEL, A. I. **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**. Quinta Edição. ed. New York: John Willey and Sons Inc., 1989.

[92] IMAMURA, R.; SILVA, A. B.; GREGORIOJR, R. $\gamma \rightarrow \beta$ Phase Transformation Induced in Poly(vinylidene Fluoride) by Stretching. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 3242-3246, 2008.

[93] MAHDI, R. I.; MAJID, W. C. G. W. H. A. Hot Plate Annealing at a Low Temperature of a thin Ferroelectric P(VDF-TrFE) Film with an Improved

Crystalline Structure for Sensors and Actuators. **Sensors**, v. 14, p. 19115-19127, 2014..

[94] GREGORIO JR, R.; UENO, E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectrics properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). **Journal of Materials Science** , v. 34, p. 4489-4500, 1999.