



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-14644-TDI/1204**

**COMPÓSITOS DIAMANTE-CVD/FIBRA DE CARBONO COMO  
ÂNODO EM BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO**

Érica Cristina Almeida

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais,  
orientada pelos Drs. Neidenei Gomes Ferreira, Vladimir Jesus Trava-Airoldi e José  
Maurício Rosolen, aprovada em 31 de julho de 2006.

INPE  
São José dos Campos  
2007

Publicado por:

**esta página é responsabilidade do SID**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

**Solicita-se intercâmbio  
We ask for exchange**

**Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.**



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-14644-TDI/1204**

**COMPÓSITOS DIAMANTE-CVD/FIBRA DE CARBONO COMO  
ÂNODO EM BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO**

Érica Cristina Almeida

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais,  
orientada pelos Drs. Neidenei Gomes Ferreira, Vladimir Jesus Trava-Airoldi e José  
Maurício Rosolen, aprovada em 31 de julho de 2006.

INPE  
São José dos Campos  
2007

0620.1

Almeida, E. C.

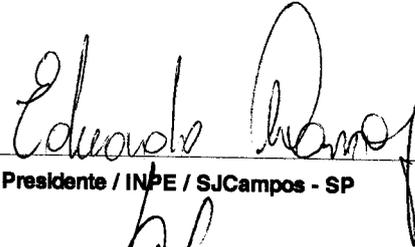
Compósitos diamante-CVD/fibra de carbono como ânodo em baterias de íons de lítio / Érica Cristina Almeida. – São José dos Campos: INPE, 2006.

176p. ; (INPE-14644-TDI/1204)

1.Armazenamento de energia. 2.Fibras de carbono. 3.Filme de diamante. 4.Baterias de lítio. 5.Compósito híbrido. I.Título.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Doutor(a)** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

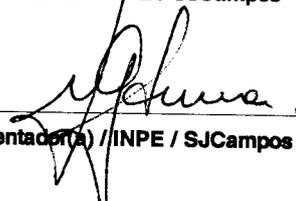
Dr. Eduardo Abramof



---

Presidente / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Neidenei Gomes Ferreira



---

Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

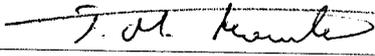
Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi



---

Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. José Maurício Rosolen



---

Orientador(a) / USP/ Ribeirão Preto / Ribeirão Preto - SP

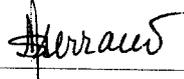
Dr. Maurício Ribeiro Baldan



---

Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

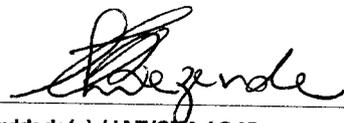
Dra. Sílvia Helena Pires Serrano



---

Convidado(a) / USP / São Paulo - SP

Dra. Mirabel Cerqueira Rezende



---

Convidado(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Aluno (a): **Erica Cristina Almeida**

São José dos Campos, 31 de julho de 2006



*“Com a sabedoria se constrói a casa, e com a prudência ela se firma. Pelo conhecimento, os quartos ficam cheios de bens preciosos e agradáveis”. □*

PROVÉRBICOS 24, 3-4



*À minha mãe (“Fofinha”)*



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS por ter disponibilizado a infra-estrutura necessária para a execução desta tese de Doutorado.

Ao Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial - Divisão de Materiais – CTA/IAE/AMR por disponibilizar a utilização de suas instalações.

À Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende da Divisão de Materiais – CTA/IAE/AMR, pela atenção e obtenção das fibras de carbono utilizadas nesta tese.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro de 2 anos e meio de bolsa de doutorado e pela reserva técnica que possibilitou as viagens a congressos nacionais e compras de materiais de consumo para a execução da tese.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro de 1 ano de bolsa e pelas viagens a congressos nacionais.

À Maria do Carmo de Andrade Nono da Pós-Graduação, pela amizade, carinho e força em todos os momentos que precisei.

Ao Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan, pela amizade, apoio, carinho e incentivo durante a realização desta tese.

À minha orientadora Profa. Dra. Neidenei Gomes Ferreira pela amizade, orientação, paciência, dedicação e carinho que a mim dispensou durante a execução desta tese.

Ao Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, co-orientador desta tese, pelo apoio incentivo e discussões a respeito desta tese.

Ao Prof. Dr. José Maurício Rosolen, co-orientador desta tese, pela paciência, apoio, incentivo e por todas as discussões a respeito desta tese.

À Eliana Marques pelo profissionalismo e atendimento.

À Maria Lúcia Brizon pelas imagens MEV realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS/INPE.

As minhas amigas e companheiras de sala Divani e Érica Freire pela paciência e carinho que por mim dispensaram durante toda esta fase de doutoramento.

Ao Sr. Francisco pelo apoio na realização dos difratogramas de raios x e agradecimento pelo ótimo vinho do Porto recebido.

Ao Marquinho e Peixoto da Oficina mecânica do LAS pelo suporte e caronas.

Ao Wagner por nossas longas conversas, pelas palavras sinceras e por sua inesquecível amizade.

À Dr. Leide, pelo apoio, amizade e valiosas discussões no decorrer desta tese.

Aos companheiros de trabalhos do grupo DIMARE do INPE: Anderson, Alessandra, Adriana, Cláudia, Corat, Divani, Elilton, Erica Freire, Fernando, Gil, Leônidas, Lúcia, Luís, Neila, William, Viviane.

Ao Emerson da Divisão de Materiais – CTA/IAE/AMR pela amizade, apoio e pela sua convicção científica.

À Úrsula, pela amizade, alegria e solidariedade nos momentos difíceis neste tempo de buscas.

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado.

Aos alunos do LAS pelo apoio, amizade, pelas palavras de conforto e pelo convívio de momentos agradáveis.

À minha mãe por sempre acreditar na importância do estudo.



## RESUMO

Um compósito inovador diamante/fibra de carbono é apresentado para aplicação como eletrodo negativo (ânodo) de baterias de íons de lítio. Neste propósito foi importante o entendimento e discussão de três frentes de estudos divididos em: obtenção e caracterização da fibra de carbono, utilizada como substrato; crescimento e caracterização do filme de diamante dopado sobre a fibra, formando o compósito; e, finalmente, os resultados da aplicação desse material como ânodo em baterias de íons de lítio. O substrato (obtido a partir do precursor poliacrilonitrila) evidenciou uma estrutura fortemente dependente da temperatura de tratamento térmico, tanto nas análises de difração de raios x como de espectroscopia de espalhamento Raman. Verifica-se que o índice de grafitação das fibras afeta a obtenção do filme de diamante, a resistividade da amostra e o processo de disponibilidade de sítios ativos na eletrointercalação de lítio. Diferenças morfológicas dos filmes de diamante são marcantes e o tamanho de grão, observado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), aumenta com a evolução do tratamento térmico dos substratos tratados em 1000, 1500 e 2000 °C. Uma estrutura mais organizada favorece o aparecimento do plano piramidal (111) do diamante, com a possível ligação inicial do diamante nas ligações das bordas grafíticas. Em todos os substratos estudados as fotomicrografias por MEV mostram as fibras de carbono completamente recobertas pelo filme, formando uma estrutura tridimensional de diamante até uma profundidade de 1,5 mm, para filmes crescidos simultaneamente em ambos os lados da amostra. O comportamento eletroquímico de intercalação de íons de lítio mostrou que o eletrodo compósito com fibras tratadas em menor índice de grafitação e recoberto com diamante altamente condutor aumenta a capacidade de armazenamento de lítio, quando a eletrointercalação é realizada em baixas correntes, alcançado uma capacidade reversível de 370 mA.h.g<sup>-1</sup>. A principal vantagem destes eletrodos compósitos é que eles são livres de um polímero ligante frequentemente utilizado nos eletrodos em baterias de íons de lítio e com isto a preparação do ânodo das baterias fica bastante simplificada, além da ausência de resistência elétrica do eletrodo.



## **DIAMOND/CARBON FIBER COMPOSITE AS ANODE IN LITHIUM ION BATTERIES**

### **ABSTRACT**

An innovative composite diamond/carbon fiber is presented for application as negative electrode (anode) in lithium ion batteries. In this sense, it was important the understanding and discussion of three subjects divided into: obtaining and characterization of the carbon fiber, used as substrate; growth and characterization of doped diamond film on the fiber, forming the composite; and, finally, the results of the application of this material as anode in lithium ion batteries. The structure of the carbon fibers obtained from polyacrylonitrile precursor is strongly dependent on the heat treatment temperature (HTT). HTT increasing affects the diamond film quality as well as the sample electrical resistivity and the intercalation sites. Morphological differences on the diamond films are also evident as a function of HTT. The grain size, observed from Scanning Electron Microscopy (SEM), increases with the evolution of the substrates graphitization treated at 1000, 1500 and 2000 °C. An more organized structure favored the appearance of the pyramidal (111) diamond plane where diamond particles possibly nucleated at the graphite edge. In all the studied substrate the SEM images show that the carbon fibers were completely re-covered by the diamond film, forming a three-dimensional diamond structure up to a depth of 1.5 mm, for films grown in both sample sides. The electrochemical behavior of lithium intercalation showed that the composite electrode with fibers treated at 1000 °C and re-covered with highly conducting diamond increases the capacity of lithium storage, when the intercalation process was made with low current, reaching 370 mA.h.g<sup>-1</sup> of the reversible charge capacity. The main advantage of these composite electrodes is that they are free of a polymer binder, frequently used in the electrodes for lithium ion batteries. Thus, the batteries anode preparation becomes easy and simplified, further than to decrease the electric resistance in such device.

## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE SÍMBOLOS

### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>37</b>
2.1 Fibras de Carbono.....	38
2.1.2 Classificação e Tipos de Fibras de Carbono.....	39
2.1.3 Fibras de Carbono Obtidas a Partir do Precursor PAN.....	40
2.1.3.1 Mecanismo de Oxidação das Fibras PAN.....	44
2.1.3.2 Carbonização das Fibras de Carbono.....	46
2.1.4 Estrutura das Fibras de Carbono.....	48
2.2 Carbonos como Materiais de Inserção de Íons de Lítio.....	53
2.2.1 Intercalação de Íons de Lítio em Materiais Carbonosos Grafiticos.....	56
2.2.2 Efeitos da Composição do Eletrólito.....	63
2.2.3 Intercalação de Lítio em Materiais Carbonosos Não-Grafiticos.....	67
2.3 Crescimento de Filmes de Diamante sobre Substratos Carbonosos.....	71
2.3.1 Mecanismo do Crescimento de Diamante em Materiais Carbonosos.....	71
2.3.2 Crescimento de Diamante Policristalino sobre as Fibras de Carbono.....	76
<b>CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>79</b>
3.1 Obtenção das Fibras de Carbono a Partir do Precursor PAN.....	79
3.2 Crescimento e Dopagem dos Filmes de Diamante.....	80
3.3 Caracterizações Eletroquímicas.....	86
3.3.1 Preparação dos Eletrodos.....	89
3.4. Técnicas de Caracterização.....	91
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	91
3.4.2 Difratomia de Raios x (DRX).....	92
3.4.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	92
3.4.4 Determinação da Resistividade pelo Método das Quatro Pontas.....	93
3.4.5 Determinação da Área Superficial pelo Método BET.....	94
3.5 Medidas Eletroquímicas.....	95
3.5.1 Voltametria Cíclica.....	96
3.5.2 Cronopotenciometria Cíclica.....	97
<b>CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E ELÉTRICA DAS FIBRAS DE CARBONO</b> .....	<b>101</b>
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	101
4.2 Espectroscopia Raman.....	103
4.3 Difração de Raios x.....	105

4.4 Medidas de Resistividade.....	108
4.5 Área Superficial.....	110
<b>CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO FILME DE DIAMANTE DEPOSITADO SOBRE AS FIBRAS DE CARBONO.....</b>	<b>113</b>
5.1 Análise da Morfologia e da Espessura dos Filmes de Diamante.....	113
5.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	119
5.3 Difração de Raios x.....	124
<b>CAPÍTULO 6 - APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO.....</b>	<b>129</b>
6.1 Comportamento Eletroquímico frente à intercalação de íons de lítio para os eletrodos de FC.....	129
6.2 Comportamento Eletroquímico frente à intercalação de íons de lítio para os eletrodos de DDB/FC.....	133
6.2.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Eletrodos Compósitos.....	134
6.2.1.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	134
6.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	135
6.2.2 Voltametria Cíclica.....	137
6.2.3 Cronopotenciometria Cíclica.....	141
<b>CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>151</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>155</b>
<b>APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES.....</b>	<b>173</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1 – Esquema simplificado de uma bateria recarregável de íons de lítio, do tipo <i>Rocking-chair</i> , utilizando um cátodo de $\text{LiCoO}_2$ e ânodo de grafite ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ).....	30
1.2 – Potencial (vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) de alguns materiais utilizados em baterias de íons de lítio .....	31
1.3 – Comparação das densidades de energia gravimétrica e volumétrica de vários tipos de baterias (gráfico de Ragone).....	33
2.1 – Estrutura química do polímero poliacrilonitrila (PAN).....	41
2.2 – Processos de produção de fibras PAN. Processo a seco (A) e processo a úmido (B) .....	42
2.3 – Representação esquemática da preparação das fibras de carbono a partir do precursor PAN.....	43
2.4 – Decomposição das fibras-PAN em 200 °C sobre pressão reduzida ( $5 \times 10^{-2}$ Torr). A decomposição da PAN começa com a iniciação por um anion $\text{X}^-$ (B). A iniciação é seguida pela ciclização obtendo uma estrutura imina (C), que tautomeriza em uma estrutura enamina (D). Em seguida ocorre uma oxidação obtendo uma estrutura piridona (E) que é mantida durante a etapa de carbonização por causa das ligações entre as cadeias poliméricas dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{N-H}$ .....	45
2.5 – Decomposição esquemática das fibras-PAN durante a etapa de carbonização....	47
2.6 – A) Estrutura cristalina de um cristal de grafite. (B) Estrutura do carbono turbostrático. Essas duas estruturas não estão desenhadas na mesma escala. A distância entre os planos lamelares no carbono turbostrático é maior do que na grafite.....	48
2.7 – Estrutura básica das fibras de carbono. A-A': direção da fibra; a: defeito; $L_a$ , $L_c$ : dimensões da unidade estrutural básica; $r_t$ : raio de curvatura na direção transversal das fibras .....	49
2.8 – A combinação da estrutura básica com as microestruturas no interior da fibra de carbono-PAN: (A) região exterior e (B) região do núcleo .....	50
2.9 – Estágios para a conversão das fibras de carbono em fibras de grafite. É mostrado o esboço das estruturas em cada um destes estágios. No ponto A, material carbonoso com nenhum tratamento térmico .....	51
2.10 – Representação esquemática bidimensional proposta por Perret (A) e diagrama esquemático tridimensional de Diefendorf (B) da estrutura das fibras de carbono. $L_a$ : porção relativamente reta dos planos ao longo do comprimento do retículo, $L_c$ : altura do comprimento dos planos grafíticos .....	52
2.11 – Curvas de carga de alguns metais (M) comparado com o eletrodo de grafite (caracterizado em $\text{LiClO}_4/\text{Propileno Carbonato}$ ).....	55
2.12– (a) Esquema da superfície prismática subdividida em faces arm-chair e zig-zag; (b) Desenho esquemático da seqüência do empilhamento das camadas grafíticas AA e a ordem interlamelar $\alpha\alpha$ dos íons de lítio intercalado e (c) Visão perpendicular do plano basal do $\text{LiC}_6$ .....	58

2.13– Formação de estágios durante a intercalação eletroquímica de íons de lítio na grafite .....	60
2.14 – (a) Declínio do potencial em função da intercalação de íons de lítio na estrutura da grafite e (b) Voltamograma Cíclico da grafite com velocidade de varredura de $5\mu\text{ V. s}^{-1}$ . O Eletrólito utilizado foi 1M $\text{LiPF}_6$ em Etileno Carbonato .....	61
2.15 – Desenho esquemático do composto binário ( $\text{LiC}_n$ ) e ternário ( $\text{Li (SOLV)}_y\text{C}_n$ ) .	64
2.16 – Modelo Esquemático da formação do filme “extra” entre as camadas de grafíticas. (a) Antes da reação. (b) Formação do composto ternário $\text{Li (SOLV)}_y\text{C}_n$ . (c) Formação do filme devido a decomposição do $\text{Li (SOLV)}_y\text{C}_n$ ...	66
2.17 – Declínio do potencial em função da intercalação de íons de lítio na estrutura do carbono coque .....	68
2.18 – Desenho esquemático de alguns mecanismos de armazenamento de íons de lítio em materiais carbonosos de alta carga específica.....	70
2.19 – Estrutura da grafite no plano basal (0001) e do diamante no plano (111). (a) vista do plano basal da grafite ao longo da direção [0001]; (b) vista do plano do diamante na direção [111]. Os círculos cheios representam os átomos superiores .....	74
2.20 – Esboço da nucleação do diamante sobre as ligações de borda da camada grafítica .....	75
3.1 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra FC-1000, em baixa amplitude ( $100\times$ ) evidenciando um baixo alinhamento das fibras de carbono.....	80
3.2 – Esquema do reator de filamento quente para a deposição de diamante-CVD.....	81
3.3 – Esquema da parte interna do reator de médio porte: A) eletrodo; B) cilindro de quartzo; C) pesinhos; D) mecanismo de rotação; E) saída de gases/ entrada de ar; F) entrada de gases.....	83
3.4 – Sistema para crescimento de diamante dopado com boro.....	84
3.5 – (a) Fotografia da cela eletroquímica utilizada na realização dos experimentos, (b) Diagrama esquemático da montagem da cela eletroquímica .....	87
3.6 – Micrografias do filme de diamante sobre o eletrodo DDB/FC-1000 evidenciando a profundidade da camada de diamante e a espessura do filme de diamante sobre a fibra de carbono.....	90
3.7 – Representação esquemática do sistema de quatro pontas utilizado para a determinação da resistividade das fibras de carbono após o processo de carbonização.....	93
3.8 – Curva de potencial vs tempo de um experimento de voltametria cíclica.....	97
3.9 – Curva de carga/descarga obtida para a fibra de carbono com TTT de $2000^\circ\text{C}$ .....	98
4.1 – Imagens de MEV das FC em diferentes TTT. Imagens A, B, C mostram a textura entre o núcleo e a superfície e as imagens A1, B1 e C1 a morfologia superficial das FC. (A) e (A1) FC-1000, (B) e (B1) FC-1500 e (C) e (C1) FC-2000.....	102
4.2 – Espectros de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem das FC tratadas em diferentes TTT. (a) FC-1000, (b) FC-1500, (c) FC-2000 e (d) Pó de grafite.....	104

4.3 – Padrões de Difração de raios-X para as FC em diferentes TTT. (a) FC-1000; (b) FC-1500, (c) FC-2000 e (d) grafite .....	107
4.4 – Variação da resistividade das FC em função da TTT. A barra de erro foi calculada pelo desvio padrão experimental da média, obtida para 5 medidas em diferentes pontos das amostras .....	110
5.1 – Imagens MEV dos filmes de diamante sobre as FC: (A e A1) DDB/FC-1000, (B e B1) DDB/FC-1500 e (C e C1) DDB/FC-2000. Tempo de deposição de 20, concentração de CH <sub>4</sub> de 0,5 % em H <sub>2</sub> e temperatura do substrato de 720 °C .....	116
5.2 – Micrografias do filme de diamante na parte final das FC. Imagens retiradas da amostra DDB/FC-1000, com tempo de deposição de 20 h e concentração de CH <sub>4</sub> em H <sub>2</sub> de 0,5 %.....	117
5.3 – Imagens MEV da espessura do filme de diamante sobre as FC: DDB/FC-1000 (A1); DDB/FC-1500 (A2) e DDB/FC-2000 (C1). Tempo de deposição de 20 h e concentração de CH <sub>4</sub> de 0,5 % em H <sub>2</sub> .....	118
5.4 – Espectros Raman dos filmes de diamante crescido sobre as FC: (A) DDB/FC-1000, (B) DDB/FC-1500 e (C) DDB/FC-2000.....	120
5.5 – Variação da Tensão total, da largura a meia altura (FWHM) e da quantidade do filme de diamante (C <sub>d</sub> ) em relação às três amostras de DDB/FC estudadas. O tempo de deposição do filme de diamante foi de 20 h, concentração de CH <sub>4</sub> de 0,5 % em H <sub>2</sub> e temperatura do substrato de 720 °C. A barra de erro foi calculada pelo desvio padrão experimental da média, obtida para 5 medidas em diferentes pontos das amostras .....	123
5.6 – Padrões de difração das amostras DDB/FC-1000 (A), DDB/FC-1500 (B) e DDB/FC-2000 (C). A variação do ângulo 2θ foi de 35 a 105°.....	125
5.7 – (A) Variação da FWHM das reflexões do diamante em função da TTT das FC. (B) Variação da razão entre as intensidades do pico (111) e (220) com o aumento da TTT das FC.....	126
6.1 – (1) Curvas de carga/descarga para os eletrodos FC-1000 (A), FC-1500 (B) e FC-2000 (C) com 1 M de LiPF <sub>6</sub> EC+DEC+DMC, sob uma corrente de 200 μA na faixa de potencial de 3,2 a 10 mV vs. Li/Li <sup>+</sup> . (2) Curva de variação da capacidade específica em função do número de ciclos realizados.....	132
6.2 – Espectros de Espalhamento Raman dos eletrodos compósitos DDB/FC-1000 em três diferentes níveis de dopagem com boro. Tempo de deposição de 20 h, concentração de CH <sub>4</sub> em H <sub>2</sub> de 0,5 % e temperatura do substrato de 720 °C ....	135
6.3 – Micrografias dos eletrodos compósitos DDB/FC-1000 em três diferentes níveis de dopagem com boro. Tempo de deposição de 20 h, concentração de CH <sub>4</sub> em H <sub>2</sub> de 0,5 % e temperatura do substrato de 720 °C .....	136
6.4 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo FC-1000 e dos eletrodos compósitos DDB/FC-1000. A velocidade de varredura utilizada foi de 100 μV.s <sup>-1</sup> com intervalo de potencial de 3,2 a 10 mV vs. Li/Li <sup>+</sup> . O eletrólito utilizado foi 1M de LiPF <sub>6</sub> EC+DEC+DMC. (A) FC-1000, (B) DDB/FC-1000-I (nível de dopagem de 6,5 × 10 <sup>18</sup> ) e DDB/FC-1000-III (nível de dopagem de 1,5 × 10 <sup>21</sup> ...	139
6.5 – Ilustração para as variações das bordas das bandas de energia para interface eletrodo metálico/eletrólito (Energia (E) vs. Densidade de estados D(E)). (A) Circuito aberto sem espécies inseridas (B) aplica-se ao eletrodo potencial	

mais negativo para dar início a inserção (C) circuito aberto após a inserção de Li .....	141
6.6 – Primeira curva de carga e descarga para o eletrodo FC-1000 e os eletrodos compósitos DDB/FC-1000. O eletrólito utilizado foi 1M LiPF <sub>6</sub> EC+DEC+DMC (1:1:1) com intervalo de potencial de 3,2 a 10 mV vs. Li/Li <sup>+</sup> e corrente de 20 μA. (A) FC-1000, (B) DDB/FC-1000-I (nível de dopagem de 6,5 ×10 <sup>18</sup> ), (C) DDB/FC-1000-II, (nível de dopagem de 1, 9 × 10 <sup>19</sup> ) e DDB/FC-1000-III (nível de dopagem de 1,5 ×10 <sup>21</sup> ).....	143
6.7 – Faixa de variação do potencial de alguns materiais positivos e negativos usados em baterias de íons de Li devido a alterações na concentração de Li e a estabilidade em atmosfera .....	147
6.8 –(A) Ciclos de carga e descarga obtidos para o eletrodo DDB/FC-1000-III com 1,0 M de LiPF <sub>6</sub> EC+DMC+DEC (1:1:1), com corrente de 200 μA e (B) variação da capacidade específica em função do número de ciclos.....	149

## LISTA DE TABELAS

2.1 – Características dos principais materiais de inserção de lítio usados como ânodo em baterias de lítio. Os valores são para os materiais totalmente litiados, exceto para os valores em parênteses, que são para os materiais livres de lítio. $Li_4$ denota o excesso de lítio que é necessário para uma boa performance da bateria de íons lítio .....	54
3.1 – Características físico-químicos dos solventes orgânicos EC = carbonato de etileno, DMC = carbonato de dimetileno e DEC = carbonato de dietileno .....	88
4.1 – Efeitos da TTT na cristalinidade das FC determinadas através da primeira ordem da espectroscopia Raman. A incerteza da medição foi calculada pelo desvio padrão experimental da média, obtida para 5 medidas em diferentes pontos das amostras .....	105
4.2 – Variação do $d_{002}$ , $L_c$ e $L_a$ em função da TTT .....	108
4.3 – Área superficial das FC após TTT .....	111
5.1 – Diâmetro das fibras ( $D_f$ ) antes e após a deposição dos filmes de diamante e a espessura da camada de diamante depositada (E). A deposição foi obtida com uma concentração de $CH_4$ de 0,5% .....	119
6.1 – Capacidade específica em relação à primeira curva de descarga/carga para o eletrodo DDB/FC-1000 com nível de dopagem de boro variando de $10^{18}$ a $10^{21}$ part.cm <sup>-3</sup> .....	144



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR	- Divisão de Materiais
DDB/FC	- Eletrodo compósito de diamante dopado com boro/fibra de carbono.
BET	- Brunauer, Emmett e Teller – Iniciais dos criadores da técnica.
FC	- Fibras de Carbono
CTA	- Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial
CVD	- Chemical Vapor Deposition - Deposição química a partir da Fase Vapor
d.d.p	- Diferença de potencial
DEC	- Carbonato de dietil
DEE	- Dietoxietano
DIMARE	- Diamante e Materiais Relacionados
DMC	- Carbonato de dimetil
DME	- Dimetoxietano
DQ	- Departamento de Química
DRX	- Difração de raios-X
EC	- Carbonato de etileno
FFCLRP	- Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
HFCVD	- <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> - Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistido por Filamento Quente
HOPG	- <i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i> – Grafite Pirólitica Altamente Orientada
TTT	- Temperatura de Tratamento Térmico

- INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- ISE - Interface Sólido Eletrólito
- LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- PAN - Poliacrilonitrila
- VGCF - *Vapor Grown Carbon Fiber* - Fibras de carbono crescidas da Fase Vapor.
- VC - Voltametria Cíclica

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	-	Angstrom
Ω	-	ohm
ρ	-	Resistividade
μ	-	Micro
α	-	Coefficiente de dilatação térmica
σ	-	Tensão
Δv	-	Diferença entre o pico Raman do filme de diamante e o pico do diamante natural
(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub>	-	Trimetilborano
A <sub>d</sub>	-	Área da curva ajustada, corresponde ao pico do diamante em 1332 cm <sup>-1</sup>
A <sub>i</sub>	-	Área da curva ajustada, corresponde as bandas da grafite
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Trióxido de diborono
C <sub>d</sub>	-	Quantidade de diamante presente no filme
CH <sub>3</sub> OH	-	Metanol
eV	-	Eletron Voltz
g	-	Gramas
h	-	Horas
GPa	-	Giga Pascal
K	-	Kelvin
LiC <sub>6</sub>	-	Hexacarbono de lítio
LiCoO <sub>2</sub>	-	Oxido de cobalto litiado

LiPF <sub>6</sub>	-	Hexafluoreto de lítio
mA.h/g	-	Capacidade energética de baterias
min	-	Minuto
°C	-	Graus Celsius
ppm		Parte por milhão
sp <sup>2</sup>	-	Hibridização sp <sup>2</sup>
sp <sup>3</sup>	-	Hibridização sp <sup>3</sup>
V	-	Voltagem em Volts
kg	-	Kilograma
Wh/Kg	-	Densidade de energia gravimétrica
Wh/L	-	Densidade de energia volumétrica

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO**

Esta tese é o resultado de um programa cooperado de doutoramento entre o Laboratório Associado de Sensores e Materiais LAS-INPE, a Divisão de Materiais AMR-CTA e a Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto através do Departamento de Química da FFCLRP. Um novo material compósito de filme de diamante/fibra de carbono foi estudado para aplicação como ânodo em baterias de íons de lítio. São apresentadas as caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas enfocando três áreas de estudos necessários para o entendimento e aplicação desse material. Uma primeira análise refere-se à produção e caracterização das fibras de carbono ou feltros, utilizadas como substratos, em diferentes temperaturas de tratamento térmico, seguida do estudo do crescimento dos filmes de diamante dopados nas fibras de carbono e, finalmente, os resultados desse eletrodo compósito aplicado como ânodo em baterias de íons de lítio.

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica necessária neste estudo, dividida em três secções, considerando os aspectos mais importantes dessas três frentes de trabalho. Na primeira secção é apresentado o processo de produção das fibras de carbono a partir do precursor poliácridonitrila (PAN), indo da estabilização oxidativa à grafitação. Os principais mecanismos de inserção de íons de lítio em materiais carbonosos são discutidos na segunda secção. Na última secção é relatado o mecanismo de nucleação de diamante sobre substratos carbonosos.

O Capítulo 3 é dedicado à parte experimental da tese. Para a caracterização estrutural e morfológica das fibras de carbono e do filme de diamante foram utilizadas as técnicas de difração de raios x, espectroscopia de espalhamento Raman e microscopia eletrônica de varredura. Na parte eletroquímica estão descritas as técnicas de Voltametria Cíclica e Cronopotenciometria Cíclica.

A influência da temperatura de tratamento térmico (TTT), nas características estruturais, morfológicas e elétricas das fibras de carbono é o assunto do Capítulo 4.

O Capítulo 5 mostra as caracterizações morfológicas e estruturais do filme de diamante depositado sobre as fibras de carbono, considerando a influência de TTT, conforme discutido no capítulo 4.

O comportamento eletroquímico frente à intercalação de íons de lítio para os eletrodos de fibras de carbono e eletrodos diamante/fibra de carbono está discutido no Capítulo 6, considerando a influência dos diferentes níveis de dopagem dos filmes estudados e do TTT das fibras.

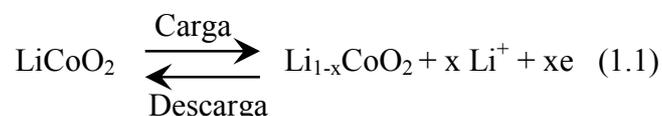
Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras para continuidade deste trabalho.

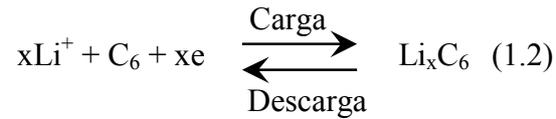
No Apêndice A está listada as publicações provenientes desta tese de doutorado, dividida em artigos e trabalhos em eventos.

Devido ao caráter peculiar das baterias de íons de lítio será feita uma breve descrição da sua forma de operação que será pertinente a um melhor entendimento do trabalho como um todo.

A bateria de íons de lítio é um tipo de bateria que pode ser considerada uma cela eletroquímica de concentração porque durante a sua carga/descarga ocorre variação na concentração de lítio nos eletrodos (Rosolen, 2004). Na Figura 1.1 é ilustrado o princípio de funcionamento de uma típica bateria de íons de lítio com cátodo de  $\text{LiCoO}_2$  (eletrodo positivo) e ânodo de grafite (eletrodo negativo), a configuração mais utilizada em dispositivos comerciais.

As reações de carga e descarga da bateria ilustrada na Figura 1.1 podem ser representadas de acordo com as Reações 1.1 e 1.2:





Quando a bateria entra em operação, íons de lítio são trocados por difusão e migração entre os eletrodos negativo e positivo. Durante a carga da bateria ocorre extração de íons lítio da estrutura do  $\text{LiCoO}_2$ , a difusão destes íons pelo eletrólito e sua inserção na estrutura da grafite, que tende a formar um composto com seis átomos de carbono por lítio intercalado ( $\text{LiC}_6$ ), a forma mais litiada deste material ocorre em 50 mV vs.  $\text{Li/Li}^+$ .

O processo inverso de descarga da bateria envolve a extração de íons lítio da grafite e sua reinserção no óxido  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . Note que a junção eletrodo/eletrólito é uma junção permeável a elétrons e íons e que o pólo positivo para o circuito externo é o cátodo da bateria e o ânodo é o pólo negativo.

A bateria de íons de lítio é também conhecida como bateria *rocking-chair* (cadeira de balanço), um termo que foi introduzido para enfatizar o fato de que os íons vão e vem de um eletrodo para o outro quando ocorre a carga ou a descarga da bateria (Armand., 1980). Na bateria de íons de lítio ideal a composição do eletrólito deveria permanecer inalterada durante as cargas/descargas, uma vez que se trata de uma cela de concentração.

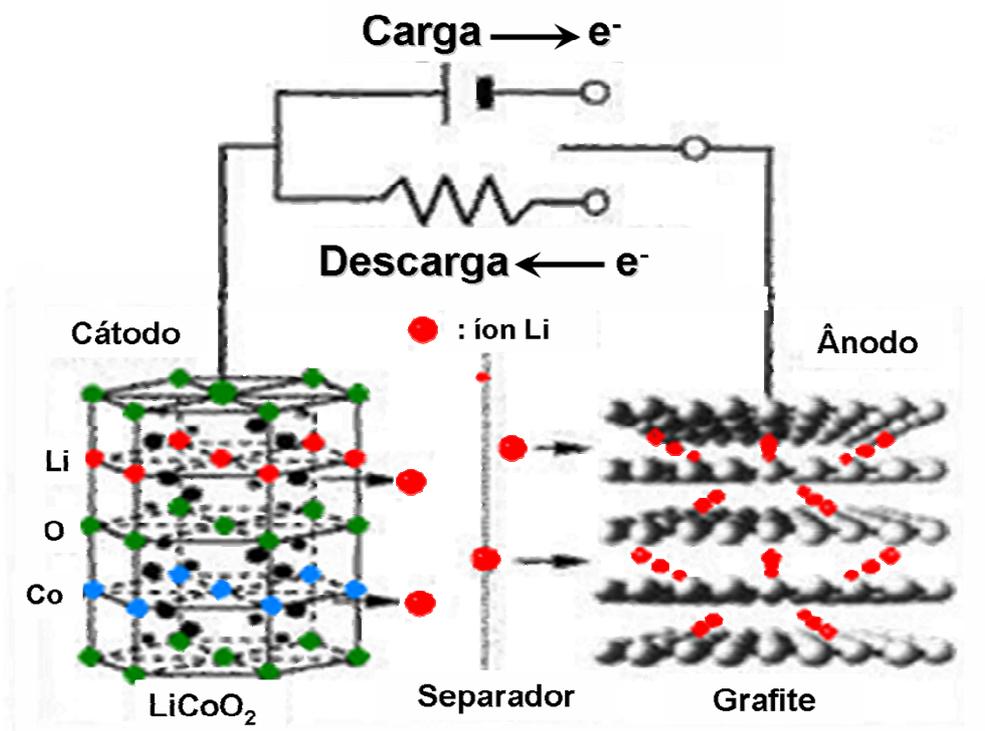


FIGURA 1.1 – Esquema simplificado de uma bateria recarregável de íons lítio, do tipo *Rocking-chair*, utilizando um cátodo de  $\text{LiCoO}_2$  e ânodo de grafite ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ).

FONTE: Endo (2001).

Materiais eletródicos não poliméricos de interesse para baterias de íons de lítio são materiais nos quais ocorrem a inserção ou extração de íons de lítio. Estes materiais são do tipo semicondutores, semi-metais ou metais e possuem estruturas nas quais se encontram sítios disponíveis para o transporte e armazenamento de íons de lítio (alguns moles), ou seja, a sua condutividade é do tipo mista (iônica e eletrônica). Os principais materiais eletródicos estudados são os óxidos, calcogênios de metais de transição e os carbonos (Contestabile et al., 2001; Winter et al. et al., 1998).

A Figura 1.2 ilustra a faixa de potencial de alguns materiais catódicos e anódicos que podem ser usados na preparação das baterias de íons de lítio. A partir destes potenciais é possível estimar a d.d.p. (diferença de potencial) da bateria simplesmente subtraindo-se

o potencial do material positivo (acima de 3.4 V) daquele do material negativo (abaixo de 3.4 V).

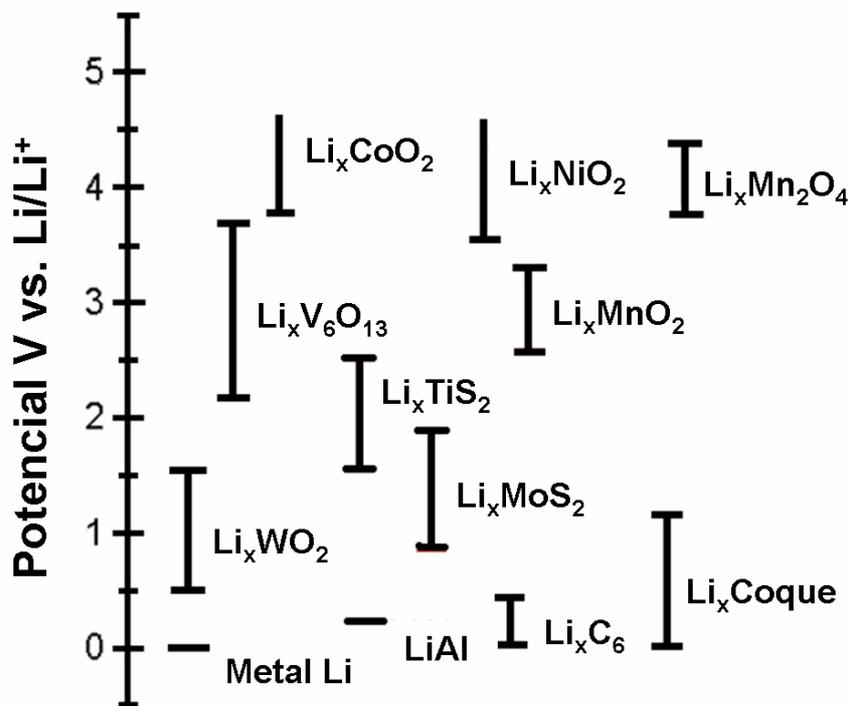


FIGURA 1.2 – Potencial (vs. Li/Li<sup>+</sup>) de alguns materiais utilizados em baterias de íons de lítio.

FONTE: Winter (1998).

As baterias de íons de lítio, apesar da sua aparente complexidade em relação às demais baterias, têm alcançado grandes avanços desde o seu nascimento comercial (Nagaura et al., 1990) comparando-se com as demais baterias. As maiores vantagens e desvantagens das baterias de íons de lítio comercializadas são as seguintes (Rosolen, 2004):

Vantagens:

- não tem efeito memória;
- alta energia específica (~150 Wh/kg) e densidade de energia (~400 Wh/kg);
- baixa auto-descarga (2 a 8 % ao mês);
- elevada ciclabilidade (maior do que 1000 ciclos);

- boa faixa de temperatura de trabalho  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (carga) e  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  (descarga) o que permite o uso em uma grande gama de equipamentos;
- bateria unitária selada trabalhando na faixa de potencial de  $2.5 - 4.2\text{ V}$  o que permite a preparação de baterias de alta-voltagem com impedância reduzida.

Desvantagens:

- degrada em alta temperatura  $> 65^{\circ}\text{C}$ , decomposição dos cátodos provoca perda de capacidade, embora menor do que outras baterias secundárias como a níquel/cádmio (NiCd) ou a níquel/ hidreto metálico (NiMH);
- necessita de circuito protetivo (alterações estruturais nos cátodos abaixo de  $2\text{ V}$  ou sobrecarga pode provocar vazamento ou superaquecimento).

A combinação das várias qualidades das baterias de íons de lítio tem sido comprovada também comercialmente desde o seu nascimento. Baterias de íons de lítio são dispositivos de armazenamento de energia que tem aproximadamente 16 anos de operação comercial contra quase meio século de outras baterias. O lítio é um elemento de grande abundância e planta de reciclagem de baterias de íons de lítio tem conseguido a recuperação dos metais (Co, Ni, Mn, V, Fe, Cr, Mo, Li) através de métodos de dissolução, precipitação e filtração (Castillo et al., 2002; Contestabile et al., 2001).

Na Figura 1.3 estão comparadas algumas das qualidades energéticas das baterias de íons de lítio atuais com as demais baterias comerciais (Rosolen, 2004). A Figura 1.3 explica as razões do sucesso comercial atingido pela baterias de íons de lítio nos últimos anos. Quanto maior o valor da densidade energética, melhor o desempenho da bateria, ou seja, a competitividade das baterias de íons de lítio é efetiva. A densidade de energia das baterias de íons de lítio apresenta-se em uma extensa faixa de valores em virtude da grande quantidade de materiais eletroativos que podem ser utilizados na produção da mesma (Desilvestro et al., 1990; McEwen et al., 1999). Note ainda que as baterias de íons de lítio são facilmente miniaturizadas como indica a abscissa da Figura 1.3.

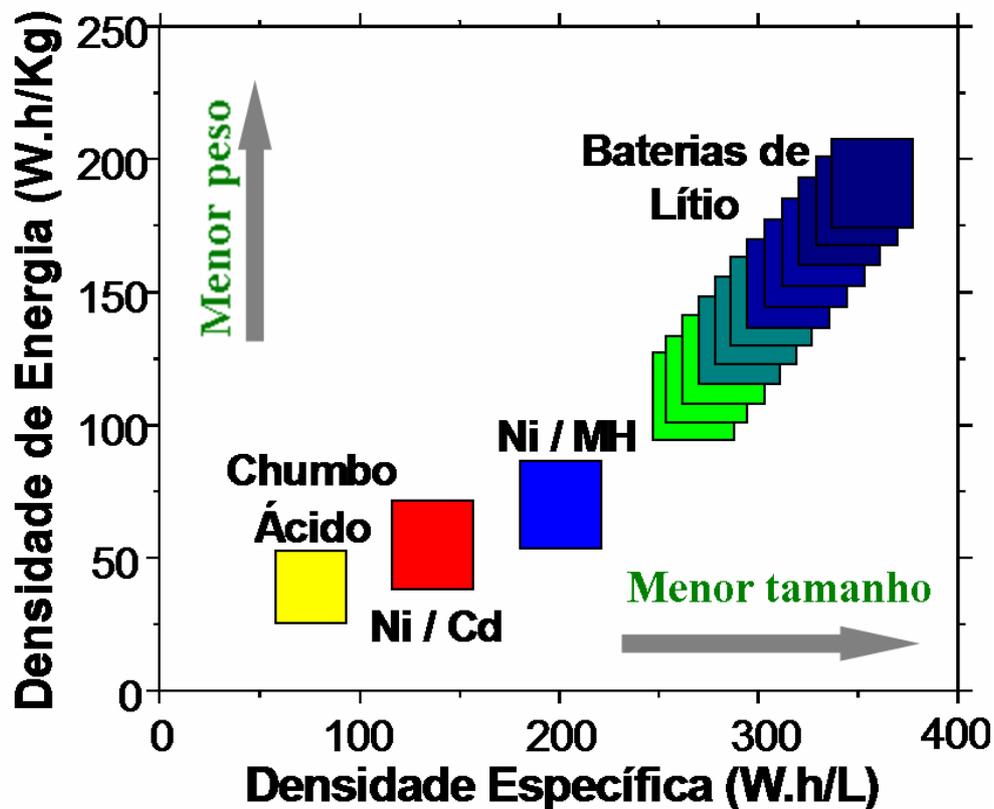


FIGURA 1.3 – Comparação das densidades de energia gravimétrica e volumétrica de vários tipos de baterias (gráfico de Ragone).

FONTE: Rosolen (2004).

A tecnologia das baterias de íons de lítio é uma tecnologia de sucesso e que está em franco crescimento (Crespi et al., 2001; Puglia et al., 2001; Sack e Matty et al., 2001). Exemplos de equipamentos nos quais as baterias de íons de lítio estão sendo utilizadas são telefones celulares, laptop (Cuellar et al., 2001), rádios militares, detectores de minas, mísseis térmicos (Marsh et al., 2001; Hamlen, 2001), aeronaves, espaçonaves (Li, Q. et al., 2001; Passerini et al., 2000a), aparelhos médicos e satélites (Passerini et al., 2000b; Nagsubramanian et al., 1999). A mesma tem recebido grande atenção para o uso em veículos híbridos (Nelson et al., 2002; Terada et al., 2001; Weinstock, 2002) e elétricos (Kalhammer et al., 1996).

Todavia, apesar do sucesso comercial que as baterias de íons de lítio têm alcançado existem ainda muitos desafios para serem superados. Estudos de simulação das baterias

de íons de lítio para uso em veículos elétricos, utilizando a grafite como ânodo e  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$  como cátodo, separadores de copolímero (polifluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno P(VDF-HFP)) e eletrólito do tipo gel, revelam perdas ôhmicas principalmente nos eletrólitos e nos eletrodos de grafite (Caillon-Caravanier et al., 2002; Fellner e Newman, 2000). Nesta bateria foi estimada uma perda ôhmica de 23,5% no eletrólito e 76,5% nos eletrodos. As perdas ôhmicas nos eletrodos são influenciadas pelo processo difusional. A menor difusão na grafite ( $3,9 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) do que no eletrodo óxido de manganês ( $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) atribui ao eletrodo de grafite 90% da perda ôhmica que ocorre na bateria.

O aumento da temperatura de operação das baterias de íons de lítio também é um outro desafio a ser superado. Acima de  $55^\circ\text{C}$  baterias comerciais apresentam perdas de capacidade da ordem de 70% depois de 490 ciclos (Rosolen, 2004). Com o aumento do número de ciclos, foi observado, nos eletrodos, um aumento de resistência elétrica e perda de material ativo. A reatividade dos materiais anódicos com os eletrólitos das baterias de íons de lítio também contribui para a morte da capacidade específica das baterias de íons de lítio, com o incremento do número de ciclos (Choi e Lim, 2002; Aoshima et al., 2001). A solução destes problemas depende fundamentalmente da descoberta de novos materiais eletródicos.

A grafite é o material carbonoso que tem sido preferencialmente utilizado em eletrodo negativo, devido a sua elevada capacidade de intercalação de íons de lítio de modo reversível, cerca de  $372 \text{ mA.h.g}^{-1}$  (teórico), ao seu baixo potencial em relação a  $\text{Li/Li}^+$  e por razões econômicas (Winter et al., 1998).

No entanto, a grafite apresenta alguns problemas relacionados a efeitos de cointercalação de eletrólito durante os ciclos de carga/descarga. Esta cointercalação provoca um grande aumento do espaçamento entre as camadas de carbono ocasionando a chamada esfoliação (discutida no Capítulo 2). A esfoliação causa uma forte diminuição na capacidade específica dos eletrodos de grafite (Winter et al., 1998). O efeito de cointercalação é dependente do solvente utilizado e da área superficial do eletrodo de carbono. Estudos realizados mostram que o aumento da área superficial

específica do material carbonoso causa um aumento da irreversibilidade do eletrodo (Broussely, 1999; Fong et al., 1990).

Fibras de carbono obtidas a partir do precursor PAN tem sido testadas como eletrodo negativo em baterias de íons de lítio, em virtude da sua estrutura apresentar ligações cruzadas entre as camadas gráficas, que impediria mecanicamente o processo de cointercalação do eletrólito (Jung et al., 1997; Lee et al., 2001; Wu et al., 1998) além da possibilidade de otimização da área superficial. Mas os testes revelaram que apesar da sua menor irreversibilidade, a capacidade reversível não é maior do que  $300 \text{ mA.h.g}^{-1}$ . Isso sugere que eletrodos de fibras de carbono, obtidas a partir do precursor PAN, são excelentes candidatos para ânodos em baterias de íons de lítio, se fosse possível aumentar a sua capacidade de armazenamento de íons de lítio de modo reversível.

Em compensação, os filmes de diamante condutivo policristalino surgem como um novo material para eletrodos, exibindo uma grande faixa de potencial de trabalho ( $\sim 3 \text{ V}$ ) (Swain, 1994), alta resistência à corrosão (Chen, Q. et al., 1997; Declements et al., 1997; Declements et al., 1996) e estabilidade mecânica, quando comparados a outros materiais frequentemente utilizados, tais como carbono vítreo, grafite e platina. Estes eletrodos são excelentes candidatos a várias aplicações de eletrossíntese e eletroanálise: produção de oxidantes tais como peróxido de hidrogênio, ozônio, ácido peroxidodissulfúrico; conservação, purificação e desinfecção de água; tratamento de água poluída; sensores microanalíticos (Granjer et al., 1999; Manivannan et al., 1999; Popa et al., 2000). Além de estarem sendo visualizados como eletrodos para capacitores eletroquímicos (Honda et al., 2000; Yoshimura et al., 2001) e células combustíveis.

Finalmente, vale salientar as baterias de íons de lítio que têm sido mais estudadas nos últimos anos e empregadas comercialmente estão baseadas em eletrodos compósitos de óxidos de metais de transição ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ ) (eletrodo positivo), grafite ou coque (eletrodo negativo) e um polímero ligante (polidifluoreto de vinilideno–PVDF). Esta mistura de material ativo e polímero ligante é depositada e/ou prensada em coletores de corrente (malhas expandidas ou folhas de Al ou Cu). Os coletores de corrente têm uma grande

importância, porque os mesmos acabam tendo contato com o eletrólito. No entanto, este contato pode provocar corrosão. Para eletrodos que trabalham na faixa de potencial acima de 3,0 V recomenda-se o uso de coletores de alumínio. Para valores abaixo de 3,0 V é recomendado coletores de cobre (Braithwaite et al., 1999). Este método de preparação dos eletrodos resulta em uma resistência elétrica entre o material ativo e o coletor de corrente e, a estabilidade mecânica depende de algumas variáveis de preparação como a distribuição do tamanho da partícula, contorno do grão e solvente utilizado para a dissolução do polímero ligante. Além disso, quando o polímero é usado, as impurezas provenientes dele são introduzidas no eletrodo, acarretando na degradação do desempenho eletroquímico (Chen, J. et al., 2002). Em virtude disso, um desenvolvimento na preparação dos eletrodos para as baterias de íons de lítio é necessário, principalmente para as aplicações militares e em veículos elétricos.

Neste contexto, esta tese apresenta um eletrodo inovador para uso como anodo em baterias de íons de lítio, livre de um polímero ligante. Deste modo, a preparação do eletrodo é simplificada, devido à não utilização de um solvente (utilizado para a dissolução do polímero) e de um coletor de corrente.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo é dedicado à revisão da literatura sobre três assuntos relevantes para esta tese. Em virtude disto, a fundamentação teórica foi dividida em três secções. Na secção 2.1 é relatada a produção de fibras de carbono a partir do precursor PAN, indo da estabilização oxidativa à grafitação. Finalizando esta secção é apresentada e discutida a variação estrutural das fibras de carbono em função da TTT.

Os principais mecanismos de intercalação de íons de lítio em materiais carbonosos são discutidos na secção 2.2. As diferenças estruturais dos carbonos, tais como a estrutura cristalina, porosidade, área superficial e tamanho dos grãos afetam significativamente os mecanismos de intercalação de íons lítio nos materiais carbonosos.

Finalmente a secção 2.3 apresenta o possível mecanismo de nucleação de diamante em substratos carbonosos. O modelo de mecanismo propõe que o diamante nucleia a partir das ligações de bordas das camadas gráficas e que existe uma relação de orientação estrutural entre a grafite e o filme de diamante. O plano (111) do diamante seria paralelo ao plano (0001) da grafite e a direção do diamante [110] paralela à direção [1120] da grafite.

## 2.1. Fibras de Carbono

As fibras de carbono são uma geração relativamente nova de materiais com elevada resistência mecânica. Essas podem ser descritas como fibras que contêm pelo menos 90% de carbono, obtido pela carbonização controlada de precursores apropriados (Hedges, 2004).

O primeiro registro do uso de fibras de carbono produzidas a partir do algodão deve-se a uma patente de Thomas Edison em 1878, que tinha como finalidade a obtenção de filamentos para lâmpadas elétricas incandescentes. Após 1910, essas fibras foram substituídas por filamentos de tungstênio, e somente na década de 50 esse material voltou a ter importância tecnológica, com o início de sua utilização em motores de propulsão a jato. Na década de 50 foram produzidos materiais à base de fibras de carbono que apresentavam um ganho de 30 vezes no valor da resistência à tração específica e de 17 vezes no valor do módulo à tração específica, em relação aos materiais produzidos a partir de metais, como o aço, alumínio ou titânio, possibilitando assim melhor desempenho nas propriedades mecânicas e diminuição do peso, essenciais na indústria aeronáutica (Radovanovic, 2000).

Os termos carbono e grafite, usados muitas vezes indistintamente quando referidos a fibras, são na realidade materiais com características físicas, químicas e mecânicas sensivelmente diferenciadas. As fibras de carbono apresentam de 90 a 95% de carbono elementar em sua composição, e são obtidas pela carbonização de precursores numa faixa de temperatura final que pode variar entre 1000 e 2000°C. O termo fibras de grafite é usado para fibras com mais de 99% de C, sendo produzidas pela carbonização a temperaturas finais entre 1800 e 3000°C (Peebles, 1995).

Além da temperatura final de carbonização da fibra de carbono, outros fatores também influenciam nas suas propriedades, como: etapas de oxidação antes da carbonização a diferentes temperaturas e atmosferas, natureza da fibra orgânica precursora utilizada (poliacrilonitrila, rayon, piches, etc), e tensionamento da fibra na etapa de oxidação ou

carbonização (Edie, 1998). Este último item é um dos meios utilizados para orientar os planos basais da estrutura da grafite na direção axial da fibra, o que lhe assegura uma maior resistência mecânica ao longo deste (Chand, 2000).

Atualmente, os Estados Unidos da América consomem 60% de toda a produção mundial de fibras de carbono, e o Japão possui 50% da produção mundial. A capacidade de produção mundial de fibras de carbono a partir do precursor piche é quase totalmente feita pelo Japão (Pierson, 1993).

### **2.1.2. Classificação e Tipos de Fibras de Carbono**

As fibras de carbono são classificadas em três categorias, listadas a seguir (Hedge, 2004).

1) Baseadas a partir das propriedades mecânicas (módulo à tração e resistência à tração),

- Fibras de ultra alto módulo (módulo > 450 GPa)
- Fibras de alto módulo (módulo entre 350-450 GPa)
- Fibras de módulo intermediário (módulo entre 200-350 GPa)
- Fibras de baixo módulo e alta resistência à tração (módulo < 100 GPa, e resistência a tração > 3,0 GPa)
- Fibras de super alta resistência à tração (resistência a tração > 4,5 GPa)

2) Baseado no tipo de precursor,

- Fibras de carbono a partir do precursor poliacrilonitrila (PAN)
- Fibras de carbono a partir do precursor piche
- Fibras de carbono a partir do precursor piche mesofásico
- Fibras de carbono a partir do precursor piche isotrópico
- Fibras de carbono a partir do precursor rayon
- Fibras de carbono crescidas a partir da fase gasosa – VGCF (*vapour grown carbon fiber*)

Os precursores rayon e o piche isotrópico são usados para a produção de fibras de carbono de baixo módulo. Por outro lado, as fibras de carbono obtidas a partir destes precursores podem apresentar melhores propriedades mecânicas, se tensionadas (estiradas) a altas temperaturas. No entanto, este processo é economicamente inviável. Fibras de alto módulo são obtidas a partir do precursor PAN ou do piche mesofásico (piche líquido cristalino).

3) Baseado na TTT,

- Tipo I, fibras de carbono com alta TTT, geralmente acima de 2000°C e pode ser associadas às fibras de alto módulo.
- Tipo II, fibras de carbono com TTT intermediário, temperaturas ao redor de 1500°C e, normalmente, apresenta alta resistência a tração.
- Tipo III, fibras de carbono com baixa TTT, a temperatura não é maior do que 1000°C. Essas normalmente apresentam baixo módulo e baixa resistência à tração.

Aliado às características mecânicas das fibras de carbono está o seu baixo coeficiente de expansão térmica, o que faz com que materiais produzidos a partir destas fibras sejam muito utilizados em situações onde ocorrem variações bruscas de temperatura. Além disto, as fibras de carbono constituem-se no único material que mantém altos valores de resistência à tensão a temperaturas acima de 1700°C.

### **2.1.3 Fibras de Carbono Obtidas a Partir do Precursor PAN**

Nesta tese, as fibras de carbono utilizadas foram obtidas a partir do precursor PAN. Portanto, somente a produção desse tipo de fibra de carbono será discutida.

O precursor PAN é o mais utilizado para a obtenção de fibras de carbono (Donnet e Bansal, 1990). A PAN é um polímero atático (polímero regular cujas moléculas possuem distribuição aleatória de possíveis unidades configuracionais básicas, em proporção igual), linear que contem grupos nitrila altamente polares pendurados na estrutura principal de carbonos, conforme mostra a Figura 2.1.

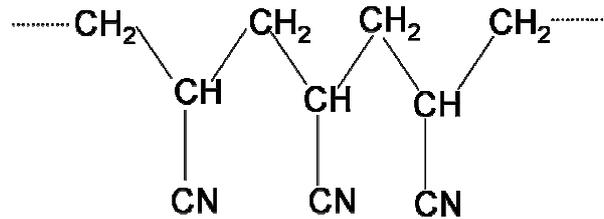


FIGURA 2.1 – Estrutura química do polímero poliacrilonitrila (PAN).

FONTE: Donnet (1990).

A característica altamente polar dos grupos nitrila causa uma forte interação dipolo-dipolo que age no entrelaçamento das fibras, permitindo que o polímero seja solúvel somente em solventes altamente ionizáveis, aumentando o seu ponto de fusão (Sivy, 1981ab).

A Figura 2.2 mostra dois processos para a obtenção das fibras PAN (Mansson, 1995). No processo a seco (Figura 2.2 A), o precursor é fundido e pressionado através de uma fieira (chapa de metal com orifícios, pelos quais passa qualquer tipo de material maleável, que vai se estirando em fios), que contém um determinado número de pequenos capilares. Ao deixar a fieira, o polímero resfria e se solidifica na forma de fibras.

No processo de fiação a úmido, (Figura 2.2 B), uma solução concentrada do polímero, é diluída em um solvente apropriado, que forma uma solução com viscosidade adequada ao processo de fiação. Essa solução é pressionada através de uma fieira em um banho de coagulação. O coeficiente de miscibilidade do solvente no banho de coagulação é alto, mas não altera as propriedades da solução de coagulação. Assim, quando a solução do polímero emerge dos capilares o polímero precipita na forma de fibras. Cada um destes processos a seco e a úmido vai gerar fibras PAN com morfologias diferentes.

O processo de fiação a úmido origina fibras com seção transversal circular ou com formato bilobial, o número de furos na fieira define o tex (massa, em gramas, de um fio por 1.000 metros de comprimento) do cabo a ser obtido. O processo de fiação a seco, por sua vez, origina fibras com seção transversal com formato de feijão.

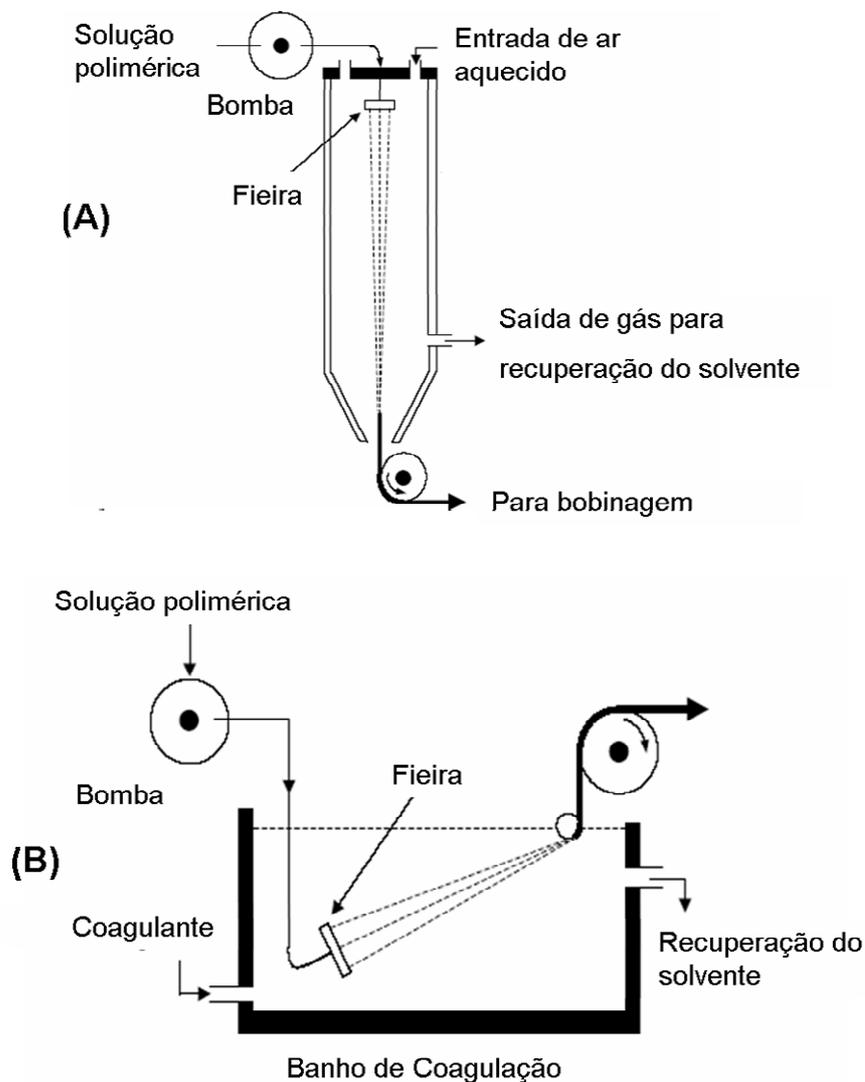


FIGURA 2.2 – Processos de produção de fibras de PAN. Processo a seco (A) e processo a úmido (B)

FONTE: Mansson (1995).

Uma representação esquemática da preparação das fibras de carbono a partir do precursor PAN é mostrada na Figura 2.3. Há três estágios sucessivos que ocorrem na conversão do precursor PAN em fibras de carbono. O processo tem início com a estabilização oxidativa do precursor PAN, que é estirado (90-190 °C) e simultaneamente oxidado na faixa de temperaturas entre 1800-300 °C. Este tratamento converte a fibra PAN termoplástica em uma cadeia termorrígida cíclica com a incorporação de oxigênio à estrutura da fibra. Esse

tipo de fibra é conhecida como PANox e pode resistir a tratamentos térmicos em temperaturas na faixa entre 800-1700 °C, em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio). Esse processo é conhecido como carbonização. Nessa etapa, outros elementos como, por exemplo, cianeto de hidrogênio, metano, monóxido de carbono, etc., são removidos como voláteis, resultando em um rendimento de 50% da massa original do polímero PAN. O controle do processo de carbonização é fundamental nas propriedades das fibras de carbono. O último estágio é a grafitização onde as fibras são tratadas em temperaturas entre 1500-3000 °C e resultam em fibras com alto módulo (Tipo I).

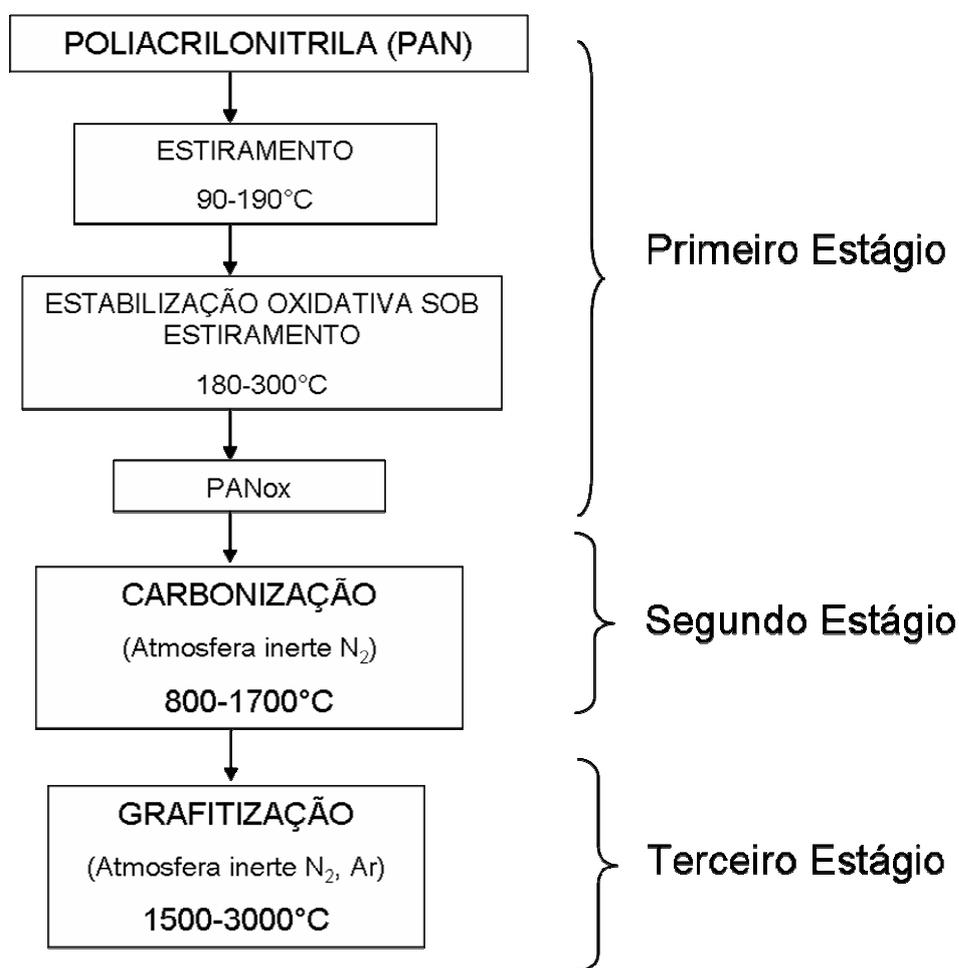


FIGURA 2.3 – Representação esquemática da preparação das fibras de carbono a partir do precursor PAN.

### **2.1.3.1 Mecanismo de Oxidação das Fibras de PAN**

A estabilização oxidativa é a etapa mais importante na obtenção das fibras de carbono. Uma estabilização inadequada torna a parte central da fibra oca durante a etapa de carbonização, devido à oxidação incompleta (Peebles, 1995). Por isso, é importante a investigação das condições ideais para a estabilização oxidativa das fibras de carbono como, taxa de aquecimento, tempo e temperatura final de tratamento térmico.

A estabilização oxidativa usualmente é realizada na presença de agentes oxidantes e oxigênio para diminuir o tempo de estabilização. A estabilização realizada em atmosfera ambiente leva muitas horas.

Alguns parâmetros determinam as melhores condições para a estabilização oxidativa. A quantidade de oxigênio necessária para a estabilização da fibra é um dos parâmetros principais. As fibras de PAN começam a estabilizar quando a quantidade de oxigênio é entre 8 e 12% (Donnet e Bansal, 1990). Uma quantidade maior do que 12% resulta em deteriorização da qualidade da fibra, ao mesmo tempo uma quantidade de oxigênio menor do que 8% ocorre uma perda do rendimento das fibras de carbono, devido ao excesso de perda de massa durante a carbonização.

Um outro fator é a taxa de aquecimento. Em temperaturas baixas, as reações de estabilização são muito lentas e precisam de um longo período de tempo para que ocorra a estabilização. Agora, em altas temperaturas a evolução de calor é muito maior e a fibra poderá fundir-se. É preciso um compromisso entre a taxa de aquecimento e a temperatura final de tratamento. Uma temperatura final de 270°C com taxa de aquecimento de 1 °C/min são as condições mais adequadas para a estabilização oxidativa das fibras de PAN (Donnet e Bansal, 1990).

O principal mecanismo durante a estabilização oxidativa das fibras PAN é mostrada na Figura 2.4. A reação principal envolve a ciclização das unidades de acrilonitrila e não ocorre nenhuma perda significativa da massa do polímero.

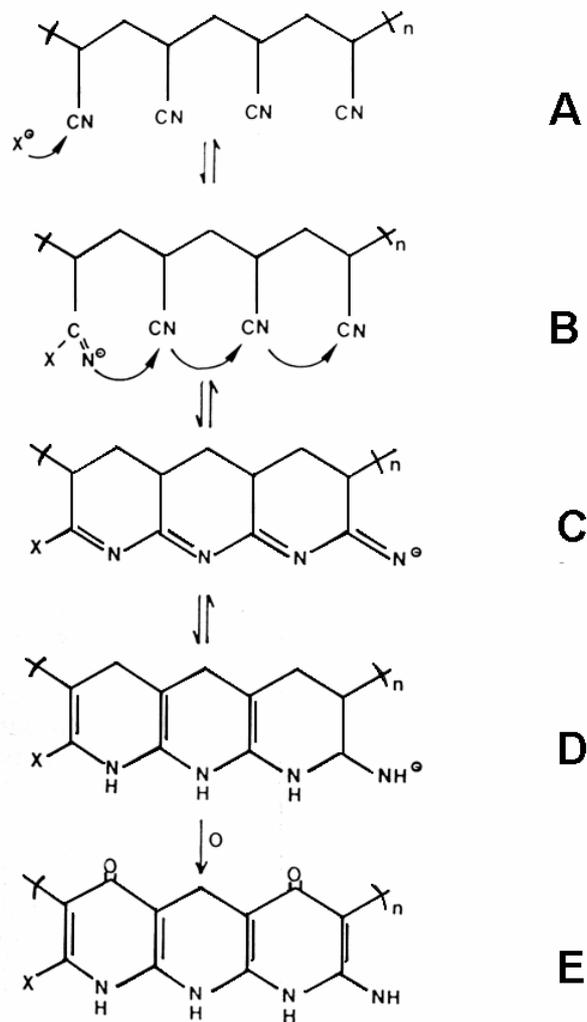


FIGURA 2.4 – Decomposição das fibras-PAN em 200°C sobre pressão reduzida ( $5 \times 10^{-2}$  Torr). A decomposição da PAN começa com a iniciação por um anion  $X^-$  (B). A iniciação é seguida pela ciclização com produção de uma estrutura imina (C), que tautomeriza em uma estrutura enamina (D). Em seguida ocorre uma oxidação obtendo uma estrutura piridona (E) que é mantida durante a etapa de carbonização por causa das ligações entre as cadeias poliméricas dos grupos C=O e N-H.

FONTE: Coleman (1981ab).

### **2.1.3.2 Carbonização das Fibras de Carbono**

Nesta etapa, a fibra oxidada passa por um processo de carbonização em atmosfera inerte e elementos não carbônicos são removidos como voláteis (por exemplo, H<sub>2</sub>O, HCN, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc ) obtendo-se um rendimento de 50% da massa original do precursor PAN (Bailey et al., 1973). A taxa de aquecimento no estágio inicial do processo de carbonização é geralmente baixa (uns poucos °C/min) para remover os elementos não carbônicos sem prejudicar a fibra. Durante os estágios iniciais de carbonização, na temperatura entre 400-500°C, as estruturas ciclizadas sofrem dehidrogenação e comunicam-se na direção lateral, produzindo uma estrutura tipo grafite. Essa estrutura consiste de três hexágonos heterocíclicos com átomos de nitrogênio, como ilustra a Figura 2.5 (Donnet e Bansal, 1990).

As fibras de carbono obtidas após o processo de carbonização possuem estrutura similar à grafite com pouquíssimas impurezas não carbônicas. Temperatura de carbonização acima de 2500 °C não causa uma diminuição apreciável do peso das fibras, mas melhora o ordenamento e orientação dos cristalitos na direção axial das fibras. Isto resulta em melhores propriedades mecânicas das fibras de carbono (Peebles, 1995).

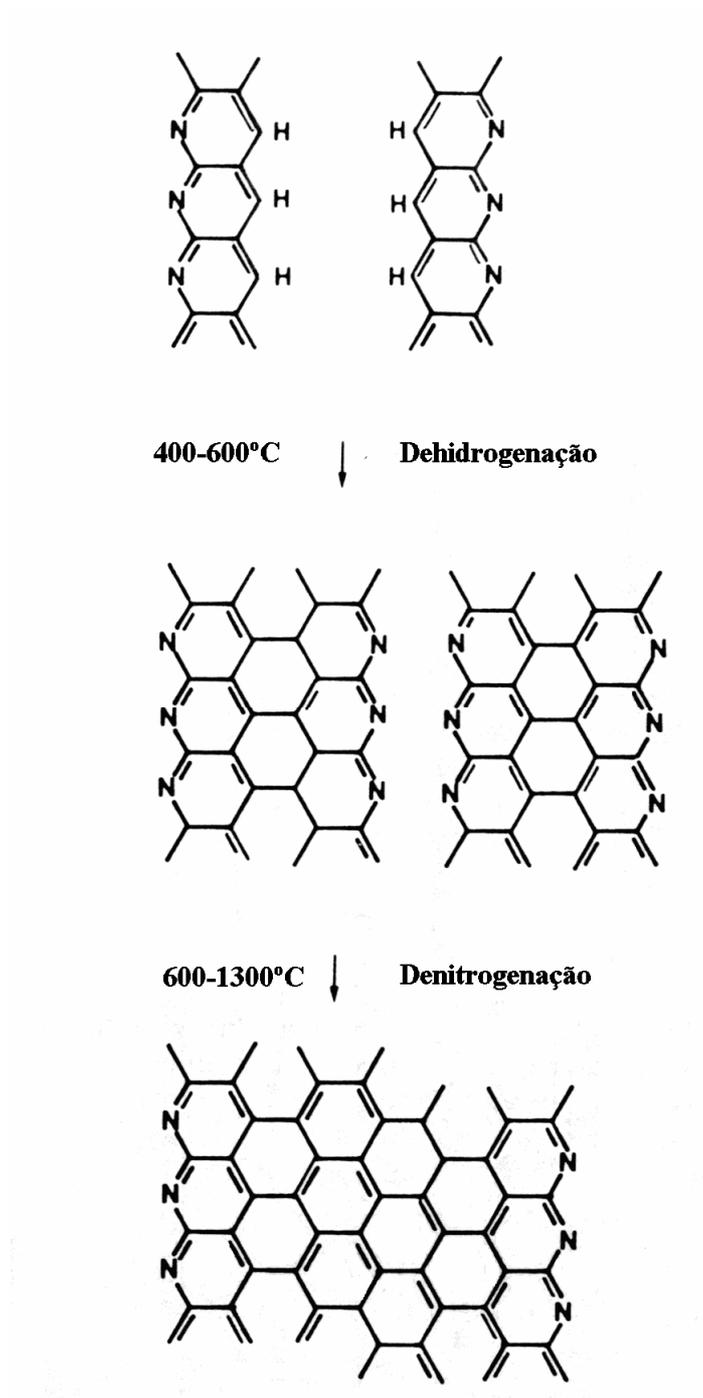


FIGURA 2.5 – Decomposição esquemática das fibras PAN durante a etapa de carbonização.

FONTE: Donnet (1990).

### 2.1.4 Estrutura das Fibras de Carbono

Como mencionado, a estrutura das fibras de carbono tratadas em alta TTT é semelhante à grafite, mas o volume interno é na forma turbostrática, como ilustra a Figura 2.6. Na orientação turbostrática ou desordem turbostrática, as camadas grafíticas são empilhadas com um desajuste e má-orientação angular de um empilhamento para o outro. A desordem pode ser identificada pelo aumento médio do espaçamento planar comparado com a grafite (Hoffman et al., 1996).

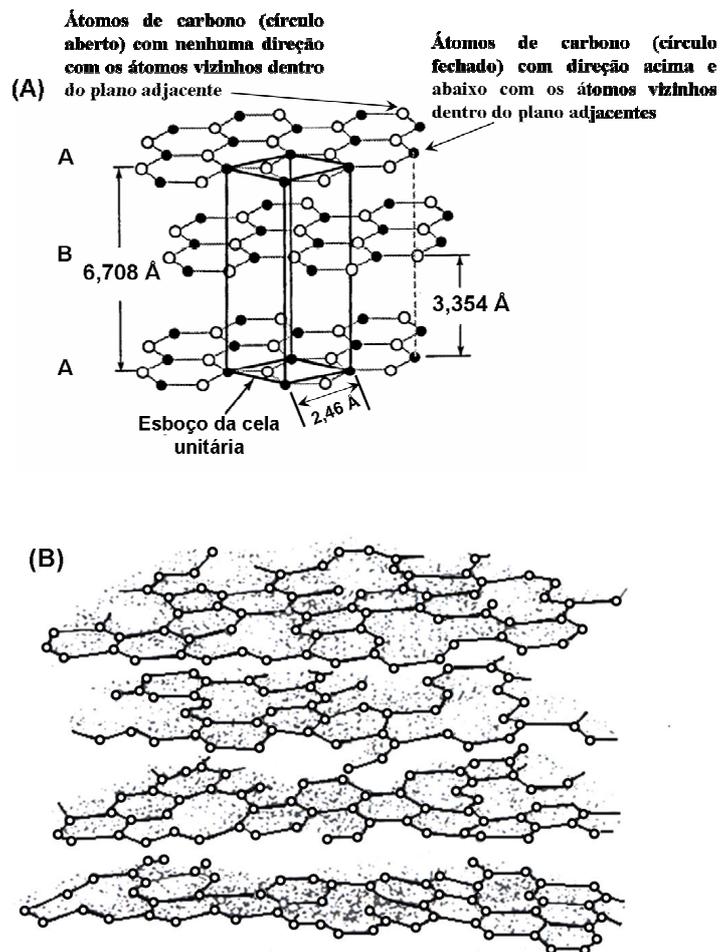


FIGURA 2.6 – (A) Estrutura cristalina de um cristal de grafite. (B) Estrutura do carbono turbostrático. Essas duas estruturas não estão desenhadas na mesma escala. A distância entre os planos lamelares no carbono turbostrático é maior do que na grafite.

FONTE: Hoffman (1991).

Guigon et al. (1984) propõem que a estrutura básica das fibras de carbono consiste de um empilhamento das camadas turbostráticas com as dimensões mostradas na Figura 2.7.

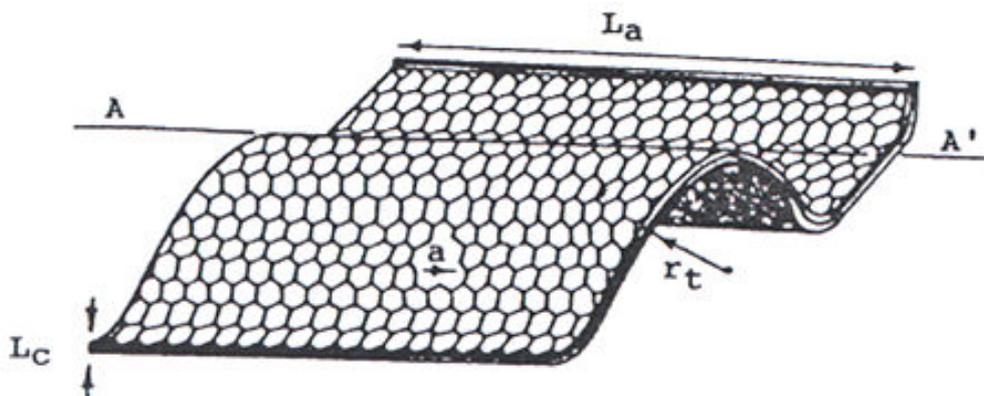


FIGURA 2.7 – Estrutura básica das fibras de carbono. A-A': direção da fibra; a: defeito;  $L_a$ ,  $L_c$ <sup>1</sup>: dimensões da unidade estrutural básica;  $r_t$ : raio de curvatura na direção transversal das fibras.

FONTE: Guigon (1984).

A estrutura básica pode dobrar, torcer e unir-se com outras unidades básicas para formar microestruturas que também podem dobrar e torcer, por isso a estrutura das fibras de carbonos não é homogênea como ilustra a Figura 2.8, proposta por Johnson (1987).

O grau de ordem pode ser bastante influenciado pela estabilização do precursor. Quando esta for apenas parcial, e restrita às partes mais exteriores das fibras de PAN, a fibra de carbono resultante pode ser composta por um cerne mais desorganizado (a região B da Figura 2.8) dentro de uma camada exterior mais ordenada (a região A da Figura 2.8). É provável que a elevada resistência à tração das fibras de carbono baseadas em PAN, se deva à estrutura convoluta das fitas onduladas, que impeça o seu deslizamento relativo.

<sup>1</sup> As dimensões  $L_a$  e  $L_c$  são baseadas na fórmula de Scherrer:  $L = K\lambda/B \cos\theta$ ; onde  $K$  = fator em que o tamanho aparente pode ser multiplicado para obter o tamanho real,  $\lambda$  = comprimento de onda do raio incidente,  $\theta$  = ângulo de Bragg;  $B$  = largura a meio altura do plano indicado,  $L_c$  = dimensão baseada no plano 002 e  $L_a$  = dimensão baseada no plano 001.

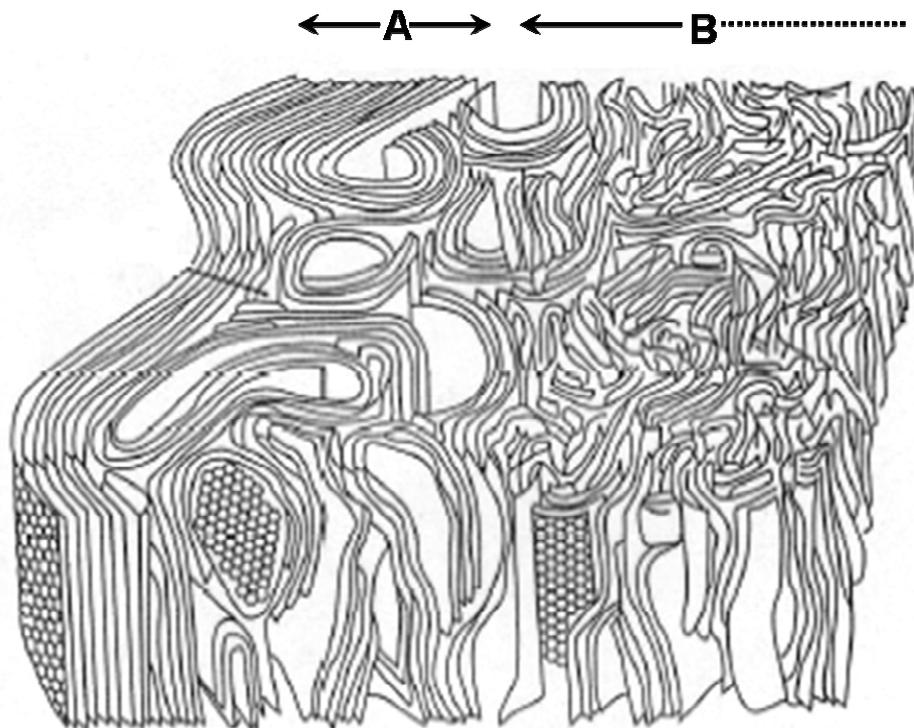


FIGURA 2.8 – A combinação da estrutura básica com as microestruturas no interior da fibra de carbono-PAN: (A) região exterior e (B) região do núcleo.  
FONTE: Johnson (1987).

A estrutura básica passa por alguns estágios durante a conversão das fibras estabilizadas em fibras de grafite, como ilustra a Figura 2.9 (Oberlin et al., 1984). Em baixas temperaturas, por exemplo, após a estabilização (estágio 1), as estruturas básicas são isoladas. Em temperaturas onde os heteroátomos começam a ser eliminados, as colunas orientadas do material são formadas; com a criação de poros, devido à eliminação de heteroátomos e ao aumento da densificação (estágio 2). Algumas microestruturas são formadas como colunas em uma estrutura mais coerente. Neste caso, o empilhamento está relacionado ao comprimento axial da fibra de carbono, enquanto que as várias colunas colocadas lado a lado determinam a espessura da fibra ou a sua seção transversal. Em temperaturas em torno de 1500 e 2000°C, camadas desordenadas de carbono turbostrático se tornam evidentes (estágio 3). Finalmente, em temperaturas extremas (acima de 2000 °C) são formadas as camadas planares de grafite (estágio 4).

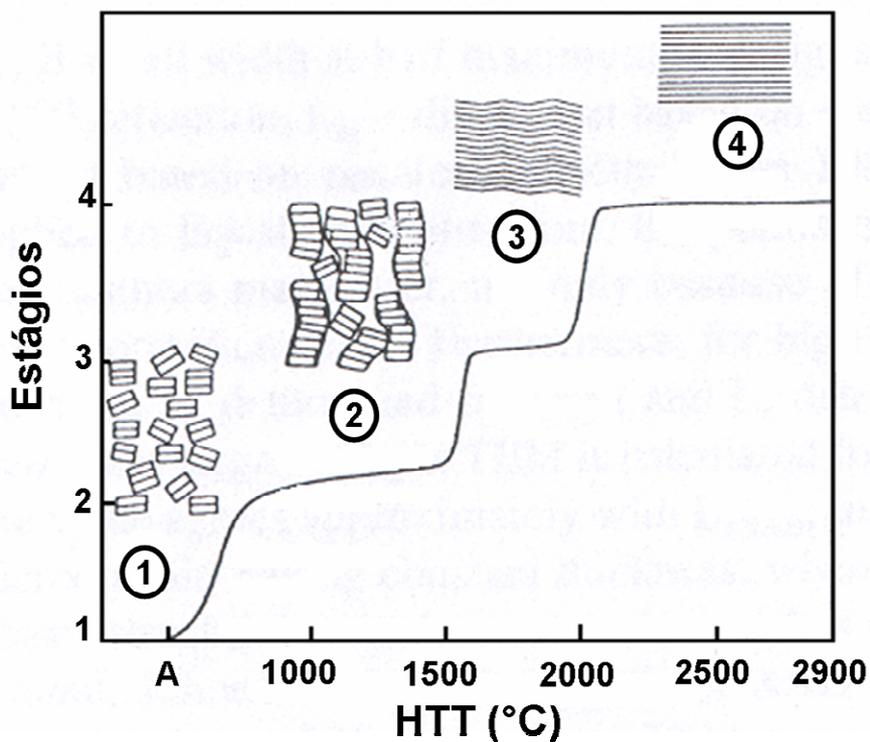


FIGURA 2.9 – Esquema dos estágios para a conversão de fibras de carbono em fibras de grafite. É mostrado o esboço das estruturas em cada um destes estágios. No ponto A, material sem tratamento térmico.  
 Estágio 1. Formação das estruturas básicas .  
 Estágio 2. Formação das colunas orientadas.  
 Estágio 3. Formação das camadas desordenadas de carbono turbostrático  
 Estágio 4. Formação das camadas planares de grafite  
 FONTE: Oberlin (1994).

Outros modelos propostos para a estrutura das fibras de carbono são dadas por Perret et al. (1970) (esquema bidimensional) e por Diefendorf et al. (1975) (esquema tridimensional). Nesse modelo, mostrados esquematicamente na Figura 2.10, as fibras são formadas por diversos conjuntos de fitas, sendo que essas possuem aproximadamente 6 nm de espessura e alguns milhares de nanômetros de comprimento. Várias dessas fitas são ordenadas paralelamente formando vários conjuntos de fitas

denominados de microfibras, as quais se estendem em direção ao eixo axial da fibra de carbono. As superfícies axiais destas microfibras são formadas por diversos planos basais de grafite (Carvalho et al., 1999). No esquema mostrado na Figura 2.10 podem ser observadas também lacunas entre as microfibras com dimensões de 20 a 30 nm de comprimento e 1 a 2 nm de largura. Estas falhas aparecem durante a formação da fibra de carbono, devido às dobras das microfibras e imperfeições de empacotamento. Outros trabalhos têm demonstrado que diferentes tipos de lacunas nas fibras de carbono podem aparecer devido à volatilização dos elementos não carbônicos durante a etapa de carbonização (Edmonds et al., 1985). Neste caso, estas falhas estruturais possuem dimensões muito maiores que aquelas descritas anteriormente, podendo alcançar comprimentos da ordem de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . O resultado deste modelo estrutural revela que as fibras de carbono possuem uma baixa porosidade ao longo do eixo axial; entretanto, ao longo da seção transversal a porosidade é bastante elevada.

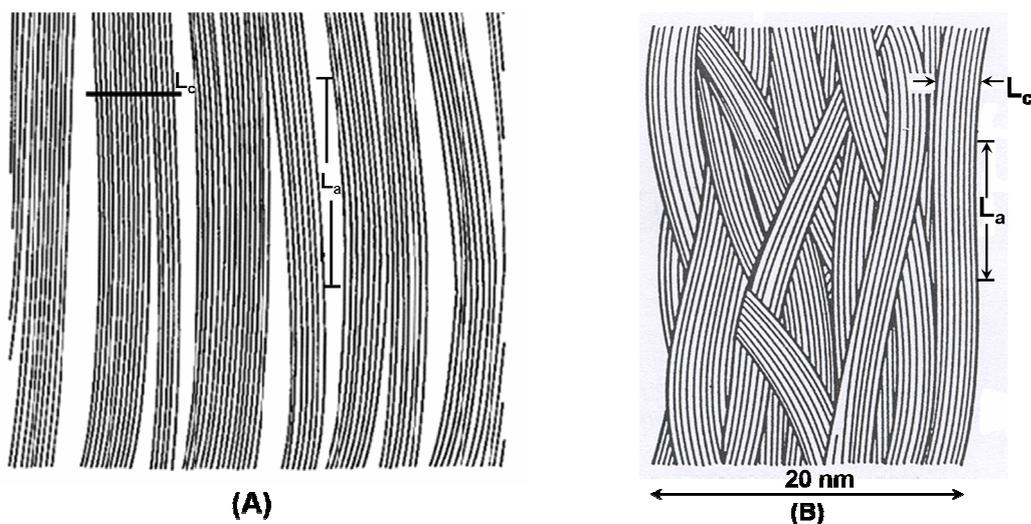


FIGURA 2.10 – Representação esquemática bidimensional proposta por Perret (A) e diagrama esquemático tridimensional de Diefendorf (B) da estrutura das fibras de carbono.  $L_a$ : porção relativamente reta dos planos ao longo do comprimento do retículo,  $L_c$ : altura do comprimento dos planos gráfiticos.

FONTE: Perret (1970) e Diefendorf (1975).

## **2.2. Carbonos como Materiais de Inserção de Íons de Lítio**

O lítio é um metal que apresenta uma elevada capacidade de carga; cerca de 3860 A.h. Kg<sup>-1</sup>. No entanto a sua utilização em baterias de íons de lítio, utilizando eletrólitos não-aquosos, ocasiona diversos problemas associados à elevada reatividade do lítio metálico com os componentes presentes nestes eletrólitos.

Devido a estes problemas, os ânodos de lítio metálico têm sido substituídos em baterias recarregáveis por outros materiais que devem ser assim fonte de íons lítio. Entre os materiais utilizados estão os diversos compostos de intercalação como óxidos, chalcogenetos, nitretos, ligas metálicas, polímeros orgânicos, mas sem dúvida os materiais mais utilizados são materiais carbonosos como a grafite e o coque.

As características desses materiais são mostradas na Tabela 2.1. É possível notar que os valores de carga específica e densidade de carga dos materiais são teoricamente menores do que o lítio metálico. Entretanto, na prática, a densidade de carga do lítio metálico em baterias secundárias é muito menor do que a teórica.

TABELA 2.1 – Características dos principais materiais de inserção de lítio usados como ânodo em baterias de lítio. Os valores são para os materiais totalmente litiados, exceto para os valores em parênteses, que são para os materiais livres de lítio.  $\text{Li}_4$  denota o excesso de lítio que é necessário para um bom desempenho da bateria de íons de lítio.

Material	Peso Molecular	Massa Específica (kg/L)	Carga específica Teórica (Ah/kg)	Densidade de carga teórica (Ah/L)
Li (primário)	6,94	0,53	3862	2047
$\text{Li}_4$ (secundário)	27,76	0,53	965	511
$\text{LiC}_6$	79,00 (72,06)	2,24 (2,25)	339 (372)	759 (837)
LiAl	33,92 (26,98)	1,75 (2,70)	790 (993)	1383 (2681)
$\text{Li}_{21}\text{Sn}_5$	739,31 (593,55)	2,55 (7,28)	761 (948)	1941 (6901)
$\text{LiWO}_2$	222,79 (215,85)	11,3 (12,1)	120 (124)	1356 (1502)
$\text{LiMoO}_2$	134,88 (127,94)	6,06 (6,47)	199 (209)	1206 (1352)
$\text{LiTiS}_2$	118,94 (112,01)	3,06 (3,22)	225 (239)	689 (782)

FONTE: Winter (1998).

Para a escolha de um material de inserção de boa performance além de se levar em conta a sua densidade de carga específica, um baixo potencial (V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) é essencial, por causa do alto potencial versus  $\text{Li}/\text{Li}^+$  ( $\sim 3,2$  V). Por exemplo, o potencial das várias ligas de lítio varia entre  $\sim 0,3$  a  $\sim 1,0$  V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  e somente  $\sim 0,1$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  para a grafite como mostra a Figura 2.11. Por isso, dentre os materiais o que mais se destaca é a grafite, por causa da sua elevada capacidade de intercalação de íons de lítio de modo reversível, cerca de  $372 \text{ mA.h.g}^{-1}$  (teórico, Tabela 2.1), ao seu baixo potencial (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) e por razões econômicas.

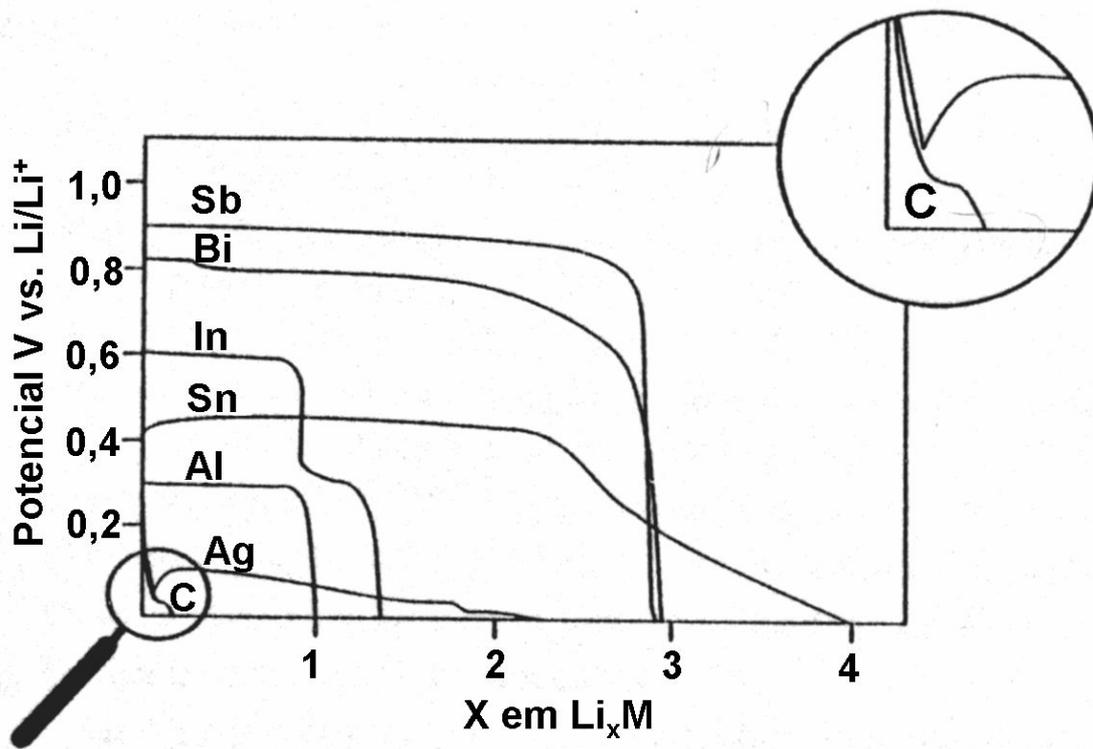


Figura 2.11 – Curvas de carga de alguns metais (M) comparado com o eletrodo de grafite (caracterizado em LiClO<sub>4</sub>/ Carbonato de Propileno).

FONTE: Winter (1998).

Os materiais carbonosos que são capazes de armazenar lítio reversivelmente podem ser classificados como grafíticos e não-grafíticos (desordenados). Do ponto de vista cristalográfico, o termo grafite é somente aplicável para carbonos que possuem uma estrutura lamelar com um perfeito empilhamento dos planos grafíticos ou com predomínio AB (grafite hexagonal) ou a menos comum ABC (grafite romboédrica). Devido à pequena energia de transformação de AB em ABC (e vice-versa) o empilhamento perfeito dos planos grafíticos não é facilmente obtido. Por essa razão, o termo grafite é muitas vezes usado com descuido em relação à ordem de empilhamento das camadas. A estrutura típica dos materiais carbonosos grafíticos desvia mais ou menos da estrutura da grafite ideal. Materiais que consistem de agregados de cristalitos grafíticos são também chamados de grafite, como por exemplo, a grafite natural, artificial ou grafite sintética, apesar desses materiais serem policristalinos (Winter,

1998). Os cristalitos variam consideravelmente em tamanho. Em alguns carbonos, os agregados são largos e relativamente livres de defeitos, como por exemplo, na grafite pirólítica altamente orientado, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* (HOPG). Outros carbonos possuem camadas empilhadas com um desajuste e má-orientação angular de um empilhamento para o outro (orientação turbostrática ou desordem turbostrática). A desordem pode ser identificada pelo aumento médio do espaçamento planar comparado com a grafite.

Os carbonos não-grafíticos são a maior parte preparada pela pirólise de polímeros orgânicos ou por precursores de hidrocarbonetos em temperaturas abaixo de aproximadamente 1500 °C. Os carbonos não-grafíticos podem ainda, ser classificados em carbonos grafitizáveis, que podem ser ordenados com tratamento térmico até alcançar a estrutura grafítica, ou *carbonos* não grafitizáveis que não podem ser ordenados devido às ligações cruzadas que não são quebrados facilmente (Dahn et al., 1995; Winter et al., 1998; Xing et al., 1996).

As diferenças estruturais dos carbonos, tais como a estrutura cristalina, porosidade, área superficial, composição e tamanho dos grãos afetam significativamente os mecanismos de intercalação de íons lítio nestes materiais e, portanto, as características eletroquímicas, como a capacidade de armazenamento de íons de lítio (Noel et al., 1998; Yinghu et al., 1996; Xing, 1996).

### **2.2.1 Intercalação de Íons de Lítio em Materiais Carbonosos Grafíticos**

A síntese de compostos de intercalação lítio-grafite,  $\text{Li}_x\text{C}_n$ , é conhecida desde 1950 (Winter, 1998). Em pressão ambiente, o máximo de 1 átomo de lítio por 6 átomos de carbono intercalam nos carbonos grafíticos altamente cristalinos ( $n \geq 6$  em  $\text{LiC}_n$  ou  $x \leq 1$  em  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ). A reação de intercalação ocorre somente em superfícies prismáticas (faces *arm-chair* e *Zig-Zag*) como ilustra a Figura 2.12a e nos planos basais é possível somente nos locais com defeitos. Durante a intercalação na grafite a ordem de empilhamento das camadas de carbono (denominadas camadas grafíticas) deslocam para a forma ...AA.. e não mais ...AB.. ou ABC... como nas estruturas sem íons de lítio. Deste modo, duas camadas grafíticas vizinhas em  $\text{LiC}_6$  ficam face a face uma com a

outra (Figura 2.12 b). Devido à intercalação de íons de lítio entre as camadas de carbono a distância interlamelar aumenta moderadamente (10,3%, calculado para o  $\text{LiC}_6$ ) (Billaude et al., 1979; Song, X. et al., 1996). A ordem de empilhamento das intercamadas de lítio é  $\alpha\alpha$  (uma cadeia  $\text{Li-C}_6\text{-Li-C}_6\text{-Li}$  existe ao longo do eixo-c) (Moret et al., 1986). Em  $\text{LiC}_6$  o lítio está distribuído dentro do plano basal de modo a evitar a ocupação de lugares vizinhos próximos (Figura 2.12 c).

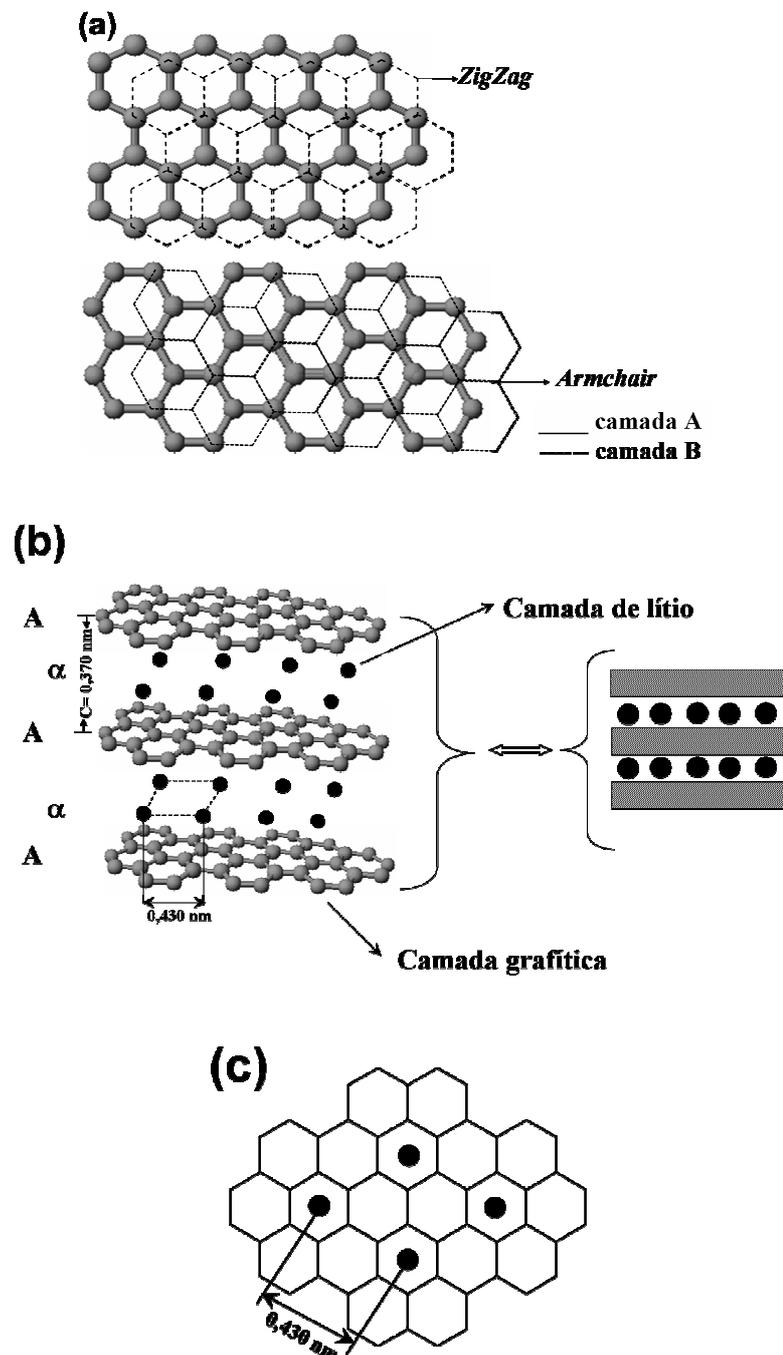


Figura 2.12 – (a) Esquema da superfície prismática subdividida em faces arm-chair e zig-zag; (b) Desenho esquemático da seqüência do empilhamento das camadas gráficas AA e a ordem interlamelar  $\alpha\alpha$  dos íons de lítio intercalado e (c) Visão perpendicular do plano basal do  $\text{LiC}_6$ .

FONTE: Winter (1998).

Os planos das camadas gráficas estão ligadas entre si por forças de interação fracas do tipo van der Waals. A intercalação de íons de lítio na grafite ocorre através de um ordenamento estrutural com a formação dos chamados estágios. Os estágios são fenômenos termodinâmicos relacionados à uma intercalação preferencial e dependem da energia necessária para expandir o gap de Van der Waals entre duas camadas gráficas consecutivas e da interação repulsiva entre os íons de lítio (Panero et al., 1996).

Deste modo, poucos *gaps* de Van der Waals (mas altamente ocupados) são energeticamente favoráveis sobre uma distribuição de íons de lítio aleatória entre as camadas gráficas.

Na grafite tem-se a possibilidade de formação de três estágios, denominados I, II e III. O nome de cada estágio é decorrente do número de camadas gráficas existentes entre dois planos de íons de lítio consecutivos. Por exemplo, no estágio III ocorre a estequiometria  $\text{LiC}_{18}$  (planos distribuídos na estrutura com a seqüência ...C-Li-C-C-C-Li-C...), no estágio II a estequiometria  $\text{LiC}_{12}$  (planos na seqüência ...C-Li-C-C-Li-C...) e no estágio I ocorre  $\text{LiC}_6$ , que corresponde a forma mais litiada (planos...C-Li-C-Li-C...) (Winter et al., 1998).

A intercalação de íons de lítio na grafite através da formação de estágios pode ser facilmente observada durante a redução eletroquímica da grafite em eletrólitos que contêm íons de lítio. A Figura 2.13 mostra um esquema da curva potencial vs. composição  $x$  em  $\text{Li}_x\text{C}_6$  para a redução galvanostática (corrente constante) para a grafite. Pode-se notar a formação de patamares que indicam a existência de regiões de duas fases (coexistência de dois estágios). Quatro fases binárias, correspondendo aos estágios  $S = \text{IV}$ ,  $\text{III}$ ,  $\text{IIL}$  e  $\text{II}$  foram identificadas através das curvas eletroquímicas e confirmadas por difração de raios x e espectroscopia de espalhamento Raman (Billaud et al., 1979; Dahn et al., 1991). A divisão do segundo estágio,  $S=\text{II}$  ( $x=0,5$  em  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) e  $S=\text{IIL}$  ( $x=0,33$  em  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) é devido às diferentes densidades de empacotamento das camadas de íons de lítio.

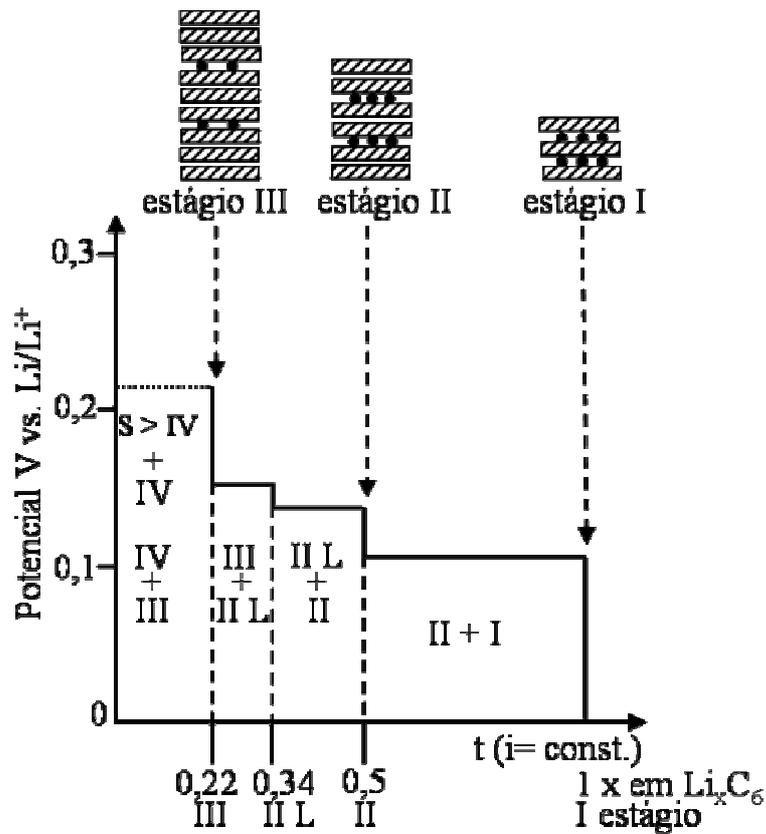


Figura 2.13 – Formação de estágios durante a intercalação eletroquímica de íons de lítio na grafite.

FONTE: Winter (1998).

Curvas galvanostáticas experimentais de intercalação de íons de lítio na grafite mostram claramente o fenômeno de estágios (Figura 2.14 a). Os três principais patamares são também consistentes com os picos de voltametria cíclica (Figura 2.14 b). Os picos catódicos a, b, c em 52, 98 e 197 mV versus  $\text{Li/Li}^+$  estão associados com a transição de fases entre os estágios de intercalação de lítio na grafite. Os picos anódicos d, e, f em 126, 171, 232 mV vs.  $\text{Li/Li}^+$  corresponde à deintercalação de Li.

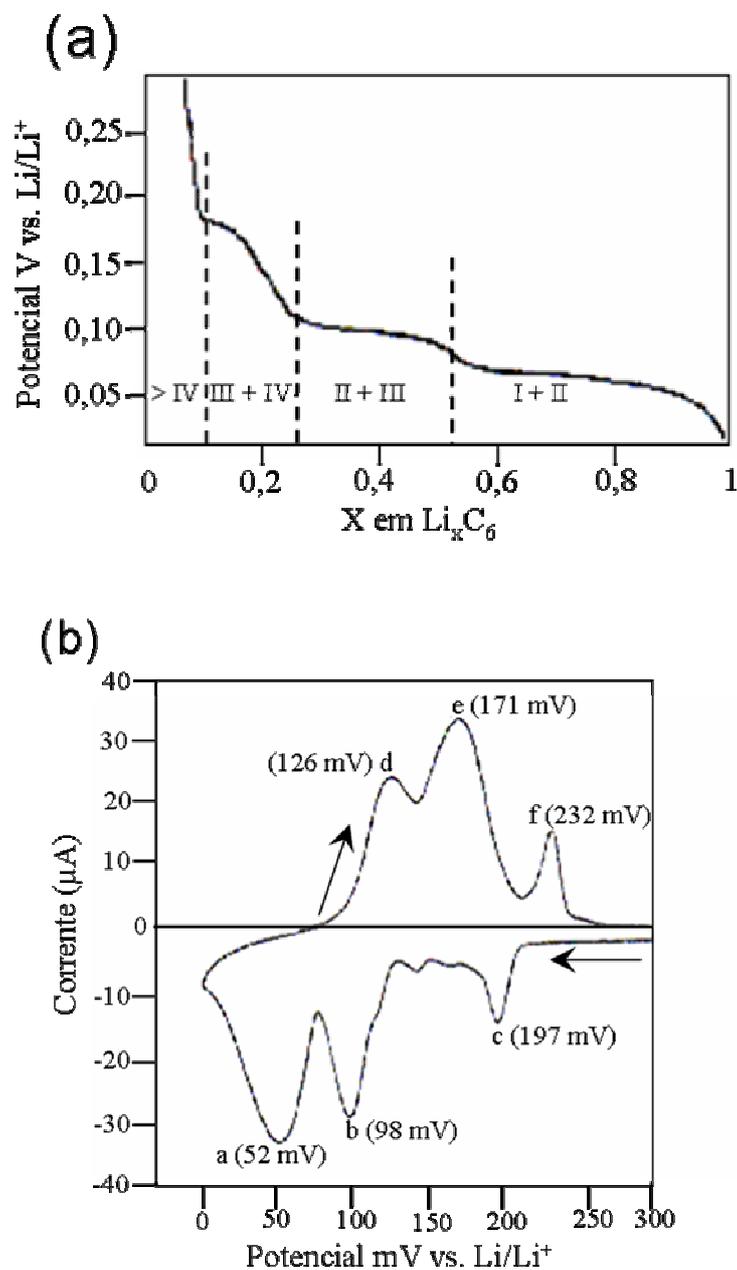
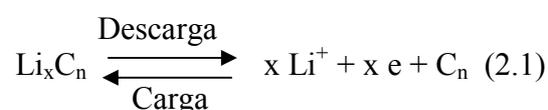


FIGURA 2.14 – (a) Decréscimo do potencial em função da intercalação de íons de lítio na estrutura da grafite e (b) Voltamograma cíclico da grafite com velocidade de varredura de  $5\mu\text{ V. s}^{-1}$ . O Eletrólito utilizado foi 1M LiPF<sub>6</sub> em Carbonato de Etileno.

FONTE: Winter (1998).

Eletroquimicamente, os íons de lítio podem ser intercalados e deintercalados na estrutura da grafite utilizando-se celas eletroquímicas convencionais com contra-eletródo e referência de lítio metálico, e eletrólitos não aquosos. O lítio pode ser intercalado na grafite em baixos potenciais (vs. Li/Li<sup>+</sup>), sendo que a forma LiC<sub>6</sub> ocorre no potencial de 0,05 V (50 mV vs Li/Li<sup>+</sup>). Esta forma pode ser identificada facilmente devido à sua cor dourada característica. A reação de intercalação/deintercalação (carga/descarga) pode ser representada como na Reação 2.1:



Teoricamente, a intercalação de Li<sup>+</sup> na grafite é completamente reversível. Na prática, entretanto, a carga consumida no primeiro ciclo significativamente excede a carga específica teórica para o primeiro estágio em LiC<sub>6</sub> que é de 372 Ah/kg (ver Tabela 2.1).

A subsequente deintercalação de Li<sup>+</sup> recupera aproximadamente 80-95 % desta carga. A partir do segundo e ciclos subsequentes, a carga consumida para a intercalação de Li<sup>+</sup> é baixa e a carga recuperada no processo de deintercalação é próxima a 100 %.

O excesso de carga consumida no primeiro ciclo é geralmente atribuída à formação de uma camada de passivação (atribuída a interface sólido / eletrólito - ISE) e reações de cointercalação de eletrólito, que provocam um grande aumento do espaçamento entre as camadas gráficas ocasionando a chamada esfoliação. Assim como o lítio metálico, os materiais carbonosos são termodinamicamente instáveis em todos os eletrólitos conhecidos. A ISE apresenta propriedades isolantes do ponto de vista eletrônico, mas é um condutor iônico de íons de lítio (Winter e tal.,1998).

A formação do filme de passivação em LiC<sub>6</sub> provoca uma reação de consumo de carga nos primeiros ciclos de intercalação/deintercalação, especialmente durante a primeira redução do carbono.

Devido ao consumo irreversível do material (lítio e eletrólito) a correspondente perda da carga é freqüentemente chamada de carga específica irreversível. A reversibilidade na intercalação de íons de lítio é chamada de carga específica reversível. Os efeitos da composição do eletrólito no processo de intercalação de lítio e formação da ISE são discutidos com mais detalhes a seguir.

### **2.2.2 Efeitos da Composição do Eletrólito**

A carga específica irreversível é fortemente afetada por dois aspectos:

- i) a cristalinidade e a morfologia do material carbonoso e,
- ii) a composição do eletrólito (especialmente pela tendência de cointercalação de eletrólito durante os ciclos de intercalação/deintercalação).

Dey e Sullivan (1970) relataram a decomposição eletroquímica de Carbonato de Propileno (PC) em eletrodos de grafite em potenciais de aproximadamente 0,8 V vs. Li/Li<sup>+</sup> para a intercalação de íons de lítio. Em 1974 foi descoberta que esta reação é acompanhada parcialmente por uma intercalação eletroquímica reversível de íons de lítio solvatados, Li<sup>+</sup>(SOLV)<sub>y</sub>, na estrutura da grafite. Desde então, é aceito que a intercalação de Li<sup>+</sup> e outros íons de metais alcalinos provenientes de eletrólitos orgânicos conduz à formação de um composto ternário (Li (SOLV)<sub>y</sub>C<sub>n</sub> , Figura 2.15) (Dahn et al., 1990).

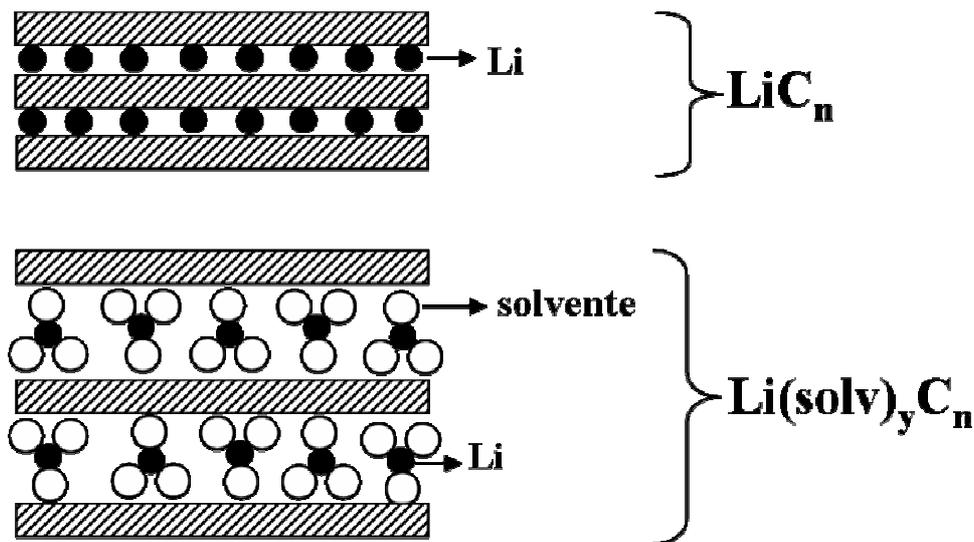


FIGURA 2.15 – Desenho esquemático do composto binário ( $\text{LiC}_n$ ) e ternário ( $\text{Li}(\text{SOLV})_y\text{C}_n$ ).

FONTE: Winter (1998).

A chamada intercalação solvatada está associada a um grande aumento do espaçamento entre as camadas gráficas (aproximadamente 150%) ocasionando a deteriorização (esfoliação) da grafite. A esfoliação causa uma grande diminuição na capacidade específica dos eletrodos de grafite. Os compostos  $\text{Li}(\text{SOLV})_y\text{C}_n$  são termodinamicamente favoráveis sobre o correspondente composto binário ( $\text{LiC}_6$ ). O potencial de formação do composto  $\text{Li}(\text{SOLV})_y\text{C}_n$  é mais positivo do que  $\text{LiC}_6$ . No estágio de formação de  $\text{Li}^+$  a interação coulombiana entre as camadas de lítio ( $\text{Li}^+$ ) e a carga negativa nas camadas gráficas ( $\text{C}_n^-$ ) é fraca, permitindo acomodar as grandes moléculas do solvente (Besenhard et al., 1983; Marcus et al., 1988).

Os compostos  $\text{Li}(\text{SOLV})_y\text{C}_n$  são termodinamicamente instáveis com respeito à redução das moléculas do solvente cointercaladas, essa é uma das razões da auto-descarga dos eletrodos de grafite. A intercalação de íons de  $\text{Li}^+$  solvatados nos eletrodos de grafite causa sérios problemas na capacidade específica. Particularmente nos primeiros ciclos de carga/descarga, antes da formação do filme de proteção (ISE) completo na superfície do eletrodo, a tendência para a cointercalação do solvente é alta. Além disso, devido à auto-descarga do  $\text{LiC}_6$ , o filme de passivação no eletrodo de grafite aumenta, de

maneira a aumentar a resistência interna da cela. Por essa razão a densidade de potência das baterias de íons de lítio utilizando eletrodos negativos de material carbonoso diminui gradualmente no decorrer dos ciclos de carga/descarga (Besenhard et al., 1993; Ozawa, 1994).

Desde 1990 (Dahn et al., 1990) eletrólitos utilizando Carbonato de Etileno (EC) são usados para prevenir a formação dos compostos  $\text{Li}(\text{SOLV})_y\text{C}_n$ . A decomposição do solvente EC forma uma camada de passivação. A camada ou filme de passivação previne o excesso de cointercalação do solvente (Aurbach et al., 1995).

Geralmente, reações que causam irreversibilidade (perda de carga) no primeiro ciclo vêm acompanhadas também de uma decomposição dos compostos ternários ( $\text{Li}(\text{SOLV})_y\text{C}_n$ ) nas superfícies internas entre as camadas gráficas. Estas reações formam um filme extra que penetra no interior do material gráfico como ilustra a Figura 2.16 e contribui assim para a perda de reversibilidade do eletrodo (Inaba et al., 1997).

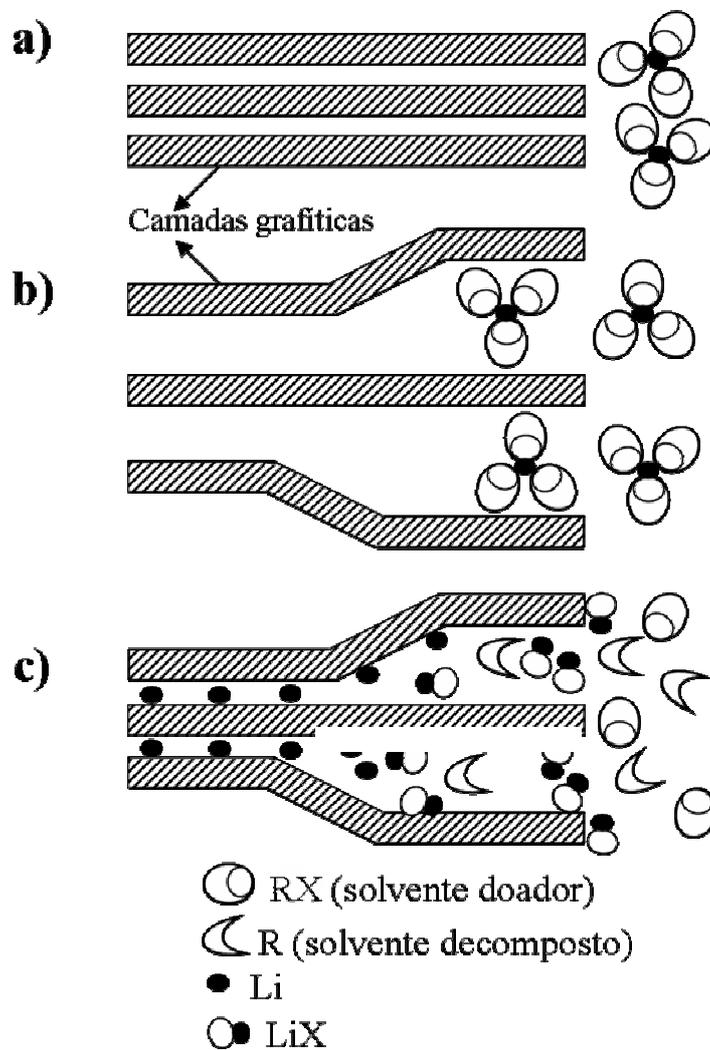


Figura 2.16 – Modelo esquemático da formação do filme “extra” entre as camadas gráficas. (a) Antes da reação, (b) Formação do composto ternário  $\text{Li}(\text{SOLV})_y\text{C}_n$  e (c) Formação do filme devido à decomposição do  $\text{Li}(\text{SOLV})_y\text{C}_n$ .

FONTE: Winter (1998).

Como a viscosidade do solvente Carbonato de Etileno (EC) é muito alta, misturas com solventes com menor viscosidade como os éteres (por exemplo, 1,2 – dimetoxietano (DME) e 1,2 – dietoxietano (DEE)) e mais recentemente carbonatos orgânicos (por exemplo, dimetil carbonato (DMC) e dietil carbonato (DEC)), são preferidos.

### **2.2.3 Intercalação de Lítio em Materiais Carbonosos Não-Grafíticos**

Do ponto de vista de intercalação eletroquímica de íons de lítio, carbonos não grafíticos são classificados com respeito à sua capacidade de armazenamento de lítio reversível. Materiais carbonosos não-grafíticos, que armazenam mais lítio do que os materiais grafíticos ( $x > 1$  em  $\text{LiC}_6$ ) são denominados carbonos com alta carga específica. Em contraste, materiais carbônicos não grafíticos que incorporam quantidades menores de lítio do que os materiais grafíticos são denominados carbonos com baixa carga específica, como os carbonos turbostráticos e os carbonos mais desorganizados como o coque. No caso dos carbonos turbostráticos, sua baixa carga específica se deve em parte ao seu baixo sítio disponível de intercalação de  $\text{Li}^+$ , por causa da estrutura enrugada e deformada desse material carbonoso. Além disso, o deslocamento do empilhamento das camadas grafíticas para a forma ...AA... necessária para acomodação de uma alta quantidade de  $\text{Li}^+$  na estrutura do carbono é prejudicada devido à existência de ligações cruzadas na estrutura. Apesar disso, carbonos turbostráticos e coques despertam considerável interesse como material para eletrodo negativo, justamente devido as suas ligações cruzadas das camadas grafíticas, que impedem mecanicamente a formação dos compostos  $\text{Li}_x(\text{SOLV})_y\text{C}_6$  (Dahn et al., 1990).

Na Figura 2.17 é mostrado o primeiro ciclo de intercalação/deintercalação de  $\text{Li}^+$  para um eletrodo de coque. O perfil do potencial difere consideravelmente da grafite, com intercalação reversível de  $\text{Li}^+$  começando aproximadamente em 1,5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  e com inclinação da curva sem distinção de patamar. Este comportamento é consequência da estrutura desordenada com locais eletronicamente e geometricamente não preferenciais para a intercalação de lítio. Como apresentado anteriormente na grafite ocorre a

formação dos estágios que são fenômenos termodinâmicos relacionados à uma intercalação preferencial.

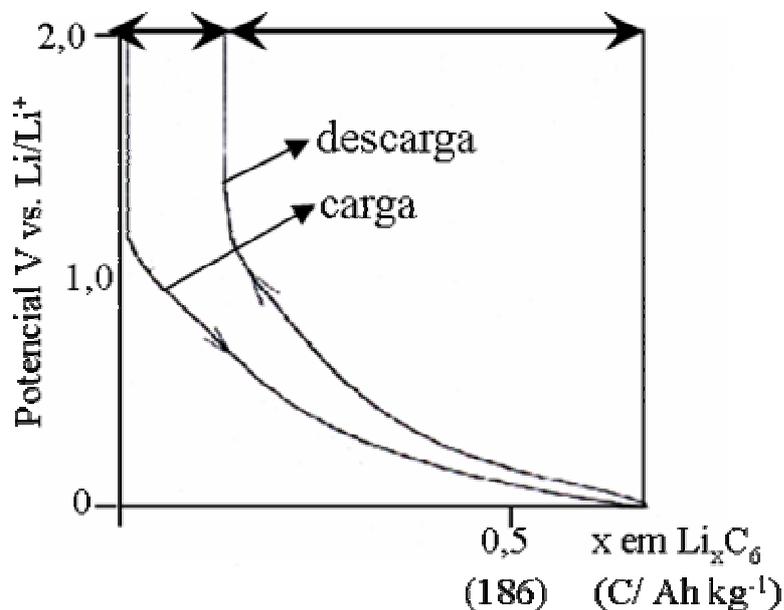


FIGURA 2.17 – Declínio do potencial em função da intercalação de íons de lítio na estrutura do carbono coque.

FONTE: Winter (1998).

Atualmente, existe um grande esforço no desenvolvimento de materiais carbonosos de alta carga específica. Muitos grupos japoneses sintetizaram materiais carbonosos não-grafíticos entre temperaturas de 500 a 1000 °C com carga específica variando de aproximadamente 300 Ah/kg a, aproximadamente, 2000 Ah/kg ( $x \sim 1,2$  a  $\sim 5$  em LiC<sub>6</sub>) (Imanishi et al., 1992). As capacidades específicas desses materiais dependem da TTT, do precursor orgânico e do eletrólito usado.

Para explicar a alta carga específica nos materiais carbonosos não grafíticos muitos modelos foram sugeridos entre eles destacam-se:

- i) Deschamps et al. (1997) que propuseram a formação de multicamadas de lítio nas camadas grafíticas (Figura 2.18 a)

- ii) Pelled et al. (1996) que sugeriram que a carga extra é atribuída a leve oxidação do carbono e a acomodação dos íons de lítio nas fazes zig-zag e *arm-chair* (Figura 2.18 b) e vizinhanças dos defeitos e impurezas.
- iii) Sato et al. (1994), que discutem a possibilidade da formação de moléculas de  $\text{Li}_2$  ocupando sítios vizinhos mais próximos dos carbonos intercalados (Figura 2.18 c).
- iv) Tokumitsu et al. (1995) que propuseram que o lítio adicional esteja localizado em cavidades nanoscópicas (Figura 2.18 d).
- v) É discutida também a possibilidade de que o lítio reaja com radicais carbonos existentes na borda e superfície da grafite, além do lítio localizado entre as camadas de grafíticas (Figura 2.18 e).
- vi) Além disso, nos carbonos desordenados (Xiang et al, 1997) o lítio pode intercalar entre os planos grafíticos e ser adsorvido em ambos os lados da superfície da camada de carbono em um processo de adsorção nos poros (nanoporos, microporos) (Figura 2.18 f).

Alguns grupos de pesquisa (Zheng et al. 1996, 1995; Xue et al., 1995) analisaram em detalhes o comportamento dos carbonos com alta carga específica e observaram que em ambos carbonos não grafíticos e grafíticos com tratamento térmico entre 800-900 °C, exibem uma histerese próxima a 0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , sendo a sua extensão proporcional a quantidade de hidrogênio na estrutura do material. Isto sugere que o lítio está de algum modo próximo ao hidrogênio (Wang et al., 1996; Zhou et al., 1997). Como o hidrogênio é removido com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a carga específica alcançada após a remoção de hidrogênio depende da estrutura do material carbonáceo, se grafítico ou não grafítico.

Em temperaturas acima de aproximadamente 1000 °C, os carbonos grafitizáveis desenvolvem uma estrutura similar à dos carbonos com baixa carga específica ( $x < 0,5$  em  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ). Em contraste, carbonos não-grafíticos obtidos em temperaturas de aproximadamente 1000 °C mostram uma pequena histerese com boa ciclagem e potencial final de carga muito próxima ao lítio metálico. Este comportamento é explicado porque o lítio pode ser adsorvido em ambos os lados da superfície da camada grafíticas no processo de adsorção nos poros. O tamanho dos poros deve ser pequeno

para evitar a reação de cointercalação de eletrólito. Temperaturas de tratamento superiores a 1000 °C conduzem a uma drástica redução da carga específica dos carbonos não grafitizáveis.

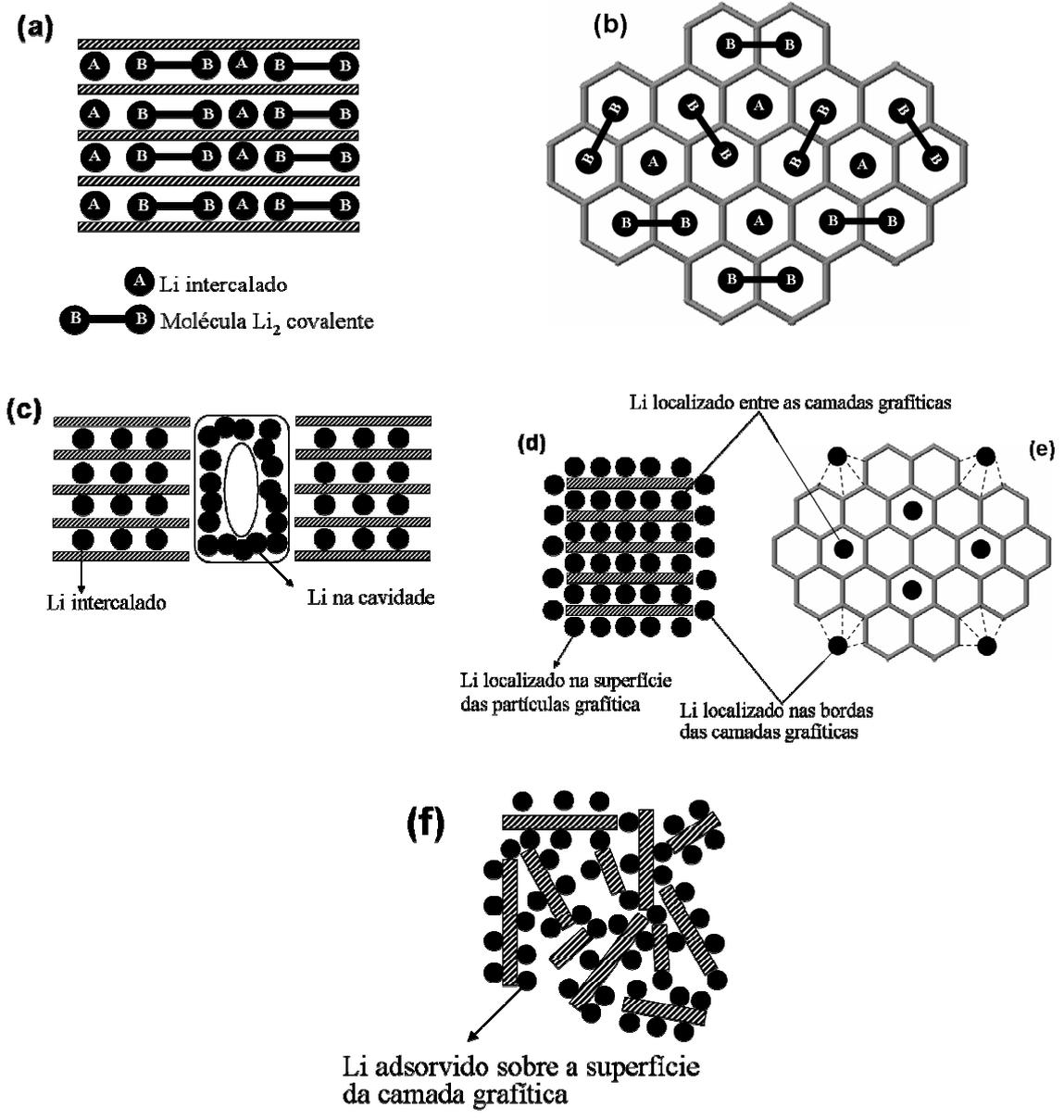


Figura 2.18 – Desenho esquemático de alguns mecanismos de armazenamento de íons de lítio em materiais carbonosos de alta carga específica.

FONTE: Winter (1998).

### **2.3. Crescimento de Filmes de Diamante sobre Substratos Carbonosos**

O mecanismo de crescimento de diamante em substratos carbonosos ainda não está completamente resolvido. Existem na literatura algumas propostas que serão abordadas neste capítulo.

O principal modelo propõe que o diamante nucleia a partir das ligações de bordas das camadas grafíticas e que existe uma relação de orientação estrutural entre a grafite e o filme de diamante. O plano (111) do diamante seria paralelo ao plano (0001) da grafite e a direção do diamante [110] paralela à direção [1120] da grafite. A partir deste modelo é discutido que a nucleação do diamante se daria a partir da hidrogenação de precursores grafíticos.

#### **2.3.1 Mecanismo do Crescimento de Diamante em Materiais Carbonosos**

A principal dificuldade do crescimento de filmes de diamante em substratos carbonosos é o ataque nas ligações  $sp^2$  pelo hidrogênio atômico que é o principal precursor gasoso para o crescimento do diamante-CVD (Davis, 1993; Ting e Lake, 1994a). A taxa de ataque do hidrogênio atômico para materiais carbonosos como o carbono vítreo, grafite e diamante são de 0,11, 0,13 e 0,006  $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ , respectivamente (Ting e Lake, 1994b). Por esta razão um pré-tratamento é necessário para saturar a superfície de sítios  $sp^3$  antes da deposição de diamante (Pate, 1986).

O crescimento de filmes de diamante-CVD em substratos carbonosos ou não-carbonosos ocorre a partir da nucleação do substrato. Diferentes autores tentaram explicar a nucleação de diamante em substratos não-carbonosos (Sawabe et al., 1986; Suzuki, 1987). O ponto de vista mais aceito é que a nucleação de diamante ocorre em sítios superficiais dos substratos não-carbonosos criados a partir de uma riscagem da superfície ou uma formação de camadas intermediárias de carbetos estáveis ou, ainda, o método denominado semeadura de pó de diamante (Barros et al., 1996). Outra explicação está associada à remoção de fases grafíticas durante o crescimento,

considerado um pré-requisito para a nucleação e crescimento de filmes de diamante puros (Oral et al., 1994).

Uma teoria alternativa para a nucleação de diamante foi desenvolvida, particularmente, depois de alguns experimentos mostrarem um aumento drástico na densidade de cristalitos de diamante se o carbono grafítico é pré-depositado na superfície de substratos não-carbônicos, como também substratos sem a camada intermediária de carbetos. Angus et al. (1991) mostraram que a grafite como também compostos aromáticos insaturados ( $sp^2$ -termicamente estável e suficientemente não-voláteis) podem servir como sítios para a nucleação de diamante. Estes resultados foram confirmados por Oral et al. (1993) que também observou que carbonos turbostráticos podem ser precursores para a nucleação de diamante.

A nucleação de diamante através de um intermediário grafítico ocorre a partir das seguintes etapas. Primeiramente, o carbono é depositado como uma camada grafítica (em substratos não-carbonosos) que é subsequentemente hidrogenada para uma estrutura coordenada  $sp^3$  (Mehandru et al., 1992; Johansson et al., 1993). A hidrogenação ocorre preferencialmente nas ligações de bordas das camadas grafíticas (Lambrecht et al., 1993; Dubray et al., 1992). Quando as espécies precursoras do crescimento são adicionadas nestas bordas hidrogenadas resulta na nucleação do diamante. Este modelo foi baseado na suposição que as bordas possuem uma alta energia de superfície e, conseqüentemente, uma maior reatividade do que nos planos basais. Esta proposta implica que preferencialmente o diamante nuclea nas bordas das camadas grafíticas e que a densidade das partículas de diamante é aproximadamente proporcional à densidade de grafite no substrato. Além disso, os cristais de diamante formados têm uma orientação preferencial, com o plano do diamante (111), paralelo ao plano grafítico basal e a direção do diamante, [110], paralela à direção [1120] da grafite (0001) (Dubray et al., 1992; Lambrecht et al., 1993; Li et al., 1993; Mehandru et al., 1992; Johansson et al., 1993; Suzuki, T. et al., 1994; Oral et al., 1994). Os resultados sugerem que a grafite contribuiu como fonte de carbono extra para o crescimento do diamante, mas também ocorre uma relação estrutural entre o núcleo do diamante e o precursor grafítico.

A estrutura cristalina da grafite é formada por várias camadas grafíticas, sendo que nestas camadas os átomos de carbono estão arranados de forma a constituir uma espécie de colméia, como mostrado no Capítulo 2.1. Os átomos de carbono encontram-se ligados por ligações covalentes, onde a distância entre estes átomos no plano basal é de 1,42 Å, e a hibridização é do tipo  $sp^2$ . A distância interplanar entre duas camadas (ou folhas) de grafites consecutivas ao longo do eixo c é de 3,354 Å (quase duas vezes maior que a distância de ligação C-C), sendo que as interações entre os átomos de carbono de camadas distintas são formadas por forças fracas do tipo Van der Waals (Pierson, 1993). Por outro lado, a estrutura cristalina do diamante é completamente diferente. No diamante, cada átomo de carbono encontra-se covalentemente ligado a quatro outros átomos de carbono localizados nos vértices de um tetraedro regular, com uma distância interplanar de 1,54 Å, apresentando uma hibridização do tipo  $sp^3$  (Spear et al., 1994).

A relação estrutural entre o núcleo do filme de diamante e o precursor grafítico é ilustrado na Figura 2.19. Nela estão representados os átomos de carbono no plano basal da grafite (0001) e o plano do diamante (111) (Li, Z. et al., 1993).

A partir da observação da Figura 2.19 observa-se que o plano basal da grafite (0001) possui um arranjo geométrico similar ao plano do diamante (111). Ambos os planos são formados por anéis hexagonais. No plano (111) do diamante, os hexágonos estão corrugados, ou seja, apresentam uma conformação em forma de cadeira ocorrendo assim uma diminuição no comprimento da ligação C-C (indo de 1,54 para 1,45 Å). A distância dos hexágonos, que estão lado-a-lado, é de 2,52 Å. No plano da grafite, o comprimento da ligação C-C é de 1,42 Å e a distância dos hexágonos lado-a-lado é de 2,46 Å.

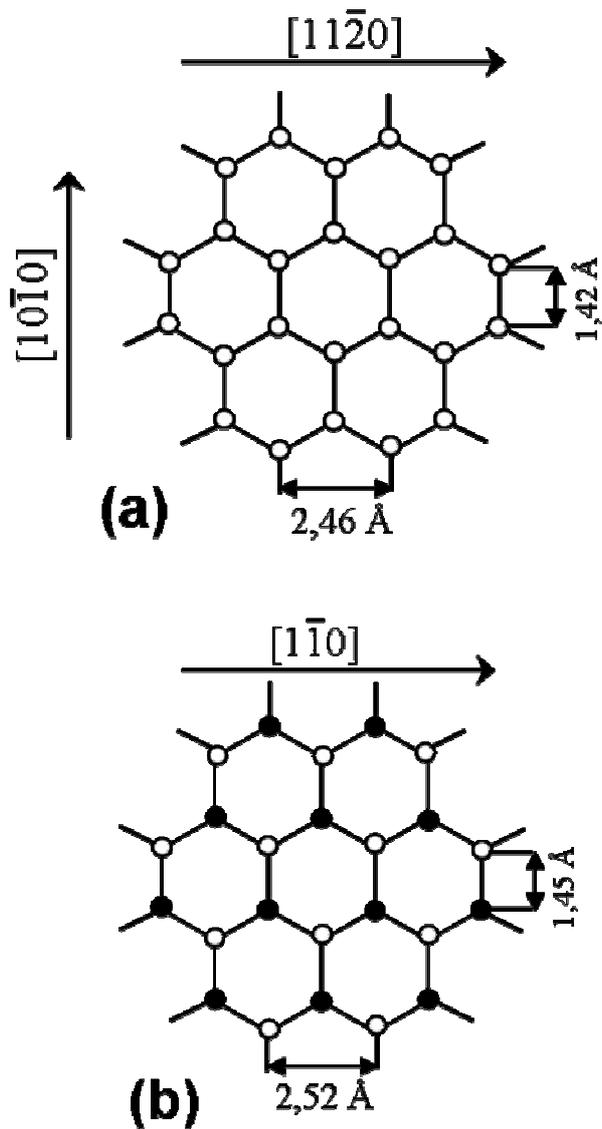


FIGURA 2.19 – Estrutura da grafite no plano basal (0001) e do diamante no plano (111). (a) vista do plano basal da grafite ao longo da direção [0001]; (b) vista do plano do diamante na direção [111]. Os círculos cheios representam os átomos superiores.

FONTE: Li (1993).

Na Figura 2.20 é apresentado um esquema do mecanismo de nucleação proposto, com o diamante nucleando nas ligações da borda das camadas gráficas (Johansson et al., 1993). Nesta figura observa-se a difusão na superfície de espécies  $\text{CH}_x$ , com três átomos de carbono com hibridização  $\text{sp}^3$  se ligando à borda gráfica para completar o anel e formando o núcleo do diamante.

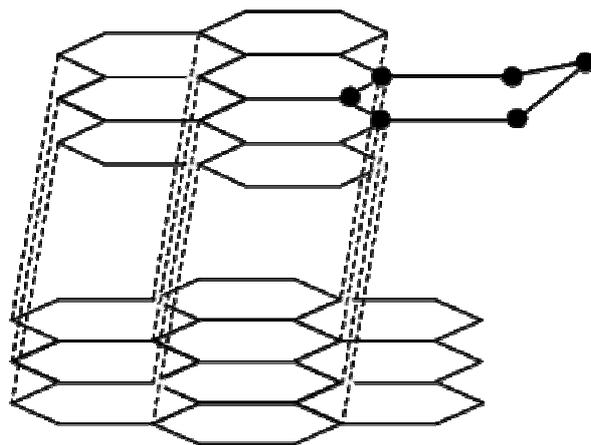


FIGURA 2.20 – Esboço da nucleação do diamante sobre as ligações de borda da camada gráfica

FONTE: Johansson (1993).

Para finalizar este capítulo são discutidos os principais resultados encontrados na literatura sobre a deposição de diamante sobre fibras de carbono, que é também um enfoque importante desta tese. Existem pouquíssimos trabalhos na literatura sobre crescimento de diamante sobre fibras de carbono. Fibras de carbono crescidas a partir da fase vapor, *Vapor Grown Carbon Fiber* (VGCF) são as mais estudadas.

### 2.3.2 Crescimento de Diamante Policristalino Sobre as Fibras de Carbono

Ting e Lake (1994a,b) estudaram a nucleação de diamante nas fibras PAN e VGCF com tratamento superficial antes da deposição (semeadura do pó de diamante). Quando as fibras de PAN foram expostas em plasma de microondas por 48 h, em uma mistura de 99,5 sccm H<sub>2</sub>/0,5 sccm CH<sub>4</sub> nenhuma nucleação foi observada nas fibras de PAN, mas um ataque severo ocorreu. Aumentando-se o tempo de deposição para 93 h, algumas partículas de diamante menores do que 5 µm foram escassamente depositadas sobre as superfícies das fibras de PAN fortemente degradadas. As partículas de diamante apresentaram uma forma pentagonal com orientação do cristal com a superfície (111).

No caso das fibras VGFC a deposição apresentou melhores resultados. Em uma mistura de 99,9 % sccm H<sub>2</sub>/0,1 sccm CH<sub>4</sub> uma camada homogênea, de diamante com os cristais com planos (111), foi observada. Os autores concluíram que dependendo da microestrutura, a formação de diamante pode ocorrer sobre materiais carbonosos. Ao contrário da fibra de PAN as fibras VGFC mostraram uma maior resistência ao ataque do hidrogênio atômico e facilidade da nucleação de diamante, permitindo, assim, o crescimento de filmes de diamante sobre as fibras VGFC. E, por fim, os autores indicam que a nucleação de diamante nas fibras se daria nos planos prismáticos e nos planos basais da fibra VGFC.

Outro trabalho desenvolvido por Shah et al. (1995a) foi a nucleação de diamante nas fibras de PAN e de piche. Antes da deposição ocorreu um pré-tratamento da superfície das fibras (semeadura do pó de diamante). Neste trabalho, os autores observaram que sem nenhum pré-tratamento o ataque nas fibras ocorreu dentro de poucos minutos em plasma de hidrogênio de 1500 W. O tempo de deposição foi de 20 h e uma espessura de 5 µm do filme de diamante foi observada em ambas as fibras. Os planos (111) e (100) foram notados para o filme de diamante sobre a fibra PAN. No caso da fibra piche, o plano (111) do diamante foi dominante.

A nucleação de diamante a partir de fibras de carbono com precursor de PAN, a alta TTT, em substratos de silício tipo-n (100) e sem nenhum tratamento superficial do

substrato, foi relatada em dois trabalhos científicos (Pehrsson et al., 1992; Nakamura et al., 1994). As fibras foram colocadas diretamente sobre o substrato de silício e expostas em um ambiente de deposição de 1% CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub> em reator de filamento quente por 4 h. Os cristais de diamante (aproximadamente 1 μm) cresceram em linhas retas, no ponto exato de contato entre a fibra e o substrato. Os autores concluem que a nucleação se originou na reação entre a superfície do silício e o carbono oriundo da fibra. A nucleação envolveu a deposição de partículas de SiC sobre as fibras, devido à sublimação do substrato sobre as fibras e a conversão em SiC. As partículas de SiC seriam os sítios de nucleação de diamante. Outro trabalho nesta mesma linha de pesquisa foi a conversão de fibras de carbono a partir de piche em diamante em um plasma de hidrogênio puro (Shah et al., 1995b). A transformação completa não ocorreu. Porém, em alta pressão (100 Torr) um filme contínuo com espessura de 1 μm, durante uma deposição de 9 h, foi encontrado. A eficiência de conversão aumenta de 1,4 % para baixa pressão (50 Torr) para 58% em alta pressão. Esta eficiência é maior do que uma ordem de grandeza do que a deposição diamante por plasma de microondas em um ambiente CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>.

A deposição de diamante em compósitos (carbono/carbono-C/C) é demonstrada em alguns trabalhos científicos (Ting e Lake., 1994cd, 1993). A principal finalidade para a deposição de diamante nestes compósitos C/C é a redução da condutividade elétrica para uso como isolante elétrico em dispositivos eletrônicos. Nestes trabalhos, o diamante teve uma orientação preferencial com o plano (111) do diamante.

Esta tese vem acrescentar um melhor entendimento do mecanismo de crescimento de diamante em materiais carbonosos. Principalmente, a deposição de diamante sobre as fibras de carbono preparadas a partir do precursor PAN, pois este tipo de deposição foi pouco estudada pela comunidade científica.



## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Obtenção das Fibras de Carbono a Partir do Precursor PAN

O material usado como substrato consiste de feltros de PAN fornecida pela empresa Freudenberg Não-Tecidos Ltda., os quais possuem gramatura de aproximadamente 500 g/m<sup>2</sup>, fibras com comprimento de 55-60 mm e massa específica igual a 1,15 g/cm<sup>3</sup>.

Na produção de fibras de carbono a partir de feltros de PAN, os princípios do processo de estabilização usados são os mesmos descritos para as fibras de carbono, com a diferença de que não é feita a aplicação de uma tensão controlada nas fibras de PAN que compõem o feltro, resultando em um menor alinhamento das cadeias poliméricas em relação às fibras contínuas manufaturadas com estiramento, como mostra a Figura 3.1. Conseqüentemente, as fibras do feltro carbonizado possuem um menor módulo de elasticidade, quando comparadas às propriedades das fibras produzidas com estiramento durante o processo de estabilização (Valente, 2001).

As amostras de PAN foram oxidadas na faixa de temperaturas entre 200-300 °C. Este tratamento converte a fibra PAN termoplástica em uma cadeia termorrígida cíclica com incorporação de oxigênio à estrutura da fibra. Esse tipo de fibra é conhecida como PANox. Em seguida as amostras de PANox foram submetidas a três TTT, 1000, 1500 e 2000°C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 1 L.h, permanecendo 30 min na temperatura máxima de carbonização. As três amostras de fibras de carbonos são denotadas como FC-1000, FC-1500 e FC-2000.

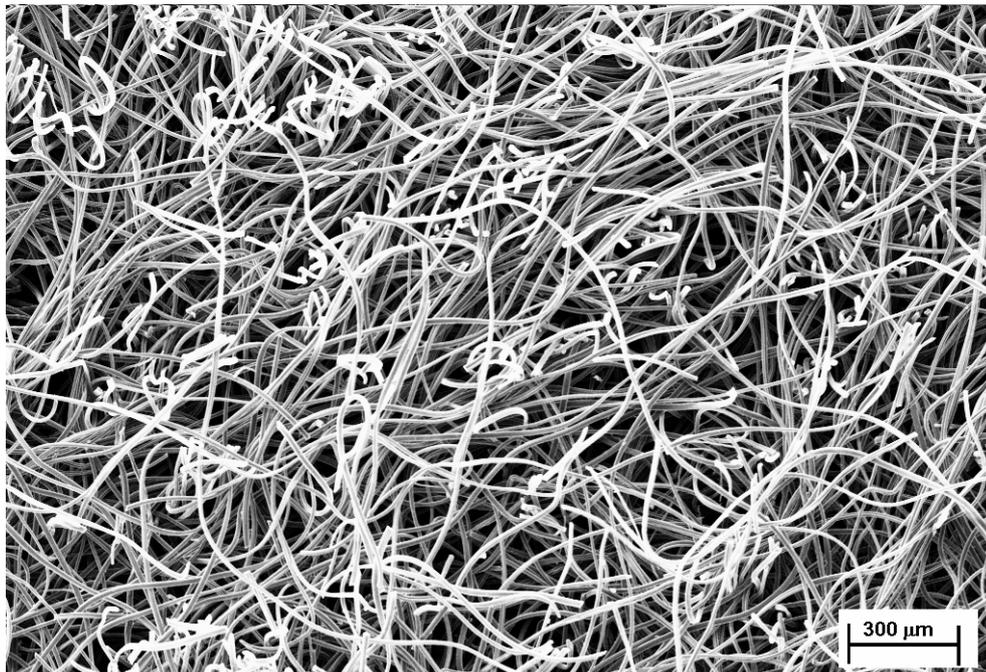


FIGURA 3.1 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra FC-1000, em baixa amplitude (100 ×) evidenciando um baixo alinhamento das fibras de carbono.

O processo de carbonização foi realizado na Divisão de Materiais-AMR/CTA utilizando um forno de resistência elétrica da marca Etil com três zonas de aquecimento, feito sob encomenda para a Divisão.

### 3.2. Crescimento e Dopagem dos Filmes de Diamante

Os filmes de diamante foram crescidos através da deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente, *Hot Filament Chemical Vapor Deposition* (HFCVD), usando uma mistura básica de 0,5 e 99% em volume de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , respectivamente. A pressão dentro do reator foi de 50 Torr.

A ativação por filamento quente, chamada HFCVD, consiste do método mais simples para deposição de diamante, e ao mesmo tempo é o mais amplamente estudado. Suas vantagens são o baixo custo do equipamento necessário e a facilidade de escalonamento para deposição de amostras em grandes áreas e em diferentes geometrias. Além disso,

por ser um processo puramente térmico, onde os processos químicos são relativamente bem conhecidos, vem sendo largamente usado para estudo dos processos fundamentais envolvidos no crescimento de diamante. A desvantagem é a relativa baixa taxa de crescimento (0,1 - 15  $\mu\text{m/h}$ ).

Como mostrado na Figura 3.2, a mistura gasosa fluxa no interior do reator, sendo ativada através de um filamento quente, e alcança a superfície do substrato. O hidrogênio molecular dissocia cataliticamente sobre a superfície do filamento quente para ativar o processo. A região reativa compreende um volume pequeno ao redor do filamento quente. Isto limita a área de ação de um filamento individual e a melhor distância entre o filamento e o substrato está na faixa de 1 a 10 mm. O escalonamento deste processo também depende desta pequena região de ativação, e uma deposição em grande área é possível somente em reatores com múltiplos filamentos. O filamento quente consiste de fios de tungstênio, molibdênio e tântalo, usualmente aquecidos entre 2000-2400 °C. A pressão típica no interior do reator é cerca de 50 Torr.

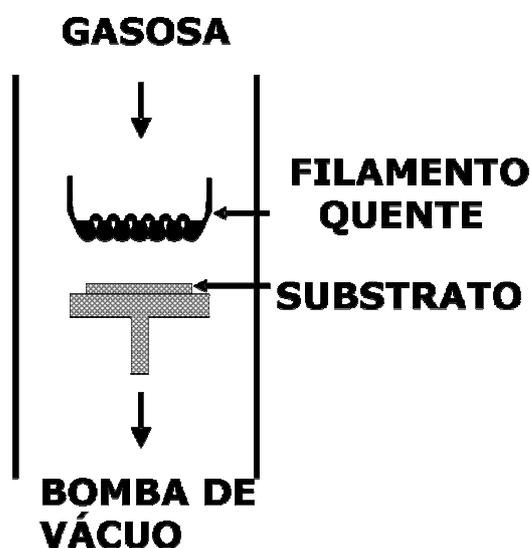


FIGURA 3.2 – Esquema do reator de filamento quente para a deposição de diamante-CVD.

FONTE: Silva (2001).

A Figura 3.3 mostra um esquema da parte interna do reator que foi utilizado nesta tese que está em operação no Laboratório de Diamante e Materiais Relacionadas (DIMARE) do INPE para crescimento de filmes dopados com boro em larga escala com capacidade para até 8 filamentos.

A entrada de gases (F) ocorre na região de ativação, ou seja, acima dos filamentos, que estão perpendiculares aos eletrodos (A) e mantidos retilíneos através de pequenos pesos em suas extremidades (C). A amostra é colocada sobre o porta-substrato, através da ação de um mecanismo mecânico (D), gira sobre o próprio eixo completando uma volta em aproximadamente cinco minutos. O conjunto mantém-se isolado termicamente com a ajuda de um cilindro de quartzo (B), garantindo seu funcionamento.

A temperatura de deposição foi atingida com aplicação de corrente, a partir de uma fonte DC SUPLITEC, modelo FA 5040 (fonte C.C, 0-50 V e 0-40 A) conectada aos eletrodos de cobre, os quais sustentam o filamento.

Os substratos utilizados foram FC obtidas pelo precursor PAN em três diferentes TTT. Os substratos foram posicionados no porta substrato a uma distância de aproximadamente 8 mm do filamento e mantidas a uma temperatura de aproximadamente 720 °C durante 20 h.

A temperatura do substrato, no reator, foi medida com um termopar de cromel-alumel, marca Ecil, tipo K com bainha de inconel de 1/16 ”.

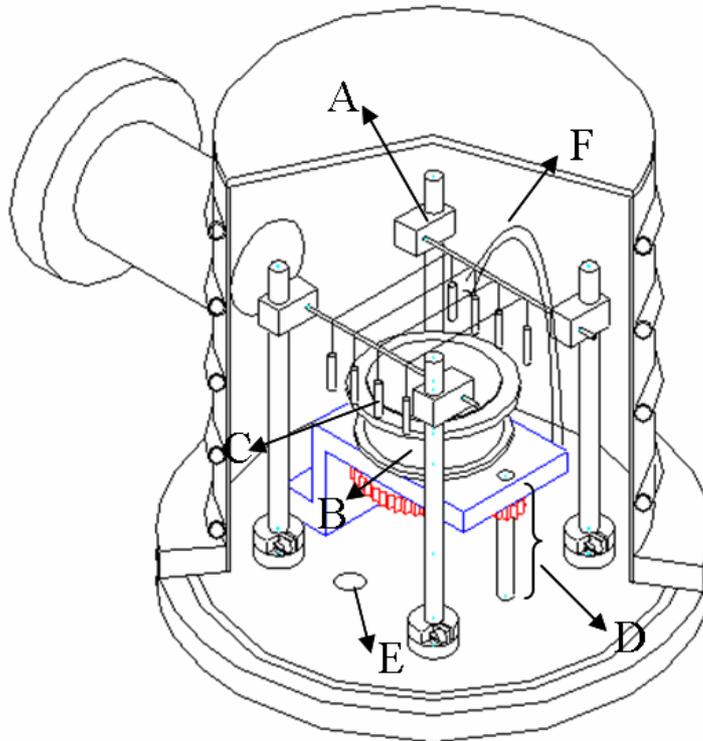


FIGURA 3.3 – Esquema da parte interna do reator de médio porte: A) eletrodos; B) cilindro de quartzo; C) pesinhos; D) mecanismo de rotação; E) saída de gases/ entrada de ar; F) entrada de gases.

Para a dopagem dos filmes de diamante com boro, foi utilizado o sistema esquematizado na Figura 3.4. Neste sistema parte do hidrogênio (1) passa através de um borbulhador contendo óxido bórico dissolvido em metanol, o qual é arrastado numa concentração que depende da temperatura, pressão de hidrogênio no borbulhador e o fluxo de hidrogênio. Foi utilizado um rotâmetro para o controle deste fluxo para o interior do reator. Dentro das condições típicas, a concentração do vapor de metanol em relação ao hidrogênio que sai do borbulhador é aproximadamente da ordem de 10%. Este gás é misturado com mais hidrogênio e metano, formando a mistura de crescimento de diamante dopado, que é tipicamente composta de 0,5 % de metano, 1 % de metanol e 98,5% de hidrogênio.

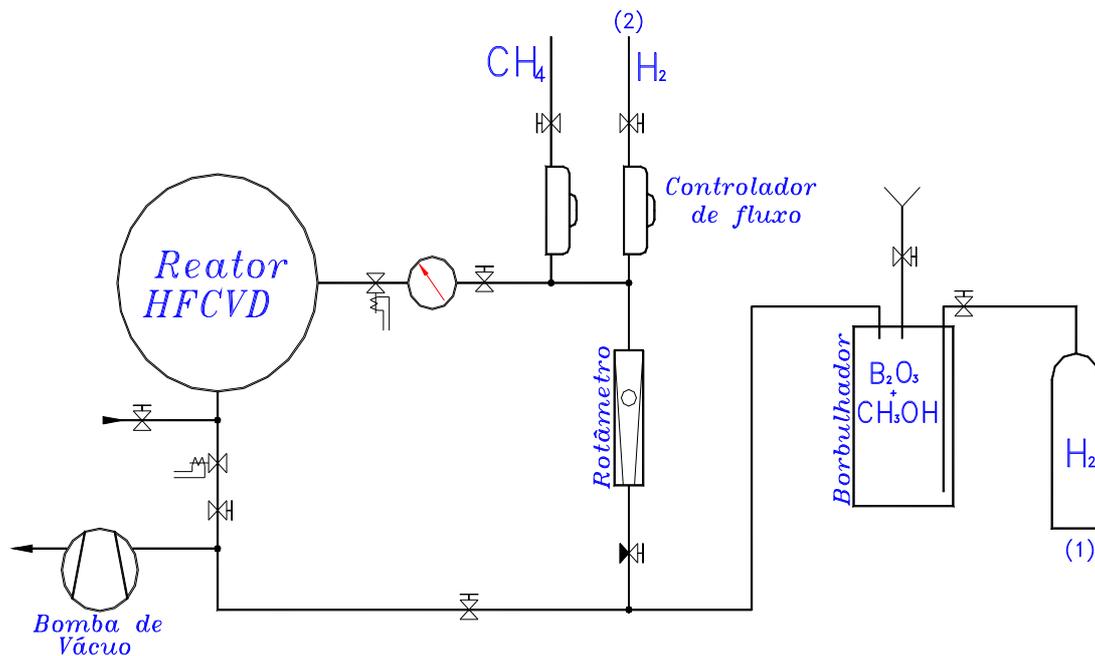


FIGURA 3.4 – Sistema para crescimento de diamante dopado com boro.  
 FONTE: Silva (2001).

A dopagem com boro foi realizada através da adição de óxido bórico ( $B_2O_3$ ) ao metanol ( $CH_3OH$ ) dentro do borbulhador. Quando  $B_2O_3$  é dissolvido em  $CH_3OH$ , trimetilborato ( $(CH_3O)_3B$ ) é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionada à fase gasosa de crescimento. O nível de dopagem estudada nesta tese corresponde a três concentrações de boro de  $6,5 \times 10^{18}$ ,  $1,9 \times 10^{19}$  e  $1,5 \times 10^{21}$  átomos.  $cm^{-3}$ , obtidas por medidas eletroquímicas (curvas Mott-Schottky) em trabalhos anteriores (Ferreira et al., 2002). Os experimentos foram realizados com  $B_2O_3$  e  $CH_3OH$  da *Merck*. As amostras de diamante dopado com boro sobre as FC serão denotadas como DDB/FC-1000, DDB/FC-1500 e DDB/FC-2000.

A principal dificuldade do crescimento de filmes de diamante em substratos carbonosos é o ataque nas ligações  $sp^2$  pelo hidrogênio atômico, como já discutido no Item 2.3, que é o principal precursor gasoso para o crescimento do diamante-CVD. Um pré-tratamento do substrato é necessário para melhorar a nucleação do diamante no substrato carbonoso e saturar a superfície de ligações  $sp^3$ . Nos substratos de FC foi

utilizado o método denominado semeadura de pó de diamante. Este método consiste na ultrasonificação de uma dispersão de pó de diamante em um líquido dispersante. O banho ultra-sônico age como um método eficiente para criar uma suspensão homogênea de partículas de diamante sobre o substrato carbonoso. O líquido dispersante utilizado foi o n-hexano marca Synth, P.A. e o pó de diamante com tamanho de grão, aproximadamente, 0,25  $\mu\text{m}$  da De Beers.

Foram definidos os seguintes passos de preparação dos substratos:

- limpeza do substrato, em acetona, no banho de ultra-som, por 5 min para retirada de gorduras e resíduos de poeira;
- ultra-sonificação em uma suspensão com o pó de diamante, por 60 min em banho de n-hexano. Este é um passo importante para a semeadura do pó de diamante na superfície do substrato. Nesta fase, controla-se o líquido dispersante e a concentração do pó de diamante;
- remoção do excesso de pó residual, em banho ultra-sônico, com o mesmo líquido usado na suspensão, por 5 min. A retirada evita a presença de aglomerados de diamante sobre a superfície, que podem ser formados mesmo controlando a concentração de pó de diamante na suspensão.

### 3.3 Caracterizações Eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas utilizando-se celas eletroquímicas de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho (FC e DDB/FC), o contra eletrodo ou auxiliar (lítio metálico) e eletrodo de referência (lítio metálico). Os experimentos foram realizados em celas eletroquímicas construídas em PVC e aço inoxidável, vedadas completamente através do uso de anéis de vedação de viton<sup>®</sup>, Figura 3.5 a.

A montagem da cela eletroquímica para os experimentos envolve ainda a utilização de separadores do tipo *Celgard*<sup>®</sup> 2400 (*Hoescht Group-Celgard*). Estes separadores são membranas microporosas de polipropileno com características hidrofóbicas, que tem como finalidade servir de isolante elétrico entre os eletrodos, e permitir, devido à sua estrutura microporosa, a penetração do eletrólito e a difusão iônica. Um esquema da montagem das celas eletroquímicas é mostrado na Figura 3.5 b.

Devido à utilização de eletrodos de lítio metálico, os experimentos eletroquímicos são realizados dentro de câmaras secas (*Mbraun, Lab Máster 100*) com atmosfera de argônio e concentração de água menor que 3 ppm. A montagem da cela eletroquímica com a alternância dos eletrodos e separadores envolve ainda a adição de um eletrólito (pequenas gotas somente para umedecer os eletrodos) que é suportado ou imobilizado pela estrutura microporosa dos separadores e eletrodo de trabalho.

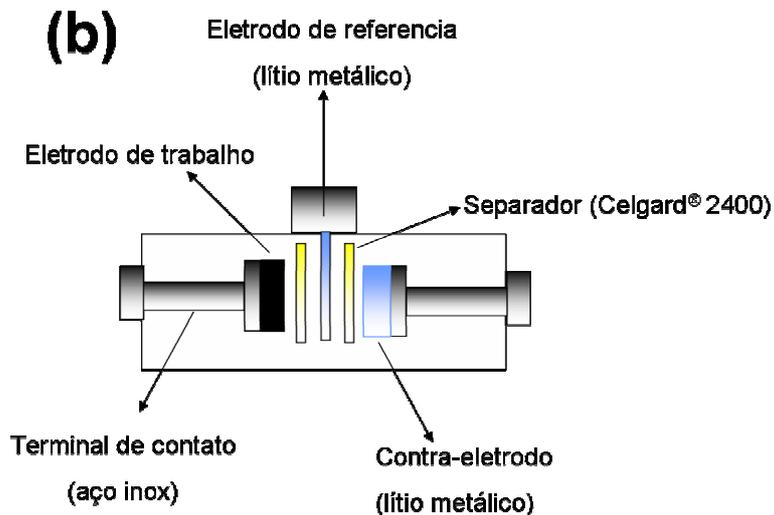
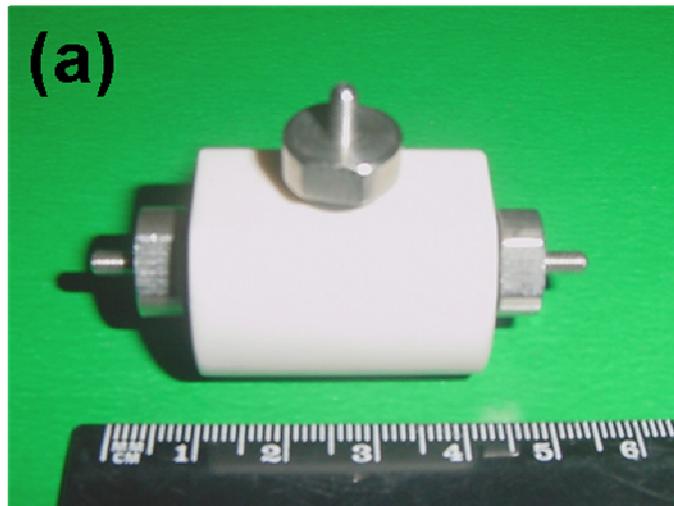


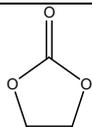
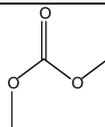
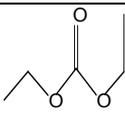
FIGURA 3.5 – (a) Fotografia da cela eletroquímica utilizada na realização dos experimentos e (b) diagrama esquemático da montagem da cela eletroquímica.

A escolha do eletrólito a ser utilizado em uma bateria de íons de lítio não é tarefa simples. O eletrólito em uma bateria de íons de lítio não atua, necessariamente, como um mero condutor de íons. Na verdade, um bom eletrólito deve combinar uma série de propriedades. Um bom eletrólito é aquele que apresenta a mais alta condutividade iônica possível; possibilidade de penetração em toda massa do eletrodo ativo; boa

estabilidade termodinâmica frente ao potencial de oxidação e redução e a temperatura da cela. O eletrólito é decisivo também para a densidade volumétrica da bateria.

Os principais eletrólitos usados e estudados em baterias de íons de lítio são baseados em solventes não-aquosos devido aos valores de d.d.p deste tipo de bateria. Estes eletrólitos requerem alta pureza tal que o custo dos mesmos é relativamente elevado, quando comparados aos eletrólitos convencionais (Rosolen, 2004). O eletrólito utilizados nesta tese foram misturas de EC (Carbonato de etileno) / DMC (Carbonato de dimetileno) /DEC (Carbonato de dietileno) na proporção de 1:1:1 em massa, adicionadas de LiPF<sub>6</sub> (Hexafluorofosfato de lítio) na concentração de 1.0 molL<sup>-1</sup>. Neste tipo de eletrólito líquido, a solvatação dos íons de lítio é bem maior do que a dos ânions dos sais. A condutividade iônica relativamente baixa destes eletrólitos não-aquosos requer a menor distância possível entre os eletrodos. A Tabela 3.1 mostra as características físico-químicas dos solventes utilizados na preparação do eletrólito.

TABELA 3.1– Características físico-químicas dos solventes orgânicos EC = Carbonato de etileno, DMC = Carbonato de dimetileno e DEC = Carbonato de dietileno.

Característica	EC	DMC	DEC
Estrutura			
P.E. (°C)	248	90	126
P.F. (°C)	39	4	-43
Massa Específica (g/mL)	1,41	1,07	0,97
Viscosidade (mPa.s)	1,86 (40°C)	0,59	0,75
Constante Dielétrica	89,6 (40°C)	3,12	2,82
Massa Molar	88,1	90,1	118,1

FONTE: Rosolen (2004).

### 3.3.1 Preparação dos Eletrodos

Os eletrodos utilizados nas caracterizações eletroquímicas foram preparados sem a utilização de um carbono condutor e um polímero ligante, tradicionalmente empregado na preparação dos eletrodos em baterias de íons de lítio. Os eletrodos foram cortados diretamente a partir das amostras de feltros de FC após o TTT em forma de discos com 8 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura, antes da deposição do filme de diamante. Nesses eletrodos a profundidade da camada de diamante foi de, aproximadamente, 400  $\mu\text{m}$  e a espessura do filme de diamante em torno de 3  $\mu\text{m}$  como mostra a Figura 3.6. O crescimento do filme de diamante ocorreu somente em um dos lados das amostras FC. As imagens da Figura 3.6 são para o eletrodo DDB/FC-1000, mas os resultados são similares para os outros dois tipos de eletrodos, discutidos no Capítulo 5. Os eletrodos DDB/FC são denotados também como eletrodos compósitos, pois apesar da mesma composição química, esses eletrodos são formados por duas estruturas completamente diferentes.

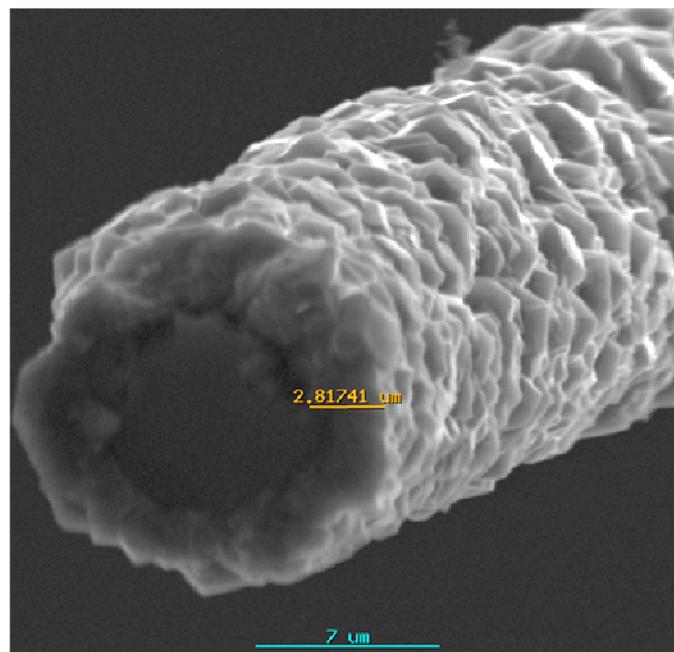
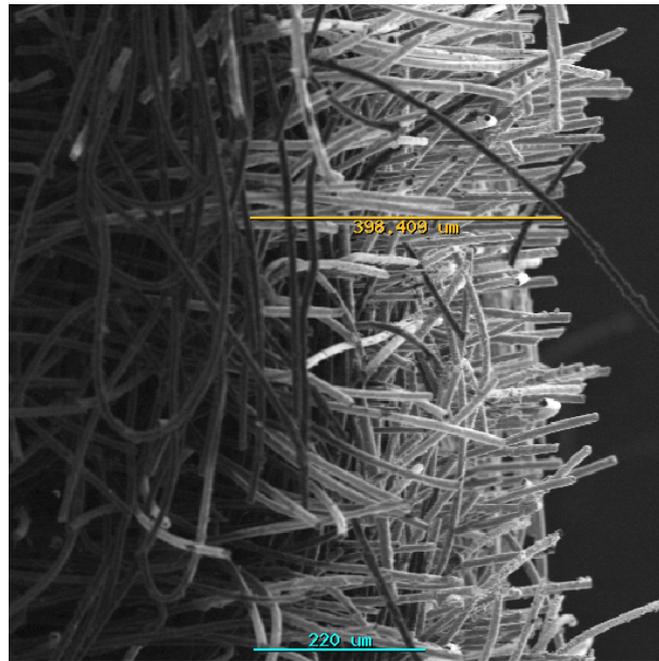


FIGURA 3.6 – Micrografias do filme de diamante sobre o eletrodo DDB/FC-1000 evidenciando a profundidade da camada de diamante e a espessura do filme de diamante sobre a fibra de carbono.

### **3.4 Técnicas de Caracterização**

A seguir são descritas algumas das técnicas de caracterização que foram utilizadas nesta tese, tais como, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de espalhamento Raman, difração de raios x, determinação da resistividade pelo método das quatro pontas e determinação da área superficial pelo método BET. Na caracterização eletroquímica foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria cíclica.

#### **3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. Alguns números típicos mostram as vantagens de um MEV, que tem resolução de cerca de 4 nm, profundidade de foco cerca de 300 vezes maior do que um microscópio óptico e uma ampliação nominal nos equipamentos mais modernos de até 500.000 vezes, evidenciando detalhes dos microcristais e contornos de grão. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise de seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar a morfologia do substrato e interface, o que foi bastante importante neste trabalho (Goldstein et al., 1992).

As análises de microscopia eletrônica de varredura nesta tese foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), e do microscópio modelo LEO 440, localizado no Laboratório de Integração e Teste (LIT) do INPE. As imagens por MEV foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm em ambos os equipamentos.

### **3.4.2. Difractometria de raios x (DRX)**

Os difratogramas de raios x são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma d.d.p e atingem um alvo metálico que pode ser de cromo, ferro, cobalto, cobre, molibdênio, etc, e que está dentro de uma cápsula em alto vácuo. Os comprimentos de onda, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos, ocorrendo interferência e diferentes padrões de difração (Cullity et al., 1956; Klug et al., 1990). A técnica de difração de raios x analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva.

Os difratogramas deste trabalho foram obtidos usando um sistema Philips, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação  $\text{CuK}\alpha$ , localizado no LAS do INPE. Os espectros foram coletados com um passo de  $0,02^\circ$  e 2,0 de integração. Os valores de  $2\theta$  utilizados na varredura variaram de  $10^\circ$  a  $100^\circ$ . Esta técnica foi importante tanto na análise estrutural dos substratos FC em diferentes TTT, como na estrutura do próprio filme, conforme será discutido nos Capítulos 4 e 5.

### **3.4.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, principalmente de sólidos, como para o diamante-CVD e outras formas alotrópicas de carbono. A possibilidade de se utilizar recursos de microfocalização torna a técnica de espalhamento Raman bastante precisa em termos de resolução espacial e sensibilidade, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra.

Os espectros de espalhamento Raman, nesta tese, foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS do INPE. A energia de excitação do laser de  $\text{Ar}^+$  foi de 2,41 eV com comprimento de onda de 514,5 nm. A

profundidade de penetração do laser é de até 5  $\mu\text{m}$ . Essa técnica foi importante para a caracterização estrutural do substrato e a qualidade do filme de diamante depositado.

### 3.4.4 Determinação da Resistividade Eletrônica pelo Método das Quatro Pontas

Este experimento foi utilizado para a determinação da resistividade dos substratos de FC em função da TTT. O método consiste em se colocar sobre as amostras quatro eletrodos alinhados, onde são aplicados diferentes valores de corrente (DC) nos dois eletrodos das extremidades e são feitas medidas do potencial nos dois eletrodos centrais.

Na Figura 3.7 tem-se um diagrama esquemático do sistema utilizado na realização do experimento, onde também estão representados os parâmetros dimensionais das amostras, necessários aos cálculos de resistividade.

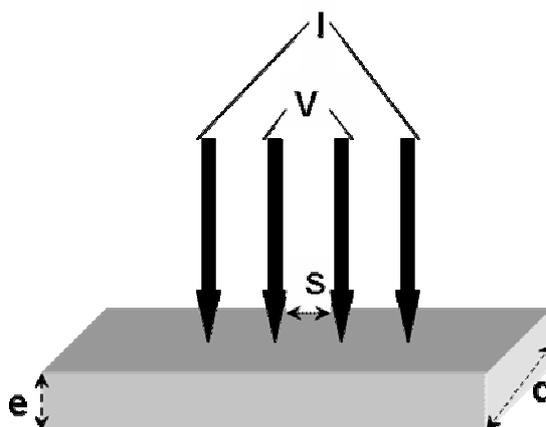


FIGURA 3.7 – Representação esquemática do sistema de quatro pontas utilizado para a determinação da resistividade das amostras de FC após o processo de carbonização.

Os valores de resistividade elétrica ( $\rho_e$ ), em  $\Omega\cdot\text{m}$  foram obtidos através da Equação 3.1 abaixo, utilizando-se as amostras de FC sem preparo especial.

$$\rho_e = \frac{V_m \cdot d \cdot e}{I \cdot s} \quad (3.1)$$

onde:

$V_m$  = voltagem, medida em mV;

$I$  = corrente elétrica induzida, em mA;

$d$  = comprimento da amostra, em mm;

$e$  = espessura da amostra, em mm;

$S$  = distância entre os eletrodos de medida da queda de potencial, em mm.

Esta análise foi realizada na Divisão de Materiais-AMR/CTA utilizando um multímetro multímetro HP 34401A e fonte de corrente estabilizada Tectrol TC-50-015. A distância entre as pontas foi de 6,95 mm e a largura das amostras variou entre 15 a 20 mm.

### 3.4.5 Determinação da Área Superficial pelo Método BET

A teoria de adsorção desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, comumente conhecida com a teoria de BET, tem um importante papel nos estudos de adsorção. O modelo da teoria é baseado na cinética do processo de adsorção desenvolvido por Langmuir, no qual se considera que a superfície do sólido tem sítios de adsorção (Gregg e Sing, 1982). Um estado de equilíbrio dinâmico é postulado em razão da ordenação das moléculas na fase gasosa e considerando que os sítios vazios é igual à razão de moléculas evaporadas a partir dos sítios ocupados. A equação relativamente simples da teoria BET é mostrada na Equação 3.2:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p/p^0)}{(1 - p/p^0)(1 + c - 1p/p^0)} \quad (3.2)$$

Por conveniência esta é escrita como:

$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{p}{p^0} \quad (3.3)$$

onde:  $p$  é a pressão em que se encontra o sistema em cada ponto;

$p^0$  é a pressão de saturação do adsorbato;

$n$  é a quantidade adsorbida (moles);

$n_m$  a capacidade de adsorção da monocamada (moles);

$c$  é a constante BET que é a indicação das interações adsorvente/adsorbato.

A equação BET requer um gráfico linear que para muitos sólidos, usando  $N_2$  como adsorbato, é restrito para uma região limitada da isoterma de adsorção, usualmente essa extensão é definida para  $p/p_0$  de 0,05 a 0,35 (Gregg e Sing, 1982).

A análise da área superficial foi realizada no equipamento de marca Quantachome NOVA 1200, monitorado por um programa que permite a comunicação direta com os dados armazenados. Além disso, o programa inclui gráficos característicos, modelos teóricos alternativos, método padrão como BET, tamanho e distribuição de poros e análise da isoterma.

Na tese foram realizadas análises de adsorção de  $N_2$ , baseada na teoria BET para determinação da área superficial específica das amostras estudadas. Essa análise foi realizada na FFCLRP-USP no Departamento de Química.

### **3.5 Medidas Eletroquímicas**

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos foram empregadas duas técnicas, voltametria cíclica e cronopotenciometria cíclica (curvas de carga/descarga). Tanto os experimentos galvanostático quanto os potenciostático foram registrados utilizando-se softwares baseados na plataforma Labview (Rosolen, 2000).

Os experimentos foram realizados na FFCLRP-USP no Departamento de Química

### 3.5.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais utilizadas para obter informações qualitativas sobre reações eletroquímicas. A capacidade desta técnica resulta na habilidade de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre processos de adsorção. A voltametria cíclica é a técnica eletroanalítica mais versátil para estudo de espécies eletroativas. Esta oferece uma localização rápida dos potenciais redox das espécies eletroativas e avalia adequadamente o efeito do meio sobre os mesmos.

Na eletroquímica do estado sólido, esta técnica permite a observação dos processos de oxidação e redução que ocorrem nos sítios localizados no interior da estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo. Nas reações de eletrointercalação os processos de oxidação e redução correspondem respectivamente às reações de desinserção e inserção de íons lítio na estrutura dos materiais utilizados na preparação dos eletrodos.

Na voltametria cíclica, um potencial é aplicado no sistema e a resposta da corrente Faradaica é medida. A resposta da corrente sobre uma faixa de potencial (janela de potencial) tem um valor inicial de potencial e varia de maneira linear até um valor pré-definido. Neste potencial a direção da varredura é invertida e a mesma janela de potencial é varrida em direção oposta, como ilustra a Figura 3.8.

Os experimentos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato PAR-EG&G Instruments, modelo 362, com velocidade de varredura de  $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

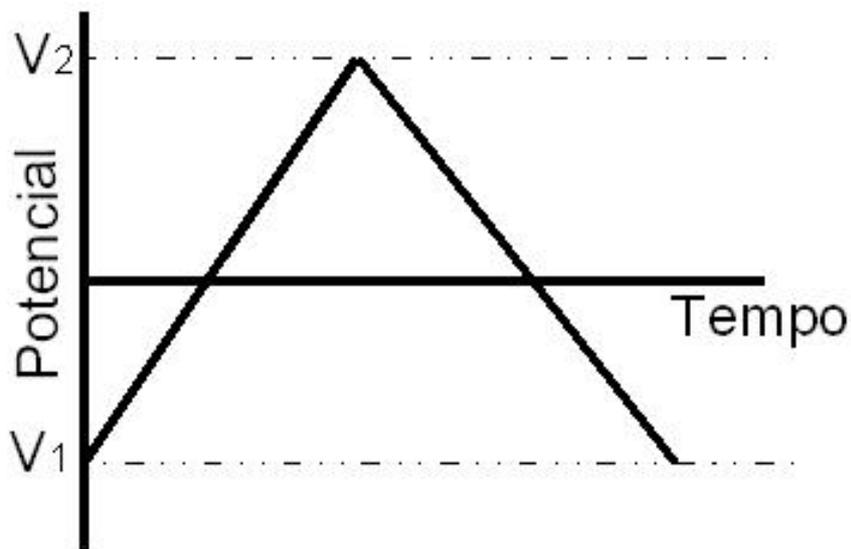


FIGURA 3.8 – Curva de potencial *versus* tempo de um experimento de voltametria cíclica.

### 3.5.2 Cronopotenciometria Cíclica

A cronopotenciometria cíclica (ou curva de carga/descarga) é uma técnica que se aproxima muito das condições de uso de uma bateria. Esta técnica permite obter rapidamente a capacidade de carga específica, densidade de potência e ciclabilidade do eletrodo. Do ponto de vista termodinâmico, a cronopotenciometria permite também inferir sobre transições de fase estruturais uma vez que o potencial do eletrodo depende do potencial químico dos íons (ocupação dos sítios) e elétrons (densidade de estados).

A técnica consiste em se aplicar uma corrente constante na cela eletroquímica registrando-se o potencial dentro de limites pré-estabelecidos, promovendo deste modo processos cíclicos de oxidação e redução dos eletrodos (inserção e desinserção de íons lítio). Controlando-se a faixa de potencial durante os ciclos, controla-se a quantidade de lítio inserido e desinserido no eletrodo. Um exemplo de uma curva obtida por este método é mostrada na Figura 3.9.

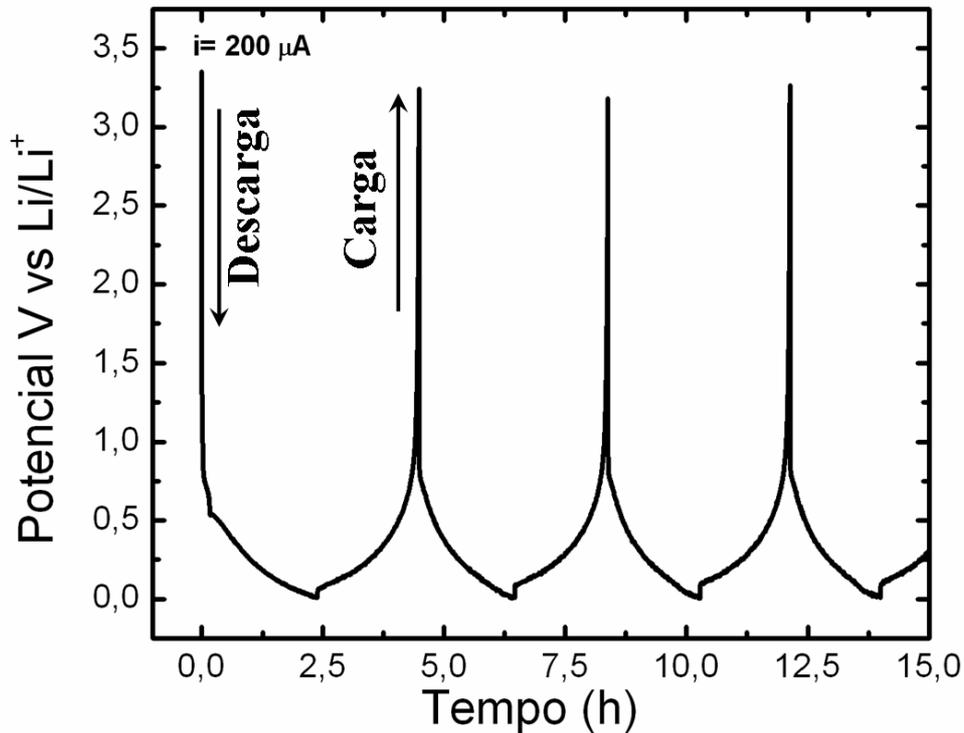


FIGURA 3.9 – Curva de carga/descarga obtida para a amostra de FC com TTT de 2000°C.

A curva obtida na forma de Potencial *versus* Tempo, é então convertida para a curva de capacidade específica, dada em mA.h.g<sup>-1</sup>, através do produto entre o tempo ( em horas) e a corrente aplicada ao sistema (em mA), e da razão com a massa de material eletroquimicamente ativa no eletrodo (em gramas). Esta curva fornece a capacidade específica do eletrodo durante vários ciclos, onde a bateria de lítio é carregada e descarregada repetidas vezes.

A curva de carga/descarga pode ainda ser convertida para uma curva da quantidade de lítio nominal inserido/desinserido no eletrodo em função do potencial aplicado ao sistema. Este cálculo é baseado nas leis de Faraday e pode ser realizado sabendo-se a relação entre o número de moles de lítio reduzido ou oxidado e a carga aplicada ao sistema. A determinação desta quantidade de lítio no eletrodo pode ser realizada através da Equação 3.4 (Montoro, 2001).

$$\delta = \frac{i_{(A)} \cdot t_{(s)} \cdot M}{m_{(g)} \cdot F} \quad (3.4)$$

Nesta equação tem-se que  $\delta$  é a quantidade de lítio inserido ou desinserido no eletrodo,  $i$  é a corrente aplicada ao sistema em ampère,  $t$  é o tempo gasto no processo de inserção ou desinserção em segundos,  $M$  é a massa molar da FC ( $72 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $F$  é a constante de Faraday ( $96487 \text{ C}$ ) e  $m$  é a massa de material eletroquimicamente ativo no eletrodo em gramas.

Os experimentos de carga/descarga foram realizados com um equipamento multi-ciclador (Macpile) em modo galvanostático.



## CAPÍTULO 4

### CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E ELÉTRICA DAS FIBRAS DE CARBONO

As propriedades físicas de carbonos produzidos a partir poliméricos estão diretamente relacionadas a sua estrutura. A influência da TTT nas características estrutural, morfológica e elétrica das amostras de FC é o assunto deste capítulo, analisada pelas técnicas de espectroscopia de espalhamento Raman, DRX, MEV e BET.

#### 4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.1 mostra imagens de MEV das amostras FC-1000 (A) e (A1), FC-1500 (B) e (B1) e FC-2000 (C) e (C1). Nas imagens 4.1 A, B e C a morfologia da seção transversal é exposta através de um corte da fibra. Pode-se notar através destas imagens que todas as amostras apresentam uma morfologia muito similar, não existindo nenhuma cavidade central, indicando assim que o tratamento térmico realizado nas amostras de PANox foi adequado. A seção transversal apresenta um formato circular, característica do processo de obtenção das fibras PAN por fiação a úmido. As fibras apresentam um diâmetro de 10  $\mu\text{m}$  e este diâmetro não varia com o aumento da TTT. O controle da estrutura da parte interna da fibra é importante para garantir uma resposta eletroquímica mais homogênea e eficiente em termos de capacidade de carga e ciclabilidade (Endo et al., 2000). As imagens horizontais da porção externa das FC com maior resolução são mostradas na Figura 4.1 A1, B1 e C1. Nestas imagens observa-se uma rugosidade característica de FC originadas através do processo de fiação a úmido na produção das fibras de PAN (Jenkins et al., 1976). As FC mantêm a morfologia imposta pelo precursor de origem durante o estágio de fiação. A textura observada caracteriza-se por uma região levemente estriada, com sulcos pouco profundos, devido ao acabamento dos furos da feira.

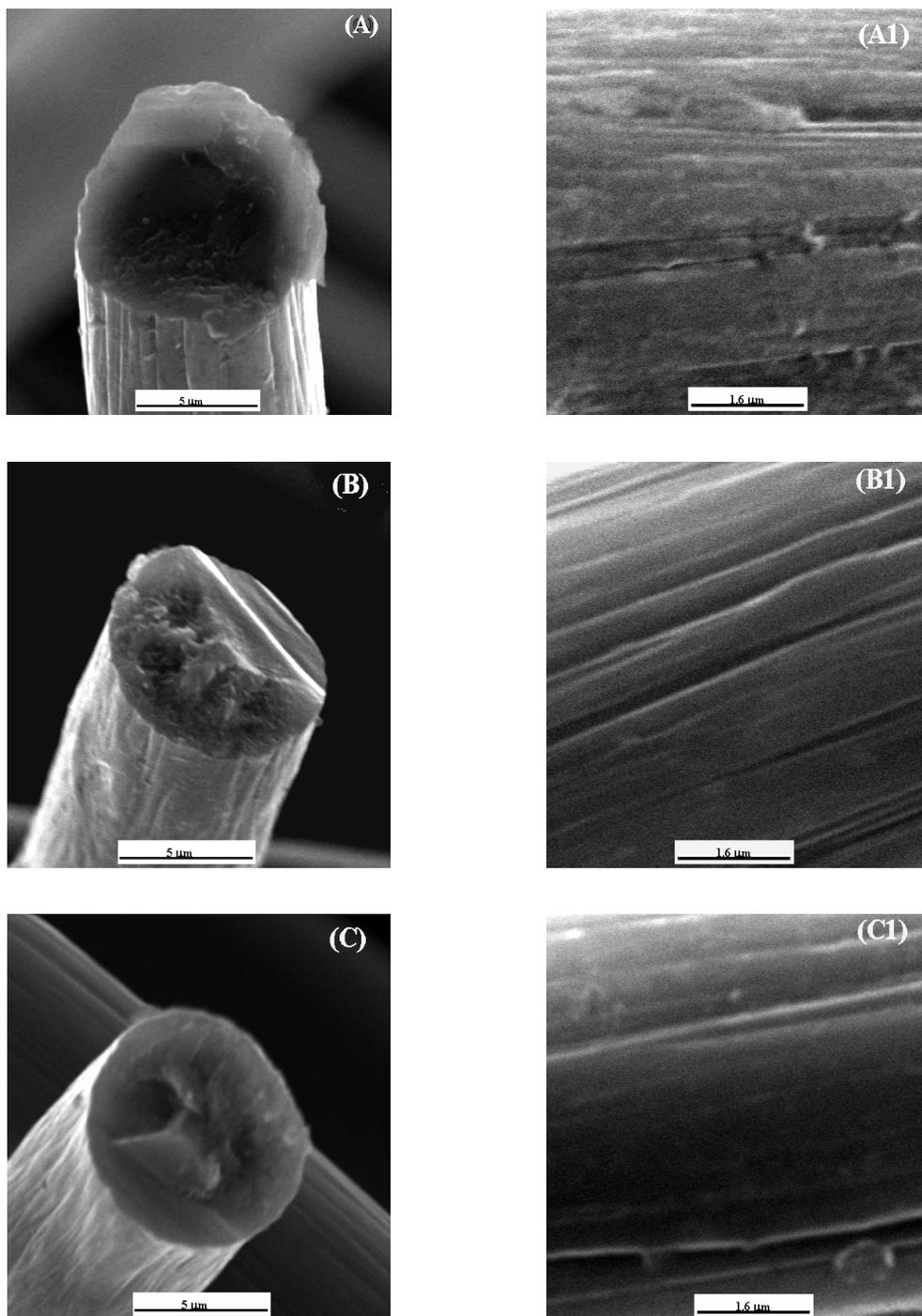


FIGURA 4.1 – Imagens de MEV das FC em diferentes TTT. Imagens A, B, C mostram a textura entre o núcleo e a superfície e as imagens A1,B1 e C1 a morfologia superficial das FC. (A) e (A1) FC-1000, (B) e (B1) FC-1500 e (C) e (C1) FC-2000.

## 4.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem das FC nas três TTT são mostrados na Figura 4.2. Estes espectros são comparados com o pó da grafite comercial (Figura 4.1 d). A primeira ordem mostra duas bandas dominantes, chamadas de banda D e G e um pequeno ombro em aproximadamente  $1620\text{ cm}^{-1}$  referente a banda D'. A banda D é encontrada com um máximo entre  $1355\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$  e é uma boa indicação da desordem na estrutura cristalina. Em cristais perfeitos essa banda desaparece. A máxima intensidade da banda G ocorre entre  $1575\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$  e é uma característica da estrutura gráfitica ordenada (Baranov et al., 1987; Matthews et al., 1979; Ferrari et al., 2000; Nemanich et al., 1979; Reich et al., 2004; Thomsen et al., 2000; Tuinstra e Koenig, 1970; Kawashima et al., 1995).

A segunda ordem da espectroscopia Raman apresenta 4 bandas centradas em aproximadamente  $2450, 2700, 2950\text{ e }3250\text{ cm}^{-1}$ . A banda centrada em  $2450\text{ cm}^{-1}$  é um par da banda centrada em  $2720\text{ cm}^{-1}$  e refere-se ao segundo fônon da banda G. A banda centrada em  $2950\text{ cm}^{-1}$  é denominada de banda D'', que é uma combinação das bandas D e G. E a última banda centrada em torno de  $3250\text{ cm}^{-1}$  é chamada de banda 2D', uma duplicata da banda D' (Lee et al., 2004; Sood et al., 2001).

A importante característica do espectro Raman associado com a desordem induzida pela banda D são as seguintes (Pócsik et al., 1998; Saito et al., 2003)

1. o centro da banda D e G' desloca-se para frequências maiores com o aumento da energia de excitação do laser, ao mesmo tempo a posição da banda G é praticamente independente da energia de excitação.
2. a dependência da posição da banda D com a energia de excitação do laser é essencialmente independente do tipo de carbono envolvido. Isto ocorre em todos os materiais carbonosos, de grafite em pó altamente orientada a nanotubos de carbonos;
3. a intensidade Raman da banda D é maior quando comparada à primeira ordem da banda G, quando a amostra possui um número grande de defeitos na estrutura, ao mesmo tempo a banda G' sempre apresenta uma intensidade maior quando comparada com a banda G livre de defeitos. Deste modo, a intensidade da banda D

comparativamente à intensidade da banda G fornece um bom indicador da presença de defeitos no material grafítico.

4. A frequência da banda G' não é exatamente duas vezes a frequência da banda D. As frequências Stokes e anti-Stokes da banda D (ou G') não são exatamente as mesmas.

A característica típica das quatro bandas de segunda ordem são as seguintes: a intensidade das quatro bandas aumenta com o aumento da TTT e a FC tratada a baixa temperatura (Figura 4.1 a) não mostra nenhum desenvolvimento das bandas, diferente da primeira ordem Raman.

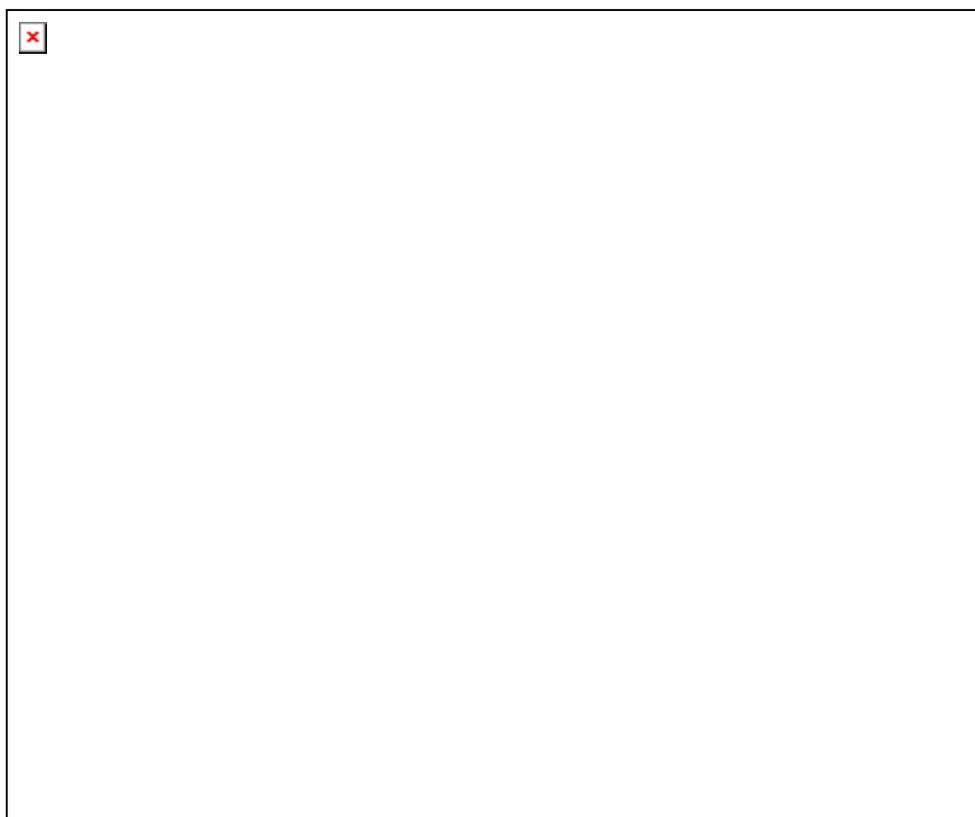


FIGURA 4.2 – Espectros de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem das FC tratadas em diferentes TTT. (a) FC-1000, (b) FC-1500, (c) FC-2000 e (d) Pó de grafite.

Na Tabela 4.1 estão mostradas as posições das bandas D e G, a correspondente razão a meia altura ( $\omega_D/\omega_G$ ) e a correspondente intensidade relativa ( $I_D/I_G$ ) em função da TTT. Essas razões oferecem uma boa medida da desordem na estrutura das fibras. Os

resultados mostram uma diminuição de  $\omega_D/\omega_G$  e  $I_D/I_G$  com o aumento da TTT. A razão  $I_D/I_G$  é zero para a grafite cristalina e pode ser maior do que 1,2 em alguns carbonos amorfos (Heremans et al.,1985).

Os resultados de primeira e segunda ordem da espectroscopia de espalhamento Raman estão de acordo com a literatura, como já foi mencionado no Capítulo 2. O aumento da TTT organiza as camadas gráficas, tornando a estrutura mais cristalina, comprovado pela diminuição da razão  $I_D/I_G$ .

TABELA 4.1 – Efeitos da TTT na cristalinidade das FC determinadas através da primeira ordem da espectroscopia Raman. A incerteza da medição foi calculada pelo desvio padrão experimental da média, obtida para 5 medidas em diferentes pontos das amostras.

TTT (°C)	Posição da banda		$\omega_D/\omega_G$	$I_D/I_G$
	D	G		
1000	1363	1594	$2,76 \pm 0,40$	$0,98 \pm 0,02$
1500	1359	1594	$1,51 \pm 0,38$	$0,79 \pm 0,15$
2000	1354	1584	$0,92 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,05$

### 4.3 Difração de Raios-X

Os perfis de difração de raios x das FC nas três TTT, juntamente com o padrão de difração da grafite estão mostrados na Figura 4.3. Os picos de difração são apresentados devidamente indexados. As reflexões (002) e (004) oferecem informações sobre o espaçamento entre as camadas gráficas. A reflexão (100) está relacionada com o espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada gráfica.

O padrão de difração de carbonos poliméricos não apresenta picos, mas bandas. Isso acontece porque o espaçamento na rede cristalina não é bem definido. O pico (002) se torna-se mais pronunciado com o aumento da TTT e desloca-se para ângulos de difração maiores (se aproximando do pico 002 da grafite). Esse comportamento é

devido à transformação das fibras para uma estrutura mais organizada (confirmada por Raman) com o aumento da TTT.

A partir do pico (002) foi calculado<sup>1</sup> o espaçamento interlamelar entre os planos grafiticos das FC estudadas ( $d_{002}$ ) e a variação do  $d_{002}$  em função da TTT é mostrada na Tabela 4.2.

A distância interlamelar calculada a partir do pico (002) em carbonos poliméricos é muito grande, é maior que 3,44 Å, mesmo após uma TTT de 3000 °C (Jenkins e Kawamura, 1976). Para um empilhamento perfeito dos planos basais, o valor estimado do  $d_{002}$  é de 3,35 Å. Quando são examinados os valores obtidos para as FC estudadas conclui-se que ainda na TTT de 2000 °C existe um pobre alinhamento dos planos basais. Isso sugere que as camadas grafiticas estão altamente tensionadas e a energia de tensão interna não é liberada através de um simples tratamento térmico. Este comportamento é característico de materiais carbonosos produzidos a partir da carbonização de precursores poliméricos.

---

<sup>1</sup> O espaçamento interlamelar  $d_{002}$  foi calculado usando a equação de Bragg;  $n\lambda = 2D\text{sen}\theta$ , onde  $n$  é a ordem da difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usada e  $\theta$  o ângulo de difração.

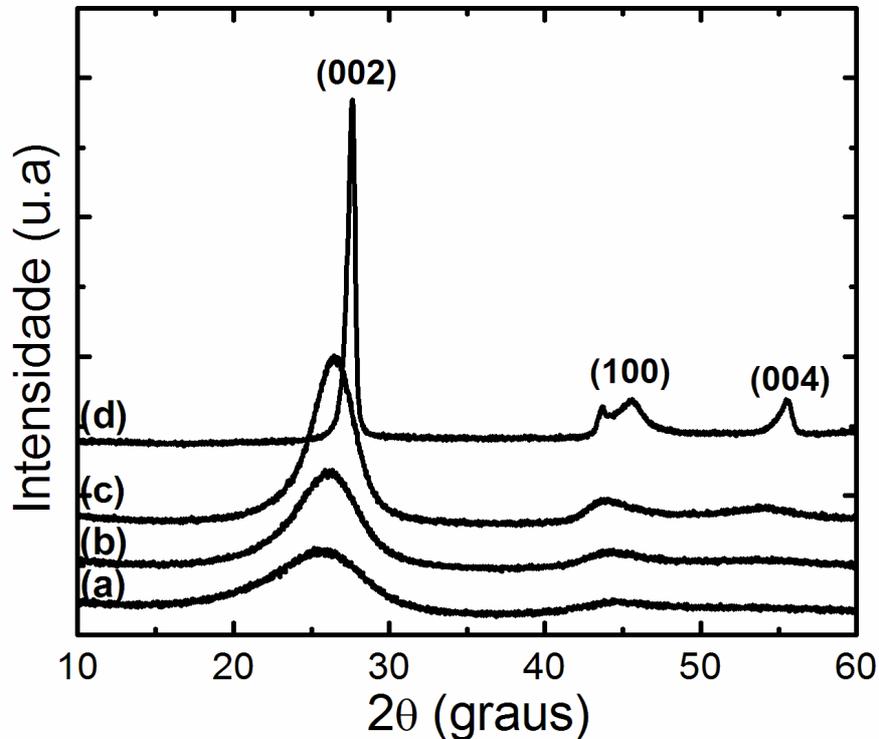


FIGURA 4.3 – Difratoogramas de raios x para as FC em diferentes TTT. (a) FC-1000; (b) FC-1500, (c) FC-2000 e (d) grafite.

Além da  $d_{002}$ , um outro parâmetro importante calculado a partir das análises de DRX é o chamado tamanho do cristalito ( $L_a$  e  $L_c$ ). Um cristalito existe na unidade estrutural em que os átomos estão organizados dentro de uma certa periodicidade, característica em direção ao eixo ortogonal (Jenkins e Kawamura, 1976).

O diâmetro da camada dos cristalitos na direção-a,  $L_a$ , é determinado a partir da banda (110) ou (100). A espessura média da camada dos cristalitos na direção-c,  $L_c$ , é usualmente medido a partir da banda (002). O fator de correção  $k$  (que é o fator pelo qual o tamanho aparente pode ser multiplicado para obter o tamanho real) pode ter uma variedade de valores. Usualmente para o cálculo de  $L_c$  a partir da banda (002) é utilizado o valor de 0,9. Para o  $L_a$  o valor de  $k$  é de 1,84 (Jenkins e Kawamura, 1976; Peebles et al., 1995).

Particularmente, na estrutura das FC, o  $L_c$  representa a altura da pilha das fitas e o parâmetro  $L_a$  o comprimento médio de uma seção reta da fibra (ver Item 2.1).

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos por DRX das três amostras de FC estudadas nesta tese. Esses valores são similares aos encontrados na literatura (Shindo, 2000). A partir da Tabela 4.2 observa-se que nas FC os parâmetros  $L_a$  e  $L_c$  são muito menores do que a grafite. Com o aumento da TTT ocorre um alinhamento das microfibras, mas esse alinhamento é limitado.

TABELA 4.2 – Variação do  $d_{002}$ ,  $L_c$  e  $L_a$  das amostras de FC em função da TTT.

TTT (°C)	$d_{002}$ (Å)	$L_c$ (Å)	$L_a$ (Å)
FC-1000	4,34	11,75	46,67
FC-1500	4,25	16,16	57,04
FC-2000	4,16	23,56	57,04
Grafite	3,35	500	2000

#### 4.4 Medidas de Resistividade

Na Figura 4.4 é mostrada a variação da resistividade elétrica em função da TTT para as três amostras FC estudadas nesta tese. Os resultados foram obtidos através do método das quatro pontas, discutido em detalhes no Item 3.4. O valor da resistividade diminuiu de  $9,6 \times 10^{-1}$  para a amostra FC-1000 a  $1,1 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$  para a amostra FC-2000. Os valores obtidos são maiores em relação aos valores mencionados na literatura. Na literatura o valor da resistividade da amostra FC-1000 é de, aproximadamente,  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , diminuindo com o aumento da TTT (Jenkins e Kawamura, 1976; Shindo et al., 2000). Mesmo em uma temperatura de 2500 °C a resistividade não chega a  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ . Este valor é três ordens de grandeza maior do que a grafite que apresenta resistividade da ordem de  $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ , considerada eletricamente como um semi-metal (Pierson, 1993)

A diferença de valores entre a literatura e as FC estudadas nesta tese, acontece porque as FC utilizadas foram obtidas pelo processamento de fibras PAN de uso têxtil. Dessa forma, estas fibras estão isentas dos aditivos que auxiliam na ciclização da estrutura

durante o processo de estabilização oxidativa. Estes aditivos favorecem a formação de uma estrutura mais grafítica nas FC, após o tratamento de carbonização e/ou grafitação. Uma estrutura mais grafítica (maior grau de orientação dos planos grafíticos) favorece a um menor valor de resistividade elétrica.

A partir da Figura 4.4 observa-se também que com o aumento da TTT aumenta-se a condutividade e que acima de 1500 °C esta é praticamente constante, consistente com o comportamento observado na literatura. Esse comportamento pode ser explicado através de uma combinação de fatores.

Com o tratamento térmico, as FC possuem uma atividade térmica maior, permitindo assim que os elétrons possam saltar para uma camada grafítica mais próxima, diminuindo assim a resistividade das FC (Mrozowski, 1952). Outro fator importante observado por alguns pesquisadores (Donnet, 1990; Jenkins e Kawamura 1976; Peebles, 1995) foi a relação entre a resistividade elétrica e a quantidade de hidrogênio restante após o tratamento térmico. A razão atômica hidrogênio/carbono diminui significativamente entre 1000 e 1500°C. A remoção de átomos de hidrogênio conduz a formação de radicais livres nas moléculas aromáticas periféricas. Esses radicais podem produzir espécies carregadas. A borda dos átomos de carbono atraem elétrons dos átomos de carbono no interior da camada, produzindo assim íons negativos na borda e buracos no interior. Esse resultado é um aumento do número de espécies carregadas, conduzindo a uma acentuada diminuição na resistividade elétrica. Como a distância entre as moléculas aromáticas condensadas se torna menor com a liberação da energia de tensão interna, os radicais livres das bordas formam ligações cruzadas entre as moléculas aromáticas. A formação destas ligações diminui a barreira de potencial entre as camadas aromáticas, mas não aumenta o número de espécies carregadas. A recombinação de buracos e elétrons reduz a população de espécies carregadas. Com isso, tem-se uma ligeira redução na resistividade entre 1500 a 2000 °C. É difícil, portanto, se obter um simples modelo para a variação da resistividade com o aumento da TTT, devido à natureza complexa da transferência de carga em materiais desordenados.

O método quatro pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjo substrato/amostra (Giroto e Santos, 2002). Infelizmente não é o melhor método para a obtenção de resistividade em amostras flexíveis e porosas. Por isso, os valores de resistividade mostrados na Figura 4.4 não são absolutos, mas somente uma indicação da variação da resistividade elétrica com o aumento do TTT.

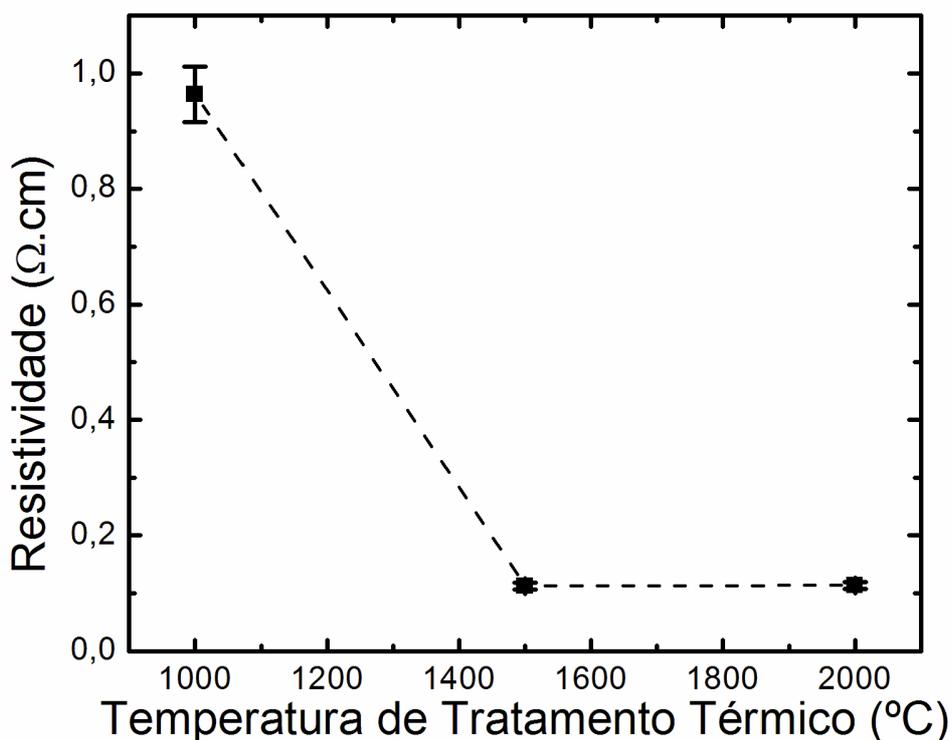


FIGURA 4.4 – Variação da resistividade das FC em função da TTT. A barra de erro foi calculada pelo desvio padrão experimental da média, obtida para 5 medidas em diferentes pontos das amostras.

#### 4.5 Área Superficial

A área superficial das amostras de FC é geralmente obtida através da adsorção de nitrogênio ou criptônio a 77 K usando a equação BET, descrita no Capítulo 3. Esta propriedade é dependente da natureza do material precursor, da TTT e do tratamento superficial realizado na fibra.

A área superficial BET é maior do que a área geométrica, baseada no diâmetro da fibra e na área de um cilindro. Além da área superficial total, alguns pesquisadores calcularam a Área Superficial Ativa (ASA) (Peebles, 1995). Nesse estudo, resultados obtidos para FC comerciais mostram que ASA real fica entre 4 a 13 % da área BET.

A variação na área superficial das três amostras FC estudadas nesta tese em função da TTT, é mostrada na Tabela 4.3. Os valores da Tabela 4.3 são muito próximos aos relatados na literatura (Donnet, 1990). A área superficial das FC é muito pequena, comparando com outros materiais carbonosos, como nanotubos de carbono ( $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e carbono ativado ( $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (Frackowiak e Béguin, 2001). Esses autores mostram que a área superficial das FC aumenta consideravelmente sobre um tratamento superficial oxidativo, por exemplo, com ácido nítrico ou peróxido de hidrogênio. Após o tratamento com peróxido de hidrogênio a área superficial obtida pelo método BET foi de  $64 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esse aumento é atribuído à criação de microporos, na forma de superfícies rachadas pelo tratamento oxidativo.

A partir da Tabela 4.3, observa que o aumento da TTT provoca uma diminuição da área superficial. As FC preparadas em baixas TTT possuem uma estrutura menos organizada, conforme apresentado nos estudos de espectroscopia de espalhamento Raman e DRX, com grande quantidade de microporos, conduzindo a uma maior área superficial. Com o aumento da TTT muitos poros são fechados resultando, assim, numa diminuição da área superficial.

TABELA 4.3 – Área superficial das FC após TTT.

Amostra	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
FC-1000	1,51
FC-1500	0,77
FC-2000	0,33



## CAPÍTULO 5

### CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO FILME DE DIAMANTE DEPOSITADO SOBRE AS FC

Este capítulo mostra os resultados da formação do filme de diamante sobre as FC. Os filmes de diamante apresentados aqui possuem nível de dopagem em torno de  $1,9 \times 10^{19}$  átomos.cm<sup>-3</sup>, pois nesta dopagem tem-se uma porcentagem mínima de impurezas, além do baixo valor da tensão total no filme de diamante obtido, aliado ao fato de possuir uma alta qualidade cristalográfica (Silva, 2001). Esses fatores são importantes para que as variações estruturais e morfológicas dos filmes sejam influenciadas pela interação com o substrato e não pela dopagem. Este é o principal propósito do estudo mostrado neste capítulo. As amostras DDB/FC são em forma de discos com 18 mm de diâmetro e 1,5 mm de altura. As amostras foram crescidas em ambos os lados formando uma estrutura tridimensional de diamante.

A qualidade do filme de diamante depositado foi afetada pela microestrutura das FC após a TTT. FC com estruturas mais organizadas (> TTT) apresentaram grãos maiores e mais facetados, com o predomínio da face triangular (111) do diamante.

A morfologia e a espessura do filme de diamante foram analisadas via MEV. Espectroscopia de espalhamento Raman e DRX foram as técnicas utilizadas para análise estrutural do filme de diamante depositado.

#### 5.1. Análise da Morfologia e da Espessura dos Filmes de Diamante

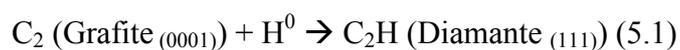
A morfologia do filme de diamante sobre as amostras DDB/FC-1000 (A), (A1) e (A2), DDB/FC-1500 (B), (B1) e (B2) e DDB/FC-2000 (C), (C1) e (C2) estão mostradas na Figura 5.1. Observa-se que, a morfologia do filme de diamante depositado foi influenciada pela microestrutura das FC após o TTT. O filme de diamante na amostra DDB/FC-2000 (estrutura mais organizada) apresenta grãos maiores, mais facetados e com maior predomínio da face piramidal (111) do diamante.

Para um cristal de forma cúbica, somente as três superfícies de baixo índice (100), (110) e (111) formam superfícies planas. Superfícies com índices altos formam degraus cujas faces são formadas pelas superfícies de baixo índice. Diamante natural ou sintetizado por alta pressão e alta temperatura, normalmente são cristalizados em forma octaédrica, cujas faces são planos (111), ou em forma dodecaédrica, cujas faces são planos (110). A forma cúbica, com faces (100) é menos comum (Corat, 1993).

Filmes policristalinos crescidos por CVD usualmente consistem de cristais com orientação cristalina (111) e/ou (100). Superfícies (110) não são normalmente observadas por terem taxas de crescimento maiores nas condições de crescimento (Corat, 1993). Sob condições de crescimento lento (baixa pressão parcial de  $\text{CH}_4$ , baixa temperatura) as faces piramidais (111) tendem a ser mais evidentes. Faces (100), apresentando tanto forma retangular quanto quadrada, começam a se tornar predominantes à medida que a concentração relativa de  $\text{CH}_4$  na mistura e/ou a temperatura do substrato é aumentada (Barquete, 2002).

A superfície (111) consiste de anéis com 6 átomos de carbono, na forma de cadeira. Cada átomo de carbono tem uma ligação livre que é perpendicular à superfície. Os átomos de carbono da superfície são igualmente espaçados, caracterizando uma reconstrução (1 x 1) (Corat, 1993). A partir dessas informações, o possível mecanismo de nucleação do diamante sobre as FC se daria a partir das ligações de bordas das camadas gráficas, usando o mesmo mecanismo de nucleação de diamante em substratos carbonosos discutido no Capítulo 2.

A amostra FC-2000 apresenta uma estrutura mais organizada, semelhante à estrutura da grafite (Capítulo 4). O plano basal da grafite (0001) possui um arranjo geométrico similar ao plano do diamante (111), por isso os cristais de diamante formados têm uma orientação preferencial com o plano do diamante (111) paralelo ao plano gráfico basal (0001) (Item 2.3). Isso explicaria o maior predomínio dos cristais piramidais no filme de diamante depositado sobre a amostra FC-2000. Seguindo este argumento, a formação do diamante (111) a partir da grafite (0001) é dada pela Reação 5.1 (Ting e Lake, 1994).



A energia livre padrão da reação acima é de  $-24,5$  kcal/mol a 1000 K, indicando assim uma direção favorável para a formação do diamante (111). A célula unitária do diamante hidrogenado (111) consiste de dois átomos de carbono. Um átomo é ligado a outros 4 átomos de carbono, com hibridização  $sp^3$ . O outro átomo de carbono é ligado a 3 outros átomos de carbono e um átomo de hidrogênio.

É válido ressaltar que existem alguns fatores que influenciam no tamanho do grão durante o crescimento do filme de diamante. Esses estão relacionados com as condições experimentais para o crescimento do filme, como por exemplo, a distância entre o filamento de tungstênio e o substrato, a temperatura, etc. Como todos os cuidados foram tomados para manter todas as condições dos experimentos similares, o decréscimo do tamanho de grão em função da TTT das FC pode ser considerado consistente.

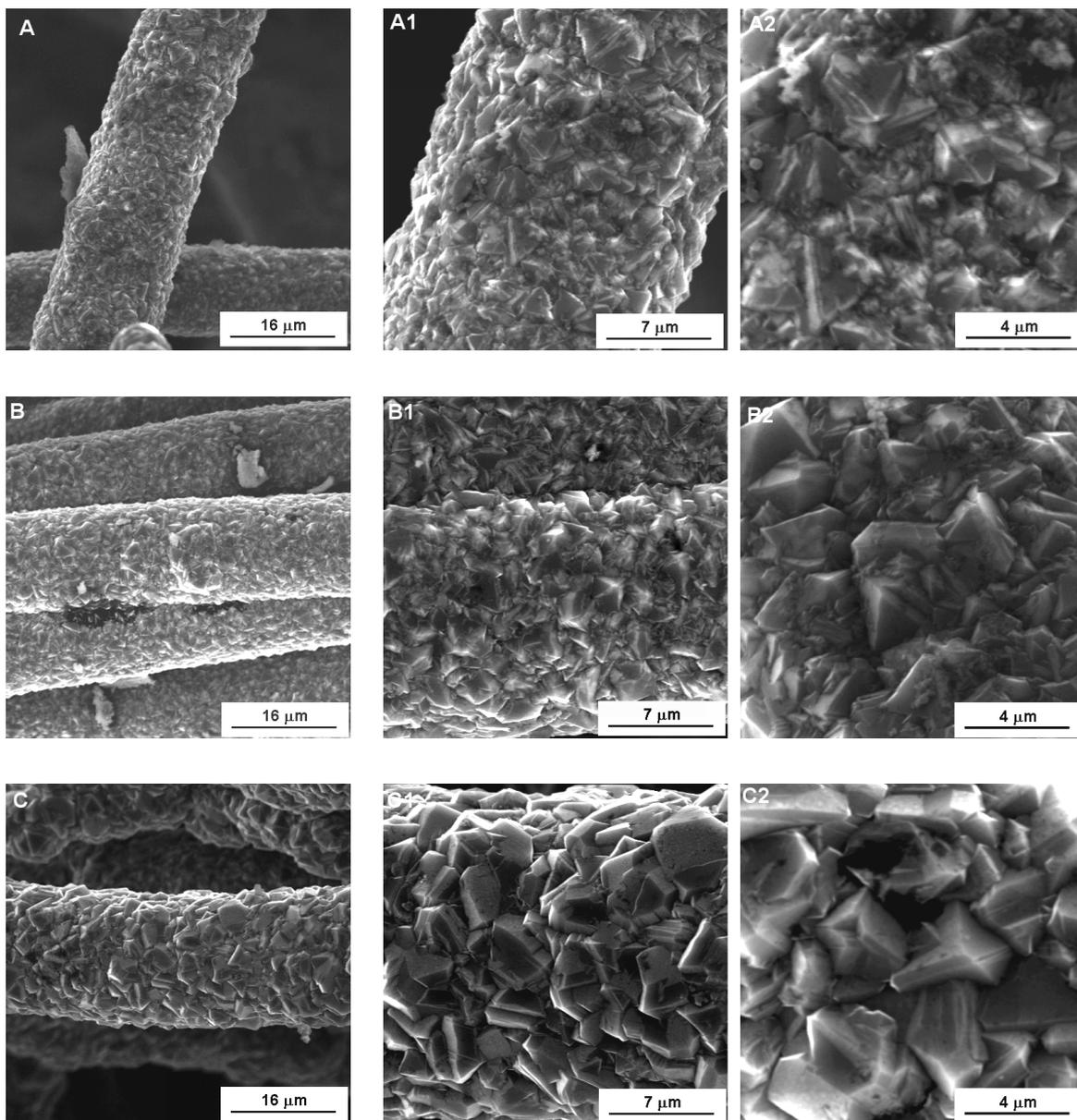


FIGURA 5.1 – Imagens MEV dos filmes de diamante sobre as FC: (A e A1) DDB/FC-1000, (B e B1) DDB/FC-1500 e (C e C1) DDB/FC-2000. Tempo de deposição de 20 h, concentração de  $\text{CH}_4$  em  $\text{H}_2$  de 0,5 % e temperatura do substrato de  $720^\circ\text{C}$ .

A nucleação de diamante nos planos basais das FC produzidas a partir da fase vapor (VGCF) é proposta por Ting e Lake (1994b). A nucleação basal ocorreria na porção final da fibra VGCF, onde os planos basais estariam mais expostos. As fibras de PAN e VGCF apresentam características estruturais diferentes. A microestrutura da fibra

VGCF é formada por camadas de carbono formando três anéis ao redor da região central da fibra, com o eixo-c perpendicular à direção longitudinal das fibras (referência). Por outro lado, a microestrutura da fibra de PAN exibe um arranjo desordenado dos anéis aromáticos (Capítulo 2).

As imagens da Figura 5.2 mostram em evidência o filme de diamante na porção final da fibra. O filme de diamante recobriu toda a fibra e a possível nucleação de diamante no plano basal ocorreria principalmente nesta região. Lembrando também que o grau de ordenamento das fibras de PAN é restrito às partes mais externas das mesmas, a fibra de PAN é composta por um núcleo mais desorganizado, que estaria assim contribuindo para o tipo de nucleação basal.

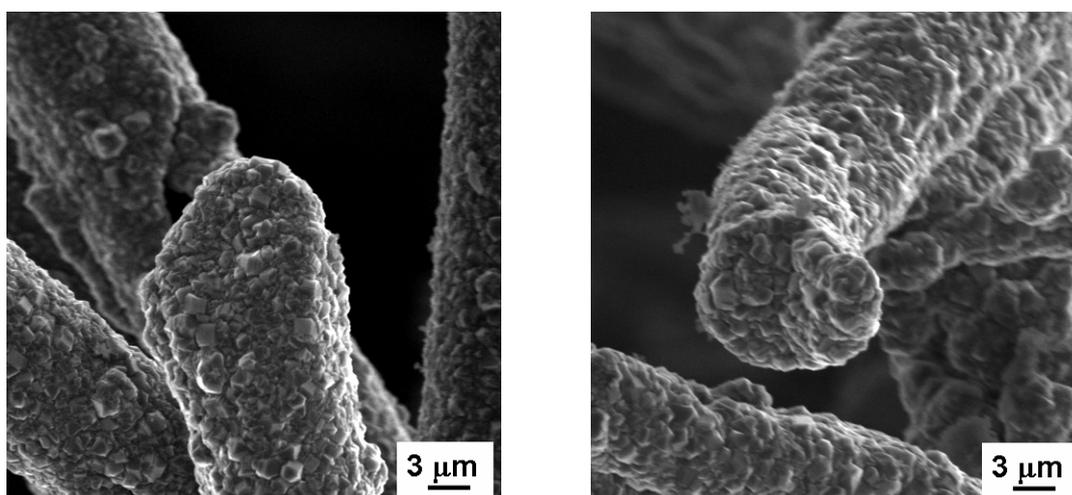


FIGURA 5.2 – Micrografias do filme de diamante na parte final das FC. Imagens retiradas da amostra DDB/FC-1000, com tempo de deposição de 20 h e concentração de  $\text{CH}_4$  de 0,5 % em  $\text{H}_2$ .

Outro aspecto importante é a espessura do filme de diamante formado na fibra e se essa espessura é influenciada pelo tratamento térmico realizado nas fibras antes da deposição. Na Figura 5.3 estão as imagens MEV da espessura do filme de diamante depositado nas três amostras de FC e na Tabela 5.1 encontram-se os valores. O tratamento térmico não influenciou na espessura dos filmes de diamante, que ficou em torno de 3 μm. Resultados diferentes para as fibras VGCF são relatados na literatura (Ting e Lake, 1994a). Fibras VGCF apresentaram uma espessura maior com o aumento da TTT (indo de 0,6 a 1,8 μm com TTT de 2500 °C). Não existe na literatura resultados

sobre a variação da morfologia e espessura dos filmes de diamante depositados sobre fibras de PAN em diferentes TTT, o que permite ressaltar como sendo uma contribuição desta tese.

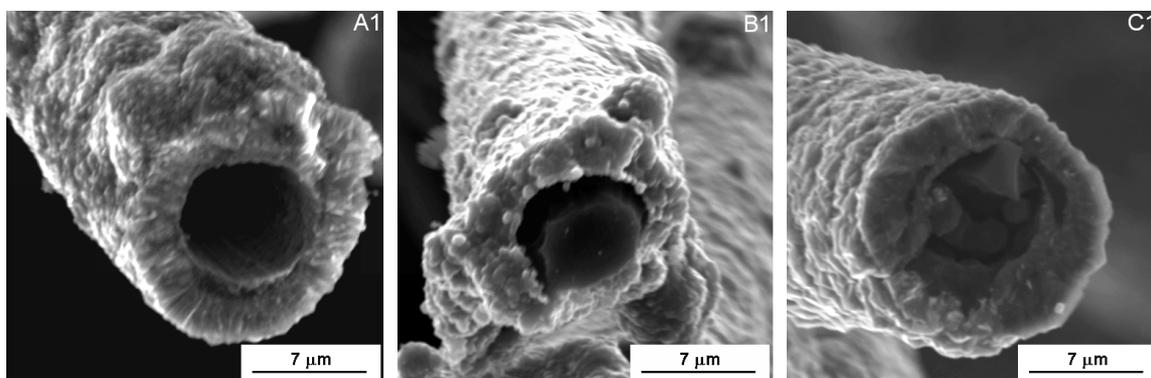


FIGURA 5.3 – Imagens MEV da espessura do filme de diamante sobre as FC: DDB/FC-1000 (A1); DDB/FC-1500 (A2) e DDB/FC-2000 (C1). Tempo de deposição de 20 h e concentração de CH<sub>4</sub> de 0,5 % em H<sub>2</sub>.

Adicionalmente, a Tabela 5.1 lista a variação no diâmetro das fibras antes e após a deposição do filme de diamante. O *etching* provocado pelo hidrogênio atômico provocou uma diminuição de 18 % no diâmetro das FC. Ou seja, mesmo com o pré-tratamento realizado sobre as FC antes da deposição, ocorreu um ataque nas ligações sp<sup>2</sup> das fibras pelo hidrogênio atômico. Durante 20 h de deposição, as fibras perderam aproximadamente 1,8 µm de diâmetro. Fibras VGCF com 72 h de crescimento perderam mais de 80 % do diâmetro das fibras (Ting e Lake, 1994b). Esse tipo de comportamento também deve ser esperado com o aumento do tempo de deposição do filme de diamante, mas com menor intensidade, devido aos diferentes índices de grafitação. As fibras VGCF são mais grafitizadas do que as fibras de PAN.

A partir dos dados da Tabela 5.1 nota-se que o ataque químico no diâmetro das fibras foi homogêneo para as três amostras de FC estudadas. Novamente estes resultados são diferentes para as fibras VGCF. A fibra VGCF com maior TTT apresentou uma menor variação no diâmetro das fibras, justamente por sua estrutura mais grafítica (Ting e Lake, 1994b).

Finalmente, vale salientar que o carbono proveniente das FC pode providenciar uma fonte de carbono extra para o crescimento do diamante, além do carbono proveniente das moléculas de CH<sub>4</sub> introduzidas durante o crescimento, contribuindo para um aumento da taxa de crescimento do filme de diamante.

TABELA 5.1 – Diâmetro das fibras ( $d_f$ ) antes e após a deposição dos filmes de diamante e a espessura da camada de diamante depositada ( $e$ ). A deposição foi obtida com uma concentração de CH<sub>4</sub> de 0,5% em H<sub>2</sub>.

Amostras	$d_f$ ( $\mu\text{m}$ )		$e$ ( $\mu\text{m}$ )
	Antes	Após	
FC-1000	10	8,19	~3,0
FC-1500	10	8,20	~3,0
FC-2000	10	8,19	~3,0

## 5.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Na Figura 5.4 estão mostrados os espectros Raman dos filmes de diamante crescidos sobre as DDB/FC-1000 (A), DDB/FC-1500 (B) e DDB/FC-2000 (C). Os espectros evidenciam o pico em torno de 1332 cm<sup>-1</sup> que é a linha característica do diamante, indicando assim que o filme é constituído principalmente de cristais de diamante, confirmando os resultados MEV. Nos espectros (A) e (B) aparece uma banda em torno de 1550 cm<sup>-1</sup> que é atribuída às fases gráficas desordenadas. No espectro (C) estas fases gráficas não estão evidentes.

Outro aspecto observado a partir dos espectros de espalhamento Raman é a diminuição do deslocamento da linha Raman característica do diamante (1332 cm<sup>-1</sup>) com o aumento da TTT das FC. Esta variação da frequência da linha do diamante tem sido usada por muitos autores para calcular a tensão residual total no filme de diamante. A tensão residual total é uma combinação da tensão térmica e da tensão intrínseca. A tensão térmica se origina do processo de resfriamento depois da deposição, devido à diferença do coeficiente de expansão térmica entre o filme de diamante e o substrato. A tensão

intrínseca pode ser gerada devido à incorporação de impurezas, porosidade e hidrogênio nos contornos de grão.

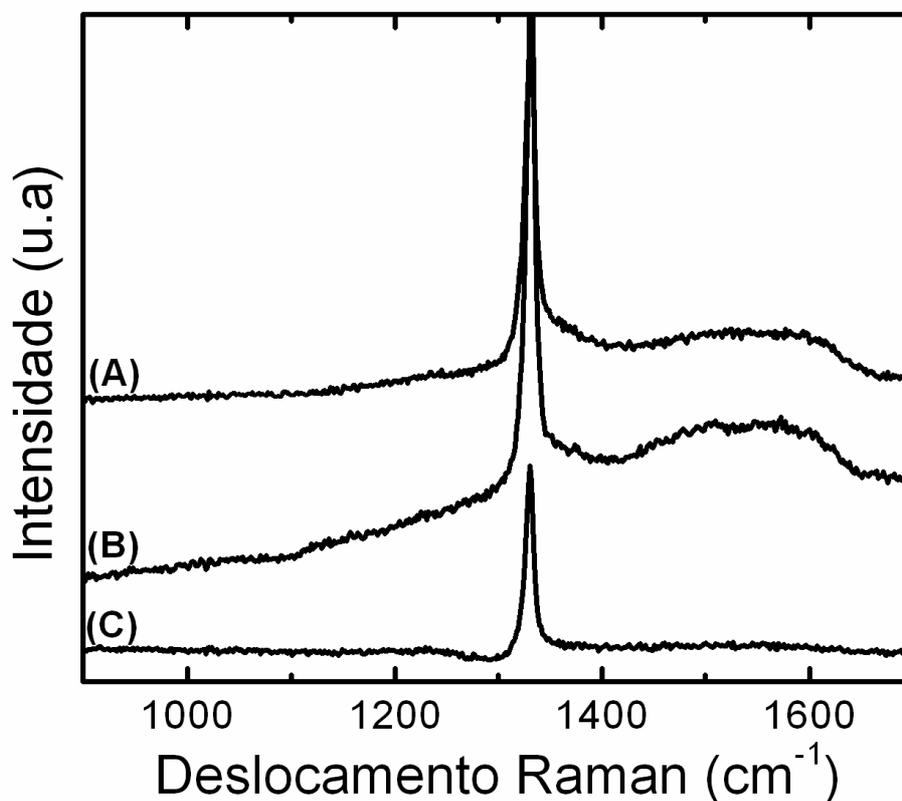


FIGURA 5.4 – Espectros Raman dos filmes de diamante crescidos sobre as FC: (A) DDB/FC-1000, (B) DDB/FC-1500 e (C) DDB/FC-2000.

A diferença entre o deslocamento da linha Raman do filme de diamante e o deslocamento da linha Raman do diamante natural ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) foi usada para calcular a tensão residual total no filme, obteve-se uma média de cinco varreduras em cinco diferentes pontos da amostra, para melhorar a estatística dos dados Raman. Para obter uma avaliação quantitativa da tensão total, os espectros Raman foram ajustados por curvas Lorentzianas depois da subtração do *background*. Análises em diamante natural (Boppart et al., 1985) e diamante *SHOCK* (Lipp et al., 1997), que consiste em cristais de diamante em diferentes tamanhos, mostram um deslocamento de linha linear de  $2,87 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Valores até três vezes menores podem ser encontrados na literatura (Schreck

et al., 2000). Neste estudo foi usado o valor do diamante SHOCK por causa da similaridade morfológica com o diamante-CVD. O valor conduz à Equação 5.1:

$$\sigma \cong - (\Delta\nu / 2,87) \quad (5.1)$$

onde  $\Delta\nu$  é a diferença do deslocamento Raman no filme de diamante em comparação com o deslocamento Raman no diamante natural. Um valor positivo ou negativo de  $\Delta\nu$  corresponde à uma tensão tensiva ou compressiva, respectivamente.

A tensão total obtida a partir da espectroscopia de espalhamento Raman para as três amostras estudadas está apresentada na Figura 5.5 A. Observa-se que aumentando-se a TTT nas fibras, aumenta-se a tensão, que é tensiva, do filme de diamante depositado. As imagens MEV do filme de diamante FC-2000 revelam grãos maiores e mais facetados e isto estaria contribuindo para uma elevação da tensão.

Outro aspecto adicional é a largura a meia altura do pico do diamante (FWHM). A diminuição da FWHM do pico Raman, também, indica uma melhora na qualidade do filme de diamante. Como pode ser verificado na Figura 5.5 B, a amostra DDB/FC-2000 apresenta uma redução significativa da FWHM indicando, assim, que este filme teria uma melhor qualidade em relação aos demais.

A partir da análise quantitativa dos espectros de espalhamento Raman da Figura 5.4 foi calculada, também, a quantidade de diamante presente no filme ( $C_d$ ), também chamada de pureza do filme de diamante (Ferreira et al., 2002a; Wang, L. et al. 1996). O ajuste nos picos de espalhamento Raman foi feito utilizando-se linhas Lorentzianas para separar as contribuições do diamante e das fases gráficas. Para ajustar a banda larga em  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , foi necessário levar em conta três diferentes contribuições: Os picos D e G da grafite policristalina em torno de  $1345$  e  $1560 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e uma banda de menor intensidade, também da grafite, em torno de  $1470 \text{ cm}^{-1}$ .

A Equação 5.2 foi utilizada para calcular a quantidade de diamante presente no filme.

$$C_d = 100 A_d / (A_d + \Sigma A_i / 50) \quad (5.2)$$

onde  $A_d$  e  $A_i$  são as áreas das curvas ajustadas que correspondem ao pico de espalhamento Raman do diamante em torno de  $1332\text{ cm}^{-1}$  e as bandas gráficas, respectivamente. A variação  $C_d$  sobre as três amostras de FC está mostrada na Figura 5.5 C.

Com estes resultados, deduz-se que filmes de diamante crescidos em substratos com estruturas mais organizadas, apresentam filmes de diamante com melhor pureza. A ausência da banda  $sp^2$  no espectro de espalhamento Raman do filme de diamante na amostra DDB/FC-2000 já era um bom indício da qualidade deste filme. E essa qualidade estaria relacionada à melhor interação do diamante com uma estrutura mais gráfica, como indica os modelos de crescimento de diamante em materiais carbonosos discutidos no Capítulo 2.

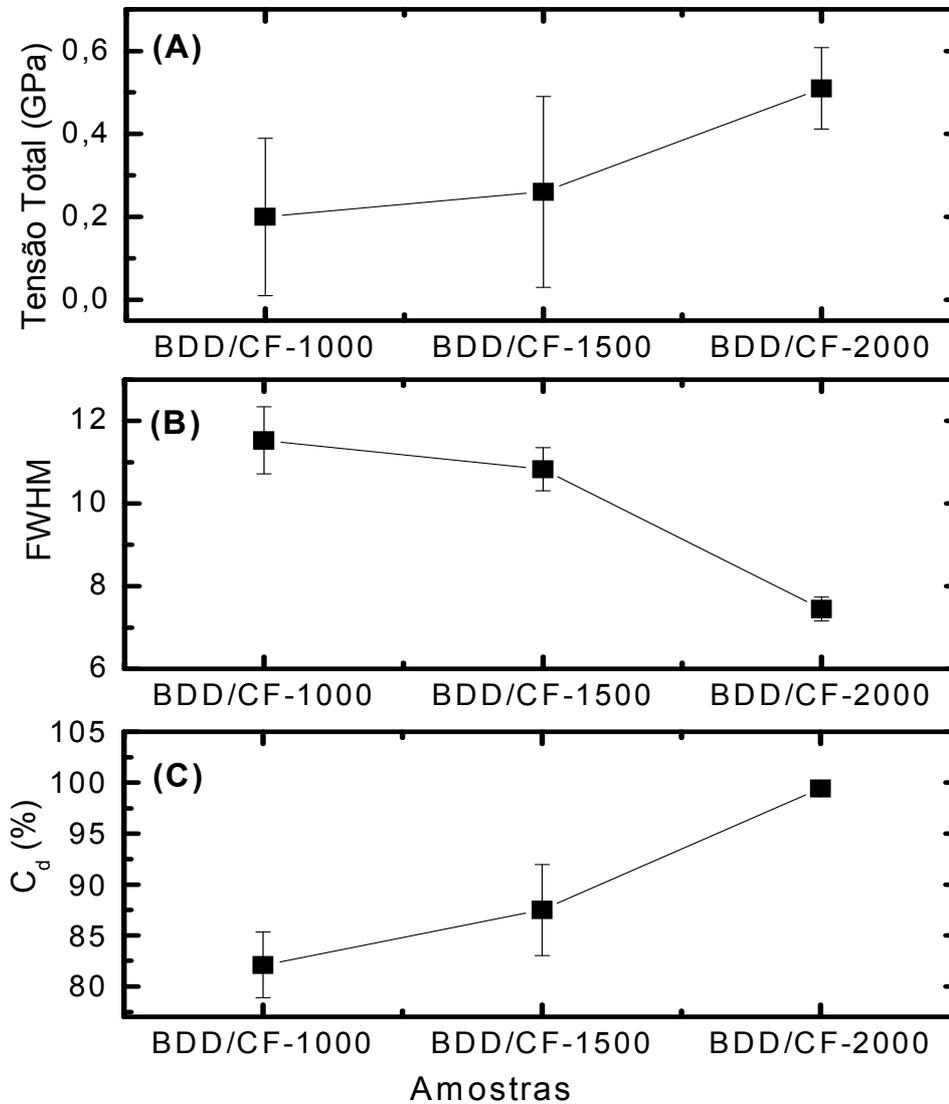


FIGURA 5.5 – Variação da tensão total, da largura a meia altura (FWHM) e da quantidade do filme de diamante ( $C_d$ ) em relação às três amostras de DDB/FC estudadas. O tempo de deposição do filme de diamante foi de 20 h, concentração de  $CH_4$  de 0,5 % em  $H_2$  e temperatura do substrato de 720 °C. A barra de erro foi calculada pelo desvio padrão experimental da média, obtida para 5 medidas em diferentes pontos das amostras.

### 5.3. Difração de raios x (DRX)

Para os filmes de diamante CVD, os experimentos de DRX têm sido usados para medir parâmetros da rede cristalina e a determinação da textura dos filmes. Os padrões de difração também são usados para diferenciar entre as diferentes fases do carbono cristalino.

Para obter um padrão característico de um filme de diamante é necessário que o filme esteja suficientemente cristalino (por exemplo, com tamanho de cristalito em torno de 10 nm ou mais) (David, 1993). Devido à alta simetria do sistema cúbico poucos planos de difração são permitidos (planos de difração permitidos (hkl) são: (111), (220), (311), (400), (331), etc., com h,k,l todos ímpar ou par). Além disso, no caso de diamante orientado ao acaso, somente o pico de difração (111) é relativamente forte. Os picos de difração podem ser deslocados, alargados ou apresentar assimetria, resultados de defeitos, tensão ou tamanho de cristalito pequeno (Davis, 1993).

Na Figura 5.6 estão apresentados os padrões de difração das amostras DDB/FC-1000 (A), DDB/FC-1500 (B) e DDB/FC-2000 (C) com os picos devidamente indexados. Os difratogramas apresentados evidenciam a cristalinidade dos filmes de diamante crescidos por HFCVD, através dos picos característicos das reflexões dos planos (111), (220) e (311) da estrutura cristalina do diamante. Através destes picos foi feita uma análise da qualidade cristalográfica do diamante.

As larguras a meia altura (FWHM) de cada pico foram obtidas diretamente do espectro da Figura 5.6 e são mostradas na Figura 5.7 A como uma função do TTT das FC. A existência de um FWHM mínimo definido indica que há um máximo definido da qualidade cristalina nesta faixa. As amostras DDB/FC-1500 e DDB/FC-2000 foram as que obtiveram os menores FWHM, ou seja, uma melhor qualidade do filme de diamante, confirmando os resultados de espectroscopia de espalhamento Raman.

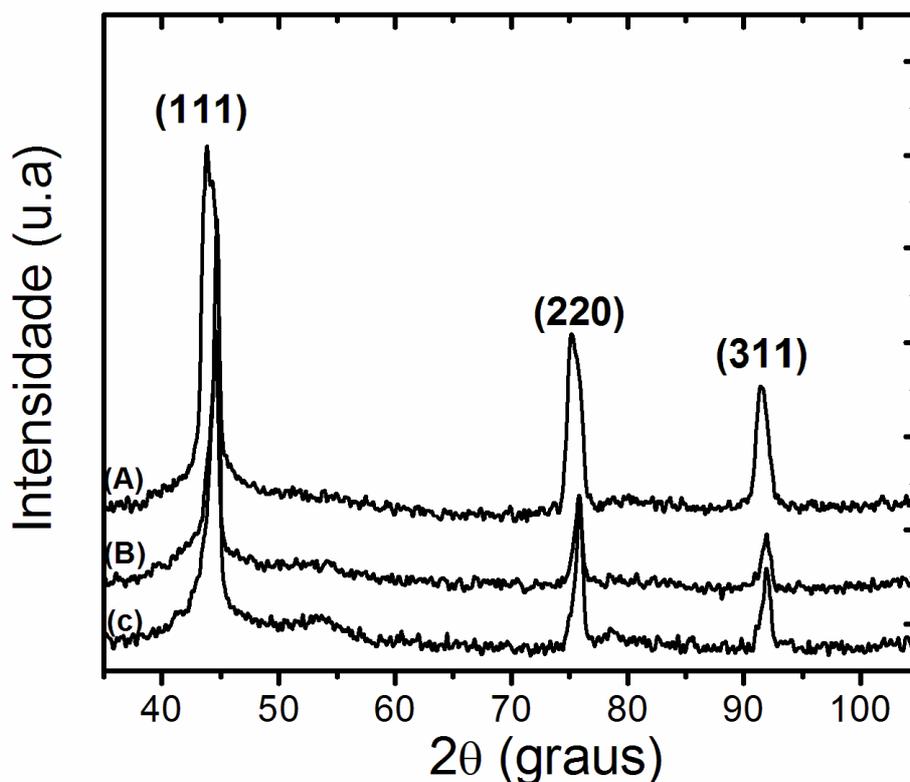


FIGURA 5.6 – Padrões de difração das amostras DDB/FC-1000 (A), DDB/FC-1500 (B) e DDB/FC-2000 (C). A variação do ângulo  $2\theta$  foi de 35 a 105°.

As razões entre as intensidades dos padrões de difração para os planos (111) e (220) dos filmes de diamante em função da TTT das FC são apresentadas na Figura 5.7 B. As intensidades relativas em difração de raios x são, proporcionais ao volume total do cristal com a orientação cristalográfica perpendicular a superfície (geometria de reflexão usual em difração de raios x) (Ascarelli et al., 1996). O gráfico apresenta um drástico aumento da razão  $I_{111}/I_{220}$  para a amostra DDB/FC-2000, indicando assim que o filme de diamante apresenta uma orientação dominante com o plano (111) do diamante.

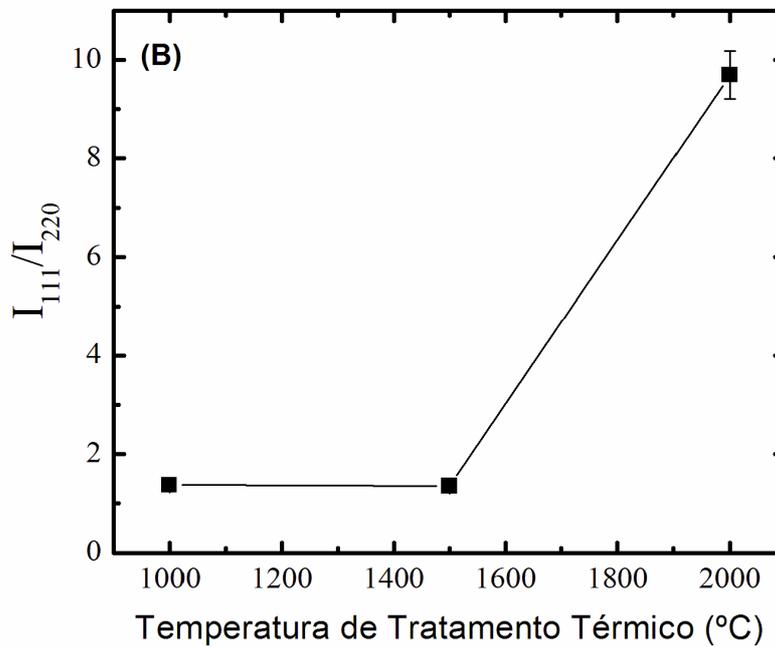
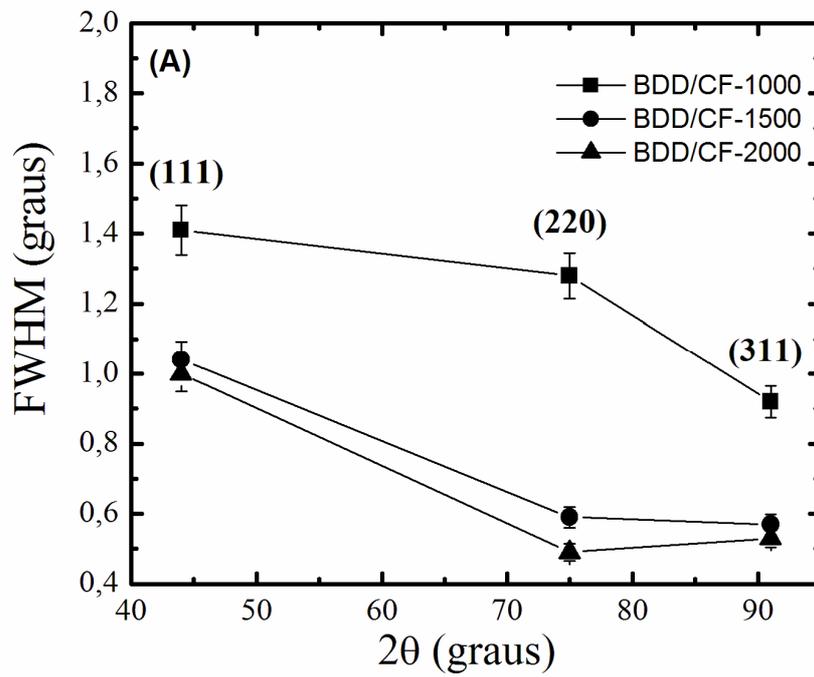


FIGURA 5.7 – (A) Variação da FWHM das reflexões do diamante em função da TTT das FC. (B) Variação da razão entre as intensidades para os padrões de difração (111) e (220) com o aumento da TTT das FC.

A formação de filmes de diamante ocorre em dois estágios distintos, nucleação e crescimento. A nucleação acontece na interface sólido-gás, preferencialmente em defeitos e imperfeições do substrato. O cristal cresce a partir de um sítio de nucleação. Primeiro, são formados cristais individuais e, após ter atingido uma dada densidade, praticamente não ocorre mais nucleação, mas um processo de coalescência do filme.

A densidade de núcleos é um aspecto essencial para a textura do filme. Quanto maior o número de núcleos, menores serão os grãos na coalescência do filme e menores serão as facetas cristalinas na superfície e a rugosidade final.

A morfologia observada para a amostra DDB/FC-2000 pode ser explicada considerando-se três importantes contribuições.

1. A TTT altera a microestrutura das FC, indo de um estado turbostrático a um estado mais organizado (ver Capítulo 4). É conhecido que poucos defeitos permanecem nas FC com o aumento da TTT (Donnet e Bansal, 1990). Com isso, a densidade de núcleos decai e maiores são os grãos antes da coalescência do filme.

2. A presença de oxigênio resulta em uma maior taxa de nucleação. A porcentagem atômica de oxigênio diminui com o aumento da TTT, indo de 8% para a FC-1000 para 6% para a FC-2000 (Dhakate e Bahl, 2003). O resultado é uma menor densidade de nucleação na amostra FC-2000.

3. A nucleação de diamante ocorre preferencialmente nas ligações das bordas das camadas grafíticas. Como o plano basal da grafite possui um arranjo geométrico similar ao plano do diamante (111), isso justificaria a maior presença da face piramidal (111) do diamante na amostra FC-2000 como, também, a maior pureza deste filme.

Todas estas contribuições explicariam uma superfície de diamante sobre a amostra FC-2000 com maiores grãos, maior pureza e um predomínio da face piramidal do diamante (111) comparando-se com a superfície de diamante das outras duas amostras FC-1000 e FC-1500.



## CAPÍTULO 6

### APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Neste capítulo é discutido o comportamento eletroquímico frente à intercalação de íons de lítio nos eletrodos de DDB/FC e FC. Primeiramente, foi investigado o comportamento eletroquímico dos eletrodos de FC para a escolha do melhor substrato para o crescimento dos filmes de diamante dopados. Melhor substrato é aquele com maior capacidade de armazenamento, ou seja, maior quantidade de moles de  $\text{Li}^+$  intercalados na sua estrutura. A partir da escolha do substrato, o filme de diamante foi depositado em diferentes concentrações de boro. A concentração de boro na estrutura do diamante teve um efeito significativo na capacidade de armazenamento do eletrodo. As possíveis contribuições para esse efeito estão também discutidas neste capítulo.

#### 6.1 Comportamento Eletroquímico Frente à Intercalação de Íons de Lítio nos Eletrodos de FC

As curvas de carga e descarga para os eletrodos de FC-1000 (A), FC-1500 (B) e FC-2000 (C) e a variação da capacidade específica em função do número de ciclos estão mostradas na Figura 6.1. Os ciclos de carga/descarga permitem obter com precisão a capacidade específica destes eletrodos e também observar a perda de capacidade em cada ciclo. A transferência de carga ou reação redox durante os ciclos de carga e descarga envolve o lítio e a matriz estrutural na qual o lítio será inserido ou extraído (mudança de estado de oxidação do eletrodo). A carga Faradaica é proporcional à quantidade de lítio que é inserida ou extraída nos eletrodos. A variação do potencial em função da concentração de lítio depende da variação do nível de Fermi e da ocupação do lítio na estrutura (Rosolen, 2004). A forma da curva de potencial *versus* capacidade específica reflete a presença de transições de fase, quando presentes.

Do ponto de vista termodinâmico as baterias de íons de lítio possuem uma força eletromotriz que depende da diferença de potencial químico de íons e elétrons no interior de cada eletrodo. O potencial termodinâmico das baterias de íons de lítio

depende da atividade química do íon lítio (ocupação do lítio nos sítios da estrutura do composto) e dos elétrons (nível de Fermi) nos eletrodos (Trasatti, 1990). O potencial termodinâmico  $E$  ( $nFE = \Delta G$ ) é expresso de acordo com a Equação 6.1.

$$E = (\mu_{Li}^c - \mu_{Li}^a) / ne^- , (n \text{ elétrons trocados na reação}) \quad (6.1)$$

Onde  $\mu_{Li}^c - \mu_{Li}^a = (\mu_{Li}^c - \mu_{e^-}^c) - (\mu_{Li}^a - \mu_{e^-}^a)$ , sendo  $\mu_{Li}$  o potencial químico dos íons  $Li^+$  e  $\mu_{e^-}$  o potencial dos elétrons, no cátodo “c” ou ânodo “a”. Tal propriedade explica porque as características estruturais e eletrônicas dos eletrodos juntamente com a concentração de lítio irão determinar o perfil de variação do potencial termodinâmico dos eletrodos.

Como mostra a Figura 6.1, a variação do potencial dos eletrodos de FC ocorre de maneira contínua com a inserção ou extração de íons de lítio, sem a presença de patamares característicos do eletrodo de grafite (Item 2.2). Fora das condições termodinâmicas ( $i \neq 0$ ) o desempenho da carga/descarga dos eletrodos (taxa, ciclabilidade, capacidade reversível, perfil de voltagem, alta-descarga) passa a depender de muitas outras propriedades físico-químicas dos eletrodos e eletrólitos (Blomgren et al., 1999; McEwen et al., 1999; Megahed et al., 1994; Rosolen, 2004; Winter et al., 1998), tais como:

1. condutividade eletrônica do material;
2. morfologia e superfície (forma, distribuição de tamanho e poros dos grãos, porosidade);
3. alterações estruturais e mecânicas do eletrodo e do material eletródico induzidas pela variação na concentração de íons de lítio (tensão, transições de fase, desordem, interface superfície eletrodo/eletrólito, etc);
4. estabilidade química dos eletrólitos e eletrodos.

A capacidade de descarga dos eletrodos FC diminuiu com o aumento da TTT, indo de 200 a 140 mAh.g<sup>-1</sup> para os eletrodos FC-1000 e FC-2000 respectivamente, durante a primeira descarga. Isso mostra que o tratamento térmico tem um efeito significativo na

capacidade de armazenamento dos eletrodos em virtude das modificações estruturais que ocorrem durante o tratamento térmico.

Com o aumento da TTT, a estrutura fica mais organizada e por isso teria poucos sítios disponíveis para a intercalação. Os sítios disponíveis são definidos como regiões de transporte e armazenamento de lítio na estrutura carbonosa, que para as FC poderiam ser as bordas, a superfície basal ou na cavidade das fibras. Para o eletrodo FC-1000 com áreas mais desordenadas, a quantidade de microporos é maior (área BET maior, Capítulo 4) e por isso facilitaria os sítios de intercalação. Além disso, como foi mencionado no Item 2.2, a capacidade específica de carbonos poliméricos é proporcional à quantidade de hidrogênio na estrutura do material. Os íons lítio estão de algum modo próximo ao hidrogênio. Como o hidrogênio é removido com o aumento da TTT, a carga específica diminui.

Finalmente, um outro fator importante é a condutividade elétrica, como já foi relatado e discutido no Capítulo 2, a resistividade diminui com o aumento da TTT. Este fator afetou a capacidade irreversível do eletrodo. A capacidade irreversível é a fração de carga do eletrodo que não pode ser usada no armazenamento de lítio, e ela é obtida pela diferença entre a capacidade específica de carga durante a polarização positiva (aumento de voltagem) e a capacidade específica de descarga durante a polarização negativa (diminuição da voltagem). A porcentagem da capacidade irreversível encontrada foi de 12, 4 e 3 % para os eletrodos FC-1000, FC-1500 e FC-2000, respectivamente. A maior capacidade irreversível no eletrodo FC-2000 é justificada pelo fato da distribuição corrente-potencial não apresentar-se uniforme dentro do eletrodo.

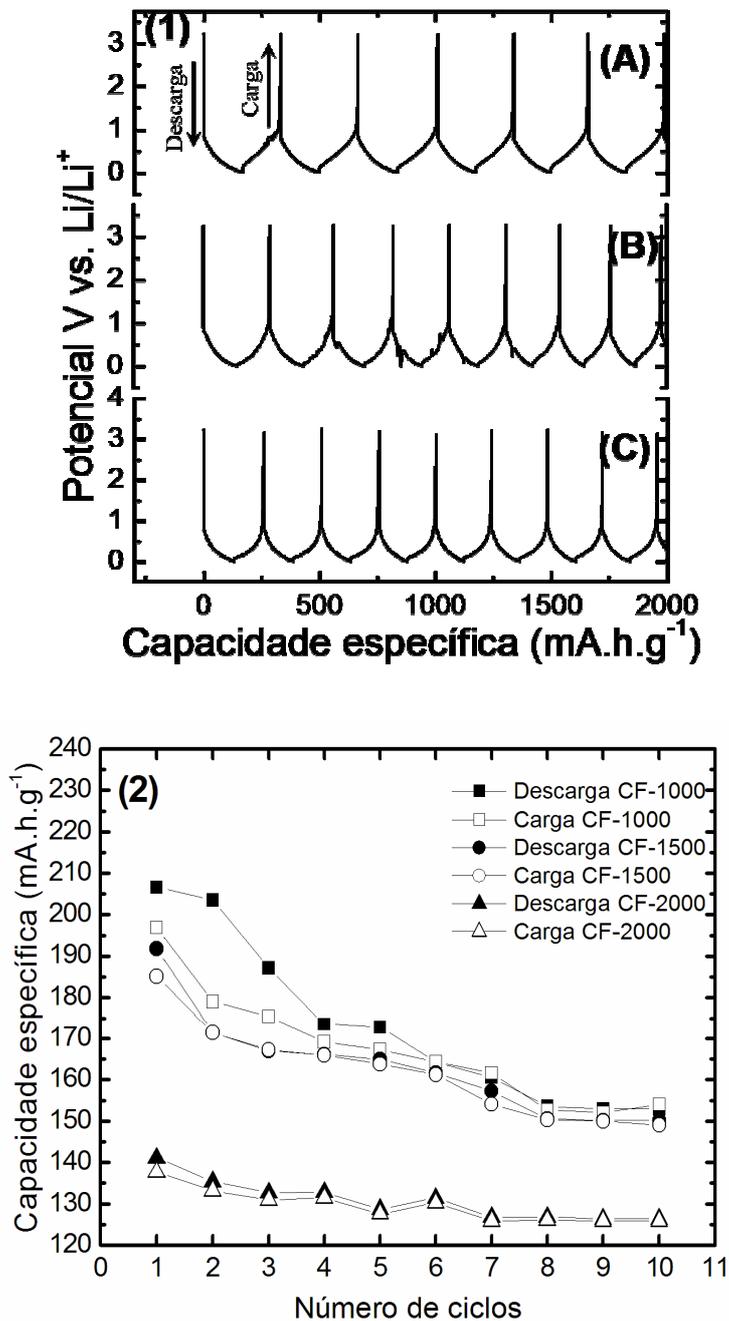


FIGURA 6.1 – (1) Curvas de carga/descarga para os eletrodos FC-1000 (A), FC-1500 (B) e FC-2000 (C) com 1 M de LiPF<sub>6</sub> EC+DEC+DMC, sob uma corrente de 200 μA na faixa de potencial de 3,2 a 0,1 V versus Li/Li<sup>+</sup>. (2) Curva de variação da capacidade específica em função do número de ciclos realizados.

Estes resultados mostram que o efeito da TTT na capacidade específica é dependente da combinação dos sítios disponíveis para a intercalação e a condutividade elétrica da FC utilizada. Os dados apresentados aqui estão de acordo com os encontrados na literatura em relação ao efeito da TTT e a capacidade de armazenamento (Lee, J. et al., 2001; Jung et al., 1997; Wu et al., 1998). Todos os eletrodos de FC da literatura foram preparados com polímero ligante e aditivo de condutividade. Os baixos valores de capacidade específica dos eletrodos de FC justificam a pouca atenção dada as FC como material anódico em baterias de íons de lítio. Uma melhora nas propriedades morfológicas, elétricas é necessária para um melhor desempenho frente à intercalação de íons de lítio.

A deposição do filme de diamante sobre as FC, produzindo um eletrodo compósito é o caminho encontrado nesta tese para uma melhora na capacidade de armazenamento dos eletrodos de FC. Com este objetivo a influência da variação da dopagem no processo de intercalação de íons de lítio nos eletrodos DDB/FC é discutida a seguir.

## **6.2 Comportamento Eletroquímico Frente à Intercalação de Íons de Lítio nos Eletrodos de DDB/FC**

Os eletrodos compósitos DDB/FC-1000 em diferentes dopagens apresentaram o melhor comportamento eletroquímico frente à intercalação de íons de lítio, por isso somente os dados experimentais deste eletrodo estarão discutidos aqui. O processo de intercalação de lítio no eletrodo compósito é uma combinação dos sítios disponíveis no substrato FC e na camada de diamante. O substrato FC-1000 apresenta mais sítios de intercalação, principalmente por sua estrutura mais desorganizada, aumentando, assim, a capacidade de armazenamento no eletrodo compósito.

Antes da análise e discussão do comportamento eletroquímico do eletrodo DDB/FC-1000 nos três diferentes níveis de dopagem, em relação ao processo de armazenamento de íons de lítio, é apresentada uma breve discussão da influência da dopagem com boro na caracterização estrutural e morfológica do filme de diamante obtido neste compósito. O objetivo principal destas análises foi observar os diferentes níveis de dopagem com boro, que são bem estabelecidos nos espectros de espalhamento Raman. A influência da

dopagem com boro na caracterização estrutural e morfológica do diamante crescido sobre silício já foi amplamente estudada (Silva, 2001). A finalidade da variação da dopagem de boro nos eletrodos compósitos DDB/FC-1000 foi estudar como o aumento da concentração de boro no filme de diamante afeta o processo de intercalação de íons de lítio.

### **6.2.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Eletrodos Compósitos**

Conforme mencionado no Capítulo 3, o nível de dopagem estudada para o eletrodo DDB/FC-1000 corresponde à concentração de boro de  $6,5 \times 10^{18}$ ,  $1,9 \times 10^{19}$  e  $1,5 \times 10^{21}$  átomos.  $\text{cm}^{-3}$ . Em virtude disto, os eletrodos DDB/FC-1000 serão denotados como: DDB/FC-1000-I (nível de dopagem de  $6,5 \times 10^{18}$ ); DDB/FC-1000-II (nível de dopagem de  $1,9 \times 10^{19}$ ) e DDB/FC-1000-III (nível de dopagem de  $1,5 \times 10^{21}$ ).

#### **6.2.1.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman**

Na Figura 6.2 estão apresentados os espectros de espalhamento Raman dos eletrodos compósitos DDB/FC-1000-I (Figura 6.2 A), DDB/FC-1000-II (Figura 6.2 B) e DDB/FC-1000-III (Figura 6.2 C). Os resultados mostram uma diminuição em intensidade da linha característica do diamante em  $1332 \text{ cm}^{-1}$  e seu deslocamento no sentido de menor energia (A-C), com o aumento do nível de dopagem. Com o aumento da dopagem surge uma banda em torno de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , evidente principalmente no eletrodo DDB/FC-1000-III (maior dopagem). A banda em torno de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à relaxação da regra de seleção  $k=0$  do espalhamento Raman, devido à presença de uma concentração muito alta de átomos de boro na rede do diamante (Silva, 2001). Além disso, a banda em  $1200 \text{ cm}^{-1}$  é escalonável a partir de espectros de espalhamento Raman do silício amorfo, o que pode caracterizar a banda em  $1200 \text{ cm}^{-1}$  dos espectros da Figura 6.2 B e C, como sendo a banda característica de diamante amorfo.

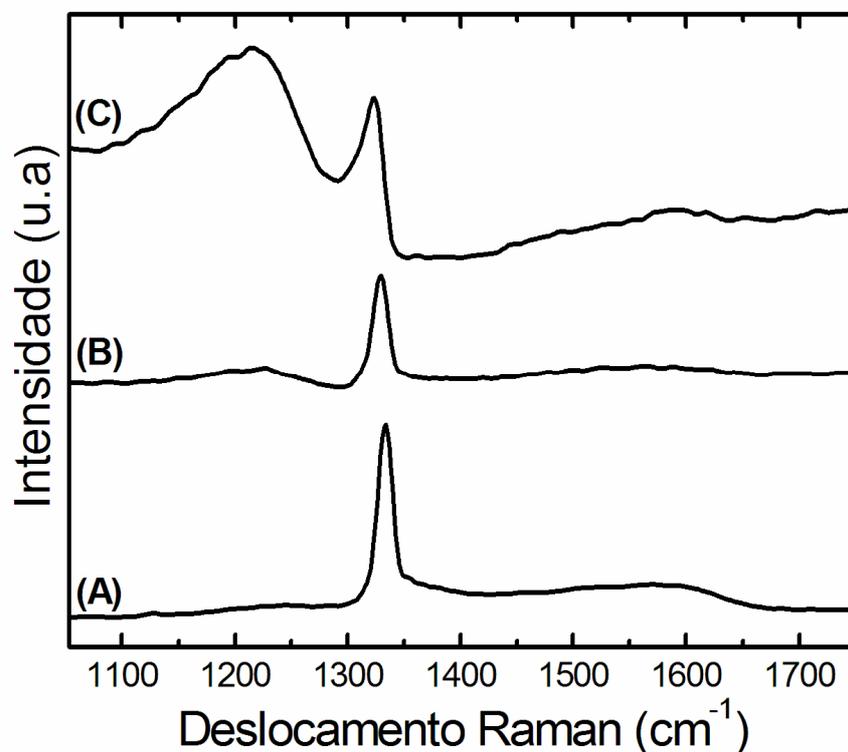


FIGURA 6.2 – Espectros de espalhamento Raman dos eletrodos compósitos DDB/FC-1000 em três diferentes níveis de dopagem com boro. Tempo de deposição de 20 h, concentração de CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub> de 0,5 % e temperatura do substrato de 720 °C. (A) DDB/FC-1000-I (nível de dopagem de  $6,5 \times 10^{18}$ ); (B) DDB/FC-1000-II, (nível de dopagem de  $1,9 \times 10^{19}$ ) e (C) DDB/FC-1000-III (nível de dopagem de  $1,5 \times 10^{21}$ ).

### 6.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV dos filmes de diamante nos eletrodos compósitos DDB/FC-1000, com os três diferentes níveis de dopagem são apresentadas na Figura 6.3. Os filmes de diamante não apresentaram variação na morfologia superficial com o aumento do nível de dopagem. Em eletrodos de diamante sobre silício ocorrem uma diminuição do tamanho dos grãos de 3,3 a 2,2  $\mu\text{m}$ , com o aumento da concentração de boro (Silva, 2001). No caso dos filmes de diamante nos eletrodos compósitos DDB/FC-1000 este

comportamento não é observado. Pelas micrografias da Figura 6.3 nota-se um ligeiro aumento dos grãos para o eletrodo DDB/FC-1000-III (Figura 6.3 C).

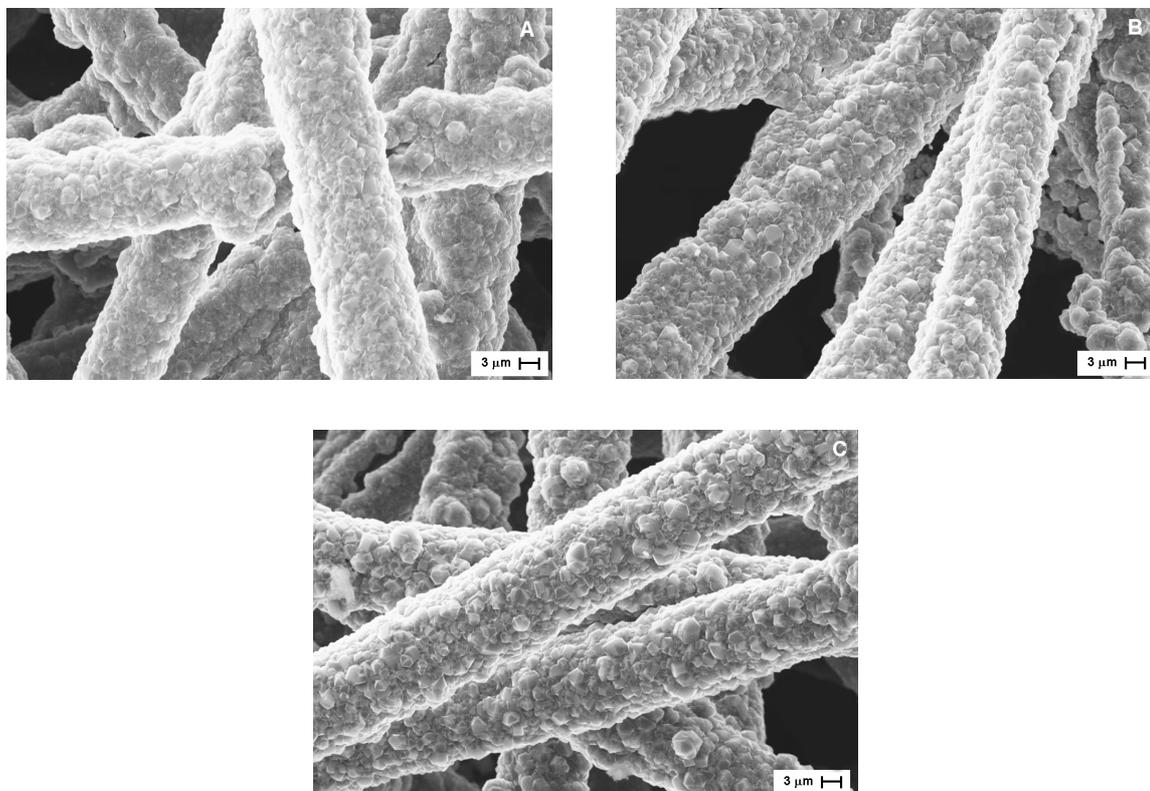


FIGURA 6.3 – Micrografias dos eletrodos compostos DDB/FC-1000 em três diferentes níveis de dopagem com boro. Tempo de deposição de 20 h, concentração de  $\text{CH}_4$  em  $\text{H}_2$  de 0,5 % e temperatura do substrato de 720 °C. (A) DDB/FC-1000-I (nível de dopagem de  $6,5 \times 10^{18}$ ); (B) DDB/FC-1000-II, (nível de dopagem de  $1,9 \times 10^{19}$ ) e (C) DDB/FC-1000-III (nível de dopagem de  $1,5 \times 10^{21}$ ).

A partir dos dados de espectroscopia de espalhamento Raman, com a presença da banda em torno de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , nota-se que a dopagem de boro foi obtida com sucesso para os filmes de diamante depositados sobre as FC. A seguir está apresentado e discutido o comportamento eletroquímico frente à intercalação de íons de lítio para os três eletrodos de DDB/FC-1000, através das técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria cíclica.

### 6.2.2 Voltametria Cíclica

Os ciclos voltamétricos foram realizados em velocidades de varredura muito baixas ( $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ ). Velocidades baixas são importantes para definir com maior clareza os picos difusionais que aparecem nos voltamogramas. A difusão e migração iônica no interior da estrutura do eletrodo são processos mais lentos que os normalmente encontrados em líquidos, os coeficientes de difusão de  $\text{Li}^+$  normalmente encontrados nos processos de eletrointercalação são da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Almeida, 2001). Esta técnica é extremamente útil para avaliar qualitativamente a cinética e a reversibilidade da intercalação de íons de lítio no eletrodo.

Voltamogramas cíclicos dos eletrodos FC-1000 (A); DDB/FC-1000-I (B) e DDB/FC-1000-III (C) são mostrados na Figura 6.4, com velocidade de varredura de  $100 \mu\text{V.s}^{-1}$  e intervalo de potencial de 3,2 a 10 mV vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Na Figura 6.4 não está apresentado o voltamograma do eletrodo DDB/FC-1000-II, por apresentar um comportamento similar ao voltamograma do eletrodo DDB/FC-1000-I. Os voltamogramas da Figura 6.4 são caracterizados por dois picos associados a processos de inserção (catódico) e desinserção (anódico) de íons de lítio na estrutura do eletrodo.

Para o eletrodo FC-1000 (Figura 6.4 A) observa-se que com o aumento do número de ciclos, a diferença entre os picos catódico e anódico é bem estável, apresentando uma boa reversibilidade no processo de inserção e extração de íons de lítio na estrutura das FC. Todavia, a corrente catódica e anódica deste eletrodo é inferior aos voltamogramas dos eletrodos DDB/FC-1000-I e DDB/FC-1000-III. Isso evidencia que o eletrodo FC-1000 possui uma menor quantidade de sítios disponíveis para o processo de intercalação do que nos outros dois eletrodos.

No primeiro ciclo do eletrodo DDB/FC-1000-I (Figura 6.2 B) observa-se a presença de um pico catódico bem pronunciado próximo de  $80 \text{ mV vs. Li/Li}^+$ . Este pico está associado ao processo de decomposição do eletrólito e à formação da camada da SEI. A capacidade irreversível em eletrodos carbônicos é predominantemente associada à formação da camada SEI (ver Capítulo 2). Após a formação da SEI, a capacidade específica irreversível desaparece e a carga Faradaica durante a polarização positiva

(aumento da voltagem) é somente associada ao armazenamento de íons de lítio. A medida que o número de ciclos evolui, observa-se que existe uma forte redução na intensidade do pico catódico e a diferença entre o pico catódico e anódico se estabiliza, mas ocorre uma perda contínua de carga ciclo após ciclo. Esse processo evidencia que o eletrodo DDB/FC-1000-I possui uma fraca afinidade com o eletrólito.

Para o eletrodo DDB/FC-1000-III (Figura 6.2 C), os voltamogramas cíclicos são mais estáveis em decorrer do número de ciclos, com a presença de dois picos pequenos em 0,8 e 2,0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , associado também ao processo de decomposição do eletrólito e formação da SEI, mas apresentando uma melhor afinidade com o eletrólito. O pico anódico é bem mais pronunciado para este eletrodo do que o eletrodo DDB/FC-1000-I, e isso é devido aos maiores sítios de intercalação de íons de lítio.

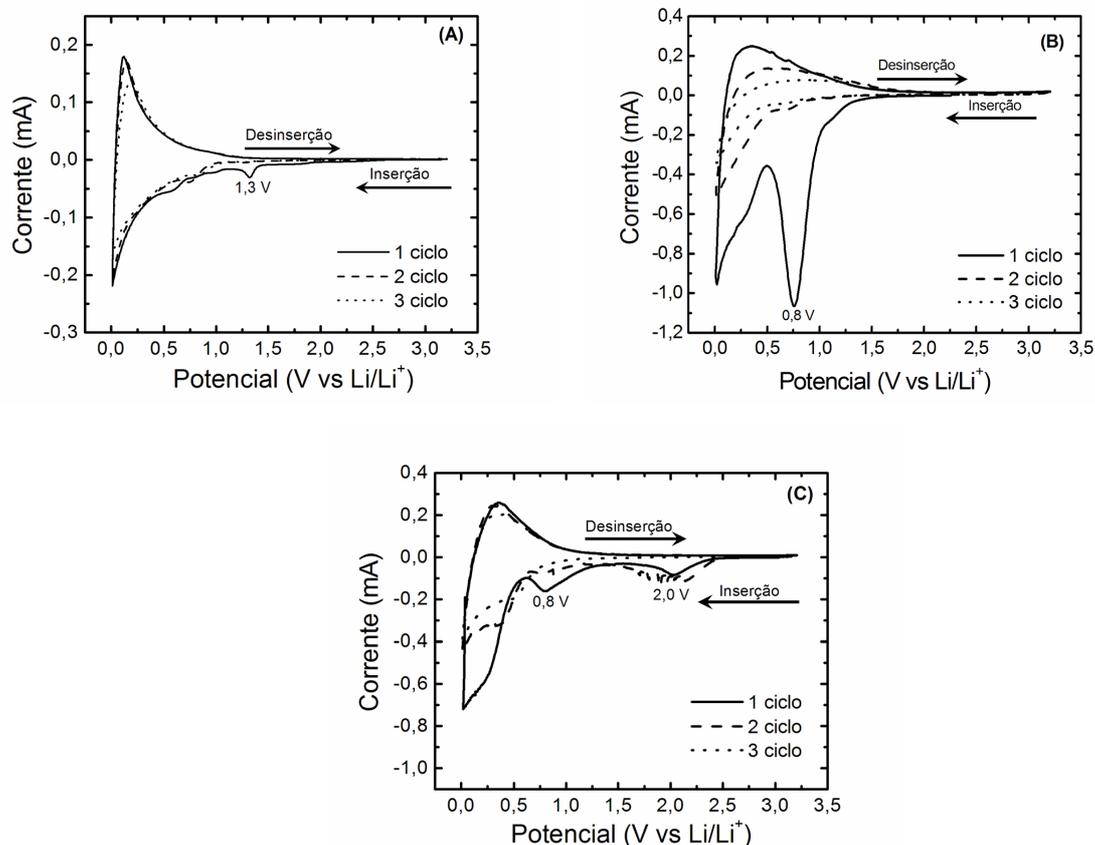


FIGURA 6.4 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo FC-1000 e dos eletrodos compósitos DDB/FC-1000. A velocidade de varredura utilizada foi de  $100 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  com intervalo de potencial de 3,2 a 10 mV vs. Li/Li<sup>+</sup>. O eletrólito utilizado foi 1M de LiPF<sub>6</sub> EC+DEC+DMC. (A) FC-1000, (B) DDB/FC-1000-I (nível de dopagem de  $6,5 \times 10^{18}$ ), e (C) DDB/FC-1000-III (nível de dopagem de  $1,5 \times 10^{21}$ ).

Os picos observados nos voltamogramas da Figura 6.4 estão associados aos processos de inserção e desinserção de íons de lítio, conforme mencionado. Estes processos ocorrem quando os íons de lítio atravessam a junção eletrodo/eletrólito e ocupam (ou desocupam) os sítios disponíveis no eletrodo. Para o eletrodo DDB/FC-1000-III, os voltamogramas cíclicos mostram um número maior de sítios disponíveis de intercalação

de íons de lítio e a junção deste eletrodo seria metálico/eletrólito, uma vez que a resistividade é menor do que  $0,1 \Omega \text{ cm}$  para esse nível de dopagem (Silva, 2001), apresentando características semi-metálicas.

A Figura 6.5 A mostra a situação de uma junção do tipo materiais eletródicos não poliméricos metálico/eletrólito em um potencial no qual nenhuma inserção pode ocorrer. Para que os íons de lítio sejam inseridos no eletrodo basta provocar um pequeno deslocamento no nível de Fermi para potenciais mais negativos em relação ao potencial de equilíbrio ( $E_{ref}$ ) (Figura 6.5 B). Esta pequena variação de potencial corresponde à mudança de potencial na dupla-camada de Helmholtz ( $\phi\Delta_H$ ). Após a inserção de íons de lítio, verifica-se a situação da Figura 6.5 C, ou seja, os íons de Li têm seus estados localizados bem acima do nível de Fermi que se desloca em razão da presença dos elétrons que compensam a carga do íon lítio inserido. Na extração de íons de lítio a situação deveria ocorrer de forma inversa. Neste tipo de interface a resistência interfacial e a queda de voltagem na interface são muito pequenas. A queda ôhmica observada durante a polarização do eletrodo deveria estar associada com a queda ôhmica no eletrólito. Exemplos de materiais que estabelecem este tipo de junção eletrodo/eletrólito são as grafites (semi-metal) e ligas intermetálicas.

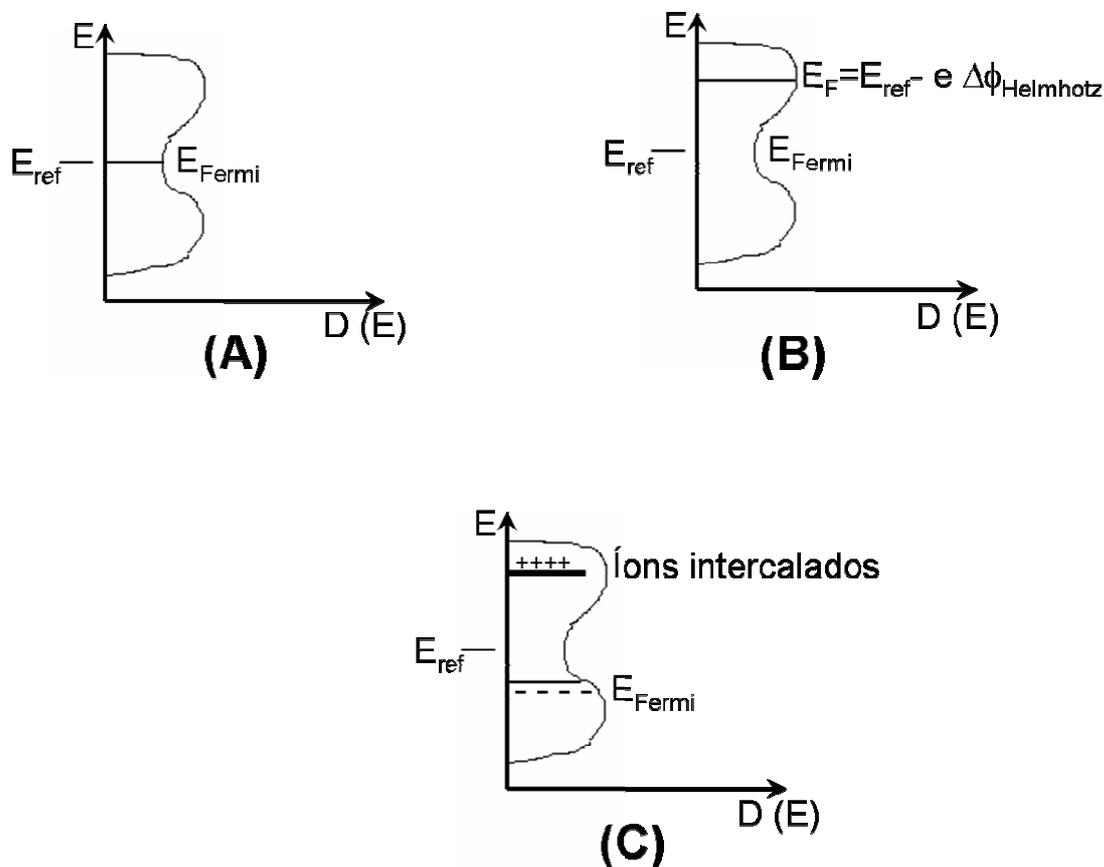


FIGURA 6.5 – Ilustração para as variações das bordas das bandas de energia para interface eletrodo metálico/eletrólito (Energia (E) versus Densidade de estados D(E)). (A) Circuito aberto sem espécies inseridas (B) aplica-se ao eletrodo potencial mais negativo para dar início a inserção (C) circuito aberto após a inserção de íons de lítio.

Fonte: Rosolen (2004).

### 6.2.3 Cronopotenciometria Cíclica

As curvas de descarga (polarização negativa) e carga (polarização positiva) para os eletrodos FC-1000 (A), DDB/FC-1000-I (B), DDB/FC-1000-II (C) e DDB/FC-1000-III (D) estão mostradas na Figura 6.6. Na Tabela 6.1 estão os valores de carga Faradaica durante a polarização catódica (descarga) e anódica (carga), a fração de carga do

eletrodo que não pode ser utilizada no armazenamento de lítio (capacidade irreversível) e quantidade de moles de lítio intercalado. Foi utilizada uma baixa corrente ( $20 \mu\text{A}$ ) para poder analisar a quantidade máxima de íons intercalados na estrutura do eletrodo compósito.

Para o eletrodo FC-1000 (Figura 6.6 A) o perfil de descarga não mostra nenhuma presença de patamares e quase nenhuma histerese confirmando os dados apresentados no item 6.1 no qual o eletrodo FC-1000 foi ciclado numa corrente  $10\times$  maior ( $200\mu\text{A}$ ). No caso dos eletrodos compósitos DDB/FC-1000, o perfil de voltagem é diferente do eletrodo FC-1000, indicando assim que a camada de diamante age efetivamente no processo de armazenamento de lítio no eletrodo compósito. De fato, a Figura 6.6 e a Tabela 6.1 mostram que o perfil de descarga e a capacidade específica do eletrodo compósito é fortemente afetada pela concentração de boro na camada do diamante. Para o eletrodo compósito DDB/FC-1000-III a capacidade de descarga foi de  $690 \text{ mA.h.g}^{-1}$  associada também a uma alta capacidade irreversível. A capacidade de carga que é a fração efetiva de armazenamento de lítio no eletrodo DDB/FC-1000-III foi de  $370 \text{ mA.h.g}^{-1}$ . Por outro lado, para o eletrodo DDB/FC-1000-I e DDB/FC-1000-II (Figura 6.6 B e C), a capacidade de carga foi de 160 e  $90 \text{ mA.h.g}^{-1}$ , respectivamente.

A explicação do comportamento eletroquímico frente à intercalação de íons de lítio dos eletrodos compósitos DDB/FC é dependente da modificação estrutural e eletrônica da camada de diamante provocada pela presença dos átomos de boro durante o processo de crescimento.

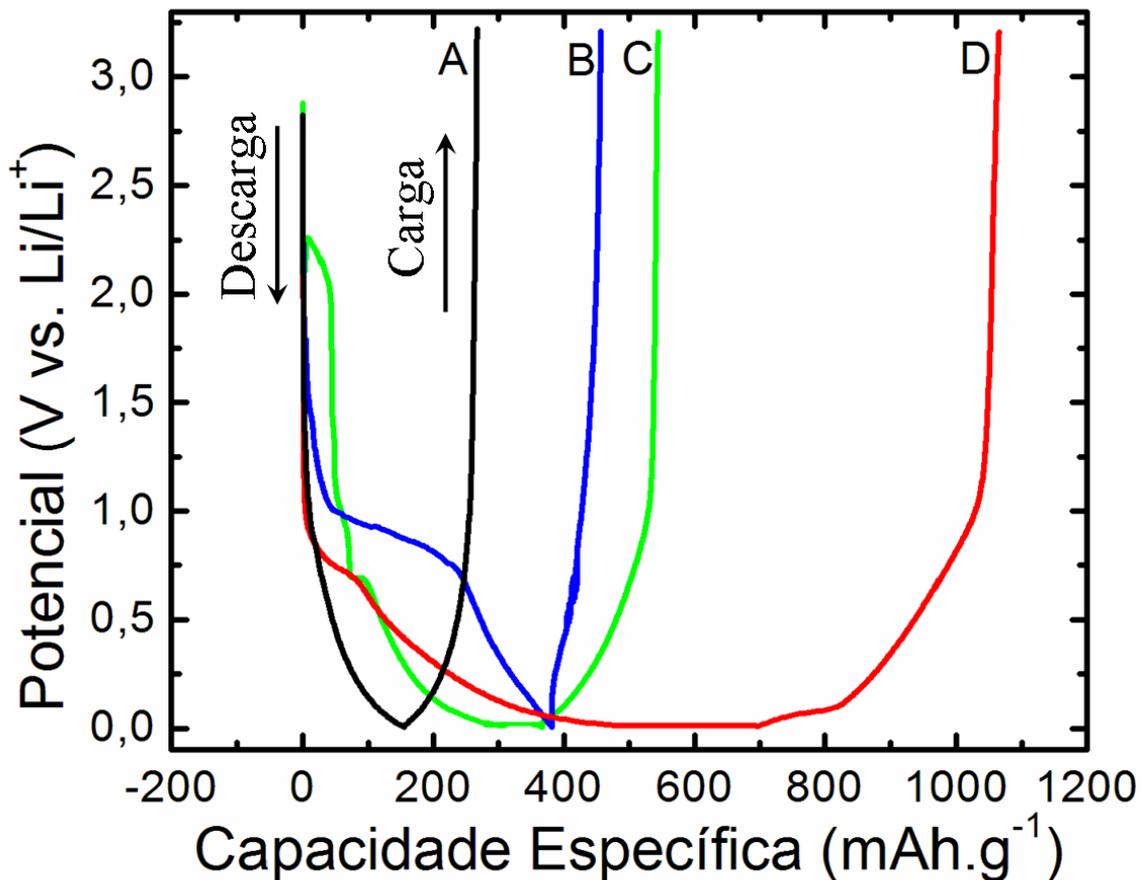


FIGURA 6.6 – Primeira curva de carga e descarga para o eletrodo FC-1000 e os eletrodos compósitos DDB/FC-1000. O eletrólito utilizado foi 1M  $\text{LiPF}_6$  EC+DEC+DMC (1:1:1) com intervalo de potencial de 3,2 a 10 mV *versus*  $\text{Li/Li}^+$  e corrente de 20  $\mu\text{A}$ . (A) FC-1000, (B) DDB/FC-1000-I (nível de dopagem de  $6,5 \times 10^{18}$ ), (C) DDB/FC-1000-II, (nível de dopagem de  $1,9 \times 10^{19}$ ), e (D) DDB/FC-1000-III (nível de dopagem de  $1,5 \times 10^{21}$ ).

Tabela 6.1 – Capacidade específica em relação à primeira curva de descarga/carga para o eletrodo DDB/FC-1000 com nível de dopagem de boro variando de  $10^{18}$  a  $10^{21}$  part.cm<sup>-3</sup>.

Amostras	Capacidade de descarga (mA.h.g <sup>-1</sup> )	Capacidade de Carga (mA.h. g <sup>-1</sup> )	Capacidade Irreversível (%)	Moles de Li intercalados
DDB/FC-1000-I	370	90	76	0,99
DDB/FC-1000-II	380	160	58	1,02
DDB/FC-1000-III	690	370	46	1,86

Assim como outros semicondutores, o diamante intrínseco (não dopado) apresenta uma banda de valência repleta de elétrons e uma banda de condução completamente vazia à temperatura de 0 K, sendo um isolante, com resistividade da ordem de  $10^{16}$  Ω cm. À temperatura ambiente o diamante continua sendo isolante, embora sua resistividade apresente queda bastante acentuada com o aumento de temperatura em torno de  $10^6$  Ω.cm, mas do ponto de vista de obtenção de materiais semicondutores, este valor de resistividade ainda é muito alto (Silva, 2001). Isto se deve ao fato do diamante ser um material semicondutor de gap largo (5,5 eV). Com a dopagem com boro é possível obter o diamante extrínseco tipo-p (Spear, 1994).

Quando um átomo de boro substitui um átomo de carbono na rede cristalina do diamante, ele age como um aceptor de elétrons. Por esta razão, a introdução de átomos de boro na estrutura do diamante conduz à formação de um material semicondutor do tipo-p. Energeticamente, os átomos de boro (ceptores de elétrons) inserem uma banda localizada entre 0,35-0,37 eV acima da banda de valência (Collins et al., 1971; Malta et al., 1995; Windheim et al., 1993; Wynands et al., 1994). À temperatura ambiente, uma

fração de elétrons da banda de valência é termicamente promovida para os átomos de boro, induzindo à formação de buracos ou vacâncias na banda de valência, ou seja, criando um excesso de portadores de carga positiva para manter o fluxo da corrente.

Alguns pesquisadores estudaram a substituição do átomo de carbono por átomos de boro na estrutura do diamante. Sitch et al. (1996) sugere que o átomo de boro esteja localizado numa posição substitucional e o comprimento da ligação B-C seja de 1,60 Å. Já os estudos de Mehandru et al. (1994) mostram que o comprimento da ligação B-C é levemente maior do que as outras três ligações do carbono, resultando em uma simetria trigonal ao redor do átomo de boro. Por outro lado, Breuner e Briddon (1994) descobriram que os átomos vizinhos ao redor do átomo de boro estão numa posição mais relaxada, mantendo assim a simetria tetraedral com os átomos de boro permanecendo no centro da célula unitária.

Hu et al. (2004) usando métodos de dinâmica molecular investigaram em profundidade a configuração estável do boro substitucional na rede do diamante. Os resultados mostraram que o comprimento da ligação B-C é de 1,56 Å, um aumento de 1,3% comparado ao comprimento da ligação C-C que é de 1,54 Å. O ângulo entre as quatro ligações do carbono permanece em 109,47 Å, concluindo assim que a estrutura ao redor do boro conserva a simetria tetraedral. Deste modo, a distorção causada pela incorporação de boro é pequena. Na realidade, somente uma parte dos átomos de boro são incorporados na posição substitucional nos filmes de diamante. Um estudo experimental feito por Polyakov (2001) demonstrou que a concentração de defeitos ativos eletricamente no filme de diamante é significativamente maior do que a incorporação substitucional de átomos de boro na rede do diamante. Neste estudo, três níveis diferentes de aceptores foram encontrados com energia de ativação de 0,36, 0,25 e 0,02 eV induzidos pela incorporação dos átomos de boros ou pelos defeitos relativos a incorporação. A hipótese de Polyakov é de que o nível de 0,36 eV corresponde à incorporação substitucional dos átomos de boro na estrutura do diamante enquanto os outros dois níveis correspondem aos defeitos provocados pela dopagem. Esse autor concluiu que a maior concentração de átomos de boro esteja no contorno dos grãos do que no interior da estrutura cristalina do diamante.

A partir de todas essas informações conclui-se que o armazenamento de lítio é mais eficiente com o aumento da condutividade no eletrodo DDB/FC-1000-III. Além da condutividade elétrica melhor, a alta concentração de boro provoca um aumento dos sítios disponíveis para o armazenamento de íons de lítio. Esses sítios estariam localizados nos defeitos estruturais do diamante, no aumento de sítios  $sp^2$  no contorno de grãos além da presença de boro nestes contornos. Vale acrescentar que utilizando uma corrente baixa o processo de armazenamento de lítio ocorreria também no interior da estrutura cristalina do diamante.

O armazenamento de lítio dentro da estrutura cristalina é algo difícil de ser provado. Na Figura 6.7 está indicado a estabilidade em atmosfera de vários materiais catódicos e anódicos usados em baterias de íons de lítio. Materiais carbonosos como ilustra a Figura 6.7 tem baixa estabilidade no ar e por isso devem ficar armazenados em atmosfera inerte e extremamente seca, caso contrário irá reagir gerando sais de Li. A variação estrutural provocada pela incorporação de íons de lítio deve ser observada *in situ* através de técnicas como espectroscopia de espalhamento Raman, DRX e outras. Infelizmente, esse tipo de estudo não foi ainda possível de ser realizado, mas os dados eletroquímicos mostraram a possibilidade desse tipo de armazenamento.

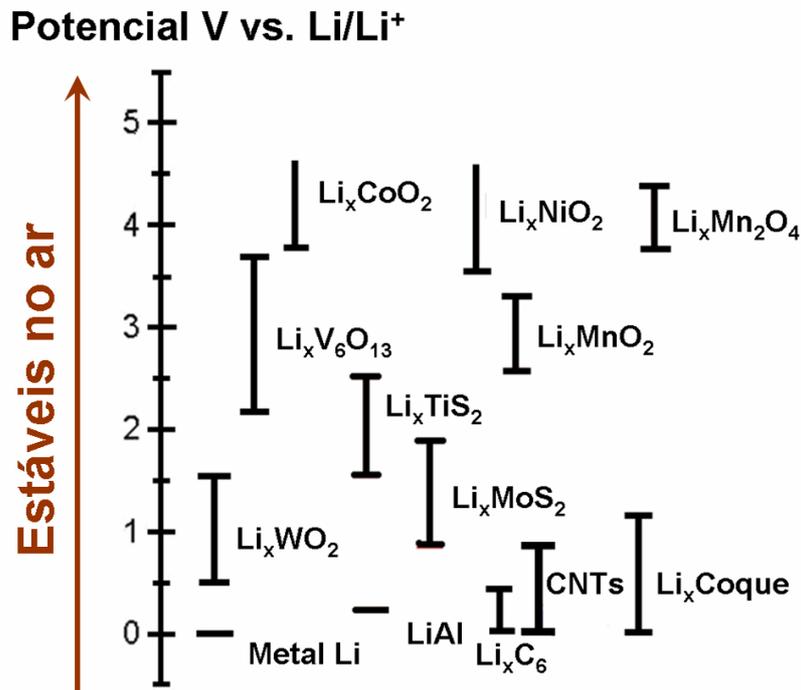


FIGURA 6.7 – Faixa de variação do potencial de alguns materiais catódicos e anódicos usados em baterias de íons de Li devido a alterações na concentração de Li e a estabilidade em atmosfera. CNTs = *carbon nanotubes* (nanotubos de carbono).

FONTE: Rosolen (2004).

Na Figura 6.8 estão mostrados os ciclos de carga/descarga obtidos para o eletrodo DDB/FC-1000-III utilizando uma corrente 10 vezes maior (200  $\mu$ A) e sua capacidade específica em função do número de ciclos. A capacidade específica reversível do eletrodo ficou em torno de 120 mA.h.g<sup>-1</sup>, diminuindo ao decorrer do número de ciclos, chegando a 70 mA.h.g<sup>-1</sup> no décimo ciclo. Nos experimentos de cronopotenciometria a carga faradaica é determinada em função do tempo e da densidade de corrente ( $Q = i \times \Delta t$ ) e como estas grandezas são inversamente proporcionais ( $i$  e  $t$ ), é natural que quando tem-se um alto valor de corrente, o tempo de descarga do eletrodo seja menor e vice-versa.

Quando se aumenta a corrente, os íons de lítio não conseguem alcançar os sítios disponíveis para o armazenamento na camada de diamante, por isso o processo de

intercalação estaria ocorrendo somente nos sítios do substrato. Estes resultados mostram que o transporte difusional dos íons lítio no interior da camada de diamante é lento, confirmando que a camada de diamante efetivamente participa do processo de intercalação de íons de lítio quando a eletrointercalação é realizada em baixas correntes.

Uma outra questão é a incorporação de átomos de boro durante o crescimento do filme de diamante na estrutura das FC. Ainda, se esses átomos estariam criando novos sítios na estrutura das FC e contribuindo também para o armazenamento de lítio no eletrodo compósito. A partir dos resultados de carga/descarga obtidos na Figura 6.8 ocorre um indício que esta contribuição provavelmente não ocorra e a capacidade de descarga não aumentou, mostrando que se ocorreu a incorporação de átomos de boro na estrutura das FC, esses átomos de boro não participaram do processo de intercalação de íons de lítio.

Resultados eletroquímicos obtidos na literatura com eletrodos de carbono (grafite, coque) dopados com boro exibem as mesmas características das curvas de descarga e carga comparando-se com os eletrodos sem a dopagem (Xiang et al., 2002). Nesses eletrodos, a capacidade de inserção de lítio é principalmente dependente da quantidade de átomos de hidrogênio localizados nas bordas das camadas gráficas do que na quantidade de átomos de boro residual. O mecanismo de inserção de lítio ocorreria nas vizinhanças dos átomos de hidrogênio localizados nas bordas das camadas gráficas. Outros resultados mostram uma degradação da capacidade de inserção de lítio em algumas grafites dopadas com boro (Endo et al., 2000). A presença de boro na forma de nitrato de boro e carbeto de boro estaria relacionada com a degradação da capacidade de inserção.

Como o eletrodo DDB/FC-1000-III apresenta um substrato (FC-1000) com uma quantidade significativa de nitrogênio (aproximadamente 13%) a formação de nitrato de boro e/ou compostos  $BC_xN$  no substrato FC-1000 estaria contribuindo para a perda acentuada da capacidade específica em função do número dos ciclos se comparado com o eletrodo FC-1000 (Figura 6.1 A). Isso evidencia que o boro localizado na camada do diamante é que efetivamente participa do processo de armazenamento de íons de lítio no eletrodo compósito DDB/FC-1000-III.

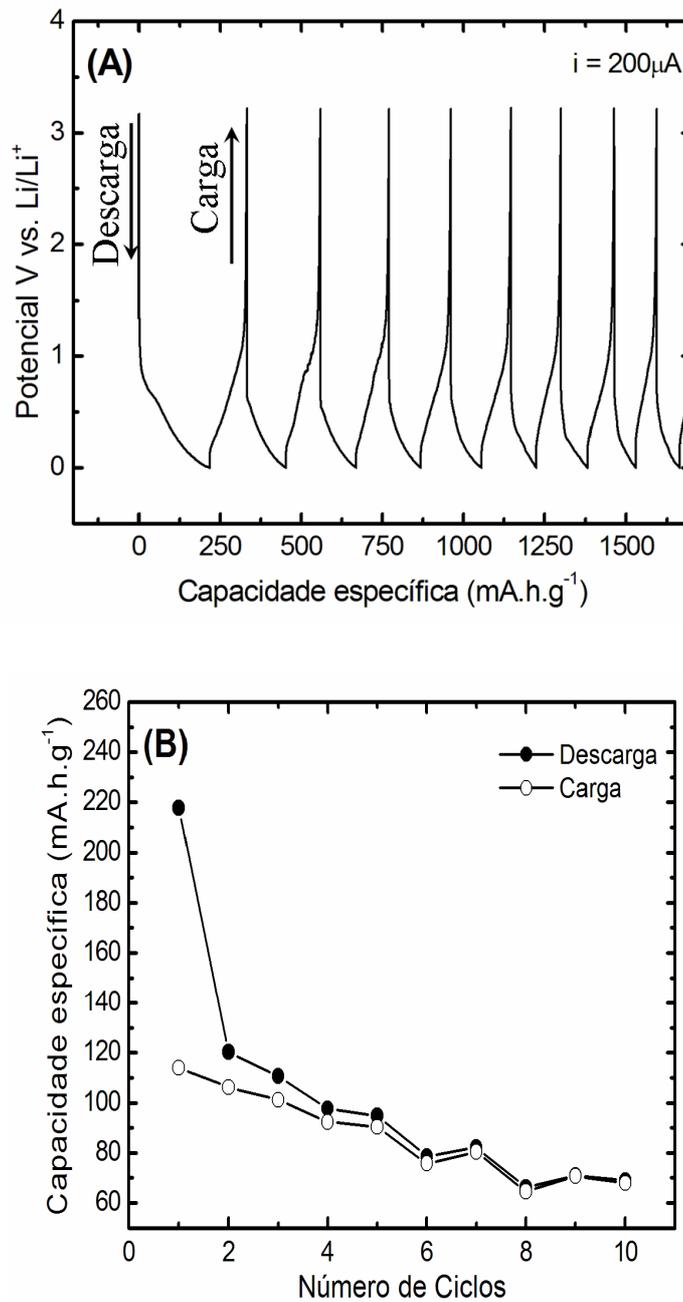


FIGURA 6.8 – (A) Ciclos de carga e descarga obtidos para o eletrodo DDB/FC-1000-III com 1,0 M de LiPF<sub>6</sub> EC+DMC+DEC (1:1:1), com corrente de 200  $\mu\text{A}$  e (B) variação da capacidade específica em função do número de ciclos.

Os resultados mostrados neste capítulo revelam que eletrodos de FC com baixa TTT, associados com uma camada de diamante altamente condutora aumenta a capacidade de armazenamento de lítio do eletrodo quando realizados em baixas correntes.

Entretanto, novos estudos eletroquímicos e estruturais deverão ser realizados futuramente procurando-se elucidar o principal mecanismo de intercalação de íons de lítio nestes eletrodos compósitos e melhorar o comportamento eletroquímico destes eletrodos em alta corrente. Uma proposta para melhorar a capacidade de armazenamento seria o crescimento de filmes de diamante nanoestruturados, que possua além de grãos extremamente pequenos, uma maior quantidade de ligações  $sp^2$  nos contornos de grãos, e que aumentaria os possíveis sítios de intercalação no eletrodo compósito.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Esta tese foi desenvolvida com o objetivo de obter um compósito diamante/fibra de carbono como um eletrodo inovador para aplicação em baterias de íons de lítio. Tanto a evolução do estudo como os resultados mostraram que foi importante o entendimento e discussão desde o processo de obtenção das fibras de carbono, o uso destas como substratos, bem como o crescimento e caracterização dos filmes. Ainda, vale ressaltar a importância do processo de dopagem com boro e sua influência no comportamento eletroquímico desse novo material compósito. Finalmente, os resultados da aplicação desse material como ânodo de baterias de íons de lítio são bastante promissores.

A TTT teve uma forte influência nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas das FC. FC com alta TTT apresentaram uma melhor condutividade elétrica e características estruturais mais semelhantes com a estrutura da grafite, mas a distância entre as camadas grafíticas é significativamente maior, em torno de 4 nm. Isso evidencia que as fibras PAN possuem um baixo grau de grafitização, comparando-se com outras fibras como a piche e VGCF. As camadas grafíticas nas fibras PAN se mantêm ainda tensionadas e a energia de tensão interna não é liberada através de um simples tratamento térmico.

O crescimento dos filmes de diamante sobre as FC foi obtido com sucesso, o filme de diamante recobre toda a FC com uma espessura em torno de 3  $\mu\text{m}$ . Durante o processo de crescimento dos filmes de diamante as FC perderam aproximadamente 1,8  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A qualidade do filme de diamante depositado foi afetada pela microestrutura das FC após o tratamento térmico. FC com estruturas mais organizadas (TTT = 2000 °C) apresentaram grãos maiores e mais facetados, com predomínio da face piramidal (111) do diamante. E essa morfologia pode ser explicada considerando três importantes contribuições. A primeira contribuição é que a TTT altera a microestrutura das FC,

indo de um estado turbostrático a um estado mais organizado e grafítico. Poucos defeitos permanecem nas FC com o aumento da TTT e com isso, a densidade de núcleos diminui e os grãos são maiores antes do processo de coalescência do filme. A segunda contribuição é a menor presença de oxigênio na FC-2000 que resulta em uma menor taxa de nucleação comparada com a FC-1000, por apresentar menos sítios ativos. A segunda e última contribuição é que a grafite serve como sítio de nucleação do diamante. O modelo proposto por vários autores (Dubray et al., 1992; Lambrecht et al., 1993; Li et al., 1993; Mehandru et al., 1992; Johansson et al., 1993; Suzuki et al., 1994; Oral et al., 1994) é que o diamante nuclea a partir das ligações de bordas das camadas grafíticas e que existe uma relação de orientação estrutural entre a grafite e o filme de diamante. O plano (111) do diamante seria paralelo ao plano (0001) da grafite e a direção do diamante [110] paralela à direção [1120] da grafite. A partir deste modelo é discutido que a nucleação do diamante se daria a partir da hidrogenação de precursores grafíticos. O resultado dos filmes de diamante sobre a FC com maior tratamento térmico confirma esta hipótese de mecanismo. O filme de diamante na amostra FC-2000 (> TTT) apresenta uma maior pureza, ou seja, uma maior quantidade de diamante presente no filme. E esse filme apresenta uma orientação preferencial com o plano (111) confirmada por DRX do que os outros dois filmes de diamante crescidos sobre as amostras FC-1500 e FC-2000.

O comportamento eletroquímico frente à intercalação de íons de lítio mostrou que o eletrodo compósito DDB/FC-1000, com filme de diamante altamente condutor aumenta a capacidade de armazenamento de lítio quando a eletrointercalação é realizada em baixas correntes, alcançando uma capacidade reversível de  $370 \text{ mA.h.g}^{-1}$ . Além da condutividade elétrica melhor neste compósito, a alta concentração de boro provoca um aumento dos sítios disponíveis para o armazenamento de íons de lítio, contribuindo assim para um melhor desempenho. Esses sítios estariam localizados nos defeitos estruturas do diamante, nos sítios  $sp^2$  localizado no contorno de grãos além da presença de boro nestes contornos que também contribuiria para a formação dos sítios.

A principal vantagem deste eletrodo compósito é a ausência de um polímero ligante. As baterias de íons de lítio que têm sido mais estudadas nos últimos anos e empregadas comercialmente estão baseadas em eletrodos compósitos de óxidos de metais de transição (eletrodo positivo), grafite ou carbono coque (eletrodo negativo) e um polímero ligante (PVDF). Esta mistura de material ativo e polímero ligante são depositadas e/ou prensadas em coletores de corrente (malhas expandidas ou folhas de Al ou Cu). Este método de preparação dos eletrodos resulta em uma resistência elétrica entre o material ativo e o coletor de corrente e a estabilidade mecânica dependem de várias variáveis de preparação como a distribuição do tamanho da partícula, contorno do grão e solvente utilizado para a dissolução do polímero ligante. Além disso, quando o polímero é usado, as impurezas provenientes dele são introduzidas no eletrodo e degrada o desempenho eletroquímico. Deste modo, uma maneira simplificada de preparação do eletrodo negativo (ânodo) para baterias de íons de lítio é obtida nesta tese, devido a não utilização de um solvente (utilizado para a dissolução do polímero) e de um coletor de corrente. A falta de coletor de corrente contribui para a ausência de resistência elétrica do eletrodo.

Como sugestões de trabalhos futuros propõem-se o crescimento de filmes nanoestruturados como nanodiamante e nanotubos de carbono sobre as FC, onde a área eletroquímica ativa desse novo eletrodo compósito aumenta drasticamente. Os eletrodos de nanodiamante crescidos em substrato de titânio revelaram um sobrepotencial menor e um maior valor de capacitância interfacial do que o eletrodo de diamante dopado com boro. Este aumento na corrente de fundo capacitiva foi atribuído à grande área superficial dos filmes de nanodiamantes.

Nanotubos de carbono (NC) representam um material muito importante e altamente promissor dentro da nanotecnologia, pois a cada ano vêm se descobrindo mais e mais utilidades para eles. Trata-se do material com a maior resistência mecânica (resiste à deformação e à quebra) conhecido atualmente. A estrutura cilíndrica dos nanotubos de carbono contribui para o aumento da densidade de energia volumétrica em unidades de  $W.h.L^{-1}$  nas baterias de íons de lítio. A porcentagem do volume total para a intercalação de íons de lítio nos corpos esféricos é da ordem de 74 %, mas para o corpo cilíndrico chega a 91 %, aumentando assim a capacidade de descarga em relação ao volume. Outra

contribuição é a estrutura linear dos nanotubos de carbono que força a uma rápida inserção e remoção de íons de lítio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Angus, J.C.; Li, Z.; Sunkara, M.; Gat, R.; Mehandru, S.; Anderson, A.B.; Geiss, M.W. Nucleation and growth processes in chemical vapor deposition of diamond. In: International Conference on Diamond and Diamond-like Materials, 2., , May 5-10, 1991, Washington DC. **Proceedings...** Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1990, v. 91-98, p. 125-141.

Almeida, E.C. **Eletrodos de pentóxido de vanádio xerogel modificados: caracterização estrutural-eletrouímica frente a intercalação de lítio.** 2001. 87p. Tese (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.

Aoshima, T.; Okahara, K.; Kiyohara, C.; Shizuka, K. Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature. **Journal of Power Sources**, v. 97-98 , p. 377-380, June 2001.

Armand, M. B. Intercalation Electrode. Murphy, D. W.; Broadhead, J.; Steele, B. C. H., (eds). **Materials for advanced batteries**, New York, Plenum Press (NATO Conference Series, Series VI: Materials Science. Volume 2), 381 p 1980.

Ascarelli, P.; Cappelli, E.; Mattei, G.; Pinzari, F.; Fares, V.; Veroli, C.; Martelli, S. Relation among growth rate, microstructure and the physical properties of diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 308-311, 1996.

Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Markovsky, B.; Zaban, A.; Luski, S.; Carmeli, Y.; Yami, H. The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries. II. Graphite electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 9, p. 2882-2889, Sept 1995.

Bailey, J.E.; Clarke, A.J. Oxidation of acrylic fibres for carbon fibres formation, **Nature**, v. 243, n. 5421, p. 146-150, May 1973.

Baranov, A.V.; Bekhterev, A.N.; Bobovich, Ya.S.; Petrov, V.I. Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon. **Optics and Spectroscopy**, v. 62, n.5, p. 612-616, May 1987.

Barros, R.C. Mendes; Corat, E.J.; Souza, T.M.; Trava-Airoldi, V.J.; Leite, N.F.; Iha, K. Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 1323-1332, 1996.

Barquete, D.M. **Interface de carboneto de vanádio na deposição química de diamante a partir da fase vapor**. 2002. 146p. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

Besenhard, J. O.; Kain, I.; Klein, H-F.; Mohwald, H.; Witty, H. Ambient temperature alkali metal transfer in hydrocarbons - a new route to intercalation compounds and alloys. In: Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Fisher, J. E.; Moran, M.J. (eds). **Intercalated Graphite**. New York: North-Holland, 414 p, 1983.

Besenhard, J.O; Wagner, M.W.; Winter, M.; Jannakoudakis, A.D.; Jannakoudakis, P.D.; Theodoridou, E. J. Inorganic film-forming electrolyte additives improving the cycling behaviour of metallic lithium electrodes and the self-discharge of carbon—lithium electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 44, n.1-3, p. 413-420, Apr 1993.

Billaud, D.; McRae, E.; Hérold, A. Synthesis and electrical resistivity of lithium-pyrographite intercalation compounds (stages I, II and III). **Materials Research Bulletin**, v. 14, n. 7, p. 857-864, July 1979.

Blomgren, G.E.. Electrolytes for advanced batteries. **Journal of Power Sources**, v. 81-82, p. 112-118, Sept 1999.

Boppart, H.; Straaten, J. van; Silvera, Isaac F. Raman spectra of diamond at high pressures. **Physical Review B**, v. 32, n. 2, p.1423–1425, July 1985.

Braithwaite, J. W.; Gonzales, A.; Nagasubramanian, G.; Lucero, S. J.; . Peebles D. E.; Ohlhausen, J. A.; Cieslak, W. R.. Corrosion of lithium-ion battery current collectors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 448-456, Febr 1999.

Breuner, S.J.; Briddon, P.R. Ab initio study of substitutional boron and the boron-hydrogen complex in diamond. **Physical Review B**, v. 49, n. 15, p. 10332-10336, Apr 1994.

Broussely, M.; Biensanand, P.; Simon B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 1-2 , p. 3-22, Sept 1999.

Caillon-Caravanier, M.; Claude-Montigny, B.; Lemordant, D.; Bossier, G. Absorption ability and kinetics of a liquid electrolyte in PVDF–HFP copolymer containing or not SiO<sub>2</sub>. **Journal of Power Sources** , v. 107, n. 1 , p. 125-132, Apr 2002.

Carvalho, R.M. Fibras de carbono: aplicações em eletroanalítica como material eletródico, **Química Nova**, v. 22, n. 4, July/Aug 1999.

Castillo, S.; Ansart, F.; Laberty-Robert, C.; Portal, J. Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. **Journal of Power Sources**, v. 112, n. 1, p. 247-254, Oct 2002.

Chand, S. Review carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 1303-1313, 2000.

Chen, Q.; Granger, M. C.; Lister, E. T.; Swain, G. M. Morphological and microstructural stability of boron-doped diamond thin film electrodes in an acidic chloride medium at high anodic current densities. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 11, p. 3806-3812, Nov 1997.

Chen, J.H.; Li, W.Z.; wang, D.Z.; Yang, S.X.; Wen, J.G.; Ren, Z.F. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors, **Carbon**, v. 40, p. 1193-1197, 2002.

Choi, S. S.; Lim, H. S. Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO<sub>2</sub>. **Journal of Power Sources**, v. 111, n. 1, p. 130–136, Sept 2002.

Coleman, M.M.; Sivy, G.T. Fourier transform ir studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers—I : Introduction and comparative rates of the degradation of three copolymers below 200°C and under reduced pressure. **Carbon**, v. 19, n.2, p. 123-126, 1981a.

Coleman, M.M.; Sivy, G.T. Fourier transform ir studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers—III : Acrylonitrile/vinyl acetate copolymers. **Carbon**, v. 19, p. 133-135, 1981b.

Collins, A.T.; Williams, A.W.S. The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond. **Journal of Physics C**, v. 4, n. 13, p. 1789-1800, 1971.

Corat, E.J. **Técnicas ópticas não lineares de diagnóstico aplicado ao estudo de crescimento de filmes de diamante**. 1993. 192p. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1993.

Contestabile, M; Panero, S.; Scrosati, B. A laboratory-scale lithium battery recycling process. **Journal of Power Sources**, v. 83, n. 1-2, p. 75–78, Oct 1999.

Crespi, A. M.; Somdahl, S. K.; Schmidt, C. L.; Skarstad, P. M. Evolution of power sources for implantable cardioverter defibrillators. **Journal of Power Sources**, v. 96, n.1, p. 33-38, June 2001.

Cuellar, E. A.; Manna, M. E.; Wise, R. D.; Gavrilov, A. B.; Bastian, M.J.; Brey, R.M.; DeMatteis, J. Ultralife's polymer electrolyte rechargeable lithium-ion batteries for use in the mobile electronics industry. **Journal of Power Sources**, v. 96, n. 1, p. 184-198, June 2001.

Cullity, B. D. **Elements of X ray diffraction**. Reading, Massachusetts, MA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

Dhakate, S.R.; Bahl, O.P. Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon-carbon composites with HTT. **Carbon**, v. 41, n.6, p. 1193-1203, 2003.

Dahn, J. R. Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . **Physical Review B**, v. 44, n. 17, p. 9170–9177, Nov 1991.

Dahn, J. R.; Fong, R.; von Sacken, U. Studies of lithium intercalation into carbons using non-aqueous electrochemical cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2009-2013, July 1990.

Dahn, J. R.; Zheng T.; Liu Y.; Xue, J. S. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials, **Science**, v. 270, n. 5236, p.590-593, Oct 1995.

Davis, R.F. **Diamond films and coating:development, properties, and applications.** , New Jersey, USA: Noyes Publications, 1993.

Declements, R.; Hirsche, B.L.; Granger, M.C.; Xu, J.; Swain, G.M. Freestanding Diamond Thin Films Grown on Glassy Carbon Substrates, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n.7, p. L150-L153, July 1996.

Declements, R.; Swain, G.M. Formation and electrochemical activity of microporous diamond thin film electrodes in concentrated KOH. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 3, p. 856-866, Mar 1997.

Deschamps, M.; Yazami, R. Great reversible capacity of carbon lithium electrode in solid polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 68, n. 2 , p. 236-238, Oct 1997.

Desilvestro, J.; Haas, O. Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: a review. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 1, p. 5C-22C, Jan 1990.

Dey, A. N.; Sullivan, B. P. Electrochemical decomposition of propylene carbonate on graphite. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 117, n. 2, p. 222-224, 1970.

Diefendor, R. J.; Tokarsky, E. High-performance carbon fibers. **Polymer Engineering and Science**, v. 15, p. 150, 1975.

Donnet, J-B.; Bansal, R.C. **Carbon fibers**. New York: Marcel Dekker, 1990. 470p.

Dubray, J.J.; Pantano, C.G.; Yarbrough, W.A. Graphite as a substrate for diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 7, Oct 1992.

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

Edmonds, T. E.; Electroanalytical applications of carbon fibre electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 175, p. 1-22, 1985.

Endo, M.; Kim, C.; Nishimura, K.; Fujino, T.; Miyashita, K. Recent development of carbon materials for Li ion batteries. **Carbon**, v. 38, p. 183-197, 2000.

Fellner, C.; Newman, J. High-power batteries for use in hybrid vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 85, n. 2, p. 229-236, Febr 2000.

Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, May 2000.

Ferreira, N.G.; Silva, L.L.G.; Corat, E.J.; Trava-Airoldi, V.J. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n.8, p. 1523-1531, Aug 2002.

Fong, R.; Sacken, U. V., Dahn, J. R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2009-2013, July 1990.

Giroto, E.M.; Santos, I.A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetua-las corretamente. **Química Nova**, v. 25. n.4, p. 639-647, 2002.

Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig, A. D.; Lyman, Jr. C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 2 ed, New York, NY: Plenum Press, 1992.

Granjer, M.C.; Xu, J.S.; Strojek, J.W.; Swain, G.M. Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 397, n.1-3, p. 145-161, Oct 1999.

Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2 ed. London: Academic Press, 303p, 1982.

Guigon, M.; Oberlin, A.; Desarmot, G. Microtexture and structure of some high-modulus PAN-based carbon fibers. **Fiber Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 177, 1984.

Hamlen, R.; Au, G.; Brundage, M.; Hendrickson, M.; Plichta, E.; Slane, S; Barbarello, J. US Army portable power programs. **Journal of Power Sources**, v. 97-98, p. 22-24, July 2001.

Hedge, R.R.; Dahiya, A.; Kamath, M.G. **Carbon fibers**. Disponível em: <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/CarbonFibers.htm>, Acesso em: 5 de maio de 2004.

Heremans, J.; Rahim, I.; Dresselhaus, M.S. Thermal conductivity and Raman spectra of carbon fibers. **Physical Review B**, v. 32, n. 10, p. 6742-6747, Nov 1985.

Hoffman, W.P.; Hurley, W.C.; Liu, P.M.; Owens, T.W. The surface topology of non-shear treated pitch and PAN carbon fibers as viewed by the STM. **Journal of Materials Research**, v. 6, n. 8, p. 1685, 1996.

Honda, K.; Rao, T.N.; Tryk, D.A.; Fujishima, A.; Watanabe, M.; Yasui, K.; Masuda, H. Electrochemical Characterization of the Nanoporous Honeycomb Diamond Electrode as an Electrical Double-Layer Capacitor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p. 659-664, 2000.

Honda, K.; Rao, T.N.; Tryk, D.A.; Fujishima, A.; Watanabe, M.; Yasui, K.; Masuda, H. Impedance Characteristics of the Nanoporous Honeycomb Diamond Electrode for Electrical Double-Layer Capacitor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 7, p. A668-A679, 2001.

Hu, X.J.; Dai, Y.B.; Shen, H.S.; He, X.C. Molecular dynamics simulation on boron diffusion in diamond. **Solid State Communications**, v. 132, n. 8, p. 557-560, Nov 2004.

Imanishi, N.; Ohashi, S.; Ichikawa, T.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Kanno, R. Carbon-lithium anodes for lithium secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 39, n. 2, p. 185-191, 1992.

Inaba, M.; Siroma, Z.; Kawadate, Y.; Funabiki, A.; Ogumi, Z. Electrochemical scanning tunneling microscopy analysis of the surface reactions on graphite basal plane in ethylene carbonate-based solvents and propylene carbonate. **Journal of Power Sources**, v. 68, n. 2, p. 221-226, Oct 1997.

Jenkins, G.M.; Kawamura, K. **Polymeric carbons-carbon fibre, glass and char.** Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1976.

Johansson, E.; Norekrans, A.-S.; Carlsson, J.-O. **Diamond and Related Materials**, v. 2, p. 383-388, 1993.

Johnson, D.J. Structure property relationships in carbon fibers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 20, n. 3, p. 287-291, 1987.

Jung, Y.; Suh, M.C.; Lee, H.; Kim, M.; Lee, S-I.; Shim, S.C.; Kwak, J. Insertion of lithium into Polyacrylonitrile-Based Disordered Carbons. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 144, n. 12, Dec 1997.

Kalhammer, R.; Kozawa, A.; Moyer C.B.; Owens, B.B. Electric vehicle battery update. **The Electrochemical Society Interface**, v. 5, n. 1, p. 32-39, Spring 1996.

Kawashima, Y.; Katagiri, G. Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. **Physical Review B**, v. 52, n. 4, p. 10053-10059, Oct 1995.

Klug, H.P.; Alexander, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.** New York: John Wiley & Sons, 1990.

Lake, M.L.; Ting, J-M. Diamond-coated carbon fiber. **Journal of Materials Research**, vol. 9, n.3, Mar 1994.

Lambrecht, W.R.L.; Lee, C.H.; Segall, B.; Angus, J.C.; Li, Z.; Sunkara, M. Diamond nucleation by hydrogenation of the edges of graphitic precursors. **Nature**, v. 364, p. 607-610, Aug 1993.

Lee, J.K.; An, K.W.; Ju, J.B.; Cho, B.W.; Cho, W.II.; Park, D.; Yun, K.S. Electrochemical properties of PAN-based carbon fibers as anodes for rechargeable lithium ion batteries. **Carbon**, v. 39, p. 1299-1305, 2001.

Lee, Y-J. The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity. **Journal of Nuclear Materials**, v. 325, n. 2-3, p. 174-179, Febr 2004.

Li, Q.; Sun, H. Y.; Taked, Y.; Imanishi, N.; Yang, J.; Yamamoto, O. Interface properties between a lithium metal electrode and a poly(ethylene oxide) based

composite polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 94, n. 2 , p. 201-2051 Mar 2001.

Li, Z.; Wang, L.; Suzuki, T.; Argoitia, A.; Pirouz, P.; Angus, J.C. Orientation relationship between chemical vapor deposited diamond and graphite substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 2, p. 711-715, Jan 1993.

Lipp, M. J.; Baonza, V. G.; Evans, W. J.; Lorenzana, Hector E. Nanocrystalline diamond: Effect of confinement, pressure, and heating on phonon modes. **Physical Review B** , v. 56, n. 10, p. 5978–5984, Sept 1997.

Malta, D.M.; von Windheim, A.; Wynands, H.A.; Fox, B.A. Comparison of the electrical properties of simultaneously deposited homoepitaxial and polycrystalline diamond films. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 4, p. 1536-1545, Febr 1995.

Manivannan, A.; Tryk, D.A.; Fujishima, A. Detection of Trace Lead at Boron-Doped Diamond Electrodes by Anodic Stripping Analysis. **Electrochemical and Solid-State Letters**,v. 2, n. 9, p. 455-456, Sept 1999.

Marcus, B; Touzain, Ph. In situ neutron diffraction study of the electrochemical intercalation of potassium into graphite in a dimethyl sulfoxide solvent. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 77, n. 2 , p. 223-233, Dec 1988.

Marsh, R. A.; Vukson, S.; Surampudi, S.; Ratnakumar, B. V.; Smart, M. C.; Manzo, M.; Dalton, P. J. Li ion batteries for aerospace. **Journal of Power Sources** v. 97-98, p. 25-27, July 2001.

Masson, J. C. **Acrylic fiber technology and applications**. New York, USA: Marcel Dekker: 1995.

Nagaura, T.; Tozawa, K. Lithium ion rechargeable battery . **Progress in Batteries & Solar Cells**, v. 9, 209-217, 1990.

McEwen, A. B.; Ngo, H.L.; LeCompte, K.; Goldman, J.L. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 5, p. 1687-1695, May 1999.

Megahed, S.; Scrosati, B. Lithium-ion rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, v.51, n. 1-2, p. 79-104, Aug-Sept 1994.

Mehandru, S.P.; Anderson, A.B.; Angus, J.C. Hydrogenation of the {1010} Graphite Edge. Structural considerations from band calculations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 10978-10982, 1992.

Mehandru, S.P.; Anderson, A. B. Migration of interstitial H in diamond and its pairing with substitutional B and N: molecular orbital theory. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 383-395, Febr 1994.

Montoro, L.A. **Pirita (FeS<sub>2</sub>) e LiCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>: desenvolvimento e caracterizações físico-químicas relevantes a área de baterias de íons lítio**. 2001.178p. Tese (Mestrado em Química)-Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.

Moret, R. X-Ray diffraction from GICs includes the diffraction defects of both graphite and intercalated. In:Dresselhaus, M. S. (ed). **Intercalation of layered materials**. New York: Plenum Press, c1986. (NATO ASI Series, series B, physics, v. 148).

Mrozowski, S. Semiconductivity and diamagnetism of polycrystalline graphite and condensed ring systems. **Physical Review**, v.85, n.4-45, p.609-620, Febr 1952.

Nagsubramanian, G.; Jungst, R.G.; Doughty, D.H. Impedance, power, energy, and pulse performance characteristics of small commercial Li-ion cells. **Journal of Power Sources**, v. 83, n.1-2, p. 193-203, Oct 1999.

Nelson, R. F. High-power batteries for the new 36/42 V automotive systems. **Journal of Power Sources**, v. 107, n. 2, p. 226-239, Apr 2002.

Nakamura, Y.; Tamaki, K.; Watanabe, Y.; Hirayama, S. Diamond nucleation by carbon fibers on unscratched substrate by hot-filament chemical vapor deposition. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 7, July 1994.

Nemanich, R.J.; Solin, S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystal of graphite. **Physical Review B**, v. 20, n. 2, p. 392-401, July 1979.

Noel, M.; Santhanam, R. Electrochemistry of graphite intercalation compounds. **Journal of Power Sources**, v. 72, n. 1, p. 53-6530, Mar 1998.

Oberlin, A. Carbonization and graphitization, **Carbon**, v. 22, n. 6, p. 521-541, 1984.

Oral, B.; Ece, M. Nucleation of diamond on graphitic carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 3, p. 495-499, 1994.

Oral, B.; Ece, M.; Rogelet, T.; Yu, M.Z. Characterization of catalytically synthesized turbostratic carbon films used for improved rates of diamond nucleation. **Diamond and Related Materials**, v. 2, n. 2-4, p. 225-22831, Mar 1993.

Ozawa, K. Lithium-ion rechargeable batteries with  $\text{LiCoO}_2$  and carbon electrodes: the  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$  system. **Solid State Ionics**, v. 69, n. 3-4, p. 212-221, Aug 1994.

Panero, S.; Spila, E.; Scrosati, B. A New type of a rocking-chair battery family based on a graphite anode and a polymer cathode, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 2, p. L29-L30, Febr 1996.

Passerini, S.; Owens, B.B.; Coustier, F. Lithium-ion batteries for hearing aid applications: I. Design and performance. **Journal of Power Sources**, v. 89, n.1, p. 29-39, July 2000.

Passerini, S.; Coustier, F.; Owens, B.B. Lithium-ion batteries for hearing aid applications II. Pulse discharge and safety tests. **Journal of Power Sources**, v. 90, n. 2, p. 144-152, Oct 2000.

Pate, B.B. The diamond surface: atomic and electronic structure. **Surface Science**, v.165, n. 1, p. 83-142, Jan 1986.

Peebles, L.H. **Carbon Fibers**: Formation, structure, and properties. Flórida, USA: CRC Press, 1995.

Pehrsson, P.E.; Glesener, J.; Morrish, A. Chemical vapor deposition diamond nucleation induced by  $\text{sp}^2$  carbon on unscratched silicon. **Thin Solid Films**, v. 212, p. 81-90, 1992.

Pelled, E.; Menachem, C.; Bar-Tow, D.; Melman, A. Improved graphite anode for lithium-ion batteries chemically. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n.1, p. L4-L7, Jan 1996.

Perret, R.; Ruland, W. The microstructure of PAN-based carbon fibers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 3, n. 6, p. 525-532, Dec 1970.

Pierson, H.O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes** - Properties, Processing and Applications. New Jersey, USA: William Andrew Publishing/Noyes, Park Ridge, 1993

Pócsik, I.; Hundhausen, M.; Koós, M.; Ley, L. Origin of the D peak in the raman spectrum of microcrystalline graphite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 227-230, p. 1083-1086, 1998.

Polyakov, V. I.; Rukovishnikov, A. I.; Rossukanyi, N. M.; Ralchenko, V. G. Electrical properties of thick boron and nitrogen contained CVD diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n.3-7, p. 593-600, Mar-July 2001.

Popa, E.; Kubota, Y.; Tryk, D. A, Fujishima. Selective voltammetric and amperometric detection of uric acid with oxidized diamond film electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1724 -1727, Mar 2000.

Puglia, F.; Gitzendanner, R.; Marsh; C.; Curran, T. Development of true prismatic lithium-ion cells for high rate and low temperature applications. **Journal of Power Sources**, v. 96, n. 1, p. 40-461, June 2001.

Radovanovic, E. **Utilização de polímeros de silício como precursores de SiC e SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> na obtenção de compósitos contendo Fibras de Carbono**. 2000. 120p. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

Reich, S.; Thomsen, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A**, v. 362, p. 2271-2288, 2004.

Rosolen, J.M. **Materiais eletro-ativos não-poliméricos-(MENP) de interesse para baterias de íons de lítio**. 2004. 94p. Tese (Livre Docência)- Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

Sack, T.; Matty, T. Li-ion battery technology for compact high power sources (CHPS). **Journal of Power Sources**, v. 96, n. 1, p. 47-511, June 2001.

Saito, R.; Gruneis, A.; Samsonidze, G.; Brar, V.W.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Jorio, A.; Cançado, L.G.; Fantini, C.; Pimenta, M.A.; Souza Filho, A.G. Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. **New Journal of Physics**, v. 5, p. 157.1-157.15, 2003.

Sato, K.; Noguchi, M.; Demachi, A.; Oki, N.; Endo, M. A mechanism of lithium storage in disordered carbons. **Science**, v. 264, n.5158, p. 556-558, 1994.

Schreck, M.; Roll, H.; Michler, J.; Blank, E.; Stritzker, B. Stress distribution in thin heteroepitaxial diamond films on Ir/SrTiO<sub>3</sub> studied by x-ray diffraction, Raman spectroscopy, and finite element simulations. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 5, p. 2456-2466, Sept 2000.

Shah, S.I.; Waite, M.M. Diamond deposition on carbon fibers. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 13, n.3, p. 1624-1627, May/June 1995a.

Shah, S.I.; Walls, D.J.; Waite, M.M.; Guerin, D. Plasma assisted conversion of carbon fibers to diamond. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 22, Nov 1995b.

Shindo, A. Some properties of PAN-Based Carbon Fiber. **Journal Ceramic Society Japan**, v. 108, pt 4, p. S35-S40, 2000.

Silva, L.L.G. Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos. 2001. 172p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

Sivy, G.T.; Coleman, M.M. Fourier transform ir studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers—II : Acrylonitrile/methacrylic acid copolymers. **Carbon**, v. 19, n. 2, p. 127-131, 1981a.

Sivy, G.T.; Coleman, M.M. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers—IV : Acrylonitrile/acrylamide copolymers. **Carbon**, v. 19, n. 12, p. 137-139, 1981b.

Sitch, P. K.; Kiihler, Th.; Jungnickel. G.; Porezag, D.; Frauenheim, Th. A Theoretical study of boron and nitrogen doping in tetrahedral amorphous carbon. **Solid State Communications**, v. 100, n. 8, p. 549-553, Sept 1996.

Song, X. Y.; Kinoshita, K.; Tran, T. D. Microstructural characterization of lithiated graphite. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 6, p. L120-L123, June 1996.

Sood, A.K.; Gupta, R.; Asher, S.A. Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 9, Nov 2001.

Spear, K.E.; Dismukes, J.P. **Synthetic diamond**: emerging CVD science and technology, New York, NY: John Wiley & Sons: 1994.

Suzuki, T.; Yagi, M.; Shibuki, K. Oriented diamond on graphite flakes. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 5, Aug 1994.

Swain, G.M. The use of CVD diamond thin-films in electrochemical systems, **Advanced Materials**, v. 6, n. 5, p. 388-392, May 1994.

Terada, N.; Yanagi, T.; Arai, S.; Yoshikawa, M.; Ohta, K.; N, NAKAJIMA; Yanai, A.; Arai, N. Development of lithium batteries for energy storage and EV applications. **Journal of Power Sources**, v. 100, n. 1-2, p. 80-92, Nov 2001.

Thomsen, C.; Reich, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 24, p. 5214-5217, Dec 2000.

Ting, J-M; Lake, M.L. Diamond-coated carbon fiber. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 3, p. 636-642, Mar1994a.

Ting, J-M.; Lake, M.L. Passivation of carbon fiber by diamond deposition. **Diamond and Related Materials**, v.3, n.10, p. 1249-1255, Oct 1994b.

Ting, J-M.; Lake, M.L. An innovative semiconductor base-diamond/ (carbon-carbon) composite. **Diamond and Related Materials**, v. 3, n.10, p. 1243-1248, Oct 1994c.

Ting, J-M.; Lake, M.L. Polycrystalline diamond fibers for metal-matrix composites. **Applied Technology**, p. 23-25, Mar 1994d.

Ting, J-M.; Lake, M.L.; Ingram, D.C. Diamond-infiltrated carbon-carbon composites. **Diamond and Related Materials**, v. 2, n. 5-7, p. 1069-1077, Apr 1993.

Tokumitsu, K.; Mabuchi, A.; Fujimoto, H.; Kasuh, T. Charge/discharge characteristics of synthetic carbon anode for lithium secondary battery. **Journal of Power Sources**, v. 54, n. 2, p. 444-447, Apr 1995.

Trasatti, S. The “Absolute” electrode potential – The end of the story. **Electrochimica Acta**, v. 35, n.1, p. 269-271, 1990.

Tuinstra, F.; Koenig, J.L. Raman spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n.3, p. 1126-1130, Aug 1970.

Valente, C.O. **Ativação de Feltro de PAN em Plasma de Oxigênio**. 2001. 108p. Tese (Mestrado em Física) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

Wang, S.; Zhang, Y.; Yang, L.; Liu, Q. The effect of carbonizing conditions on the capacity of carbon anodes derived from poly(p-phenylene). **Solid State Ionics**, v. 86-87, n. 2, p. 919-924, July 1996.

Wang, W.L.; Polo, M.C.; Sanchez, P.G.; Cifre, J.; Esteve, J. Internal stress and strain in heavily boron-doped diamond films grown by microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 3, p. 1846-1850, Aug 1996.

Weinstock, I. B. Recent advances in the US Department of Energy’s energy storage technology research and development programs for hybrid electric and electric vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 110, n. 2 , p. 471-474, Aug 2002.

Windheim, J. A. von; Venkatesan, V.; Malta, D. M.; Das, K. Comparison of the electric properties of single-crystal and polycrystalline diamond by hall effect and capacitance-voltage measurements. **Diamond and Related Materials**, v. 2, n. 5-7, p. 841-846, Apr 1993.

Winter, M.; Besenhard, J.O.; Spahr, M.E.; Novák, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. **Advanced Materials**, v.10, n. 10, p. 725-750, 1998.

Wynands, H. A.; Malta, D. M.; Fox, B. A.; von Windheim, J. A. Impurity-characterization agreement in type-IIb single-crystal diamond by high-temperature Hall-effect, capacitance-voltage, and secondary-ion mass-spectroscopy measurements. **Physical Review B**, v. 49, n. 8-15, p. 5745–5748, Febr 1994.

Wu, Y.; Fang, S.; Jiang, Y. Carbon anode for a lithium secondary battery based on polyacrylonitrile. **Journal of Power Sources**, v. 75, n. 2, p. 201-206, Oct 1998.

Xiang, H-Q; Fang, S-H.; Jiang, Y-Y. Carbonaceous anodes for lithium-ion batteries prepared from phenolic resins with different cross-linking densities. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 7, p. L187-L190, July 1997.

Xiang, H-Q.; Fang, S-H.; Jiang, Y-Y. Carbon prepared from boron-containing polymers as host materials for lithium insertion. **Solid State Ionics**, v.148, n.1-2, p. 35-43, May 2002.

Xing, W.; Xue, J. S.; Dahn, J.R. Optimizing pyrolysis of sugar carbons for use as anode materials in lithium-ion batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, V.143, n. 10, p. 3046-3052, Oct 1996.

Xue, J. S.; Dahn, J. R. Dramatic Effect of oxidation on lithium insertion in carbons made from epoxy resins. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 1, p. 3668-3676, Nov 1995.

Yinghu L.; Xue, J.S.; Zheng, T.; Dahn, J.R. Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins. **Carbon**, v. 34, n. 2, p. 193-200, 1996.

Yoshimura, M.; Honda, K.; Uchikado, R.; Kondo, T.; Rao, T.N.; Tryk, D.A.; Fujishima, A.; Sakamoto, Y.; Yasui, K.; Masuda, H. Electrochemical characterization of nanoporous honeycomb diamond electrodes in non-aqueous electrolytes. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 620-626, 2001.

Zheng, T.; Liu, Y; Fuller, E. W; Tseng, S.; von Sacken, U.; Dahn, J. R. Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 8, p. 2581-2590, Aug 1995.

Zheng, T.; Xue, J. S.; Dahn, J. R. Lithium insertion in hydrogen-containing carbonaceous materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 2, p. 389-393, Febr 1996.

Zhou, P.; Papanek, P.; Lee, R.; Fisher, J. E.; Kamitakahara, W. A. Local structure and vibrational spectroscopy of disordered carbons for Li batteries: neutron scattering studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. 1744-1750, May 1997.



## APÊNDICE A

### LISTA DE PUBLICAÇÕES

#### ARTIGOS

1. Almeida, E.C.; Trava-Airoldi, V.J ; Rosolen, J. M. ; Ferreira, N.G . Correlation between chemical vapor deposited diamond and carbon fibers substrates. **Submetido a Journal of Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 1-4, 2006.
2. Rosolen, J.M.; Tronto, S.; Marquerin, M. S.; Almeida, E. C.; Ferreira, N.G. ; Poa, P. ; Silva, R. Electron field emission from composite electrodes of carbon nanotubes-boron-doped diamond and carbon felts. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 1, p. 83116-83116, 2006.
3. Almeida, E.C.; A.V., Diniz ; Rosolen, J. M. ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Structural and voltammetric studies at boron-doped diamond electrode grown on carbon felt produced from different temperatures. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 679-684, 2005.
4. Almeida, E.C.; A.V., Diniz ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Electrochemical characterization of doped diamond-coated carbon fibers at different boron concentrations. **Thin Solid Films**, v. 485, p. 241-246, 2005.
5. Almeida, E.C.; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G ; Rosolen, J. M. Electrochemical Insertion of lithium into a doped diamond film grown on carbon felt substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 10, p. 1673-1677, 2005.
6. M. S. D. Juliao ; Almeida, E. C. ; M. A. L. Scalea ; Ferreira, N.G ; R. G. Compton ; S H P Serrano . Voltammetric behavior of nitrofurazone at highly boron doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 13, n. 3, p. 269-274, 2005.

## TRABALHOS EM EVENTOS – COMPLETOS

1. Almeida, E.C.; E.F. Antunes ; Corat, E.J ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Vertically Aligned Nanotube for Applications in Lithium ion Storage Devices. In: NANOSMAT2005, 2005, AVEIRO. Proceedings Book in Nanosmat2005, v. 1, p. P-60-P-61, 2005.
2. Almeida, E.C.; Rosolen, J. M. ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Propriedades Eletroquímicas dos Eletrodos de Boro-Diamante em Substratos de Fibras de Carbono em Eletrólitos de Baterias de íons de Li. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2004, Teresópolis. Anais em CD do XIV SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2004.
3. Almeida, E.C.; A.V., Diniz ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Comportamento Eletroquímico de Fibras de Carbono Produzidas a Diferentes Temperaturas de Carbonização. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2004, Teresópolis. Anais em CD do XIV SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2004.
4. Almeida, E.C.; Ferreira, N.G ; Trava-Airoldi, V.J ; A.V., Diniz ; Corat, E.J . Eletrodos de Diamante Dopados com Boro: Alguns Resultados da Pesquisa e Desenvolvimento no Brasil. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2004, Teresópolis. Anais em CD do XIV SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2004.
5. Almeida, E.C.; A.V., Diniz ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Electrochemical Characterization of Porous Diamond Electrodes Grown on no Woven of Carbon Fibers. In: 54th Annual Meeting of the Society of Electrochemistry, 2003, São Pedro. Anais do 54th Annual Meeting of the Society of Electrochemistry. São Carlos : IQSC - USP, v. 1, p. 193, 2003.

6. Almeida, E.C.; Rosolen, J. M. ; Corat, E.J ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Lithium electrochemical intercalation into boron doped CVD diamond electrodes grown on carbon fibers. In: 203rd Electrochemical Society Meeting, 2003, Paris. CD Rom do 203rd Electrochemical Society Meeting. Paris : Electrochemical Society, 2003.

#### **TRABALHOS EM EVENTOS – RESUMO**

Diniz, A.V.; Almeida, E. C. ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Boron doped-diamond growth on carbonaceous materials. In: 12th Brazilian Workshop on Semiconductors Physics, 2005, São José dos Campos. 12th Brazilian Workshop on Semiconductors Physics, v. 1, p. Tu052, 2005.

Almeida, E.C.; Rosolen, J. M. ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Caracterização eletroquímica de eletrodos compósitos fibra de carbono/diamante condutor como um anodo híbrido de baterias de íons de lítio e capacitor. In: VI Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos e Materiais Relacionados, 2005, Gramado. VI Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos e Materiais Relacionados, v. 1, p. 34, 2005.

Almeida, E.C.; Rosolen, J. M. ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Correlation between chemical vapor deposited diamond and carbon fibers substrates. In: IV SBPMat - Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2005, Recife-PE. IV SBPMat - Final Program. Recife-PE : Editora Universitária - UFPE, 2005, v. 1, p. 32-32.

Almeida, E.C.; A.V., Diniz ; Rosolen, J. M. ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Structural and Voltammetric Studies at Boron-Doped Diamond Electrode Grown on Carbon Felt Produced from Different Temperatures. In: 15th European Conference on Diamond, 2004, Riva del Garda. Abstract Book of 15th European Conference on Diamond, v. 5.2.12, 2004.

Almeida, E.C.; Rosolen, J. M. ; Corat, E.J ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Lithium electrochemical intercalation into boron doped CVD diamond electrodes grown on cloth of carbon fibers and no woven of carbon fibers. In: XXIV CBRAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2003, Bauru. Anais do XXIV CBRAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, v. 1, p. 43, 2003.

Almeida, E.C.; Rosolen, J. M. ; Corat, E.J ; Trava-Airoldi, V.J ; Ferreira, N.G . Investigação do processo de crescimento de diamante CVD sobre fibra de carbono para diferentes níveis de dopagem. In: I Congresso Brasileiro de Carbono, Piracicaba. Anais do I Congresso Brasileiro de Carbono. Piracicaba : UNIMEP, 2002.

## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.