

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIANILINA (DMcT – Cu(II)) / FIBRA DE CARBONO COMO
CATODOS EM BATERIAS SECUNDÁRIAS

SHEILA CRISTINA CANOBRE*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de DOUTOR EM QUÍMICA (área de
concentração: FÍSICO - QUÍMICA).

Orientadora: Profa. Dra. Sonia R. Biaggio

*Bolsista FAPESP

São Carlos - SP
2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C227pc

Canobre, Sheila Cristina.

Preparação e caracterização de compósitos de polianilina (DMcT – Cu(II)) / fibra de carbono como catodos em baterias secundárias / Sheila Cristina Canobre. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

139 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Eletroquímica. 2. Poli(DMcT). 3. Cobre(II). 4. Catodos. 5. Baterias secundárias. 6. Eletrólito polimérico. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

A Deus e a Nossa Senhora Aparecida por me
darem o privilégio de concluir mais essa
importante etapa de minha vida...

Dedico esta tese a minha mãe Célia e ao meu pai Luiz
por serem o meu porto seguro e meus grandes amigos,
além de todo amor, incentivo, apoio e ensinamentos
transmitidos ao longo desses anos...

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos professores dos Departamentos de Química, Física, Matemática e Engenharia Química pela minha formação na carreira de Química nesta universidade. Dentre os professores vão os meus agradecimentos especialmente a Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio, Prof. Dr. Romeu Cardoso Rocha Filho e Prof. Dr. Nerilso Bocchi pelo carinho com que me acolheram no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica e principalmente pelos ensinamentos transmitidos ao longo desses sete anos.

Agradeço em especial a minha orientadora Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio pelo incentivo, apoio, amizade e principalmente pela paciência, sugestões e críticas durante seus ensinamentos transmitidos de maneira clara em nossas discussões científicas, seja na simples leitura de um artigo ou na apresentação de um seminário em um congresso internacional, ou mesmo durante a exposição de um determinado assunto em uma aula de eletroquímica. Além de me mostrar que a ciência está presente em toda natureza ao nosso redor... e que portanto, um bom cientista tem a obrigação de zelar por ela. Portanto, deixo explícito o meu agradecimento por toda a minha formação como mestre e agora, doutora.

Agradeço a minha mãe Célia e ao meu pai Luiz por me proporcionarem o privilégio de hoje ser uma doutora em química pela Universidade Federal de São Carlos. Agradeço todo amor, apoio, as orações, as roupas lavadas e passadas, o carro abastecido, as conversas tão descontraídas, o colo tão caloroso, enfim por serem pais e amigos não apenas nas palavras, mas principalmente nos atos...

Agradeço aos antigos lapeanos: Giovani, César, Luiz, Éster, Cláudia, Rosângela, Edison, Adilson, Márcio, Edgar, Michele, Patrícia, Alexandre e Nilson, aos novos: Adriana, Luli, Kallyni, Karina, Maiara e Danilo e àqueles nem tão antigos e nem novos: Rogério, Kikuti, Fábio, Laís, Elivelton, Carla e Leonardo pela amizade, apoio e ensinamentos transmitidos durante o dia-a-dia no laboratório, especialmente por fazerem do laboratório um ambiente familiar. Agradeço especialmente aqueles, que ao longo desses anos, foram muito mais que amigos, foram os irmãos que eu não tive: a Ki pelos conselhos dados durante as nossas conversas tão descontraídas dentro e fora do laboratório e principalmente pelo privilégio de ser a sua madrinha de casamento, ao Fábio por ter sido um grande companheiro de viagens mas principalmente por me mostrar que quando gostamos realmente de alguém, as diferenças se tornam insignificantes, ao Edison pela amizade e pelo carinho com que

sua família me acolheu, ao Eivelton por escutar atenciosamente os meus desabafos, a Dri pelo entusiasmo forte que transmite e por sua companhia nos fins de semana e feriados em que precisei ficar aqui em São Carlos. A Kallyni por ser a minha caçulinha e companheira nos “chic trics” de Salvador. Ao Luli por toda alegria e brincadeiras que só um irmão caçula sabe fazer e a Laís pela companhia e pelas conversas agradáveis durante o percurso São Carlos – Piracicaba.

Especialmente, vão os meus agradecimentos ao Rogério Davoglio por tornar o dia-a-dia no laboratório mais alegre e descontraído com as estórias de sua infância em Matão, mas principalmente pela amizade, pela confiança depositada nos meus conhecimentos, por fazer hora-extra quando eu precisava ficar no laboratório até tarde, por dividir a marmitta durante os nossos jantares e pelas discussões científicas ao longo de seu trabalho de mestrado e durante o meu de doutorado. Enfim, momentos em que eu pude contar com um grande amigo e que deixarão muitas saudades.

Agradeço às técnicas Dorai e Deolinda pela disposição em me ajudar mas principalmente à Dorai por ser meu anjo da guarda e à Deolinda por ser minha mãe adotiva.

Às secretárias do Departamento de Química: Rita, Rose, Cris, Luciane e Ariane, sempre dispostas a me ajudarem quando preciso.

Agradeço aos grandes amigos da Graduação : Débora Renata, Ilma, Carol e Gian que apesar do tempo e da distância nunca se esquecem de mim.

A todos os amigos, tios, tias e primos capivarianos, especialmente a minha prima Vera Lúcia e as minhas tias Olga e Veranice por sempre me demonstrarem carinho, apoio, incentivo, além das conversas tão descontraídas sempre acompanhadas dos deliciosos bolos e pães que só vocês sabem preparar...

Especialmente ao Marcelo Paviotti pelo incentivo, apoio e disposição em me ajudar em todos os momentos mas principalmente por seu amor e compreensão ao longo desses anos...

Aos meus professores de química, Prof. Osvaldir, à memória do Prof. Rogério e especialmente a minha prima e Profa. Vera Lúcia pela disposição em me ensinar em todos os momentos em que precisava de um reforço e principalmente pelos ensinamentos transmitidos de maneira clara e objetiva, os quais fizeram com que me interessasse por esta carreira.

Agradeço especialmente a **FAPESP** pelo auxílio financeiro.

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Desempenhos de baterias de filmes finos de Li / Pani.	17
TABELA 2.1 – Composição de diferentes amostras de géis produzidos com o copolímero PAN / PVA.	44
TABELA 3.1 – Parâmetros elétricos para o compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia B (utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de Cu(II), polarizado a $-0,2 \text{ V}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Ajuste para $R_1(Q_1(R_2Q_2))$.	59
TABELA 3.2 – Parâmetros elétricos para o compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia B (utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de Cu(II), polarizado a $0,2 \text{ V}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Ajuste para R_1Q_2 .	60
TABELA 3.3 – Eventos de perda de massa do copolímero PAN / PVA no termograma da Fig. 3.24.	70
TABELA 3.4 – Medidas espectroscópicas de fotoelétrons excitados na região de raios X para o N 1s dos compósitos de Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologias A e B .	96
TABELA 3.5 – Medidas espectroscópicas de fotoelétrons excitados na região de raios X para o S $2p_{3/2}$ dos compósitos de Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologias A e B .	98
TABELA 3.6 – Medidas espectroscópicas de fotoelétrons excitados na região de raios X para o Cu $2p_{3/2}$ dos compósitos de Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologias A e B .	99
TABELA 3.7 – Capacidades de descarga teóricas e experimentais de alguns materiais de catodo.	123

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Condutividade de alguns polímeros condutores intrínsecos.	3
FIGURA 1.2 – Diagrama esquemático mostrando o princípio da teoria de bandas.	4
FIGURA 1.3 – Representação esquemática das estruturas de bandas.	5
FIGURA 1.4 – Representação esquemática dos sólitons do poliacetileno.	6
FIGURA 1.5 – Diagrama das estruturas polarônicas e bipolarônicas do fenileno e as estruturas de banda para o polímero oxidado.	7
FIGURA 1.6 – Estados de oxidação da polianilina e suas respectivas colorações.	9
FIGURA 1.7 – Representação esquemática da polianilina em seu estado condutor após uma dopagem aniônica.	10
FIGURA 1.8 – Mecanismo de polimerização da anilina.	11
FIGURA 1.9 – Processo redox do 2,5 – dimercapto 1,3,4 – tiadiazol.	12
FIGURA 1.10 – Representação esquemática da dopagem da Pani pelo poli(DMcT).	14
FIGURA 1.11 – Mecanismo de polimerização do polipirrol.	22
FIGURA 1.12 – Mecanismo da pseudo-dopagem do tipo n do Ppy.	24
FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica contendo eletrodos de trabalho (ET), de referência (ER) e contra eletrodo (CE).	29
FIGURA 2.2 – Representação esquemática do eletrodo de fibra de C (área geométrica $\approx 2 \text{ cm}^2$).	30
FIGURA 2.3 - Representação esquemática do eletrodo de calomelano saturado.	31
FIGURA 2.4 – Representação esquemática do contra eletrodo utilizado.	32

FIGURA 2.5 – Representação esquemática da placa de quartzo com ouro revestida pela polianilina na sua forma esmeraldina (condutora) (a) e da cubeta utilizada nas medidas espectroscópicas de UV-visível (b).

41

FIGURA 2.6 – Fotos do protótipo utilizado nos testes de carga e descarga em eletrólito gelificado.

43

FIGURA 3.1 – Voltamogramas registrados dos após 30 ciclos referentes a (a) Fibra de C; (b) eletrodos de poli(DMcT) / fibra C e poli(DMcT-Cu(II)) / fibra C, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} .

47

FIGURA 3.2 – Perfis voltamétricos referentes ao 300º ciclo durante a eletropolimerização de polianilina em diferentes substratos a 100 mV s^{-1} : apenas fibra de C, DMcT adsorvido à fibra de C, e DMcT-Cu(II) adsorvido à fibra de C (metod. **B**), em soluções aquosas de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} / anilina 0,1 mol L^{-1} .

48

FIGURA 3.3 – Representação esquemática da formação de excesso de poli(DMcT) na matriz polimérica da Pani.

48

FIGURA 3.4 – Testes de estabilidade mostrando o 1º e o 200º ciclos voltamétricos dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra de C preparados com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pelas metodologias **A** (a) e **B** (b) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} .

49

FIGURA 3.5 – Perfis voltamétricos do 300º ciclo de polianilina eletropolimerizada sobre substratos de fibra de C contendo DMcT adsorvido a 100 mV s^{-1} , em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} / anilina 0,1 mol L^{-1} / 2 mmol L^{-1} $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) ou CuSO_4 (2).

50

FIGURA 3.6 – Testes de estabilidade eletroquímica mostrando o 1º e o 200º ciclos voltamétricos dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados com CuSO_4 pelas metodologias **A** (a) e **B** (b) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} .

51

FIGURA 3.7 – Representação esquemática de um diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo, onde R_s = resistência da solução, R_{ct} = resistência à transferência de carga e R_l = resistência limite.

52

FIGURA 3.8 – Diagramas do plano complexo dos compósitos preparados pelas metodologias **A** (a) e **B** (b) polarizados a -0,2 V em soluções aquosas de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

54

FIGURA 3.9 – Diagramas do plano complexo dos compósitos preparados pelas metodologias **A** (a) e **B** (b) polarizados a 0,2 V em soluções aquosas de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

54

FIGURA 3.10 - Resistência à transferência de carga como função do potencial aplicado para os compósitos Pani(DMcT- Cu(II)) / fibra C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} preparados pelas metodologias **A** e **B** e usando diferentes sais de cobre ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e $CuSO_4$).

55

FIGURA 3.11 – Micrografias de MEV dos compósitos Pani(DMcT-íon Cu) / fibra C usando $CuSO_4$ preparados pelas metodologias **B** (a) e **A** (b).

55

FIGURA 3.12 - Capacitância como função do potencial aplicado para compósitos Pani(DMcT- Cu(II)) / fibra C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} preparados pelas metodologias **A** e **B** e usando diferentes sais de cobre ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e $CuSO_4$).

56

FIGURA 3.13 - Micrografias de MEV dos compósitos Pani(DMcT- Cu(II)) / fibra C, preparados com $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (metodologias **A** (a) e **B** (c)), e com $CuSO_4$ (metodologias **A** (b) e **B** (d)). Amplificação de 3000x.

57

FIGURA 3.14 – Diagramas experimentais e simulados do plano complexo (Nyquist) (a) e de Bode (b) do compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** (utilizando $CuCl_2 \cdot 2H_2O$), como fonte de Cu(II), polarizado a -0,2 V em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

58

FIGURA 3.15 – Diagramas experimentais e simulados do plano complexo (Nyquist) (a) e de Bode (b) do compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** (utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de Cu(II), polarizado a 0,2 V em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

.....69

FIGURA 3.16 – Representação da bateria secundária de lítio com anodo de lítio e catodo de compósito Pani(DMcT-íon Cu)) / fibra C, em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em carbonato de propileno.

.....62

FIGURA 3.17 – Potencial como função da capacidade da célula Li / LiClO_4 1 M / compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **A**) após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm^{-2} , utilizando-se uma massa ativa de 5,1 mg.

.....62

FIGURA 3.18 – Voltamogramas cíclicos do compósito preparado pela metodologia **A** em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} a 0,4 mV s^{-1} antes e após 20 ciclos de carga e descarga.

.....64

FIGURA 3.19– Capacidade de descarga como função do número de ciclos da célula Li / LiClO_4 1 M / compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **A**.

.....64

FIGURA 3.20 – Potencial como função da capacidade da célula Li / LiClO_4 1 M, CP / compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm^{-2} , utilizando-se uma massa ativa de 1,0 mg.

.....66

FIGURA 3.21 – Propriedade de relaxação da cadeia polimérica durante os processos de oxidação (a) e redução (b).

.....66

FIGURA 3.22 – Voltamogramas cíclicos do compósito preparado pela metodologia **B** em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} a 0,4 mV s^{-1} antes e após 20 ciclos de carga e descarga.

.....68

FIGURA 3.23 – Capacidade de descarga como função do número de ciclos da célula Li / LiClO₄ 1 M, CP / compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B**.

.....69

FIGURA 3.24 – Termograma do copolímero PAN / PVA fornecido pelo grupo Radicy Group Crylor - Brasil.

.....70

FIGURA 3.25 – Espectros de FT-IR de (--) carbonato de propileno; (--) copolímero PAN / PVA e ; (--) copolímero PAN / PVA em carbonato de propileno.

.....72

FIGURA 3.26 – Espectros de FT-IR dos eletrólitos poliméricos preparados com EC/PC 1:1, 1 M LiClO₄ e 10 g PAN / PVA (quantidade máxima) e na ausência de PAN / PVA.

.....72

FIGURA 3.27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt, área de 2 cm² a 1 mV s⁻¹ após 60 ciclos, tendo o EP a seguinte composição em mol%: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄.

.....73

FIGURA 3.28 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt, área de 2 cm² a 1 mV s⁻¹ após 60 ciclos, tendo o EP a seguinte composição em mol%: 19% PAN, 71% EC/PC e 10% LiClO₄.

.....74

FIGURA 3.29 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt, área de 2 cm² a 1 mV s⁻¹ após 60 ciclos, tendo o EP a seguinte composição em mol%: 17% PAN, 71% EC/PC e 12% LiClO₄.

.....75

FIGURA 3.30 – Diagramas do plano complexo do eletrodo de Pt contendo eletrólitos poliméricos com diferentes composições em mol%: **a)** 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄; **b)** 19% PAN, 71% EC/PC e 10% LiClO₄ e **c)** 17% PAN, 71% EC/PC e 12% LiClO₄.

.....76

FIGURA 3.31 - Resultados de DSC obtidos para eletrólitos poliméricos preparados a partir de PAN/PVA em diferentes misturas de solventes (plastificantes) a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

.....78

FIGURA 3.32 – Voltamogramas cíclicos (20º ciclo) obtidos a 10 mV s⁻¹, no intervalo de -3 V a 3 V, para distintos eletrólitos líquidos na ausência de PAN/PVA: a) EC/DMC (2:1) com 0,5 e 1 M de LiBF₄; b) EC/PC (1:1) com 0,5 e 1 M de LiBF₄; c) EC/DMC (2:1) com 0,5 e 1 M de LiClO₄ e d) EC/PC (1:1) com 0,5 e 1 M de LiClO₄.

.....79

FIGURA 3.33 – – Potencial como função da capacidade da célula Li / EP / Pani(DMcT–Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B**, após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa de 0,47 mg. EP em mol: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄.

.....81

FIGURA 3.34 – Representação esquemática das reações que ocorrem durante os processos de carga e descarga envolvendo a entrada e saída de íons Li⁺ nas matrizes poliméricas da Pani e do poli(DMcT).

.....82

FIGURA 3.35 – Capacidade de descarga como função do número de ciclos da célula Li / EP / Pani(DMcT–Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B**. EP em mol: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄.

.....82

FIGURA 3.36 – Voltamograma referente a um filme de polianilina crescido sobre quartzo revestido com ouro, após 5 ciclos voltamétricos a 100 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

.....83

FIGURA 3.37 – Micrografia de MEV referente a (a) substrato de quartzo revestido com ouro e (b) filme de polianilina crescido sobre quartzo revestido com ouro.

.....84

FIGURA 3.38 – Espectro de UV – Vis. da polianilina submetida a um potencial de 0,2 V por 10 min e 30 min, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

.....85

FIGURA 3.39 – Voltamograma referente à eletrossíntese de um filme de poli(DMcT) sobre quartzo revestido com ouro, após 5 ciclos voltamétricos a 100 mV s^{-1} em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e DMcT 100 mmol L^{-1} em acetonitrila.

.....86

FIGURA 3.40 – Micrografia de MEV referente ao filme de poli(DMcT) crescido sobre quartzo revestido com ouro.

.....86

FIGURA 3.41 – Espectros de UV – Vis. do poli(DMcT) e da polianilina submetidos a um potencial de $0,2 \text{ V}$ por 30 min em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

.....87

FIGURA 3.42 - Voltamograma referente à eletrossíntese de um filme de Pani(DMcT) sobre quartzo revestido com ouro, após 5 ciclos voltamétricos a 100 mV s^{-1} em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e DMcT 100 mmol L^{-1} em acetonitrila.

.....87

FIGURA 3.43 – Micrografia de MEV referente ao filme de Pani(DMcT) crescido sobre quartzo revestido / Au.

.....87

FIGURA 3.44 – Espectros de UV –Vis. dos compósitos Pani(DMcT)/ quartzo-Au e da polianilina submetidos a um potencial de $0,2 \text{ V}$ por 30 min em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

.....88

FIGURA 3.45 – Espectros de refletância difusa dos filmes de poli(DMcT) e polianilina.

.....90

FIGURA 3.46 – Amplificação (zoom) do espectro de refletância difusa do filme de polianilina na Fig. 3.45.

.....90

FIGURA 3.47 – Espectros de refletância difusa dos filmes de polianilina e polianilina contendo Cu(II) proveniente de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

.....91

FIGURA 3.48 – Espectros de refletância difusa dos compósitos Pani(DMcT) e Pani(DMcT-Cu(II)) preparados pelas metodologias **A** e **B** usando CuSO_4 .

.....92

FIGURA 3.49 – EDX dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) preparados pela metodologia A , utilizando diferentes sais de cobre: (a) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (b) CuSO_4 .	93
FIGURA 3.50 – EDX dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) preparados pela metodologia B , utilizando diferentes sais de cobre: (a) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (b) CuSO_4 .	94
FIGURA 3.51 – Espectro de XPS referente ao N 1s dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pela metodologia A .	95
FIGURA 3.52 – Espectro de XPS referente ao N 1s dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pela metodologia B .	95
FIGURA 3.53 – Espectro de XPS referente ao S $2p_{3/2}$ dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pela metodologia A .	97
FIGURA 3.54 – Espectro de XPS referente ao S $2p_{3/2}$ dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pela metodologia B .	97
FIGURA 3.55 – Espectro de XPS referente ao Cu $2p_{3/2}$ dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pela metodologia A .	99
FIGURA 3.56 – Croamperograma de Ppy(PSS ⁻) sobre fibra de carbono em acetonitrila contendo 2 % H_2O , LiClO_4 0,1 mol L^{-1} e 0,0035 g de NaPSS (70.000).	101
FIGURA 3.57 – Voltamograma registrado após 300 ciclos, durante a polimerização da anilina sobre fibra de C revestida pelo polipirrol contendo poliestireno sulfonato em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo anilina 0,1 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} .	101
FIGURA 3.58 - Voltamograma registrado após 300 ciclos, durante a polimerização da anilina sobre fibra de C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo anilina 0,1 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} .	102

FIGURA 3.59 – Croamperograma de Ppy(PSS⁻) sobre fibra de carbono revestida pela polianilina em acetona contendo 2 % H₂O, LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e 0,0035 g de NaPSS (70.000 g mol⁻¹).

..... 103

Figura 3.60 – Voltamogramas registrado após 200 ciclos, durante os testes de estabilidade eletroquímica dos eletrodos bicamadas Pani/Ppy-PSS⁻/Fibra C: (a) e Ppy-PSS⁻/Pani/ Fibra C, (b) em carbonato de propileno contendo LiClO₄ 1 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹.

..... 104

FIGURA 3.61 – Diagramas do plano complexo dos eletrodos Ppy/Fibra C, Pani / fibra C e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a -0,2 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

..... 105

FIGURA 3.62 – Diagramas de Bode dos eletrodos Ppy / fibra C, Pani / fibra C e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a -0,2 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

..... 106

FIGURA 3.63 – Diagramas do plano complexo dos eletrodos Ppy / fibra C, Pani / fibra C e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a 0,2 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹

..... 107

FIGURA 3.64 – Diagramas de Bode dos eletrodos Ppy / fibra C, Pani / fibra C e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a 0,2 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

..... 107

FIGURA 3.65 - Resistência à transferência de carga como função do potencial para eletrodos bicamadas Pani / Ppy / fibra C na ausência de NaPSS (a) e na presença de NaPSS (b) em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

..... 108

FIGURA 3.66 – Micrografia de MEV referente a (a) compósito de Ppy / fibra de C e (b) compósito de Ppy / PSS / fibra de C.

..... 109

FIGURA 3.67 – Micrografias de MEV referentes aos eletrodos bicamadas Ppy / Pani / fibra C na ausência (a) e na presença (b) de NaPSS. Amplificação de 3000 x.

..... 110

FIGURA 3.68 – Micrografias de MEV referentes aos eletrodos bicamadas Pani / Ppy / fibra C na ausência (a) e na presença (b) de NaPSS. Amplificação de 3000 x.	110
FIGURA 3.69 - Capacitância como função do potencial aplicado para eletrodos bicamadas Pani / Ppy / fibra C na ausência de NaPSS (a) e na presença de NaPSS (b) em de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	111
FIGURA 3.70 – Espectro de energia dispersiva de raio X do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / fibra C.	113
FIGURA 3.71 – Espectro de energia dispersiva de raio X do eletrodo bicamada Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C.	114
FIGURA 3.72 – Espectro de XPS referente ao N 1s do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / fibra C.	115
FIGURA 3.73 – Espectro de XPS referente ao S 2p do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / fibra C.	116
FIGURA 3.74 – Espectro de XPS referente ao O 1s do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / fibra C.	117
FIGURA 3.75 – Espectros de refletância difusa dos filmes de Ppy e bicamadas.	118
FIGURA 3.76 - Potencial como função da capacidade da célula Ppy(PSS ⁻) / fibra C / LiClO_4 1 M, CP / Li, após 20 ciclos de carga e descarga a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, utilizando-se uma massa ativa de 6,9 mg.	119
FIGURA 3.77 - Potencial como função da capacidade da célula Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C / LiClO_4 1 M, CP / Li, após 20 ciclos de carga e descarga a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, utilizando-se uma massa ativa de 9,5 mg.	120

FIGURA 3.78 - Potencial como função da capacidade da célula Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C / LiClO₄ 1 M, CP / Li, após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa de 16,5 mg.

.....120

FIGURA 3.79 - Potencial do catodo como função da capacidade da célula, Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C / EP / Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C, após 90 ciclos. Carga a 0,8 mA cm⁻² e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa (catodo) de 0,5 mg e (anodo) de 1,8 mg. EP em mol: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄.

.....122

Lista de Quadros

QUADRO 3.1 – Circuito elétrico proposto para o compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fonte de Cu(II). R_1 representa a resistência da solução, Q_1 a capacitância da dupla camada elétrica (interface fibra C / solução), R_2 a resistência à transferência de carga e Q_2 a capacitância do compósito polimérico (interface polímero / solução).

.....58

QUADRO 3.2 – Reações envolvidas no processo espontâneo (descarga) e no processo não espontâneo (carga) de uma bateria secundária de lítio tendo como catodo, compósitos de Pani(DMcT-íon Cu) / fibra C.

.....61

Resumo

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIANILINA (DMcT – CU(II)) / FIBRA DE CARBONO COMO CATODOS EM BATERIAS SECUNDÁRIAS. Os compósitos foram obtidos via voltametria cíclica, sendo que a incorporação do Cu(II) ao compósito Pani(DMcT) / fibra C foi feita por dois métodos: **A)** Cu(II) adicionado ao eletrólito de polimerização, juntamente com a anilina, e **B)** Cu(II) e DMcT adsorvidos à fibra de carbono por 12 h, em etapa prévia à eletropolimerização. Os diagramas de plano complexo para os compósitos preparados pelo método **B** polarizados em -0,2 V mostraram que houve um decréscimo acentuado dos valores de resistência à transferência de carga quando comparados aos de um filme de poli(DMcT) puro e em 0,2 V, mostraram um acréscimo nos valores de pseudo-capacitância quando comparados aos de um filme de polianilina puro em virtude de sua morfologia porosa e homogênea. A capacidade de descarga experimental deste compósito em carbonato de propileno contendo LiClO₄ 1 M foi de 110 mA h g⁻¹, com uma eficiência coulômbica de 100%, e de 165 mA h g⁻¹ em um eletrólito polimérico gelificado ($\kappa = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), com uma eficiência coulômbica de 100% após 20 ciclos de carga/descarga, indicando que ambos os materiais (Pani e poli(DMcT)) permaneceram ativos durante os processos de carga e descarga. As boas características de estabilidade e reversibilidade das reações redox desse compósito deve-se à presença de complexos entre o Cu(II) e o enxofre do grupo tiol, os quais foram detectados por XPS. As capacidades de descarga dos eletrodos bicamadas Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C e Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C, obtidas nos testes de carga e descarga após 20 ciclos, foram de aproximadamente 225 mA h g⁻¹, com 100 % de eficiência coulômbica, e 60 mA h g⁻¹, com 29 % de eficiência coulômbica, respectivamente. A partir das escolhas dos materiais para catodo (obtido pelo método **B**) e anodo (Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C), juntamente com o eletrólito polimérico analisado, o grande objetivo deste projeto de tese tornou-se factível: realização de testes de carga e descarga de uma bateria contendo somente materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito). O potencial de célula desta bateria foi de apenas 0,68 V, o que resultou no baixo valor de densidade energética de 148 W h g⁻¹. No entanto, a bateria apresentou um alto valor de descarga inicial, 129 mA h g⁻¹, após 3 ciclos, com eficiência coulômbica de cerca de 100%.

Abstract

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE (DMcT – CU(II)) / CARBON FIBER COMPOSITES AS CATHODES IN SECONDARY BATTERIES. The composites were obtained by cyclic voltammetry and the incorporation of Cu(II) to the Pani(DMcT) / C fiber composite was carried out by two methods: **A**) Cu(II) added to the polymerization electrolyte along with the aniline, and **B**) Cu(II) and DMcT adsorbed onto the carbon fiber for 12 h, in a step previous to the electropolymerization. The comparison of complex-plane diagrams obtained at -0.2 V for the composites prepared by method **B** and for the pure poli(DMcT) film showed that the values of the charge transfer resistance are significantly smaller for the composites; on the other hand, at 0.2 V the composites presented greater pseudo-capacitance values than the pure poli(DMcT) film due to their porous and homogeneous morphology. The experimental discharge capacity for this composite in 1 M LiClO₄ in propylene carbonate was 110 mA h g⁻¹, with a coulombic efficiency of 100% , and 165 mA h g⁻¹ in a jellified polymeric electrolyte ($\kappa = 1,8 \cdot 10^{-3}$ S cm⁻¹), with a coulombic efficiency of 100% after 20 charge/discharge cycles, indicating that both materials (Pani and poli(DMcT)) remained active during the charge and discharge processes. The good stability and reversibility characteristics of the redox reactions of this composite are due to the presence of Cu(II) and the sulfur of the thiol group, which were detected by XPS. The discharge capacities of the bilayer Ppy-PSS⁻ / Pani / C fiber and Pani / Ppy-PSS⁻ / C fiber electrodes, obtained after 20 cycles in the charge and discharge tests, were approximately 225 mA h g⁻¹, with a coulombic efficiency of 100% , and 60 mA h g⁻¹, with a coulombic efficiency of 29% , respectively. Once the cathode (obtained by method **B**) and anode (Ppy-PSS⁻ / Pani / C fiber) materials were chosen, along with the polymeric electrolyte analyzed, the main objective of this thesis project became feasible: realization of charge and discharge tests of a battery made only of polymeric materials (cathode, anode and electrolyte). The cell potential of this battery was only 0.68 V, which lead to the low value of the energy density of 148 W h g⁻¹. However, the battery presented a high initial value of the discharge capacity, 129 mA h g⁻¹, after 3 cycles, with a coulombic efficiency of about 100% .

SUMÁRIO

Prólogo (com Objetivos)	xxvii
1 – Introdução	1
1.1 - Aspectos gerais sobre polímeros condutores.....	2
1.2 - Polianilina.....	7
1.3 - Interação entre polianilina e 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) em compósitos poliméricos.....	11
1.4- Aspectos gerais sobre catodos orgânicos de dissulfetos em baterias secundárias de lítio.....	16
1.5- Polipirrol e seus compósitos.....	21
2 - Materiais e métodos	28
2.1 – Célula eletroquímica.....	29
2.2 – Eletrodos.....	30
2.2.1 – Eletrodo de trabalho.....	30
2.2.2 – Eletrodo de referência.....	31
2.2.3 – Contra-eletrodo.....	31
2.3 – Soluções eletrolíticas.....	32
2.4 – Equipamentos.....	35
2.5 – Metodologias experimentais.....	36
2.5.1 – Estudo voltamétrico do substrato.....	36
2.5.2 – Eletrossíntese dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C como materiais para o catodo da bateria contendo materiais poliméricos (anodo, catodo e eletrólito).....	36
2.5.3 - Eletrossíntese dos compósitos Pani / Ppy / fibra C.....	37
2.5.4 - Eletrossíntese dos compósitos Ppy / Pani / fibra C.....	37
2.5.5 – Eletrossíntese dos compósitos Ppy(PSS ⁻) / fibra C.....	37
2.5.6 - Eletrossíntese dos eletrodos bicamada Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C como materiais para o anodo da bateria contendo materiais poliméricos (anodo, catodo e eletrólito).....	38

2.5.7 – Eletrossíntese dos eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS / fibra C.....	38
2.5.8 - Medidas de estabilidade.....	38
2.5.9 - Medidas da carga Q para a formação de polímeros.....	39
2.5.10 – Caracterização morfológica dos filmes poliméricos.....	39
2.5.11 – Medidas de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	39
2.5.12– Medidas de Espectroscopia no Ultravioleta e Visível.....	39
2.5.13 – Medidas de Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta e Visível.....	41
2.5.14 – Medidas de Espectroscopia de Infravermelho.....	41
2.5.15 - Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	42
2.5.16 – Testes de carga e descarga.....	42
2.5.17 – Medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios (XPS).....	43
2.5.18 – Estudo da composição do eletrólito polimérico.....	44
3 – Resultados e discussões.....	45
3.1 – Efeito do DMcT e Cu(II) adsorvidos à fibra de carbono.....	46
3.2 – A influência do procedimento de preparação nas propriedades eletroquímicas dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C (materiais para o catodo).....	47
3.3 – Medidas dos parâmetros elétricos dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados com diferentes sais de cobre (II) e pelas metodologias A e B	51
3.3.1 – Circuitos elétricos propostos para os compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologia B	57
3.4 - Testes de carga e descarga dos compósitos Pani(DMcT- Cu(II)) / fibra C em eletrólito líquido.....	60
3.4.1 – Pani(DMcT – Cu(II)) / fibra C com o íon Cu incorporado pela metodologia A : adicionado ao eletrólito.....	60
3.4.2 – Pani(DMcT – Cu(II)) / fibra C com o íon Cu incorporado pela metodologia B : adsorvido à fibra C.....	65

3.5 – Estudo do eletrólito polimérico (EP).....	69
3.5.1 – Medidas de estabilidade dos eletrólitos poliméricos com diferentes composições	73
3.5.2 – Caracterização dos eletrólitos poliméricos com diferentes composições por EIE.....	75
3.5.3 - Caracterização térmica do eletrólito polimérico.....	77
3.6 - Testes de carga e descarga dos compósitos Pani(DMcT – Cu(II))/fibra C em eletrólito polimérico gelificado.....	80
3.7 – Estudo das interações Cu(II) – enxofre (DMcT) e grupo tiol (DMcT) - grupo imina (Pani).....	83
3.7.1 – Medidas de EDX dos compósitos preparados com diferentes sais de cobre e por distintas metodologias (A e B).....	93
3.7.2 – Medidas de XPS dos compósitos preparados com diferentes sais de cobre e por distintas metodologias (A e B).....	94
3.8– Preparação e caracterização dos materiais para o anodo: eletrodos bicamada pol. 1 / pol. 2 / fibra C.....	100
3.8.1 – Eletrossíntese do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / fibra C.....	102
3.8.2 – Eletrossíntese do eletrodo bicamada Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C.....	100
3.8.3 – Medidas de estabilidade dos eletrodos bicamadas Pani / Ppy-PSS ⁻ / Fibra C e Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C.....	103
3.8.4 – Caracterização dos eletrodos Pani, Ppy e bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / fibra C e Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C por EIE.....	104
3.8.5 – Análise da superfície dos eletrodos de Pani, Ppy e bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / fibra C e Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C por EDX.....	112
3.8.6 – Análise da superfície dos eletrodos de Pani, Ppy e bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / fibra C e Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C por XPS.....	112

3.8.7 – Estudo da influência do poliestireno sulfonato de sódio nos eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS ⁻ / Fibra C e Ppy-PSS ⁻ / Pani / fibra C por Espectroscopia de Refletância Difusa.....	117
3.8.7 – Testes de carga e descarga do eletrodo bicamada como material para o anodo em baterias secundárias.....	118
3.9 – Teste final de carga e descarga da bateria contendo materiais poliméricos (anodo, catodo e eletrólito).....	121
4 – Conclusões.....	124
5 – Referências bibliográficas.....	128

PRÓLOGO

Na última década, compostos contendo dissulfetos têm atraído considerável atenção da comunidade científica devido a sua alta capacidade de armazenagem de energia teórica proveniente das ligações (-S-S-). Dentre os dissulfetos, o 2,5-dimercapto 1,3,4-tiadiazol (**DMcT**) foi primeiramente estudado a altas temperaturas (LIU, VISCO E DE JONGLE, 1991). Sua reação redox é lenta a temperatura ambiente, porém é acelerada em uma matriz de polianilina (**Pani**) (OYAMA *et al.*, 1995). Baseado nisto, compósitos de Pani-DMcT foram preparados quimicamente apresentando uma densidade de energia gravimétrica de aproximadamente 600 W h kg^{-1} (TATSUMA *et al.*, 1995). No catodo, ambos DMcT e Pani funcionam como materiais ativos. Além disso, a polianilina atua como um coletor molecular de corrente e o DMcT protege a Pani de inativação acima de 4,75 V vs. Li / Li⁺. Tendo isso em vista, e visando uma melhoria nos valores de capacidade obtidos, Cu(II) foi incorporado ao compósito de Pani-DMcT via química em contato com um eletrólito polimérico sólido, lítio como anodo e cobre como coletor de corrente (OYAMA, POPE E SOTOMURA, 1997). Este compósito apresentou uma capacidade de 260 mA h g^{-1} a 20° C após 80 ciclos de carga e descarga, com um potencial de célula estável de 3,5 V. Portanto, os catodos foram capazes de armazenar densidades energéticas maiores que 830 W h kg^{-1} . Além disso, sua utilização em dispositivos representa um importante avanço, não somente sob o ponto de vista tecnológico, mas, particularmente, devido à redução da poluição ambiental por metais tóxicos provenientes da utilização das pilhas secas comuns.

Portanto, tendo em vista essas características interessantes do compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C e considerando que o estudo dos compósitos, Ppy(MnO₂) e Ppy(DMcT), e suas aplicações como catodos em baterias secundárias de lítio é uma das linhas de pesquisa em andamento no LaPE (Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica) do Departamento de Química da UFSCar, este trabalho teve como objetivos gerais: i) desenvolver uma metodologia adequada para a preparação de compósitos estáveis de Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C via eletroquímica; ii) verificar a influência do Cu(II) sobre a cinética de formação, propriedades elétricas e morfológicas do compósito Pani(DMcT) / fibra C; iii) estudar a estabilidade de ciclagem e as capacidades de descarga dos compósitos

Pani(DMcT-Cu(II))/ fibra C através dos testes de carga e descarga; iv) caracterizar o eletrólito polimérico gelificado; v) verificar o desempenho dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II))/ fibra C como catodos em baterias secundárias de lítio utilizando tanto eletrólito líquido quanto polimérico gelificado; vi) caracterizar a interação existente entre o enxofre do poli(DMcT) e o nitrogênio da Pani e aquela entre o enxofre do DMcT e o Cu (II); vii) verificar a influência do poliestireno sulfonato (PSS⁻) sobre a cinética de formação, propriedades elétricas e morfológicas do eletrodo bicamada Pani / Ppy / fibra de carbono; viii) verificar o desempenho dos eletrodos bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C como anodos em baterias secundárias e, vix) verificar o desempenho da bateria contendo materiais poliméricos (anodo, catodo e eletrólito). Para facilitar a compreensão da metodologia usada para atingir estes objetivos, esta tese encontra-se subdividida em quatro capítulos:

O Capítulo 1 apresenta uma visão dos aspectos gerais da polianilina, polipirrol, poli(DMcT) e de seus compósitos para que se possa compreender melhor os resultados que serão apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

O Capítulo 2 descreve todos os materiais e métodos utilizados para a eletrossíntese e caracterizações elétrica e morfológica dos compósitos poliméricos e dos eletrodos bicamadas poliméricos.

O Capítulo 3 contém os resultados obtidos por voltametria cíclica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de UV-visível, espectroscopia de refletância difusa, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados na região de raios X e testes de carga e descarga, juntamente com a interpretação e discussão dos mesmos.

O Capítulo 4 contém as principais conclusões obtidas através dos resultados apresentados nesta tese.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Aspectos gerais sobre polímeros condutores

Durante muitos anos os materiais poliméricos têm sido classificados como isolantes e dielétricos, uma vez que as ligações covalentes fortes e direcionais entre seus átomos não permitem a movimentação dos portadores de carga elétrica, ou seja, mobilidade para a condução de eletricidade. A idéia de que um plástico pudesse ser um condutor tão bom quanto o cobre parecia cientificamente impossível até a descoberta do primeiro polímero condutor. Segundo Dr. Hideki Shirakawa, esta descoberta aconteceu por acaso. No início da década de 70, um estudante seu, no laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, estava tentando sintetizar poliacetileno a partir de acetileno comum. O polímero já havia sido sintetizado, na forma de um pó verde, em 1955, porém muito pouco se sabia sobre este material. Inesperadamente, o estudante obteve um filme brilhante, prateado e flexível. Ao conferir seus cálculos, o estudante constatou que havia adicionado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a calculada. Assim, o poliacetileno se encontrava em uma forma até então jamais obtida. Em 1976, Alan G. MacDiarmid visitou o laboratório do Dr. Shirakawa e começaram os estudos com o poliacetileno como um possível metal sintético. Mas foi no laboratório do Dr. MacDiarmid que ele e seus dois colaboradores, Shirakawa e Alan J. Heeger, demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condutividade elétrica em plásticos. Ao dopar o poliacetileno com iodo, o filme prateado se transformou em um filme com brilho metálico dourado, com sua condutividade sendo aumentada para 50 S cm^{-1} . Ainda hoje Shirakawa, assim como vários outros cientistas, continuam seus estudos visando a melhoria das propriedades do poliacetileno. Este polímero, atualmente, já pode atingir níveis de condutividade elétrica próximos à do cobre, ou seja, 10^6 S cm^{-1} , porém a sua estabilidade química e suas propriedades mecânicas ainda deixam muito a desejar, com poucas perspectivas de melhoria. Por outro lado, devido ao potencial tecnológico apresentado pelos polímeros condutores, não cessam as pesquisas nesta área com inúmeros outros polímeros apresentando o mesmo fenômeno de condução elétrica e com estabilidade química, propriedades mecânicas e

processabilidade significativamente superiores que as do poliacetileno. Alguns exemplos são: politiofeno, poli(para-fenileno), polipirrol e polianilina (vide Fig. 1.1). Além disso, estes polímeros condutores podem ser processados na forma de fibras e filmes, sozinhos ou com uma variedade de outros polímeros para formar blends e compósitos que associam as propriedades dos polímeros convencionais com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais e semicondutores (ZOPPI e DE PAOLI, 1993).

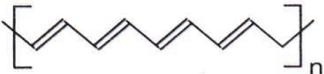
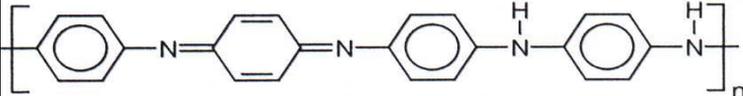
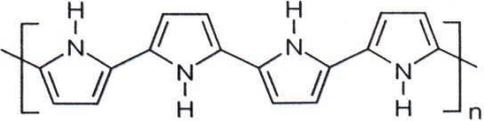
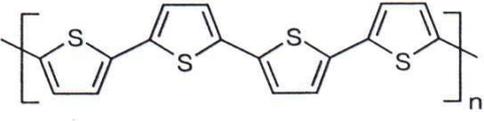
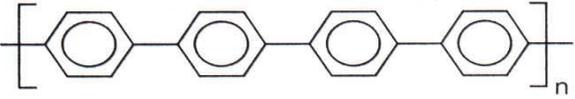
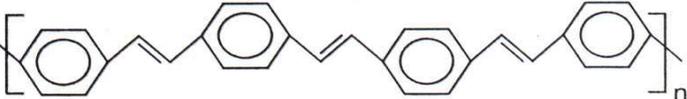
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Polítiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

FIGURA 1.1 – Condutividade de alguns polímeros condutores intrínsecos (ZOPPI e DE PAOLI, 1993).

As altas condutividades apresentadas pelos polímeros condutores, conforme verificadas na Fig. 1.1, são resultantes da oxidação ou redução da cadeia polimérica dependendo do tipo de dopante utilizado (tipo p ou n). Este processo é

conhecido como dopagem. O mecanismo de condução de eletricidade nos polímeros condutores pode ser compreendido através da teoria de bandas, uma vez que as propriedades elétricas de qualquer material são determinadas fundamentalmente por sua estrutura eletrônica. No estado sólido, os orbitais atômicos de cada átomo estão sobrepostos aos orbitais atômicos do átomo vizinho para formar os orbitais moleculares. Na formação de um composto uma grande quantidade de orbitais moleculares é formada e estes orbitais estão dispostos juntos, em um dado intervalo de energia formando as bandas (Fig. 1.2). A quantidade de elétrons presentes nestas bandas é determinada pelo número de elétrons dos orbitais atômicos envolvidos na sua formação. Os orbitais moleculares ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV) ou banda HOMO e os orbitais moleculares vazios de menor energia, a banda de condução (BC) ou banda LUMO. Estas bandas estão separadas por uma faixa proibida de energia chamada de “gap”, ou banda proibida. As propriedades elétricas dos materiais convencionais dependem, portanto, de como estas estão preenchidas (vide Fig. 1.3).

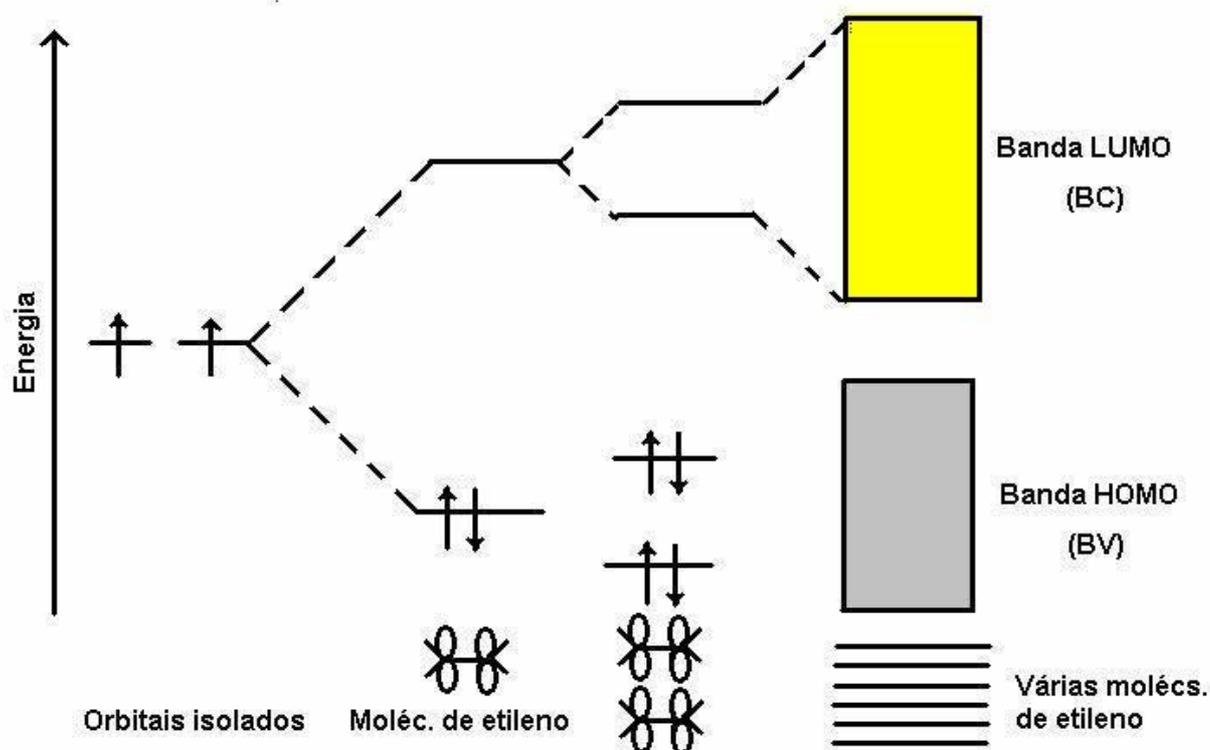


FIGURA 1.2 – Diagrama esquemático mostrando o princípio da teoria de bandas.

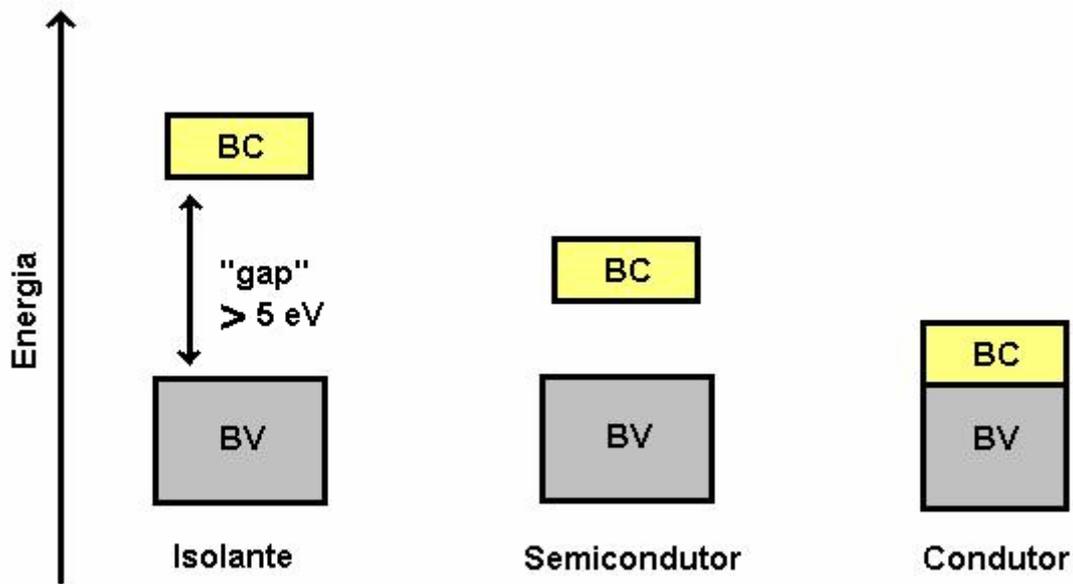


FIGURA 1.3 – Representação esquemática das estruturas de bandas.

No processo de dopagem dos polímeros condutores, pensou-se inicialmente que os elétrons fossem removidos da banda de valência (dopagem do tipo p), ou adicionados à banda de condução (dopagem do tipo n). Porém este modelo de bandas unidimensionais falha ao tentar explicar o mecanismo de condução em polímeros condutores como o poliacetileno, polipirrol, etc., cuja condutividade está associada aos portadores de carga com spin zero (MELO, 1987; BREDAS E STREET, 1985).

Na tentativa de explicar a condutividade do poliacetileno, Su e outros (SU, SCHRIEFFER E HEEGER, 1979) propuseram um modelo baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia originados durante a polimerização, formando um radical no estado não dopado, "sóliton neutro". Este radical pode migrar isoenergeticamente ao longo da cadeia conjugada do poliacetileno, já que a estrutura em ambos os lados do radical possui a mesma energia (POPLE e WALMSLEY, 1962) e leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido com energia intermediária entre as bandas de valência e de condução. Por oxidação ou redução é possível remover ou adicionar um outro elétron, formando "sólitons" carregados com spin zero, sendo estes os portadores de carga no caso do poliacetileno (Fig. 1.4).

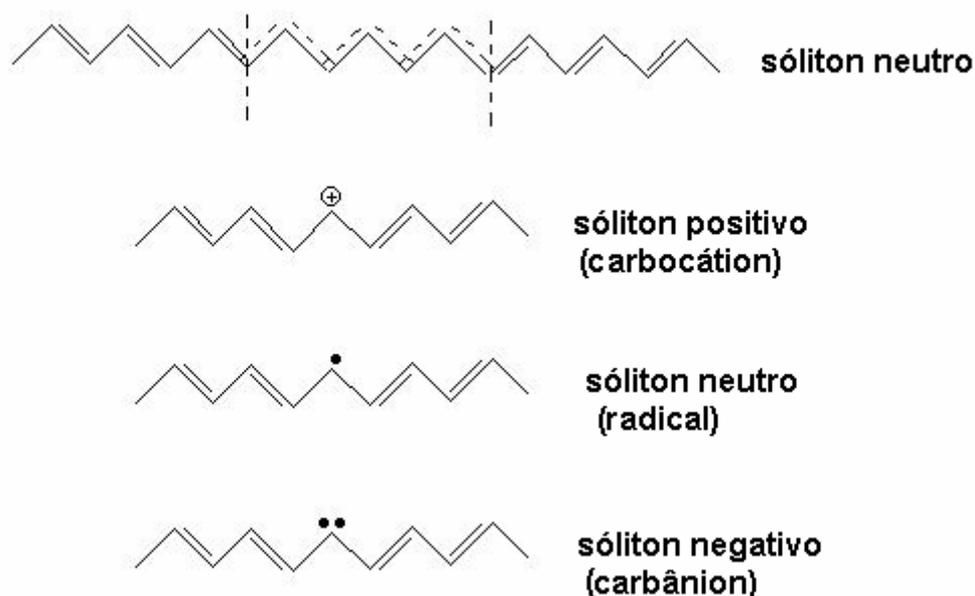


FIGURA 1.4 – Representação esquemática dos sólitons do poliacetileno.

No caso dos poli-heterociclos de cinco membros, como o polipirrol e o politiofeno e nos poli-aromáticos como a polianilina, o mecanismo de condução não pode ser explicado através da formação de sólitons. Para esses polímeros, o surgimento de pólarons ocorre associado a uma oxidação da cadeia polimérica da forma aromática para semi-quinóide, com a remoção inicial de um único elétron dessa estrutura. Sendo assim, o pólaron é associado como um íon radical (spin $\frac{1}{2}$) contendo estados eletrônicos localizados na banda proibida (MELO, 1987). Com a remoção de um segundo elétron do polímero já oxidado, uma estrutura contendo dois pólarons independentes pode vir a ocorrer; no entanto, se esse elétron removido for justamente o elétron desemparelhado do primeiro pólaron tem-se a formação de um bipólaron. Desta maneira, os bipólarons transportam a carga movendo-se ao longo da cadeia polimérica ou por saltos entre as cadeias, sendo responsáveis pela condutividade sem spin (Fig. 1.5).

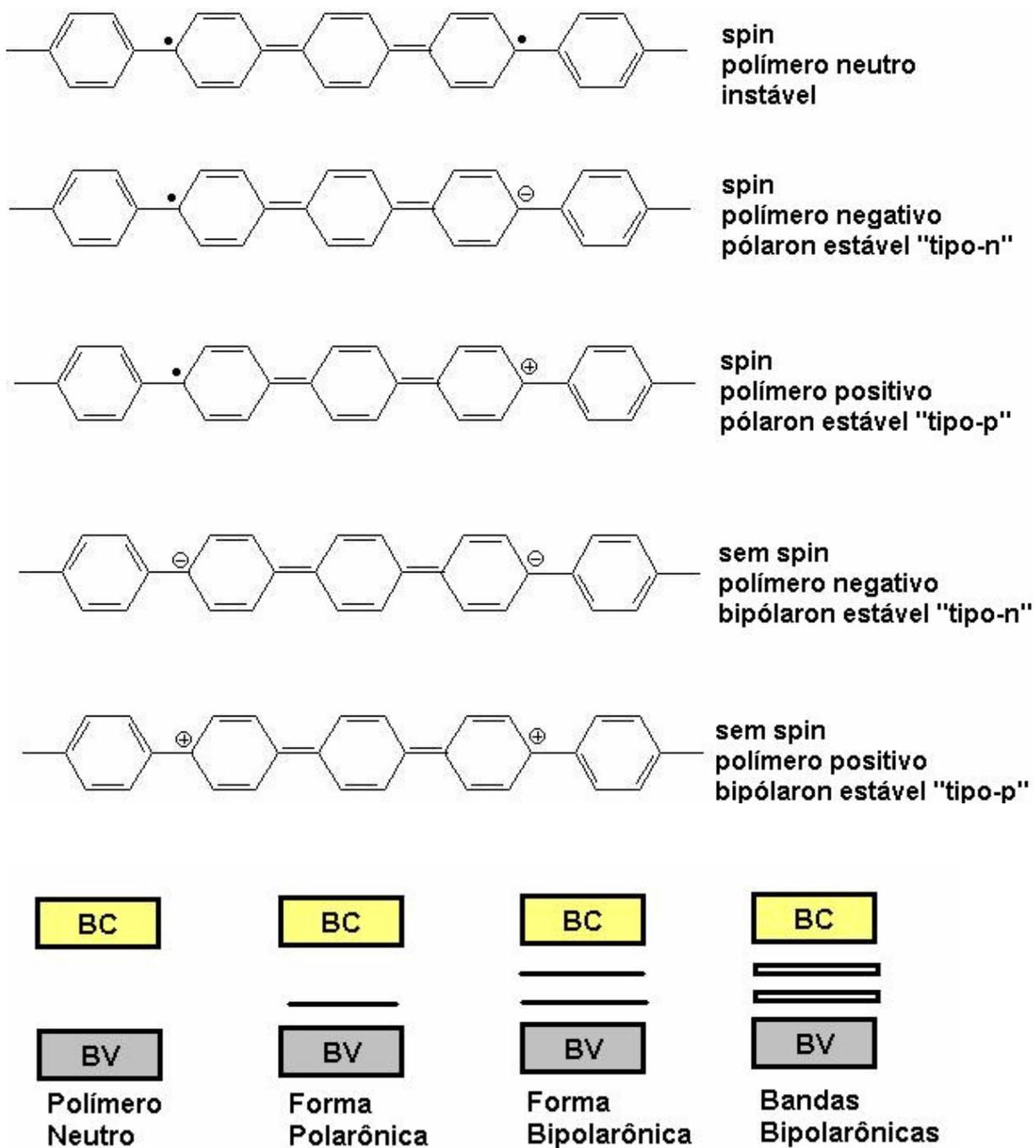


FIGURA 1.5 – Diagrama das estruturas polarônicas e bipolarônicas do fenileno e as estruturas de banda para o polímero oxidado (BREDAS e STREET, 1985).

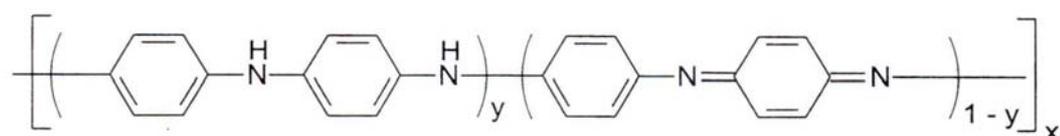
1.2 – Polianilina

A polianilina (Pani) foi descoberta em 1835 como um produto da oxidação química de uma amina aromática, sendo chamada de “anilina negra” (GOPPELSROEDER, 1876). Poucos anos depois, FRITZCHE, citado por SYED e DINESAN (1991), tentou analisar, sem grande sucesso, os produtos dessa reação. Ainda

naquela época, LETHEBY descobriu que o produto final da oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de platina, em solução aquosa de ácido sulfúrico, era um precipitado de coloração escura. Atualmente, a polianilina pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. O baixo custo do monômero aliado à facilidade de síntese e de dopagem da polianilina fazem com que esse polímero seja economicamente viável.

A síntese química convencional da Pani tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molar e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde. Por outro lado, a síntese eletroquímica da Pani possui outras vantagens: não necessita de agente oxidante e catalisador, facilidade de caracterização “*in situ*” por técnicas espectroscópicas e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos. Além da facilidade de obtenção, a polianilina e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas industrialmente (ROTH e GRAUPNER, 1993). Ademais, a polianilina atingiu recentemente a condutividade de 10^4 S cm^{-1} para um polímero uniaxialmente orientado (ADAMS, LAUGHLIN e MONKMAN, 1994).

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral proposta por MAC DIARMID (POUGET *et al.*, 1992):



composta por y e $(1-y)$ unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,25 e 0, respectivamente. A polianilina apresenta coloração e condução distintas dependendo de seu estado de oxidação (vide Fig.

1.6). Quando ela se encontra em sua forma reduzida (leucoesmeraldina) apresenta coloração amarela e condutividade de 10^{-11} S cm^{-1} ; já em sua forma condutora (esmeraldina), verde e condutividade de 10^4 S cm^{-1} .

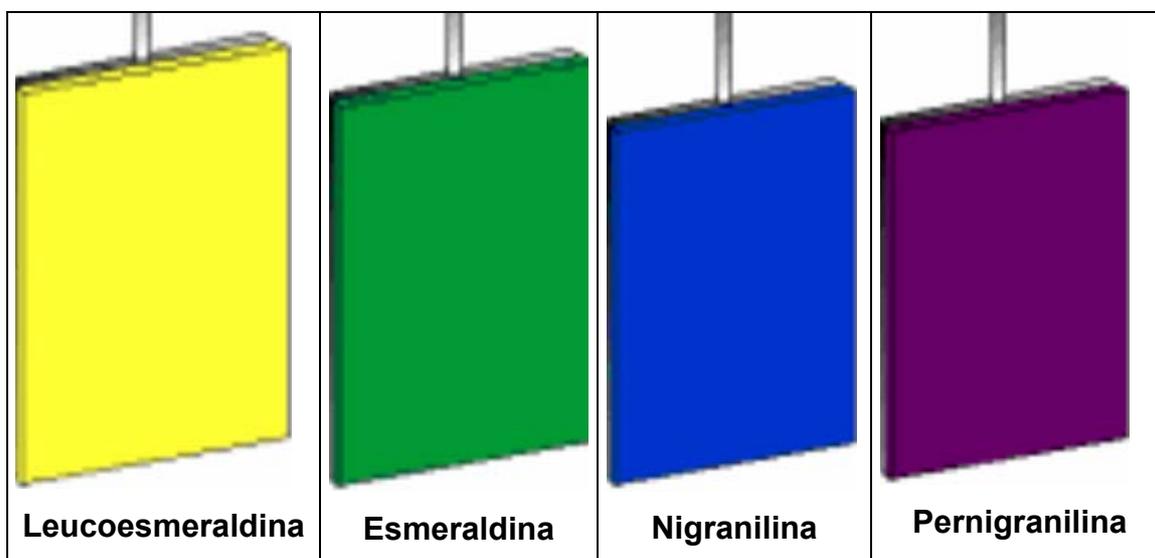


FIGURA 1.6 – Estados de oxidação da polianilina e suas respectivas colorações.

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação e redução) associados à cadeia polimérica. Os nitrogênios imina protonados adquirem uma densidade de carga positiva a qual é eletroneutralizada pelos ânions solvatados provenientes do eletrólito, portanto esta dopagem é conhecida como aniônica (vide Fig. 1.7). A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita pela protonação em solução ácida aquosa. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual após dopagem, a Pani alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante.

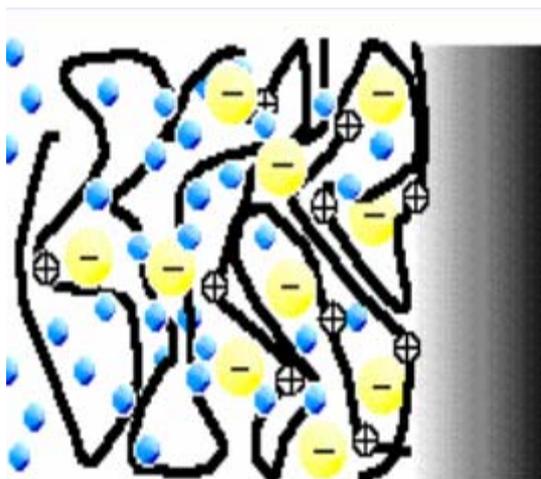


FIGURA 1.7 – Representação esquemática da polianilina em seu estado condutor após uma dopagem aniônica (OTERO *et al.*, 1996).

O mecanismo de polimerização da anilina pode ser analisado desde as técnicas voltamétricas mais simples até as medidas de respostas em frequência em uma microbalança de cristal de quartzo (MCQ) (TORRESI *et al.*, 1990; SCHMIDT e HEITBAUM, 1993). MU *et al.* (1997), partindo do princípio que algumas moléculas reagem muito rapidamente com alguns radicais livres presentes num sistema, utilizam um eletrodo de disco rotatório com anel em soluções ácidas contendo resorcinol ($C_6H_6O_2$) para capturar os intermediários gerados e comprovam que as correntes de pico anódicas relacionadas ao processo de síntese da polianilina são marcadamente retardadas na presença dessas substâncias. Isso vem confirmar a presença das espécies radicalares no mecanismo de iniciação e propagação de cadeia durante a formação do polímero. Além disso, através de estudos da influência da temperatura sobre a corrente de pico, mostram que o estágio inicial da oxidação da anilina tem duas energias de ativação diferentes num intervalo de temperatura entre 1 °C e 35 °C, as quais estão relacionadas aos processos de iniciação e terminação das reações radicalares propostas para o processo de síntese. A Fig. 1.8 esquematiza um mecanismo de polimerização da anilina, promovido a partir da formação desses íons radicalares.

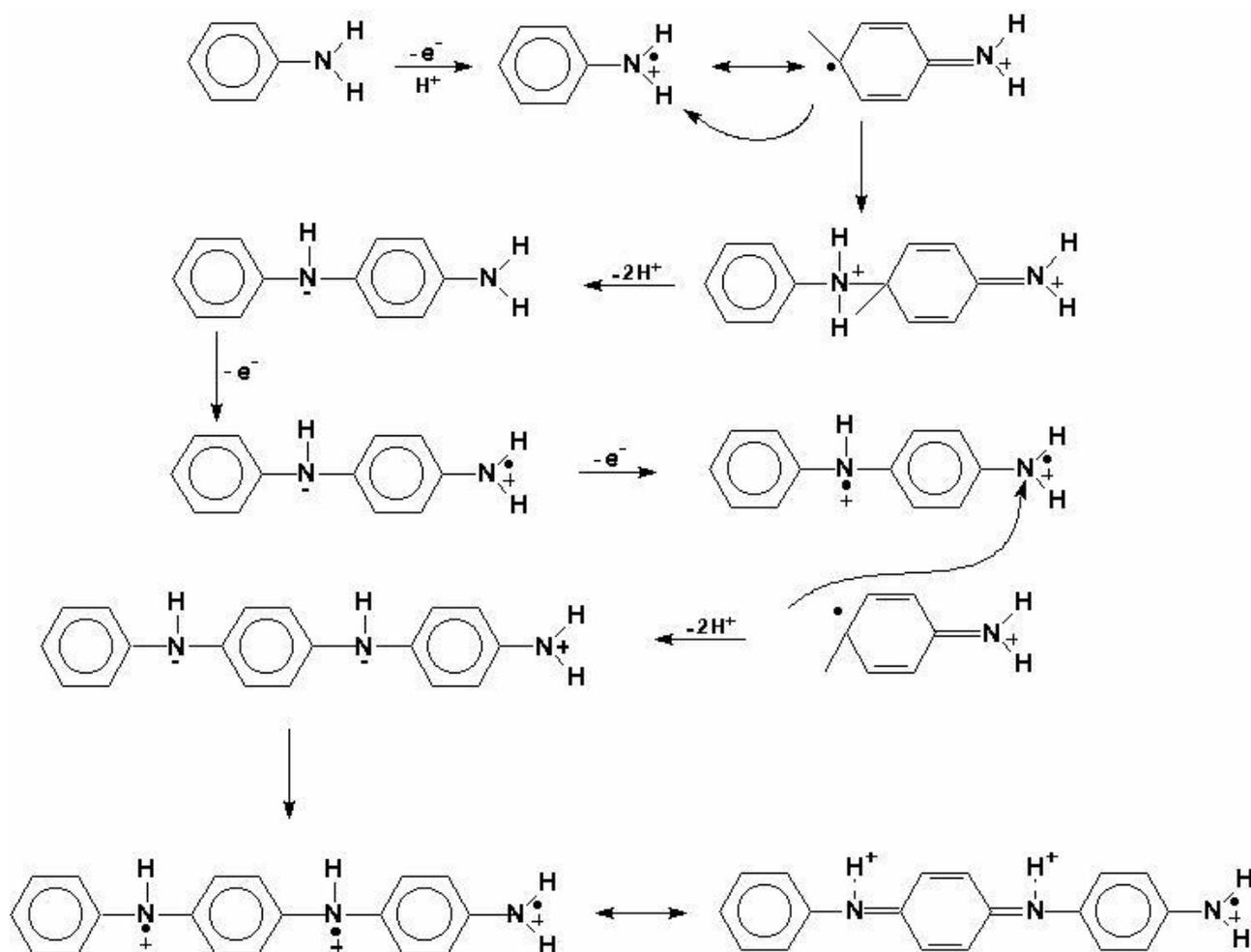


FIGURA 1.8 – Mecanismo de polimerização da anilina (GENIES, SYED e TSINTAVIS, 1985).

1.3 – Interação entre polianilina e 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) em compósitos poliméricos

O aumento da demanda por baterias de lítio secundárias com alta densidade de energia tem estimulado o desenvolvimento de uma nova geração de materiais. Neste contexto, há um interesse significativo em usar materiais poliméricos, especialmente polímeros condutores por causa de suas altas cargas específicas. Baseado no processo de polimerização e despolimerização, compostos organossulfetos têm atraído considerável atenção como materiais catódicos de alta densidade energética para baterias de lítio durante a última década. Dentre os dissulfetos, o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) é reconhecido como o material catódico com o maior potencial de uso devido a sua alta capacidade específica, alto

potencial vs. lítio e alta estabilidade a temperatura ambiente (Fig. 1.9). Infelizmente, sua cinética redox é lenta em condições normais e não é condutor. Para superar estes problemas, um polímero condutor tal como a polianilina (Pani) foi associado ao DMcT para aperfeiçoar o desempenho deste compósito como catodo (OYAMA *et al.*, 1995). Defende-se a idéia que as funções da Pani não são somente como coletor de corrente, mas também como um catalisador para as reações redox do DMcT devido a um processo de transferência eletrônica resultante de uma possível interação entre o DMcT e a Pani (OYAMA E TATSUMA, 1996).

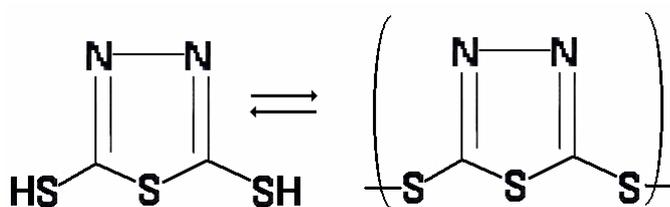


FIGURA 1.9 – Processo redox do 2,5 – dimercapto 1,3,4 – tiadiazol (NAOI *et al.*, 1995).

Os efeitos da interação entre o DMcT e a Pani no compósito são cruciais para o desempenho dos eletrodos catódicos. Com o propósito de entender melhor o papel da polianilina no compósito Pani-DMcT e designar os materiais efetivamente ativos durante o processo de carga e descarga, o mecanismo da interação entre Pani e DMcT em processos redox eletroquímicos têm sido investigados por meio de espectroscopia de UV-visível e refletância difusa.

Segundo STILWELL E PARK (1989), em um espectro de Pani em HCl 0,1 mol L⁻¹ e anilina 0,9 mol L⁻¹, polarizada a -0,1 V, observa-se uma banda a 320 nm correspondente ao seu estado totalmente reduzido (leucoesmeraldina). A 0,2 V encontra-se parcialmente oxidada (esmeraldina) com duas bandas, uma a 440 nm correspondente à formação dos cátions radicais e a 800 nm correspondente à deslocalização dos elétrons; a 0,8 V encontra-se totalmente oxidada (pernigranilina) com uma banda a 610 nm.

Medidas espectroquímicas de filmes de DMcT em um eletrodo de óxido de estanho dopado com índio (ITO) foram realizadas por TATSUMA *et al.* (1997). O espectro foi obtido em acetonitrila contendo LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e DMcT 2 mmol L⁻¹. A banda a 320 nm é atribuída ao monômero DMcT. Após a varredura de potencial ter sido iniciada a partir do potencial de circuito aberto na direção positiva, observou-se

um decréscimo gradual na absorvância a 320 nm e um aumento na corrente anódica. Estas mudanças foram aceleradas acima de 0,8 V. O decréscimo na absorvância a 320 nm foi atribuído ao consumo do monômero DMcT. Mudanças na absorvância a 330 nm (correspondente ao dímero de DMcT), também foram observadas. Com base na diferença entre as absorvâncias a 320 nm e a 330 nm, deduziram que o dímero é preferencialmente gerado pela oxidação do DMcT a potenciais menores que 1,3 V.

Segundo WANG (2002), em um espectro Pani-DMcT, o desaparecimento da banda a 630 nm e o aparecimento das bandas a 420 nm e 950 nm demonstram a formação do pólaron ou bipólaron na polianilina. Isto é resultante da dopagem da Pani pelo DMcT através dos mecanismos propostos por WANG (Fig.1.10).

Recentemente PARK *et al.* (2003) têm investigado o aumento da atividade redox dos compósitos de Pani-DMcT resultante da adição de nanopartículas de Ag, através de medidas espectroscópicas de UV-visível. Nanopartículas de Ag, que foram estabilizadas e bem dispersas em soluções de n-metil pirrolidona (NMP), mostraram uma banda de absorção máxima a 430 nm e outra a 700 nm. Os picos de absorção observados para a polianilina a 340 nm e 640 nm indicaram que a Pani utilizada neste estudo estava parcialmente oxidada. A adição de Pani à solução de NMP provocou somente um pequeno deslocamento nestes picos de absorção em direção ao azul e um aumento na intensidade da absorção da banda a 640 nm. Estes resultados indicaram a ausência de fortes interações entre a Pani e as nanopartículas de Ag em solução de NMP. Quando uma solução de DMcT/NMP foi adicionada à solução de NMP contendo nanopartículas de Ag dispersas, houve o aparecimento de picos de absorção a 270 nm e 360 nm correspondentes às formas tiol (SH) e tiolato ($-S^-$), respectivamente, porém com intensidades menores comparadas àquelas sem nanopartículas de Ag. Estas mudanças espectrais indicaram a existência de fortes interações entre o DMcT e as nanopartículas de Ag em solução de NMP. Sabe-se que os compostos de tiol podem interagir facilmente com metais nobres e podem ser fortemente adsorvidos aos metais de transição como Cu, Ag e Hg. DMcT, que é usualmente usado como material catódico em baterias secundárias de lítio, forma complexo com o metal Cu de estado de oxidação zero. Portanto, pode ser esperado que DMcT reaja com nanopartículas de Ag para formar alguns complexos.

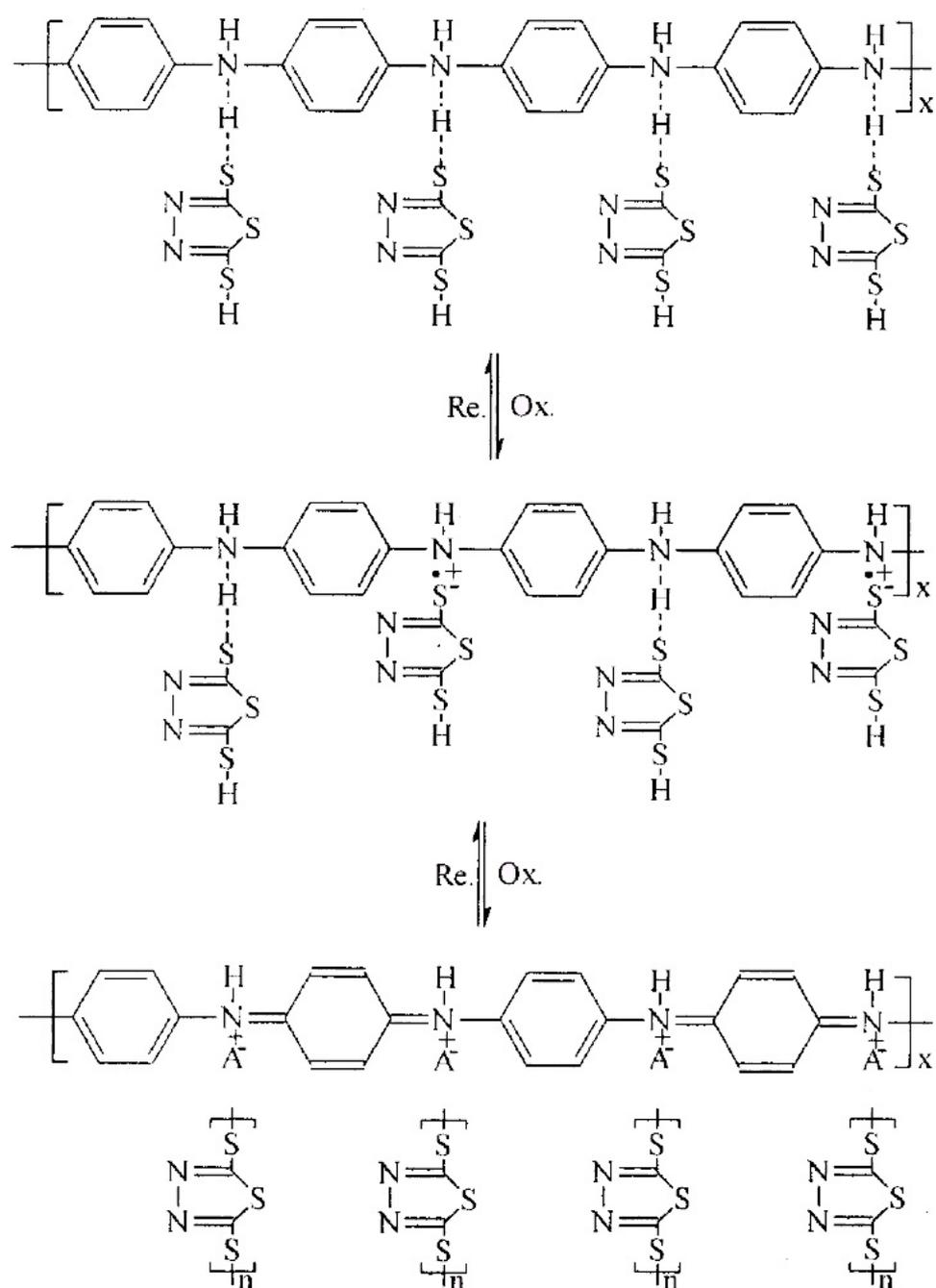


FIGURA 1.10 – Representação esquemática da dopagem da Pani pelo poli(DMcT) (WANG, 2002).

Medidas espectroeletróquímicas de UV-visível também foram realizadas em filmes de polipirrol (Ppy) dopados com dodecilsulfato em diferentes eletrólitos aquosos por MARTINI E DE PAOLI (2002). Quando o filme é ciclado em diferentes eletrólitos, a intensidade de absorção e o potencial no qual uma absorção máxima é observada são dependentes dos cátions e dos ânions do eletrólito.

Observou-se que as absorções polarônicas dos filmes ciclados em LiClO_4 e LiCl são semelhantes, apesar de suas ocorrências em diferentes potenciais: $-0,1\text{ V}$ e $0,2\text{ V}$, respectivamente. Os filmes sintetizados foram mantidos a $0,6\text{ V}$ e o potencial varrido a 10 mV s^{-1} para $-0,8\text{ V}$ para reduzir o polímero. A oxidação reversa foi feita continuamente na mesma velocidade de varredura. Uma banda de absorção a 460 nm está presente e constante entre $0,6\text{ V}$ e 0 V . Esta banda desloca-se em direção a comprimentos de onda maiores com o aumento da absorbância a potenciais de 0 a $-0,3\text{ V}$. A potenciais mais negativos do que $-0,3\text{ V}$, o pico a 460 nm desaparece e um intenso pico de absorção a 380 nm aparece. Eles observaram que em ciclos subsequentes as bandas de absorção do espectro alternam a 380 nm (Ppy reduzido) e a 550 nm (Ppy oxidado).

YE E BÉLANGER (1994) acompanharam a oxidação eletroquímica do DMcT em um eletrodo de filme de Ppy, utilizando o espectro de absorção de UV-Visível *in situ* do filme de Ppy sobre um eletrodo de vidro revestido com ITO em solução de DMcT durante a eletrossíntese a $0,5\text{ V}$. Um aumento significativo na absorção das bandas a 400 nm e 800 nm é observado com um deslocamento na direção do vermelho para a banda a 400 nm . As bandas a 400 nm e 800 nm têm sido atribuídas à transição interbandas e àquela do meio do gap, respectivamente. Por outro lado, o espectro de absorção de um eletrodo de filme de Ppy submetido a uma polarização a $0,5\text{ V}$ em solução de $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$, sob as mesmas condições experimentais, não mostra este comportamento, o que indica que a incorporação do DMcT ao filme de Ppy pode formar um material compósito cujo estado eletrônico e estrutura química diferem daquele do Ppy. Este tipo de mudança é gerado pela oxidação eletroquímica do DMcT no filme de Ppy, que pôde ser comprovado pelo comportamento eletroquímico do filme de Ppy que permanece invariável durante a imersão em uma solução de DMcT a potencial de circuito aberto por um longo tempo. Relatos prévios na literatura (NAOI *et al.*, 1995) têm mostrado que a oxidação eletroquímica do DMcT leva à polimerização pela formação de uma ligação $-\text{S}-\text{S}-$ e que este polímero pode ser eletroquimicamente despolimerizado pela redução. Estes processos estão provavelmente ocorrendo no eletrodo revestido com o Ppy, mas a modificação do voltamograma cíclico conjuntamente com os dados de UV-visível indicaram que há uma interação do monômero DMcT, ou seu dímero, com o pirrol.

Portanto, apesar dos vários estudos em filmes finos de Pani-DMcT, não há uma demonstração espectroscópica definitiva sobre a influência da polianilina e seus derivados nas reações redox do DMcT. BUTTRY *et al.* (2002) descreveu uma comparação entre a eletroquímica e a espectroscopia de UV-visível de filmes finos de um derivado de polianilina sulfonada (polianilina-co-n-ácido propanossulfônico anilina-PAPSAH) e PAPSAH-DMcT. Os espectros de poliDMcT e DMcT foram obtidos através de refletância difusa por causa da baixa solubilidade do DMcT polimérico. O espectro de poliDMcT mostrou uma intensidade espectral próxima a 290 nm, estendendo-se até 500 nm. Fazendo-se a diferença espectral das formas reduzidas e oxidadas dos filmes de PAPSAH, PAPSAH-DMcT e para o DMcT, mostraram o desaparecimento do DMcT e o aparecimento simultâneo do polímero de DMcT oxidado durante a oxidação do filme de PAPSAH-DMcT. Portanto, as bandas a 285 nm e 385 nm correspondem às mudanças no estado de oxidação do DMcT que ocorrem durante o processo redox do PAPSAH. Estas mudanças do estado redox do DMcT medidas espectralmente são fortes indícios que o PAPSAH acelera a taxa de transferência de carga no processo redox do DMcT. Estes resultados representam a primeira demonstração espectroscópica não ambígua, dentre as inúmeras investigações eletroquímicas de filmes finos de DMcT e Pani-DMcT discutidas na literatura.

1.4 - Aspectos gerais sobre catodos orgânicos de dissulfetos em baterias secundárias de lítio

Para o desenvolvimento de equipamentos eletrônicos, a bateria é um dos elementos mais importantes, sendo as baterias secundárias de lítio muito atrativas para essa aplicação. De todos os candidatos a materiais anódicos, o lítio é um dos mais relevantes, já que combina um potencial termodinâmico de eletrodo favorável com uma capacidade específica muito alta: $3,86 \times 10^3 \text{ A h kg}^{-1}$ ou $7,24 \times 10^3 \text{ A h cm}^{-3}$. Além disso, uma grande disponibilidade de eletrodos de inserção capazes de trocar quantidades substanciais de íons lítio com cinética relativamente rápida tem promovido o desenvolvimento de vários tipos de baterias recarregáveis de lítio com diferentes modelos, tamanhos, potência e capacidade. Todas essas baterias utilizam as características do lítio tais como, alto potencial

(aproximadamente 3 V), alta densidade de energia, baixa taxa de auto descarga e larga faixa de temperatura de operação.

A partir de 1979, quando foi mostrado que os processos eletroquímicos direto e inverso de dopagem podiam ser obtidos de maneira reversível, pesquisas têm desenvolvido novos tipos de baterias secundárias utilizando polímeros condutores como materiais eletroativos.

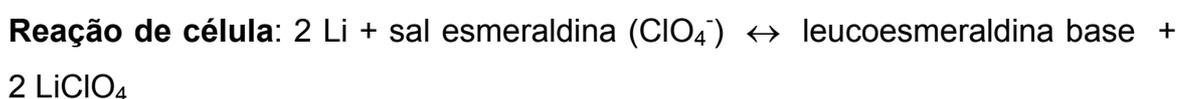
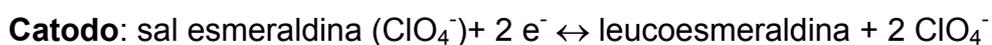
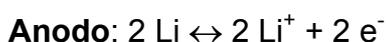
YANG, QIU E LIU (1996) prepararam filmes de compósitos de sais de esmeraldina. A capacidade teórica do sal de esmeraldina é de 92 A h kg^{-1} . Diferentes filmes de eletrólito polimérico sólido (SPE), eletrólito polimérico sólido cujo polímero possui uma alta massa molar (HSPE) e aquele com uma baixa massa molar (LSPE) foram usados para montar baterias de filmes finos de Pani vs. Li / Li⁺. Os resultados de ciclagem de carga / descarga destes filmes finos de baterias, a temperatura ambiente, estão resumidos na Tabela 1.

TABELA 1.1 – Desempenhos de baterias de filmes finos de Li / Pani

Bateria	nº ciclos	Eficiência coulômbica/%	Capacidade/ mA h g ⁻¹	Desempenho/ %
Li/SPE/Pani	Não estável	< 50	< 30	< 30
Li/HSPE/Pani	≅ 500	65-80	38-48	40-50
Li/LSPE/Pani	> 200	> 95	76-81	80-85

Fonte: YANG, QIU E LIU, 1996

Segundo YANG, QIU E LIU (1996), a bateria Li/SPE/Pani mostrou uma pobre recarga a temperatura ambiente e o desempenho do sal de esmeraldina foi somente de 30%. Este baixo desempenho é similar ao resultado para a bateria de Li/Pani com o eletrólito LiClO₄(polioxietileno- PEO)₁₀. Entretanto, a bateria Li/LSPE/Pani exibiu um excelente desempenho, incluindo a ciclagem de aproximadamente 200 ciclos sem o decréscimo de capacidade, fornecendo uma alta densidade de energia. As reações de uma bateria Li/Pani são propostas como:



Em baterias de íons lítio, C-Ppy dopado com dodecilsulfonato tem também sido usado como catodo (SPILA, PANERO E SCROSATI, 1998). Neste tipo de material, a baixa mobilidade do ânion surfactante na matriz polimérica faz com que o íon lítio participe preferencialmente dos processos eletródicos. O catodo e o anodo operam em intervalos de potencial de 2,5 – 3,3 V e 0,17 – 0,02 V vs. Li respectivamente, o qual mostra um ciclo típico de carga-descarga a $22 \mu\text{A cm}^{-2}$. Considerando a baixa espessura dos eletrodos, esta densidade de corrente corresponde a uma taxa de 0,75 C onde 1C corresponde ao tempo de 1 h para carregar e descarregar o eletrodo. Outras descargas a taxas maiores (3,3 C, 8,0 C e 31,0 C) também foram realizadas. O eletrodo C-Ppy forneceu uma capacidade específica, referente à massa ativa total, de 60 mA h g^{-1} no início da ciclagem, com uma baixa perda de massa durante os 75 ciclos.

Recentemente, compostos contendo dissulfetos têm atraído considerável atenção da comunidade científica devido a sua alta capacidade de armazenagem de energia teórica proveniente das ligações (-S-S-). Dentre os dissulfetos, o DMcT (Fig. 1.9) foi primeiro estudado por VISCO, LIU E DE JONGLE (1991). TATSUMA *et al.* (1995) prepararam compósitos de Pani-DMcT e demonstraram que o catodo exibe uma densidade de energia gravimétrica de aproximadamente 600 W h kg^{-1} quando acoplado com anodo de lítio. No catodo, ambos DMcT e Pani funcionam como materiais ativos. Além disso, a polianilina atua como um coletor molecular de corrente e DMcT protege a Pani de desativação acima de 4,75 V vs. Li/Li⁺. O catodo é estável quando as densidades de correntes aplicadas são menores que $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Entretanto, correntes maiores deterioram a capacidade de descarga rapidamente. TATSUMA *et al.* (1995) prepararam compósitos de DMcT-Pani-poli(3-butilcarboxilato-4-metilpirrol-PBMPy) (2:1:0,5 em massa) e compósito de DMcT-Pani (2:1 m/m), um eletrólito polimérico sólido e um anodo de lítio. Eles foram carregados a 0,1, 0,2, 0,4 ou 0,8 mA e descarregados a 0,2 mA. Considerando que DMcT, Pani e PBMPy armazenam 2, 1 e 0,3 cargas positivas, respectivamente, por unidade monomérica, a eficiência coulômbica de um catodo de DMcT-Pani-PBMPy carregado a 0,1 mA foi de 114 %. Este valor excessivo foi atribuído à capacitância eletrostática da Pani, PBMPy e/ou do coletor de corrente de carbono. A razão da capacidade de descarga experimental em relação à teórica para o catodo de DMcT-Pani-PBMPy quase sempre excede aquela para o DMcT-Pani. O catodo de DMcT-Pani-PBMPy também exibiu um desempenho

durante a ciclagem bastante estável mesmo quando carregado a 0,8 mA. Por outro lado, a capacidade do catodo de DMcT-Pani carregado a 0,4 ou 0,8 mA diminuiu quando o ciclo de carga e descarga foi repetido. A taxa de deterioração aumentou com o aumento da corrente de carga. Uma corrente de carga maior diminui o ciclo de vida do catodo de DMcT-Pani. Este efeito pode ser suprimido pela adição de PBMPy ao catodo.

Segundo SOTOMURA *et al.* (1992), a bateria de lítio com Pani-DMcT/SPE (eletrólito polimérico sólido) pode liberar acima de 220 W h kg^{-1} de densidade energética a uma densidade de corrente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. Este valor é aproximadamente 4 a 5 vezes maior que $40\text{-}50 \text{ W h kg}^{-1}$, de baterias de níquel-cádmio convencionais. Além disso, sua utilização em dispositivos representa um importante avanço, não somente sob o ponto de vista tecnológico, mas, particularmente, devido à redução da poluição ambiental por metais tóxicos provenientes da utilização das pilhas secas comuns.

Segundo SOTOMURA, TATSUMA E OYAMA (1996), compósitos de Pani-DMcT-3-alquil carboxilato-4-metil pirrol (PAMPy) revestindo os coletores de corrente de cobre e carbono apresentaram melhores desempenhos do que aqueles sobre níquel, alumínio, titânio e ouro. As células com um coletor de corrente de cobre tiveram um desempenho bastante estável. As capacidades de descarga das células foram aproximadamente 150 mA h g^{-1} . Por outro lado, capacidades menores que 120 mA h g^{-1} e comportamentos mais estáveis foram observados para as células com um coletor de corrente de carbono, mesmo quando a descarga era cortada em um potencial inferior. Embora a célula com um coletor de corrente de carbono exibisse uma ciclabilidade estável a uma corrente de carga de 0,095 C, a correntes de carga maiores a estabilidade foi diminuída. O desempenho das células com um coletor de cobre foi muito melhor do que aquele das células com um de carbono. As células com um coletor de corrente de cobre exibiram estabilidade durante os 150 ciclos. Ciclos de carga-descarga estáveis foram observados mesmo quando as células foram carregadas até 104 % (194 mA h g^{-1}) da capacidade teórica. Além disso, surpreendentemente, poderiam ser cicladas por aproximadamente 50 ciclos, mesmo quando foram carregadas até 125 % (233 mA h g^{-1}) da capacidade teórica. A capacidade de descarga máxima (225 mA h g^{-1}) excedeu a capacidade teórica (186 mA h g^{-1}). A interpretação dada foi que não somente DMcT e Pani, mas também o coletor de corrente de cobre, funcionam como

material ativo de catodo. Durante o 1º, 2º, 3º, 5º, 10º e 15º ciclos, observou-se a dissolução do cobre (coletor de corrente). Então, com base nos resultados, SOTOMURA, TATSUMA E OYAMA (1996) deduziram que os íons de cobre dissolvidos durante o processo de carga podem formar complexos com o DMcT (ou seu polímero) e facilitam a despolimerização redutiva do poliDMcT a um potencial de aproximadamente 3,2 V vs. Li. Seria uma consequência da dissolução gradual do cobre e a formação do complexo que a capacidade de descarga aumentasse gradualmente nos primeiros ciclos. Dado que o comportamento nos primeiros ciclos foi diferente dos ciclos seguintes, os autores especularam que o cobre dissolvido não pode ser depositado novamente e que o complexo pode inibir a dissolução posterior do cobre.

OYAMA, POPE E SOTOMURA (1997) prepararam um compósito de Pani-DMcT-íon Cu, via química, em contato com um eletrólito polimérico sólido, lítio como anodo e cobre como coletor de corrente. Estes compósitos apresentaram um aumento na capacidade específica durante os 20 ciclos iniciais, ao contrário do comportamento apresentando por aqueles eletrodos de composição similar, porém não dopados com íon cobre, onde se observava um decréscimo da capacidade específica durante os 10 primeiros ciclos. O catodo composto de Pani-DMcT-íon Cu apresentou uma capacidade de 260 mA h g⁻¹ a 20º C após 80 ciclos de carga e descarga, com uma voltagem de descarga estável de 3,5 V. Portanto, os catodos foram capazes de armazenar densidades energéticas de mais que 830 W h kg⁻¹. Isto representa uma densidade de energia volumétrica de mais do que 1035 W h L⁻¹ de catodo. Estas densidades de energia determinadas experimentalmente são de 2 a 2,5 vezes aquela disponível em catodos de baterias de lítio secundárias comerciais, e mais que duas vezes as densidades energéticas teóricas de muitos catodos de intercalação inorgânicos.

Além da polianilina, o polipirrol também é usado como material electrocatalítico para as reações redox do DMcT (YE E BÉLANGER, 1994).

Recentemente, LI, ZHAN E ZHOU (2003) prepararam um novo material de eletrodo composto de um filme fino, via técnica de template surfactante (TFST). A reversibilidade eletroquímica do compósito de material ativo foi melhorada significativamente comparada com aquela do poliDMcT. LI, ZHAN E ZHOU (2003) relatam que quando o poliDMcT foi usado como material eletroativo, seu ciclo de vida era muito baixo e com eficiência coulômbica (razão entre capacidade de

descarga e a capacidade de carga) muito menor que a unidade. A capacidade específica foi somente de 30 mA h g⁻¹ após 3 ciclos. Quando Ppy sobre poliDMcT foi usado como material catódico, uma capacidade de descarga inicial de 250 mA h g⁻¹ foi obtida, mas somente 150 mA h g⁻¹ foi mantida durante o terceiro ciclo de descarga. Este decréscimo foi atribuído à dissolução do DMcT do filme catódico no eletrólito. Entretanto, este problema pode ser resolvido utilizando-se um eletrólito polimérico.

Além do polipirrol, o poli(o-toluideno) (POT) também é usado como material eletrocatalítico e este composto também exibe uma capacidade maior do que aquela do composto Pani-DMcT (Yu *et al.*, 1999).

1.5 – Polipirrol e seus compostos

O polipirrol (Ppy), assim como a polianilina, tem recebido uma considerável atenção devido as suas aplicações em baterias orgânicas, sensores, aparelhos microeletrônicos e eletrocatalise (FAID *et al.*, 1995). Muitas destas aplicações estão baseadas no fenômeno de mudança reversível entre os estados condutores e isolantes pela dopagem e desdopagem eletroquímica dos polímeros. Este processo redox é realizado via transferência iônica e eletrônica interfacial seguido pelo transporte de cátions ou ânions provenientes do eletrólito para o interior da matriz polimérica para manter a neutralidade de cargas. Portanto, a cinética de transferência de carga interfacial e as condições iônicas e eletrônicas em polímeros conjugados têm sido foco de intensa pesquisa.

A primeira síntese do polipirrol foi realizada eletroquimicamente por DALL'OLIO *et al.* (1968) em solução de ácido sulfúrico. Após outro trabalho de DALL'OLIO *et al.* (1968b) os filmes crescidos eletroquimicamente só passaram a receber alguma atenção após estudos realizados por DIAZ *et al.* (1979). Neste trabalho os autores mencionam a preparação de filmes de polipirrol com melhores características em termos de condutividade, aderência ao substrato de platina e com boa estabilidade eletroquímica, quando sintetizados em meio não aquoso. Já a síntese química do polipirrol apareceu em 1973 no trabalho de GARDINI (1973). Em ambos os casos, o produto da síntese foi um pó preto insolúvel e infusível.

Durante a eletropolimerização do pirrol na superfície de um eletrodo, ele é primeiramente oxidado para formar um cátion radical seguido por uma reação

de acoplamento entre estes cátions radicais para formar um dímero, que posteriormente também sofre oxidação e se acopla com um outro cátion radical, originando um trímero e assim sucessivamente até a formação de um filme de polipirrol (vide Fig. 1.11) (ASAVAPIRIYANONT *et al.*, 1984; DIAZ E BARGON, 1986).

Quando o polipirrol é parcialmente oxidado, espécies aniônicas são incorporadas no interior de sua matriz polimérica através de interações eletrostáticas. Ânions pequenos dopantes, tais como perclorato, são expelidos do interior da matriz polimérica quando o filme de Ppy é reduzido, enquanto que ânions grandes como poli(4-estireno sulfonato) permanecem no filme polimérico acompanhado pela inserção de cátions para o interior do filme para manter a neutralidade das cargas, resultando em uma pseudo-dopagem do tipo n (VORK, SCHUERMAN E BARENDRECHT, 1990; NAOI, LIEN E SMYRL, 1989) (vide Fig. 1.12).

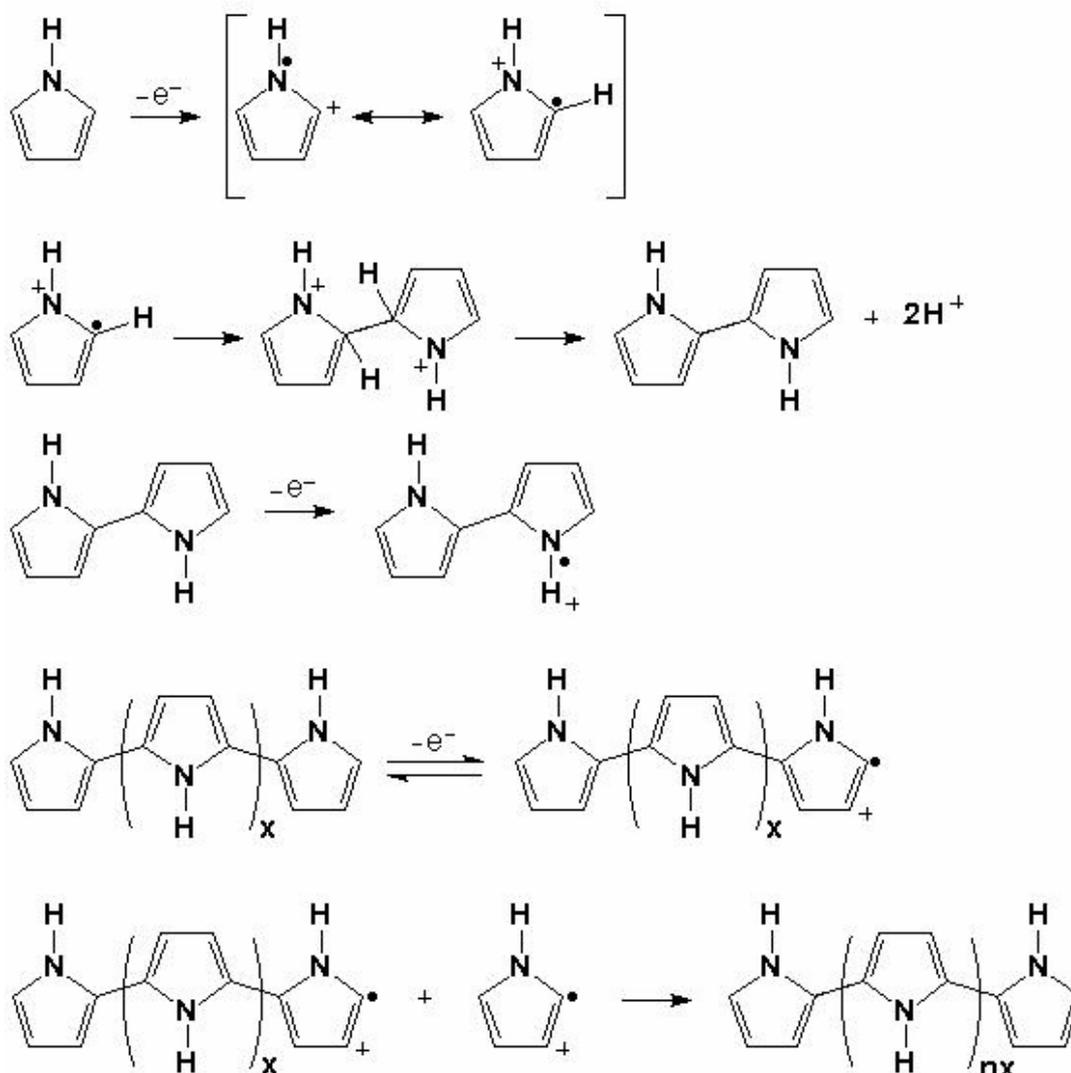


FIGURA 1.11 – Mecanismo de polimerização do polipirrol (ASAVAPIRIYANONT *et al.*, 1984).

A polimerização eletroquímica de um heterociclo na presença de um polieletrólito aniônico solúvel (por exemplo, poliestirenosulfonato e polivinilsulfonato) tem conduzido a um novo tipo de material com propriedades elétricas e mecânicas controláveis (BAKER, QIU E REYNOLDS, 1991). A mistura do poliheterociclo carregado positivamente e o poliânion compensador de carga aumenta a estabilidade e a resistência mecânica do filme formado. As propriedades de transporte iônico dos compósitos de poliheterociclo/poliânion são diferentes daquelas dos poliheterociclos dopados com um ânion pequeno e móvel (REN E PICHUP, 1995). A análise elementar dos compósitos de polipirrol e poliânion em estados de oxidação diferentes (SHIMIDZU, OHTANI, IYODA E HONDA, 1987) e investigação gravimétrica usando uma microbalança de cristal de quartzo (BAKER, QIU E REYNOLDS, 1991) indicaram que o transporte catiônico predomina durante a mudança eletroquímica dos compósitos. Tais compósitos moleculares são ao mesmo tempo condutores eletrônicos e iônicos no amplo intervalo de seus níveis de oxidação, desde que os sítios carregados no compósito molecular sejam efetivamente móveis na matriz polimérica. As propriedades condutoras mistas dos polímeros condutores são importantes para o entendimento quantitativo de seu comportamento eletroquímico, entretanto a informação disponível sobre essas propriedades é limitada.

O comportamento de transporte de carga dos polímeros eletroativos como eletrodos é muito complexo devido à existência de duas interfaces diferentes e pelo menos dois transportadores de carga responsáveis pelo fluxo de corrente. Vários autores têm desenvolvido uma teoria para o movimento iônico e eletrônico dentro de um filme polimérico eletroativo (SAVEANT, 1988 e BUCK, 1989). Ren e Pikhup (REN E PIKHUP, 1993; 1996; 1997) têm interpretado a resposta de impedância de um eletrodo de polipirrol (Ppy) / poliestirenosulfonato (PSS⁻) e calcularam a condutividade iônica do filme polimérico. Eles consideraram polímeros eletronicamente condutores como polímeros redox. KOMURA *et al.* investigaram os efeitos dos níveis de oxidação e da espessura de um compósito Ppy / PSS⁻ nos parâmetros cinéticos de seu processo redox.

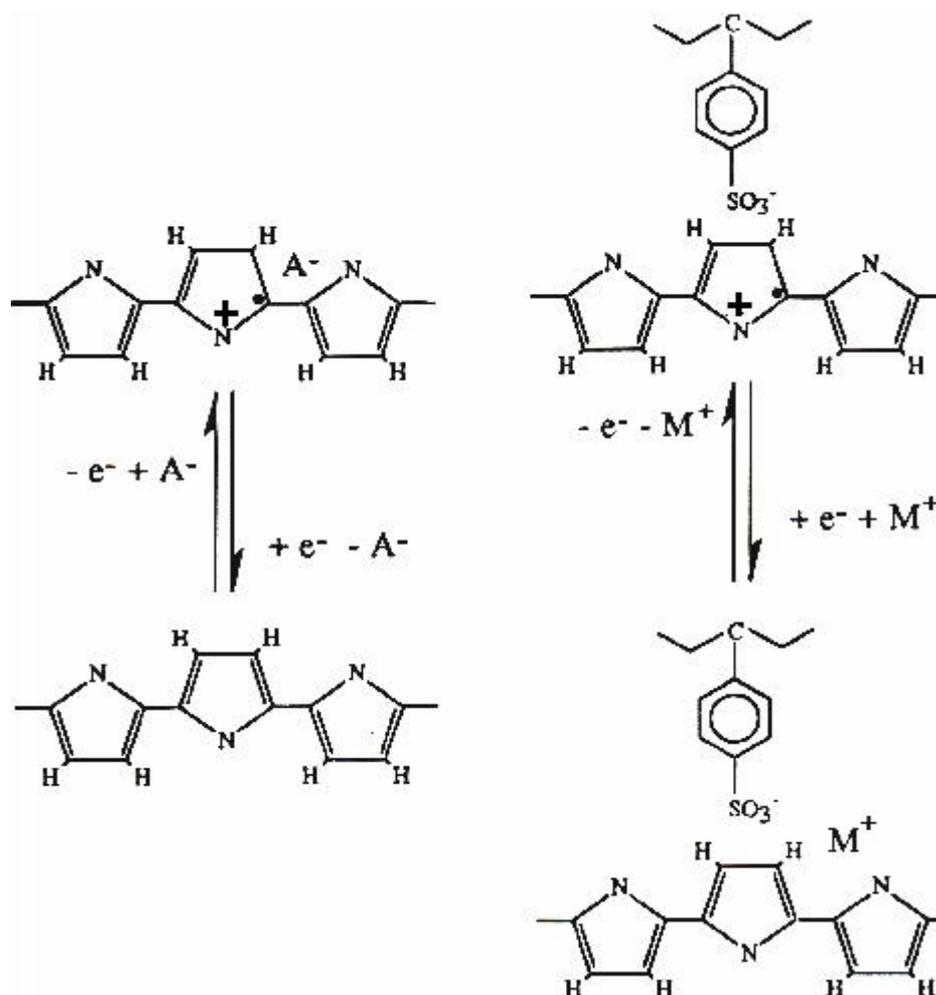


FIGURA 1.12 – Mecanismo da pseudo-dopagem do tipo n do Ppy (KILLIAN *et al.* 1996).

Os mecanismos de dopagem/desdopagem que ocorrem durante as reações de oxidação e redução dos filmes de Ppy preparados com ânions de tamanhos pequenos têm sido estudados há mais de 10 anos (DIAZ E KANAZAWA, 1983). Embora a incorporação de várias espécies aniônicas como íons dopantes durante a síntese do filme seja considerada factível, sua retenção não é sempre irreversível (ZHOU, MILLER E VALENTINE, 1989; CREED *et al.*, 1994). Para tentar evitar a expulsão dos ânions dopantes quando o filme é reduzido, espécies de tamanho grande têm sido usadas (WANG, SUN E LU, 1991; SHIMIDZU *et al.*, 1986).

A eletropolimerização é um dos métodos mais interessantes e simples para a fabricação de eletrodos modificados com polímeros de várias características. Dentre os filmes polymerizados eletroquimicamente, filmes de Ppy eletroativos podem ser dopados com vários ânions em uma solução eletrolítica, adquirindo uma boa estabilidade eletroquímica e mecânica. Foi relatado que o filme de Ppy mostrou uma resposta Nernstiana ao ânion em uma solução teste (DONG, SUN E LU, 1988).

Usando poli(4 – estirenosulfonato de sódio) como eletrólito suporte, um eletrodo compósito de polipirrol e poli(4-estirenosulfonato) (Ppy / PSS) foi obtido e mostrou uma alta eletroatividade com processos de dopagem / desdopagem catiônicas em baterias secundárias de lítio (MOMMA *et al.*, 1993; 1994).

KILLIAN *et al.* (1996) descrevem um sistema onde são utilizados eletrodos de polipirrol e polipirrol/poliestirenosulfonato eletrossintetizados em eletrodo de fibra de carbono, como catodo e anodo, respectivamente, de uma célula em que o eletrólito empregado é constituído por uma mistura de carbonato de etileno, perclorato de lítio, poliacrilonitrila, carbonato de propileno e acetonitrila. Os autores destacam que a utilização da fibra de carbono como substrato resulta em filmes poliméricos com uma subestrutura eletrônica condutora, suportada mecanicamente e com uma grande área superficial para o contato com o eletrólito. MOMMA *et al.* (1994) haviam proposto a utilização de um eletrodo de polipirrol/poliestirenosulfonato não como anodo, e sim como catodo, de uma bateria secundária. Os autores justificam o uso desse eletrodo em substituição aos eletrodos p-dopados, normalmente utilizados como eletrodo positivo de uma bateria, pela mudança na concentração do eletrólito ao longo dos processos de carga e descarga quando esses últimos são empregados. Usando um material do tipo polipirrol/poliestirenosulfonato, o qual é tratado como um compósito pelos mesmos pesquisadores, essa alteração na concentração da solução eletrolítica não ocorre e a célula opera com uma quantidade mínima de eletrólito. Em comparação a um sistema utilizando-se um filme de polipirrol eletrogerado em solução de ácido perclórico como catodo, o compósito polipirrol/poliestirenosulfonato apresentou uma maior voltagem e maior densidade de energia que o polímero p-dopado acima mencionado. A presença do poliânion retido no interior da cadeia polimérica foi detectada através da técnica de EPMA (“Electron Probe Microanalysis”), pela ocorrência de átomos de enxofre e nitrogênio no filme eletrossintetizado.

Numerosos relatos na literatura sugerem que a morfologia e as propriedades eletroquímicas do filme de polipirrol são fortemente influenciadas pelos ânions inseridos no interior da matriz polimérica.

A obtenção de outro material compósito a partir da eletropolimerização do pirrol em soluções contendo negro de fumo disperso é relatada por WAMPLER *et al.*, 1994. Neste trabalho, a quantidade de negro de fumo presente na solução é variada em um intervalo de concentrações entre 0,5 g L⁻¹ e 50,0 g L⁻¹ e as

propriedades dos materiais compósitos obtidos são avaliadas como função das mesmas. Segundo os autores, através de imagens obtidas por espectroscopia Auger, pôde ser observada uma distribuição uniforme do negro de fumo em todos os filmes produzidos sobre a superfície de eletrodos de carbono vítreo. O propósito do trabalho é, novamente, a utilização desse material em sistemas que requeiram a combinação de uma boa condutividade com uma elevada área superficial e capacidade para o armazenamento de carga.

Há poucas investigações na formação de filmes mistos de polipirrol e polianilina. Tem sido relatado que estes filmes de Pani/Ppy podem ser formados pela deposição de uma camada de polianilina sobre o eletrodo, seguida pela eletrodeposição do pirrol (GAO, BOBACKO E IRASKA, 1993; SARI E TALU, 1998).

Outros autores também prepararam, via química em solução, compósitos de PPy e V_2O_5 (Kuwabata *et al.*, 2000) ou de PPy e $LiMn_2O_4$ (DU PASQUIER *et al.*, 1999; NISHIZAWA *et al.*, 1997) e mesmo de Pani e $R-MnO_2$ (Hwang *et al.*, 1999) ou de poli(etilenoglicol) e V_2O_5 (PROSINI *et al.*, 2001). Na maioria desses trabalhos, o objetivo é fazer um recobrimento das partículas de óxido com o polímero condutor com o intuito de melhorar os tão conhecidos problemas de diminuição da capacidade com as ciclagens e auto-descarga dos espinélios de $LiMn_2O_4$ e do V_2O_5 a temperaturas mais elevadas ($55^\circ C$, que é aproximadamente a temperatura de operação em diferentes dispositivos). As capacidades de descarga experimentais para a maioria desses compósitos encontram-se na faixa de 60 a 120 mA h g^{-1} , após um mínimo de 100 ciclos. Estudos mais recentes de compósitos de uma polianilina sulfonada e V_2O_5 utilizando a técnica de Raman Ressonante (HUGUENIN *et al.*, 2001) mostraram a participação do polímero no processo redox do compósito, mesmo com a resposta eletroquímica deste mascarada pela resposta do óxido.

A copolimerização eletroquímica de pirrol e anilina tem sido também relatada (MOHAMMIDI, LUNDSTROM E INGANAS, 1991). Compósitos de Ppy e Pani apresentaram boa estabilidade eletroquímica e mecânica quando eletrossintetizados sobre fibra de carbono. Fibras de carbono têm boas propriedades mecânicas e condutividade eletrônica. Além disso, elas permanecem inertes em um grande intervalo de potencial, sendo portanto, excelentes materiais para uso como eletrodos em eletrooxidação e eletroredução. ZINGER E SHKOLNIK relatam a formação de revestimentos espessos de polianilina nas fibras de carbono pela oxidação anódica direta da anilina (ZINGER E SHKOLNIK, 1989). A formação de Pani nas fibras de

carbono a partir de uma solução metanólica aquosa usando a técnica de voltametria cíclica tem sido relatada (JANNAKOUDAKIS *et al.*, 1993). A formação de revestimentos poliméricos altamente condutores nas fibras de carbono é um passo positivo para a formação de compósitos condutores com boas propriedades elétricas, eletrônicas e mecânicas.

Vários filmes de copolímeros, bicamadas e compósitos são sintetizados sob diferentes condições com o objetivo de fornecerem propriedades adequadas. Uma das maiores desvantagens que limita a aplicação de polímeros condutores é a quantidade de monômeros contendo ligações π conjugadas que são essenciais para suas sínteses. Portanto, as sínteses de copolímeros, bicamadas e compósitos tanto quanto a produção de melhores propriedades, ajudam a superar esta limitação. Conseqüentemente, torna-se possível selecionar as melhores propriedades dos monômeros individuais que polimerizam em diferentes meios e combiná-las para obter copolímeros com boas propriedades eletroquímicas e mecânicas.

Tendo em vista o que foi relatado neste capítulo, este trabalho de tese tem por objetivo complementar os estudos, envolvendo catodos orgânicos de DMcT e Pani, que vêm sendo discutidos na literatura. O intuito foi desenvolver uma metodologia adequada para a preparação de compósitos estáveis de Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C via eletroquímica para verificar a influência do Cu(II) sobre a cinética de formação, propriedades elétricas e morfológicas destes compósitos. Além de verificar o desempenho destes compósitos Pani(DMcT – Cu(II)) / fibra C como catodos em baterias secundárias de lítio utilizando tanto eletrólito líquido quanto polimérico gelificado. Um estudo paralelo também foi realizado para verificar o desempenho dos eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C como anodos. Após a caracterização de ambos materiais de catodo e anodo, pôde-se verificar o desempenho da bateria contendo materiais poliméricos (anodo, catodo e eletrólito) cujos resultados encontram-se discutidos no capítulo 3.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada na preparação e caracterização dos filmes de polianilina/DMcT, esquematizada na Fig. 2.1, consistiu em uma célula convencional de vidro, de um único compartimento, com capacidade para aproximadamente 50 mL de solução eletrolítica e entradas para três eletrodos (referência, trabalho e contra eletrodo) e sistema borbulhador de nitrogênio.

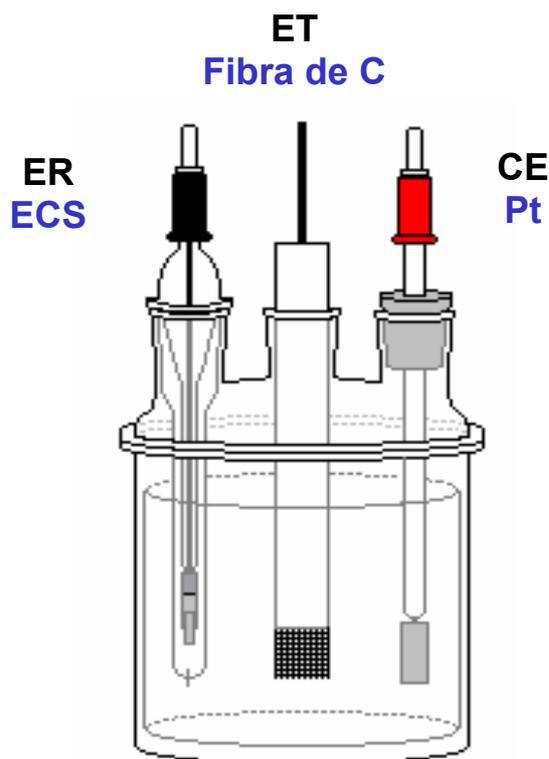


FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica contendo eletrodos de trabalho (ET), de referência (ER) e contra eletrodo (CE).

2.2 – Eletrodos

2.2.1 - Eletrodo de trabalho

O eletrodo de fibra de carbono, utilizado como eletrodo de trabalho, está mostrado na Fig. 2.2. Devido à baixa molhabilidade em água apresentada pela fibra, vários tratamentos descritos na literatura foram realizados, selecionando-se aquele que apresentou a melhor resposta eletroquímica. O procedimento consistiu em cortar a fibra de carbono (PWB-3/Stackpole – USA) em pedaços. Estes foram termicamente tratados em um forno a 450 °C, por uma hora em atmosfera de O₂ (ar). Em seguida, eram retirados do forno e submersos em uma solução aquosa (50% v/v) de ácido sulfúrico concentrado previamente aquecida (50 °C – 70 °C), por mais uma hora, e posteriormente lavados com água destilada. Após serem enxaguados abundantemente, os pedaços de fibra de C eram secos e presos entre duas placas de Teflon® juntamente com uma lâmina condutora de cobre, deixando uma área geométrica exposta de aproximadamente 2 cm² (ANDRADE, 1998 e CANOBRE, 2001).

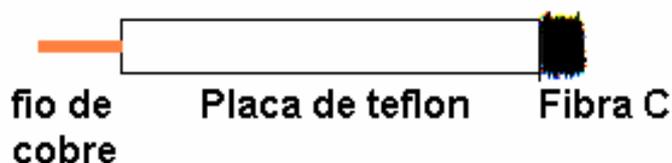


FIGURA 2.2 – Representação esquemática do eletrodo de fibra de C (área geométrica $\approx 2 \text{ cm}^2$).

2.2.2 - Eletrodo de referência

Nos experimentos foi utilizado o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) como eletrodo de referência (vide Fig. 2.3). O eletrodo foi confeccionado em nosso laboratório, checado antes de qualquer experimento e mantido separado da solução eletrolítica por meio de uma camisa de vidro contendo KCl (sat.).

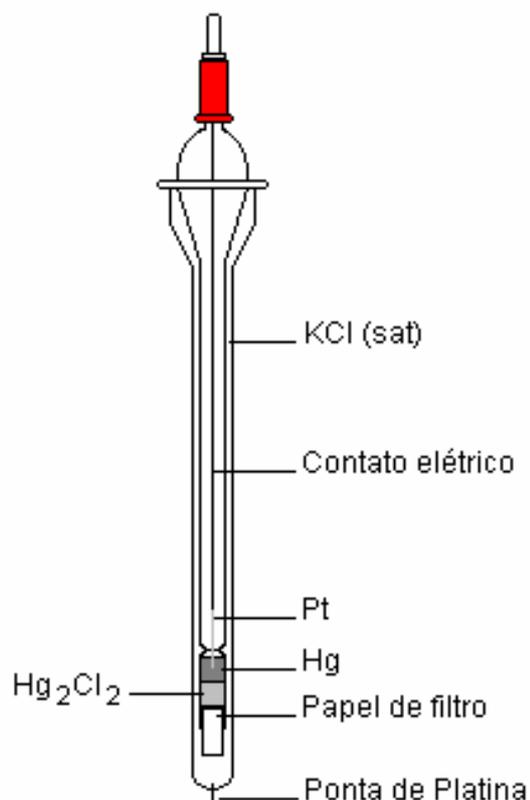


FIGURA 2.3 - Representação esquemática do eletrodo de calomelano saturado.

2.2.3 - Contra eletrodo

Em todos os experimentos de eletropolimerização da anilina e incorporação de Cu(II) ao compósito Pani(DMcT)/ fibra C em solução aquosa, utilizou-se uma placa de platina como contra eletrodo (Fig. 2.4). Somente nos experimentos envolvendo a caracterização dos eletrólitos poliméricos com diferentes composições e no teste final de carga e descarga da bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito), é que se utilizou fio de Pt como referência, trabalho e contra-eletrodo.



FIGURA 2.4 – Representação esquemática do contra eletrodo utilizado.

2.3 – Soluções Eletrolíticas

O eletrólito utilizado na eletropolimerização da anilina consistiu basicamente de solução aquosa ácida de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, à qual era adicionado o monômero ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina), cuja concentração foi sempre mantida constante. As soluções aquosas ácidas foram preparadas utilizando-se água destilada e purificada em um sistema Milli-Q (Millipore). Foram utilizadas soluções estoque de ácido sulfúrico (Mallinckrodt) de título 98,3% e grau de pureza P.A.. A anilina (Merck) usada como monômero foi purificada por destilação sob pressão reduzida a aproximadamente $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Zinco metálico foi adicionado ao frasco destilador para eliminar possíveis impurezas oxidadas. A anilina destilada foi transferida para um frasco de vidro coberto com folha de alumínio e armazenada sob refrigeração.

O eletrólito utilizado na eletropolimerização do pirrol consistiu basicamente de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em acetonitrila contendo 2% de H_2O , à qual era adicionado o monômero ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de pirrol-Aldrich), cuja concentração foi sempre mantida constante, segundo metodologia pré-estabelecida em nosso laboratório (OLIVEIRA–KAIBARA, 2001). Este monômero foi previamente purificado por destilação sob pressão reduzida a aproximadamente 65°C . O destilado foi então transferido para um frasco de vidro escuro e armazenado sob refrigeração.

As soluções eletrolíticas envolvidas na preparação e caracterização dos compósitos Pani(DMcT – Cu(II)) / fibra C, utilizados como materiais catódicos da bateria, variava conforme o método utilizado (descritos em 2.5.2), ou seja:

Método A:

- a) DMcT adsorvido à fibra de carbono: DMcT 100 mmol L⁻¹ (Across) em 50 mL de acetonitrila (Mallinckrodt Chrom AR HPLC – 100%).
- b) Pani – Cu(II) sobre a fibra de C contendo DMcT adsorvido: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Mallinckrodt) de título 98,3% e grau de pureza P. A. contendo anilina 0,1 mol L⁻¹ (Merck) e CuCl₂.2H₂O 2 mmol L⁻¹ (Riedel-de Haën) ou CuSO₄ (Aldrich).

Método B:

- a) DMcT e Cu(II) adsorvidos à fibra C: DMcT 100 mmol L⁻¹ (Across) e CuCl₂.2H₂O 2 mmol L⁻¹ (Riedel-de Haën) ou CuSO₄ (Aldrich) em 50 mL de acetonitrila (Mallinckrodt Chrom AR HPLC – 100%).
- b) Pani sobre a fibra C contendo DMcT e íon Cu adsorvidos: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Mallinckrodt) de título 98,3% e grau de pureza P. A. contendo anilina 0,1 mol L⁻¹ (Merck)

As soluções eletrolíticas envolvidas na preparação e caracterização dos compósitos Pani / Ppy / fibra C e Ppy(PSS⁻) / fibra C foram:

Ppy / Pani / fibra C

- a) Pani sobre fibra C: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Mallinckrodt) de título 98,3% e grau de pureza P. A. contendo anilina 0,1 mol L⁻¹ (Merck).
- b) Ppy sobre Pani / fibra C: LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (Aldrich – 95%) e pirrol 0,1 mol L⁻¹ (Aldrich) em acetonitrila (Mallinckrodt Chrom AR HPLC – 100%).

Pani / Ppy / fibra C

- a) Ppy sobre fibra C: LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (Aldrich – 95%) e pirrol 0,1 mol L⁻¹ (Aldrich) em acetonitrila (Mallinckrodt Chrom AR HPLC – 100%).
- b) Pani sobre Ppy / fibra C: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Mallinckrodt) de título 98,3% e grau de pureza P. A. contendo anilina 0,1 mol L⁻¹ (Merck).

Ppy(PSS⁻) / fibra C: pirrol 0,1 mol L⁻¹ (Aldrich) em acetonitrila (Mallinckrodt Chrom AR HPLC – 100%) contendo LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (Aldrich – 95%) e uma quantidade de PSS⁻ (Aldrich) correspondente a 1% da massa de pirrol. Este é um polímero sintético comercial com sulfonação nominal de 100% e CAS nº 25704-18-1. A fórmula química do composto, conhecido como Poliestireno Sulfonato de Sódio (NaPSS), é dada por [-CH₂CH(C₆H₄SO₃Na)-]_n, e possui uma massa molar média de 70.000 g mol⁻¹.

Os eletrólitos usados na preparação dos eletrodos de bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C, utilizados como materiais anódicos da bateria, foram análogos aos indicados acima.

Os eletrólitos utilizados nos testes de estabilidade eletroquímica dos compósitos catódicos foram H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Mallinckrodt) de título 98,3 % e grau de pureza P. A. e dos anódicos LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (Aldrich – 95%) em acetonitrila (Mallinckrodt Chrom AR HPLC – 100%) ou LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (Aldrich – 95%) em carbonato de propileno (Aldrich).

Todas as soluções eletrolíticas utilizadas foram desaeradas com N₂ (White Martins) e mantidas a temperatura de 23 ± 1° C.

Para estudar as propriedades dos compósitos através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, utilizou-se basicamente uma solução aquosa ácida de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

O eletrólito líquido utilizado nos testes de carga e descarga realizados na caixa seca foi LiClO₄ 1 mol L⁻¹ (Aldrich – 95 %) em carbonato de propileno (Aldrich).

O eletrólito polimérico utilizado no protótipo final foi poliácrlonitrila (fornecida pelo grupo Radicy Crylor - Brasil) 21%, carbonato de etileno (EC – Acros Organics – 99%) dissolvido em carbonato de propileno (PC – Aldrich) 71 % e LiClO₄ (Aldrich – 95%). A massa molar da poliácrlonitrila da Crylor era de 140.000 g mol⁻¹ e era composta por acrlonitrila 93,6 %, acetato de vinila 5,1%, metilsulfonato de sódio 0,3% e umidade 1%.

Durante as medidas de absorvância, os compósitos foram colocados em uma cubeta de quartzo contendo uma solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Mallinckrodt) de título 98,3% e grau de pureza P. A..

2.4 – Equipamentos

Todas as medidas envolvendo polimerização da anilina e estabilidade eletroquímica foram feitas através de voltametria cíclica, utilizando-se um potenciostato/galvanostato da marca EG&G PARC, modelo 273 A, interfaciado a um microcomputador PC Pentium 200 MHz. Os filmes de polipirrol foram sintetizados eletroquimicamente pelo método potenciostático (ou cronoamperométrico), utilizando-se o mesmo equipamento acima.

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos utilizando-se um equipamento da marca ECOCHEMIE / AUTOLAB, modelo PGSTAT 20, que consiste num potenciostato / galvanostato com um módulo analisador de resposta em frequência FRA (DSG e ADC), interfaceado a um microcomputador PC Pentium 200 MHz. O “software” utilizado nesses experimentos é denominado FRA, também da AUTOLAB.

A caracterização morfológica foi feita em um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo DSM 960.

As medidas espectroscópicas de UV – visível foram realizadas em um espectrofotômetro de marca Carry 500 Scan UV-Vis – NIR Spectrophotometer Varian acoplado a um potenciostato/galvanostato da marca EG&G PARC, modelo 273 A.

As medidas espectroscópicas de refletância difusa foram realizadas em um espectrofotômetro Varian 5 G, interfaciado a um microcomputador Pentium gerenciado pelo programa CarryWin.

Os testes de carga e descarga em eletrólito líquido foram feitos em uma caixa seca marca LABCONCO, modelo 50600 com torre de secagem, sob atmosfera de argônio a 25 ± 2 °C, usando um potenciostato/ galvanostato 263A (EG&G/PARC) controlado pelo programa M270 (EG&G/ PARC) e aqueles em eletrólito polimérico gelificado foram realizados em protótipos de teflon cujos contatos elétricos eram de aço inoxidável.

Nas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) utilizou-se um espectrofotômetro de marca Kratos Analytical modelo XSAN HS e cujo meio estava sob uma atmosfera de ultra-vácuo na faixa de $5 \cdot 10^{-9}$ torr. Como fonte excitadora foi usada a radiação $K\alpha$ do Mg, com energia $h\nu = 1253,6$ eV e potência de 195 W (emissão de 15 mA e potencial de 13 kV).

2.5 – Metodologias Experimentais

2.5.1 - Estudo voltamétrico do substrato

A caracterização do substrato, antes de cada eletrossíntese de Pani, foi realizada através de voltametria cíclica. Os eletrodos eram ciclados dentro de um intervalo de potenciais de $-0,4$ V a $0,8$ V (vs. ECS). Este intervalo foi previamente determinado de modo que as regiões correspondentes à decomposição do eletrólito aquoso eram evitadas (ANDRADE, 1998).

A velocidade de varredura (v) empregada foi de 100 mV s^{-1} , em solução de H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} , até que um perfil voltamétrico estável fosse obtido.

2.5.2 – Eletrossíntese dos compósitos Pani(DMcT – Cu(II)) / fibra C como materiais para o catodo da bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito)

Método A: a fibra de carbono, após ser submetida a um tratamento térmico, (descrito no item 2.2.1), era cortada em pedaços os quais eram deixados em uma solução de acetonitrila contendo DMcT 100 mmol L^{-1} por 12 h. As fibras de C já com DMcT adsorvido eram deixadas secar ao ar por 20 min (CANOBRE, 2001).

Para verificar se havia uma monocamada de DMcT adsorvida à fibra de C, este eletrodo era submetido a 30 ciclos sucessivos, de $-0,6$ V a $0,69$ V a 100 mV s^{-1} em uma solução de H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} . Em seguida, um filme de Pani contendo íon Cu em sua matriz polimérica era eletrossintetizado potenciodinamicamente sobre a fibra de C modificada com o filme de poli(DMcT), durante 300 ciclos sucessivos de potenciais entre $-0,4$ V a $0,8$ V a $2,0$ mV s^{-1} para o 1° ciclo e de $-0,4$ V a $0,69$ V a 100 mV s^{-1} para os demais ciclos, em H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} contendo anilina $0,1$ mol L^{-1} e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol L^{-1} ou CuSO_4 (CANOBRE *et al.*, 2003). Durante o primeiro ciclo, a velocidade de varredura empregada era bastante lenta, permitindo que uma grande quantidade de cátions radicais, precursores do processo de eletropolimerização fosse formada. Um potencial final de $0,8$ V foi estabelecido para que houvesse uma condição ótima à eletrossíntese (ANDRADE *et al.*, 1998).

Método B: pedaços de fibra de C eram deixados em uma solução de acetonitrila contendo DMcT 100 mmol L^{-1} e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol L^{-1} ou CuSO_4 por 12 h (CANOBRE *et al.*, 2003). Para concentrações maiores do que 100 mmol L^{-1} de DMcT houve a formação de um precipitado marrom. Este precipitado é a forma dímera do DMcT, conforme mostrado por POPE, TATSUMA E OYAMA (1998) (eq. 2.1).



As fibras de C, já com o complexo DMcT – íon Cu adsorvido, eram deixadas secar ao ar por 20 min. Os procedimentos para verificar se havia uma monocamada de complexo de DMcT e íon Cu adsorvida à fibra de C e de eletrossíntese de Pani sobre este substrato modificado foram iguais aos do método A.

2.5.3 - Eletrossíntese dos compósitos Pani / Ppy / fibra C

Primeiramente, os filmes de polipirrol - **Ppy** - foram sintetizados eletroquimicamente pelo método potenciostático (ou cronoamperométrico) sobre a fibra de C, com duração de 2500 s a 800 mV (OLIVEIRA–KAIBARA, 2001). Sobre este substrato, cresceu-se um filme de polianilina, conforme a condição de eletrossíntese descrita anteriormente no item 2.5.2.

2.5.4 - Eletrossíntese dos compósitos Ppy / Pani / fibra C

Primeiramente, os filmes de polianilina foram sintetizados eletroquimicamente através de voltametria cíclica sobre a fibra de C. Sobre este substrato, cresceu-se um filme de polipirrol, conforme a condição de eletrossíntese descrita anteriormente no item 2.5.3.

2.5.5 – Eletrossíntese dos compósitos Ppy(PSS⁻) / fibra C

A preparação dos compósitos de Ppy(PSS⁻) / fibra C foi realizada por cronoamperometria a 800 mV por 2500 s em pirrol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e uma quantidade de NaPSS ($70.000 \text{ g mol}^{-1}$) correspondente a 1% da massa de pirrol em solução de acetonitrila contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Antes da eletropolimerização de Ppy, o eletrólito foi agitado por 1 h com ultrassom para uma melhor dissolução do NaPSS.

2.5.6 - Eletrossíntese dos eletrodos bicamada Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C como materiais para o anodo da bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito)

Primeiramente, um filme de Pani era eletrossintetizado potenciodinamicamente sobre fibra de C durante 300 ciclos sucessivos de potenciais entre $-0,4$ V a $0,8$ V, a $2,0$ mV s^{-1} para o 1º ciclo, e de $-0,4$ V a $0,69$ V a 100 mV s^{-1} para os demais ciclos em H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} contendo anilina $0,1$ mol L^{-1} . Sobre este substrato, cresceu-se um filme de Ppy contendo NaPSS por cronoamperometria, a 800 mV por 2500 s, em pirrol $0,1$ mol L^{-1} e uma quantidade de NaPSS (70.000 g mol^{-1}) correspondente a 1 % da massa de pirrol em solução de acetonitrila contendo 2 % de água e LiClO_4 $0,1$ mol L^{-1} . Antes da eletropolimerização de Ppy, o eletrólito foi agitado por 1 h com ultrassom para uma melhor dissolução do NaPSS.

2.5.7 – Eletrossíntese dos eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C

Primeiramente, um filme de Ppy contendo NaPSS foi eletrossintetizado sobre fibra de C conforme metodologia descrita no item anterior. Sobre este substrato, cresceu-se um filme de polianilina conforme metodologia também descrita no item anterior.

2.5.8 - Medidas de estabilidade

Todos os filmes poliméricos produzidos foram submetidos a testes de estabilidade eletroquímica, ciclando-os em um eletrólito livre do monômero, através de sucessivas voltametrias cíclicas (200 ciclos), de $-0,4$ V a $0,8$ V a 100 mV s^{-1} . Nesta etapa do projeto realizou-se 200 ciclos voltamétricos para verificar se haveria alguma alteração nos perfis $I \times E$ após sucessivas ciclagens. Os filmes poliméricos foram também submetidos a testes de estabilidade eletroquímica através de sucessivas voltametrias cíclicas (40 ciclos), de $-1,0$ V a $3,8$ V a 100 mV s^{-1} .

2.5.9 - Medidas da carga Q para a formação de polímeros

As medidas de carga elétrica durante a formação dos polímeros foram obtidas através do próprio programa computacional, pela integração das curvas $I \times t$ correspondentes ao crescimento do filme via cronoamperométrica. Por outro lado, as cargas dos filmes crescidos através de voltametria cíclica foram obtidas integrando-se a área da parte anódica dos voltamogramas.

2.5.10 – Caracterização morfológica dos filmes poliméricos

As micrografias referentes ao substrato fibra C e aos compósitos poliméricos anódicos e catódicos eletrossintetizados foram feitas com diferentes aumentos (3000 e 5000), mantendo-se uma distância de trabalho de 20 mm entre a amostra e o sistema de lentes eletromagnéticas.

Os filmes observados foram retirados da célula eletroquímica a 0,4 V e 0,8 V, quando a polianilina e polipirrol encontravam-se em suas formas oxidadas, respectivamente.

2.5.11 – Medidas de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As medidas de EDX foram realizadas em compósitos Pani(DMcT – Cu(II)) / fibra C preparados pelos métodos **A** e **B** utilizando diferentes sais de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CuSO_4) e nos eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C. As razões atômicas entre os átomos de S e Cu presentes nos compósitos catódicos e de S e Cl presentes nos compósitos anódicos foram obtidas através destas medidas. Utilizou-se 20 keV por 200 s.

2.5.12– Medidas de Espectroscopia no Ultravioleta e Visível

Para estudar a interação entre o grupo tiol do DMcT e o grupo imina da Pani, medidas espectroscópicas foram realizadas nos filmes de Pani, poli(DMcT) e Pani(DMcT) sobre quartzo revestido em um dos seus lados por um eletrodepósito de ouro com espessura de 15 nm. Este depósito foi feito por “sputtering” utilizando uma corrente de 30 mA. A espessura de 15 nm foi determinada medindo-se a resistência

da placa de quartzo com o auxílio de um multímetro. Esta espessura foi considerada “a ideal” por manter um compromisso entre condutividade e transmitância do eletrodo Au / quartzo.

a) Eletrossíntese dos filmes Pani / quartzo revestido com ouro

Os filmes de polianilina - **Pani** - foram sintetizados eletroquimicamente através de sucessivas voltametrias cíclicas (5 ciclos) sobre quartzo revestido com ouro (15 nm) segundo metodologia já descrita anteriormente no item 2.5.2. O eletrodo de referência utilizado foi o Calomelano Saturado (ECS) e um fio de platina como contra-eletrodo.

b) Eletrossíntese dos filmes poli(DMcT) / quartzo revestido com ouro

Os filmes de poli(DMcT) eram crescidos potenciodinamicamente sobre quartzo revestido com ouro (15 nm) durante 5 ciclos sucessivos de potenciais entre $-0,6$ V e $0,69$ V a 100 mV s⁻¹ em um eletrólito não aquoso de LiClO₄ $0,1$ mol L⁻¹ em acetonitrila contendo DMcT 100 m mol L⁻¹ (CANOBRE, 2001).

c) Eletrossíntese do compósito Pani(DMcT)/ quartzo revestido com ouro

Primeiramente, cresceu-se Pani potenciodinamicamente sobre quartzo revestido com ouro (15 nm) em eletrólito aquoso, conforme descrito no item a). Sobre este substrato, cresceu-se um filme de poli(DMcT), conforme a condição de eletrossíntese descrita anteriormente no item b).

Estes testes foram realizados em uma cubeta de quartzo, posicionada no caminho óptico do espectrofotômetro. A cubeta foi preenchida com uma solução de $0,5$ M de H₂SO₄, e na tampa da cubeta foi acoplado um pseudo-eletrodo de referência de prata (fio de prata), um fio de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho foi quartzo / Au, conforme mostra a Fig. 2.5. O espectro de absorvância foi registrado de 300 nm a 800 nm. Todos os filmes poliméricos foram submetidos a um potencial de $0,2$ V por um tempo de 10 ou 30 min para a análise espectroscópica.

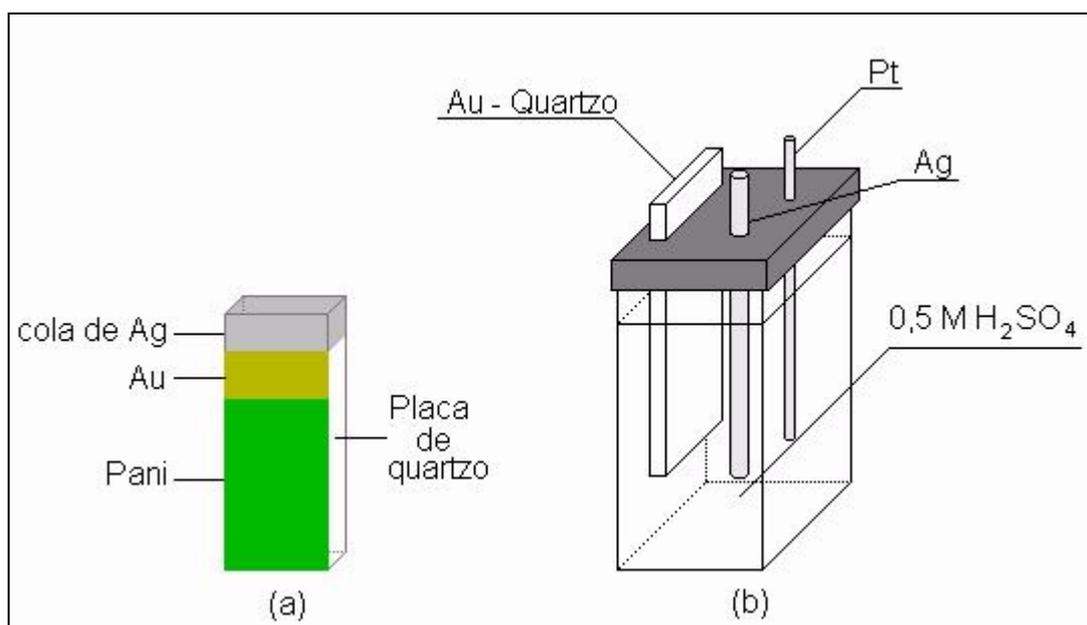


FIGURA 2.5 – Representação esquemática da placa de quartzo com ouro revestida pela polianilina na sua forma esmeraldina (condutora) (a) e da cubeta utilizada nas medidas espectroscópicas de UV-visível (b).

2.5.13 – Medidas de Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta e Visível

Os filmes de compósitos Pani(DMcT-Cu(II))/ fibra C preparados pelas metodologias **A** e **B** e os eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C foram posicionados diretamente no caminho óptico do espectrofotômetro na ausência de solução. O espectro de refletância foi registrado de 250 nm a 800 nm. Todos os filmes foram submetidos a um potencial de 0,4 V para a análise espectroscópica. A referência utilizada nestas medidas foi a fibra de C.

2.5.14 – Medidas de Espectroscopia de Infravermelho

Foram feitos espectros de infravermelho do eletrólito polimérico dissolvido em carbonato de propileno (PC – Aldrich) 71 % e LiClO₄ (Aldrich – 95%). A massa molar da poliácilonitrila era 140.000 g mol⁻¹ e era composta por acilonitrila 93,6 %, acetato de vinila 5,1%, metilsulfonato de sódio 0,3% e umidade 1%.

2.5.15 - Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Neste trabalho, as análises para a resposta em frequência dos compósitos Pani(DMcT)/fibra C e dos eletrodos bicamada foram realizadas com filmes recém preparados, em solução de H₂SO₄ 0,5 M, na ausência de monômero. As respostas em frequência foram medidas sob condições potencioestáticas em potenciais d.c. iguais a -0,4 V, -0,3 V, -0,2 V, -0,1 V, 0,0 V, 0,1 V, 0,2 V, 0,3 V e 0,4 V. Um intervalo de 600 s era esperado a cada novo potencial, para a garantia de um perfeito estado estacionário, antes de submetê-lo à perturbação a.c..

As análises foram tomadas em um intervalo de frequências que variava de 10 mHz a 10 kHz, aplicando-se um potencial de perturbação a.c. com amplitude de 10 mV (rms).

A caracterização elétrica do eletrólito polimérico foi realizada sob condições potencioestáticas em potenciais d.c. iguais a 0,0 V, 0,5 V e 1 V. Os eletrodos utilizados como referência, trabalho e contra foram fios de Pt. Um intervalo de 600 s era esperado a cada novo potencial. As análises foram tomadas em um intervalo de frequências que variava de 1 Hz a 1000 kHz, aplicando-se um potencial de perturbação a.c. com amplitude de 10 mV (rms) e 8 pontos por década.

2.5.16 – Testes de carga e descarga

Os ensaios de carga e descarga em eletrólito líquido foram realizados em uma câmara seca sob atmosfera de argônio a 25 ± 2 °C, usando um potencioestato / galvanostato. A célula eletroquímica utilizada foi de Pirex® com compartimentos separados para três eletrodos. O eletrodo de referência (Li / Li⁺) foi um fio metálico de lítio imerso em uma solução de carbonato de propileno contendo LiClO₄ 1 mol L⁻¹. O eletrodo auxiliar foi um fio de lítio metálico. Os eletrodos de trabalho foram dois filmes de compósitos (materiais catódicos) Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologias **A** e **B** e dois eletrodos bicamada (materiais anódicos) Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C. Todos estes filmes foram secos a vácuo a 60 °C por 48 h. Os processos de carga e descarga foram conduzidos a uma densidade de corrente de 0,1 mA cm⁻². Os filmes catódicos foram carregados até 3,8 V e descarregados até 2,5 V. Já os filmes anódicos foram carregados até 2,0 V e descarregados até 0,005 V. Para cada filme foram realizados

20 ciclos de carga e descarga. O filme Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **A** foi testado também como catodo em eletrólito polimérico gelificado nas mesmas condições experimentais relatadas anteriormente. Foram realizados 20 ciclos de carga e descarga neste eletrólito.

Os ensaios em eletrólito polimérico gelificado foram realizados em protótipos de teflon (vide Fig. 2.6) contendo o filme Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **A** como catodo, o eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C como anodo e um fio de Pt como pseudo-referência. Os processos de carga foram conduzidos a 0,8 mA cm⁻² e os de descarga a 0,1 mA cm⁻². O filme Pani(DMcT-Cu(II)) foi carregado até 2,0 V e descarregado até 0,2 V. Foram realizados 90 ciclos de carga e descarga.

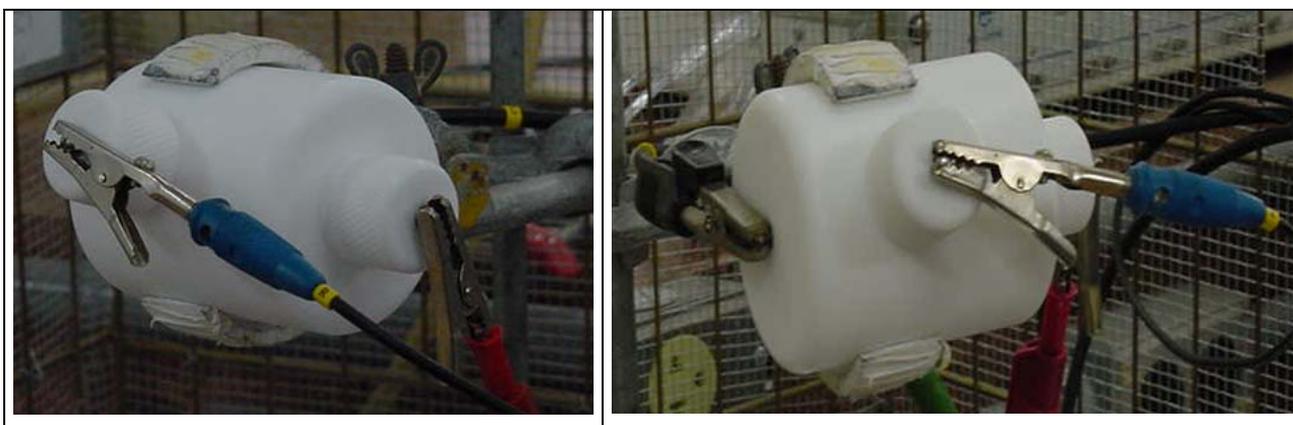


FIGURA 2.6 – Fotos do protótipo utilizado nos testes de carga e descarga em eletrólito gelificado.

2.5.17 – Medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas com os compósitos de Pani(DMcT-Cu(II))/ fibra C preparados pelas metodologias **A** e **B** e com os eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C. Nesta análise utilizou-se uma fonte de radiação eletromagnética de raios X ($h\nu = 1486,6$ e $1253,6$ eV para as linhas K α de Al e Mg, respectivamente).

2.5.18 – Estudo da composição do eletrólito polimérico

Os géis foram preparados a partir de uma mistura de carbonato de propileno (PC) e carbonato de etileno (EC). Esta composição foi baseada nos resultados obtidos por Osaka *et al.*, 1997. Após a preparação do solvente foi adicionado o sal de lítio nas diferentes concentrações estudadas e a mistura deixada no ultrassom até a completa dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se o polímero de modo que a concentração de poliácrlonitrila (PAN) fosse a mesma que no eletrólito produzido por Osaka *et al.*, 1997. A mistura foi aquecida para facilitar a solubilização do polímero . Em seguida foi resfriada e despejada em placas de vidro formando um gel transparente. A Tabela 2.1 mostra a composição dos géis estudados.

TABELA 2.1 – Composição de diferentes amostras de géis produzidos com o copolímero PAN / PVA

Amostras	Composição do gel/ % mol			
	PAN / PVA	PC	EC	LiClO ₄
1	22	35	41	2
2	22	34	40	4
3	21	33	38	8
4	19	30	35	16
5	16	24	28	32

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Efeito do DMcT e Cu(II) adsorvidos à fibra de carbono

Entre os coletores de corrente, o carbono mostra o melhor desempenho em catodos de baterias secundárias. Sua estrutura porosa foi considerada a mais apropriada para acomodar as mudanças estruturais do compósito Pani(DMcT-Cu(II)) e poli(DMcT) durante os testes de carga e descarga. Ademais, a fibra de C apresenta uma grande área superficial que permite um maior contato com o eletrólito, baixa resistência, além de ser um material leve e flexível, atendendo assim a demanda do mercado por aparelhos eletrônicos portáteis com tamanhos cada vez mais reduzidos. Entretanto, para que a fibra de C seja utilizada como substrato para os compósitos poliméricos, é necessário um tratamento térmico para melhorar sua molhabilidade e, conseqüentemente, o número de sítios ativos para o crescimento destes compósitos.

Após a caracterização eletroquímica da fibra de carbono em H_2SO_4 por voltametria cíclica, de $-0,4 \text{ V}$ a $0,8 \text{ V}$ (vide Fig. 3.1(a)), cristais de DMcT, adsorvidos fisicamente neste substrato, eram eletropolimerizados também por voltametria cíclica, ciclando o eletrodo entre $-0,6 \text{ V}$ a $0,69 \text{ V}$ a 100 mV s^{-1} em uma solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Após 30 ciclos, o perfil voltamétrico do poli(DMcT) resultante é mostrado pela linha tracejada (metodologia **A**) na Fig. 3.1(b). O pico anódico é atribuído à oxidação do DMcT a poli(DMcT), enquanto o pico catódico corresponde ao respectivo processo de redução (TATSUMA *et al.*, 1997). A grande diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico (ΔE_p) indica um processo redox lento do DMcT e também quase irreversível eletroquimicamente. Por outro lado, a linha contínua (metodologia **B**) da Fig. 3.1(b) mostra que se íons cobre são adsorvidos simultaneamente à fibra de C, um novo pico anódico (pico I) aparece a potenciais não característicos àqueles correspondentes aos grupos tioamidas dos DMcT protonados ou desprotonados (forma monomérica e dímica, respectivamente) (OYAMA, POPE E SOTOMURA, 1997). Portanto, este novo pico anódico deve estar relacionado à oxidação de um complexo DMcT-Cu(II) estável (OYAMA, POPE E

SOTOMURA, 1997). Ademais, o pico II corresponde à oxidação do DMcT a poli(DMcT), porém deslocado a potenciais mais positivos, enquanto o potencial de pico de redução (pico III) permanece inalterado. Isto pode ser explicado se o produto da oxidação for igual àquele da oxidação do DMcT, isto é, se a oxidação do complexo DMcT-Cu(II) produzir DMcT oxidado na forma oligomérica ou polimérica. Além disso, observa-se também que a carga catódica (pico III) neste caso é inferior àquela de um filme de poliDMcT puro, pois sendo o limite de potencial positivo mantido igual ao do filme de poli(DMcT) puro, a carga anódica para a formação do poli(DMcT) (pico II) foi menor.

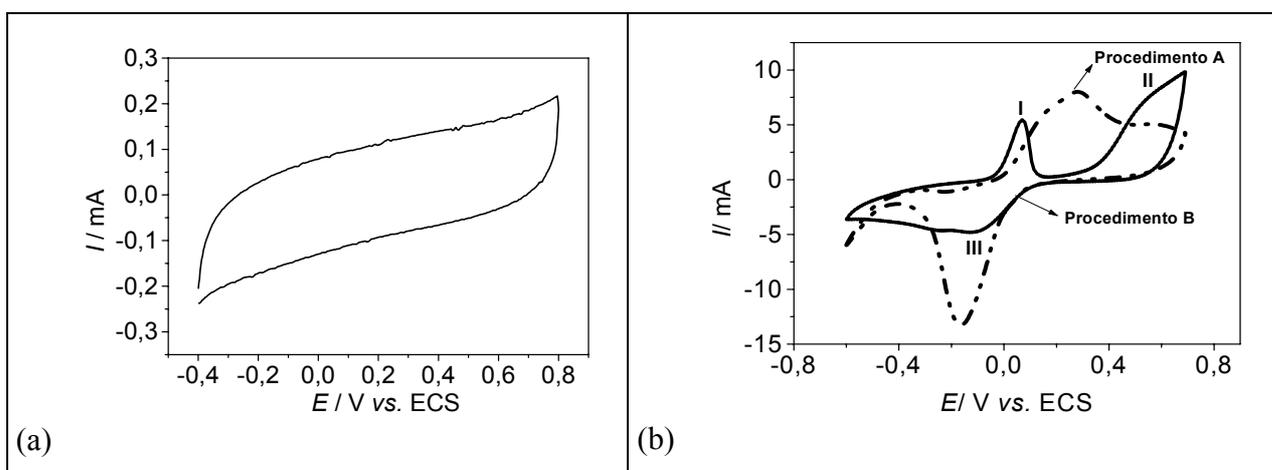


FIGURA 3.1 – Voltamogramas registrados após 30 ciclos referentes a (a) Fibra de C (b) eletrodos de poli(DMcT) / fibra C e poli(DMcT-Cu(II)) / fibra C, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

3.2 – A influência da metodologia de preparação nas propriedades eletroquímicas dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C (materiais para o catodo)

Os compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pela metodologia **B** (usando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) apresentaram perfis voltamétricos (vide Fig. 3.2) semelhantes àqueles obtidos pelo filme de Pani. A presença do Cu(II) favorece a eletropolimerização da polianilina (carga anódica (Q_a) de aproximadamente 730 mC) quando comparada com a do compósito Pani(DMcT) / fibra C que é de aproximadamente 620 mC. Este valor mais baixo de Q_a se deve, provavelmente, à formação de complexos entre o nitrogênio da polianilina e o enxofre do poli(DMcT) e

quando uma quantidade excessiva de complexos é formada, o excesso de poli(DMcT) forma um agregado na matriz polimérica (vide Fig. 3.3) o que constitui um obstáculo à alta condutividade (KIM E CHUNG, 1998).

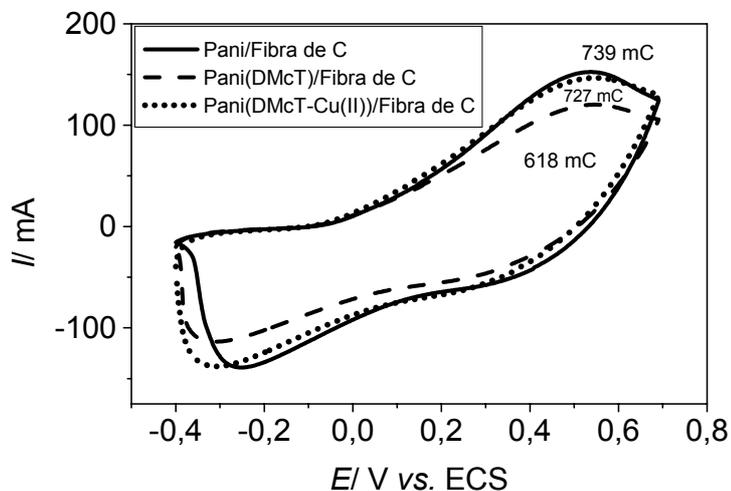


FIGURA 3.2 – Perfis voltamétricos referentes ao 300º ciclo durante a eletropolimerização de polianilina em diferentes substratos com área geométrica de 2 cm² a 100 mV s⁻¹: apenas fibra de C, DMcT adsorvido à fibra de C, e DMcT-Cu(II) adsorvidos à fibra de C (proc. B), em soluções aquosas de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ / anilina 0,1 mol L⁻¹.

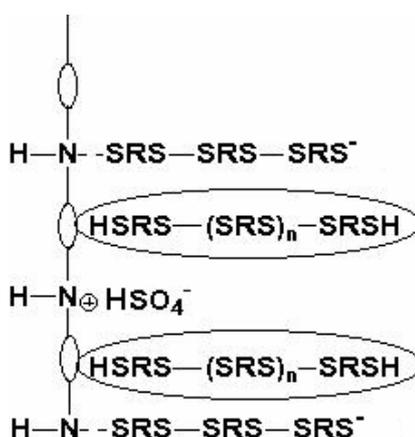
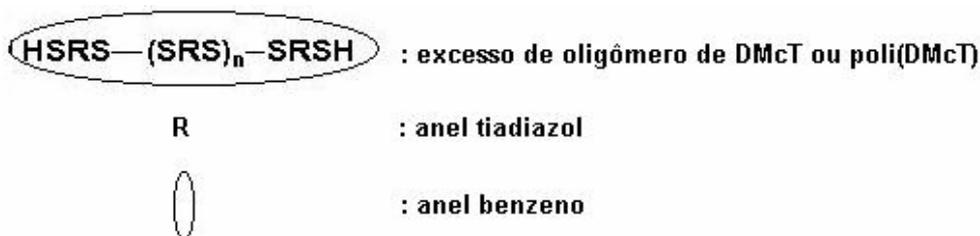


FIGURA 3.3 – Representação esquemática da formação de excesso de poli(DMcT) na matriz polimérica da Pani onde:



Por outro lado, os resultados obtidos nos testes de estabilidade eletroquímica mostraram grandes diferenças entre os compósitos preparados pelas metodologias **A** e **B**. Conforme mostrado na Fig. 3.4 (a), os compósitos preparados pela metod. **A**, usando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fonte de Cu(II) , apresentaram um decréscimo acentuado dos valores de carga anódica (Q_f) após 200 ciclos voltamétricos. Este resultado pode ser explicado pela perda de massa ativa de compósito quando submetido a sucessivas ciclagens devido à formação de um filme polimérico menos homogêneo e menos aderente ao redor e entre as microfibras de carbono. Além disso, observou-se durante a ciclagem perda de massa ativa em virtude da presença de ilhas isolantes de poli(DMcT). Estas ilhas de poli(DMcT) foram formadas, provavelmente, pela oxidação de uma fração de DMcT não complexado ao Cu(II) . Então, como os filmes de poli(DMcT) apresentam uma pobre aderência, eles provocaram uma diminuição da estabilidade eletroquímica do compósito com o aumento do número de ciclos. Já, aqueles obtidos pela adsorção simultânea de Cu(II) e DMcT (metod. **B**) apresentaram uma alta estabilidade eletroquímica, mantendo a carga inicial (Q_i) praticamente constante após 200 ciclos (vide Fig. 3.4 (b)).

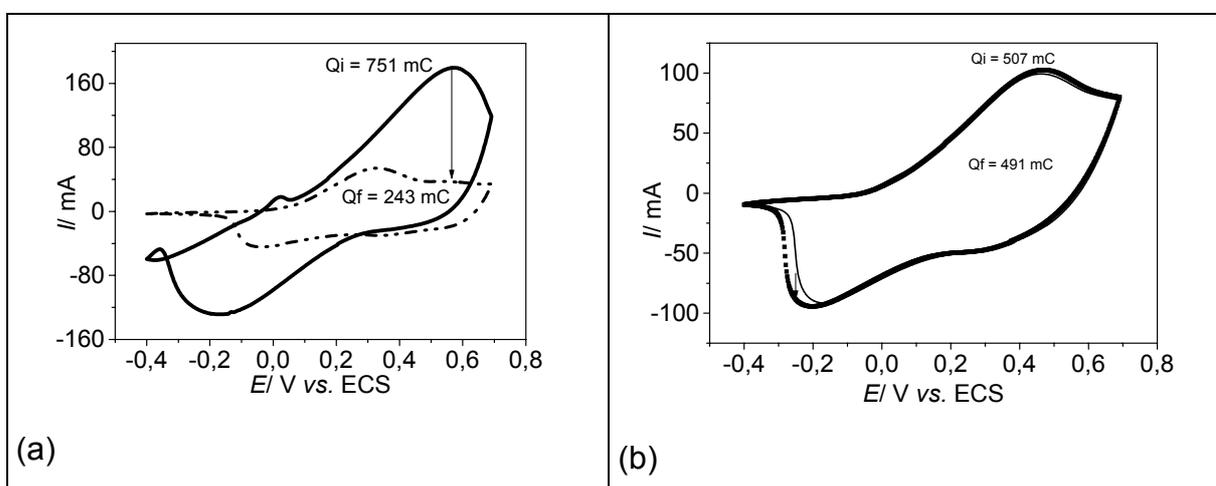


FIGURA 3.4 – Testes de estabilidade mostrando o 1º e o 200º ciclos voltamétricos dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pelas metodologias **A** (a) e **B** (b) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

Na fig. 3.5 observa-se que quando CuSO_4 é usado no eletrólito de eletropolimerização da anilina como fonte de Cu(II) (metod. **A**), mudanças significativas nos potenciais redox ocorrem, correspondentes à transição da leucoesmeraldina (forma isolante da polianilina) a esmeraldina (forma condutora).

Esta mudança no processo redox é evidenciada pela linha contínua na Fig. 3.5, mostrando uma maior inclinação da I vs. E e um ΔE_p maior. Há efeitos cinéticos quando contra-íons diferentes estão presentes no eletrólito de eletropolimerização da anilina devido ao processo de oxidação / redução do polímero ser dependente do fluxo dos contra-íons para dentro e para fora de sua matriz polimérica para eletroneutralizar as cargas existentes na cadeia polimérica. Apesar de tudo, estes compósitos preparados com CuSO_4 apresentaram resultados de estabilidade eletroquímica semelhantes àqueles obtidos para os compósitos preparados com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os testes de estabilidade eletroquímica mostraram uma pobre estabilidade dos compósitos preparados pela metod. **A** (Fig. 3.6 (a)) e uma boa estabilidade daqueles preparados pela metod. **B**, mantendo a carga inicial após 200 ciclos em torno de 500 mC (Fig. 3.6 (B)).

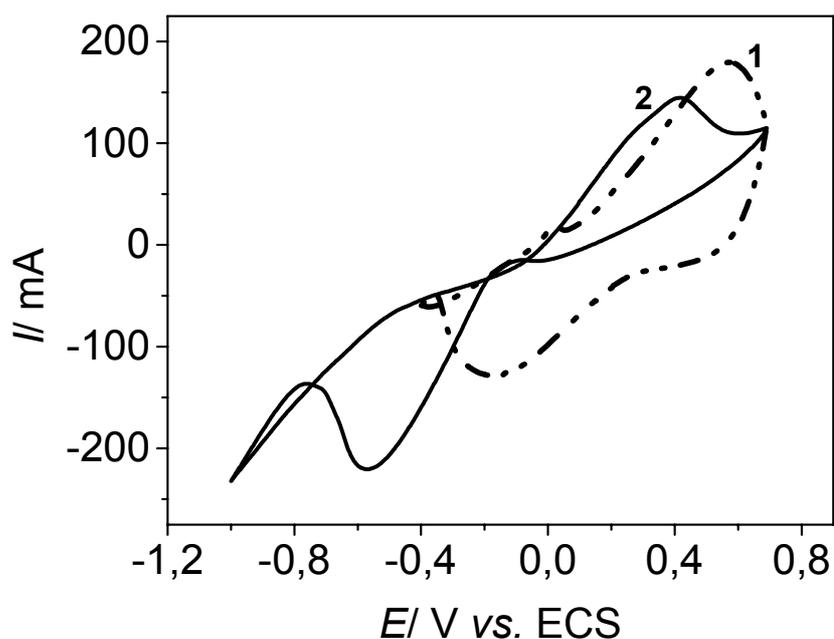


FIGURA 3.5 – Perfis voltamétricos do 300º ciclo de polianilina eletropolimerizada sobre substratos de fibra de C contendo DMcT adsorvido a 100 mV s^{-1} , em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ / anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / 2 mmol L^{-1} $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) ou CuSO_4 (2).

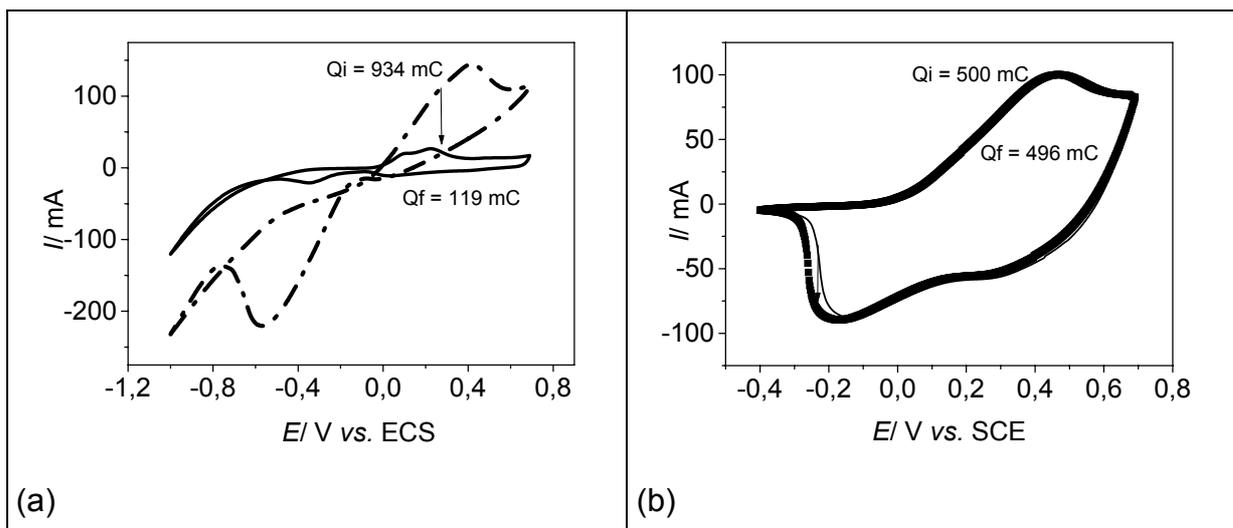


FIGURA 3.6 – Testes de estabilidade eletroquímica mostrando o 1º e o 200º ciclos voltamétricos dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados com CuSO_4 pelas metodologias **A** (a) e **B** (b) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

3.3 – Medidas dos parâmetros elétricos dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados com diferentes sais de cobre (II) e pelas metodologias A e B

A representação gráfica no plano complexo da impedância constitui o chamado diagrama de Nyquist, que juntamente com os gráficos de Bode são os mais utilizados na interpretação dos fenômenos que ocorrem nos sistemas eletroquímicos. Conforme relatado por OSAKA *et al.* (1991), o comportamento básico e ideal apresentado por um polímero eletroativo pode ser compreendido a partir da Fig. 3.7. Nessa figura são definidas três regiões: um semi-círculo a altas frequências, uma relação linear com uma inclinação de 45° a médias frequências e uma linha vertical a baixas frequências, as quais correspondem, respectivamente, a um processo de transferência de carga, um controle difusional e uma limitação da difusão de espécies iônicas no polímero. Entretanto, o comportamento encontrado em sistemas reais nem sempre pode ser compreendido conforme o esquematizado.

Uma análise dos dados pôde ser feita utilizando-se o método de ajuste parcial NLLS aplicados às diferentes regiões de frequência (BOUKAMP, 1986). A partir dos espectros, pôde-se calcular os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) desses polímeros, extrapolando-se o semi-círculo da região de altas

freqüências ao eixo do componente real de impedância (Z') (Fig. 3.7). O acompanhamento da transição isolante / condutor dos compósitos foi feito através do monitoramento dos valores de R_{ct} como função do potencial. Os valores de R_{ct} compreendem uma resistência ao processo de transferência eletrônica propriamente dita. A extrapolação dos dados do semi-círculo à freqüência infinita leva à determinação de um segundo valor de resistência do sistema, chamada resistência ôhmica (R_s) (Fig. 3.7). Uma vez que a obtenção dos dados de impedância eletroquímica nos distintos potenciais d.c. envolvem um mesmo eletrólito, a variação nos valores de resistência do sistema (R_s) pode ser atribuída àquela do filme polimérico, pois $R_s = R_{\text{eletrólito}} + R_{\text{polímero}}$. Os valores de uma pseudo-capacitância foram obtidos na região de baixas freqüências, usando-se a equação $C = 1 / 2\pi f Z''$.

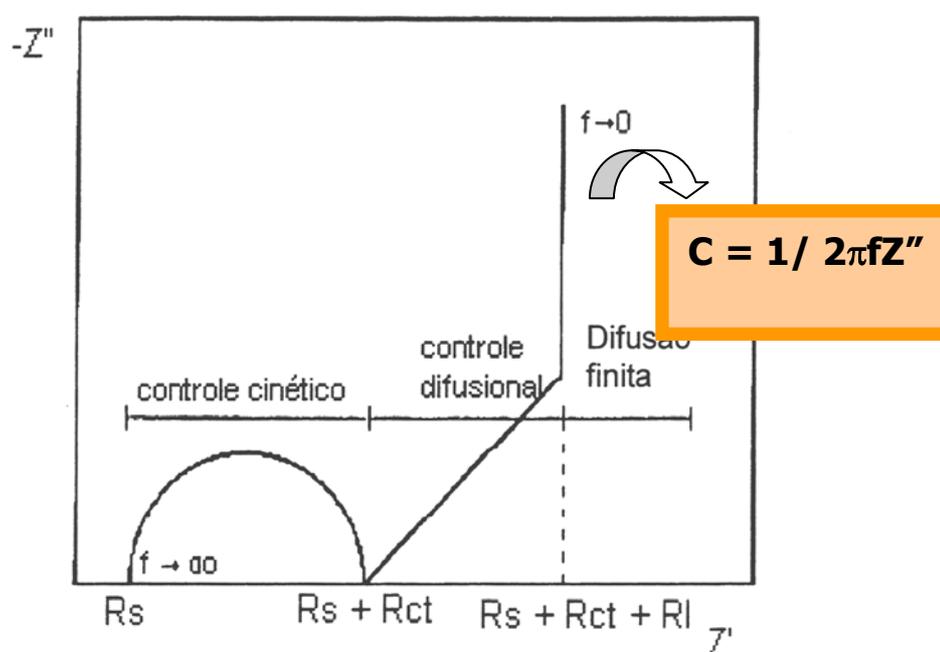


FIGURA 3.7 – Representação esquemática de um diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo, onde R_s = resistência da solução, R_{ct} = resistência à transferência de carga e R_l = resistência limite.

Os espectros de impedância que serão apresentados aqui foram obtidos em condições potencioestáticas, em potenciais d.c. que se estendem desde uma região onde a Pani se encontra no seu estado isolante (-0,2 V) a potenciais mais positivos onde se torna condutora (0,2 V).

Os diagramas do plano complexo (impedância imaginária Z'' vs. impedância real Z') para os compósitos polarizados a $-0,2$ V estão apresentados na Fig. 3.8. Todos os espectros apresentam um semi-círculo na região de altas frequências, no entanto, os valores de R_{ct} obtidos para o compósito Pani-Cu(II) / fibra C utilizando o $CuSO_4$ foram os maiores, independentemente do metodologia utilizada. Isto se deve ao tamanho do raio iônico solvatado do SO_4^{2-} ser maior do aquele do Cl^- , o que dificulta a difusão desses íons para o interior da matriz polimérica. Ademais, ânions SO_4^{2-} apresentam duas cargas negativas o que resulta em uma maior repulsão do que para os Cl^- quando presentes em uma matriz que possui também uma fração carregada. Ademais, este comportamento resistivo está comprometido, uma vez que a polarização deste eletrodo foi realizada em $-0,2$ V e não em $-0,6$ V onde ocorre a transição de esmeraldina a leucoesmeraldina neste compósito (vide Fig. 3.5). Por outro lado, os diagramas do plano complexo dos compósitos polarizados a $0,2$ V apresentam um comportamento capacitivo (vide Fig. 3.9), isto é, os valores de capacitância são praticamente independentes da frequência, de acordo com $C = 1 / 2\pi fZ''$. Neste potencial, o espectro inteiro é deslocado a valores de impedância menores e os valores de R_{ct} se aproximam de zero, evidenciando a transição da forma isolante para a condutora da Pani. Todos os compósitos apresentam um intervalo de transição de $-0,2$ V a $0,0$ V (Fig. 3.10). Além disso, observa-se também que os compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C usando $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ apresentam o mesmo comportamento, independentemente da metodologia utilizada. Por outro lado, os valores de R_{ct} do compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C usando $CuSO_4$ preparado pela metodologia **B**, quando polarizado a potenciais negativos, são maiores do que aqueles do compósito preparado pela metodologia **A**. Este resultado está consistente com a micrografia (Fig. 3.11 a) do compósito preparado pela metodologia **B** que mostra uma morfologia mais homogênea, com o filme polimérico revestindo totalmente as microfibras de carbono e, portanto, mais espesso do que aquele preparado pela metodologia **A** (Fig. 3.11 b). Esta maior espessura do filme dificulta a difusão dos contra-íons para o interior da matriz polimérica e, conseqüentemente, a sua transição de isolante a condutor.

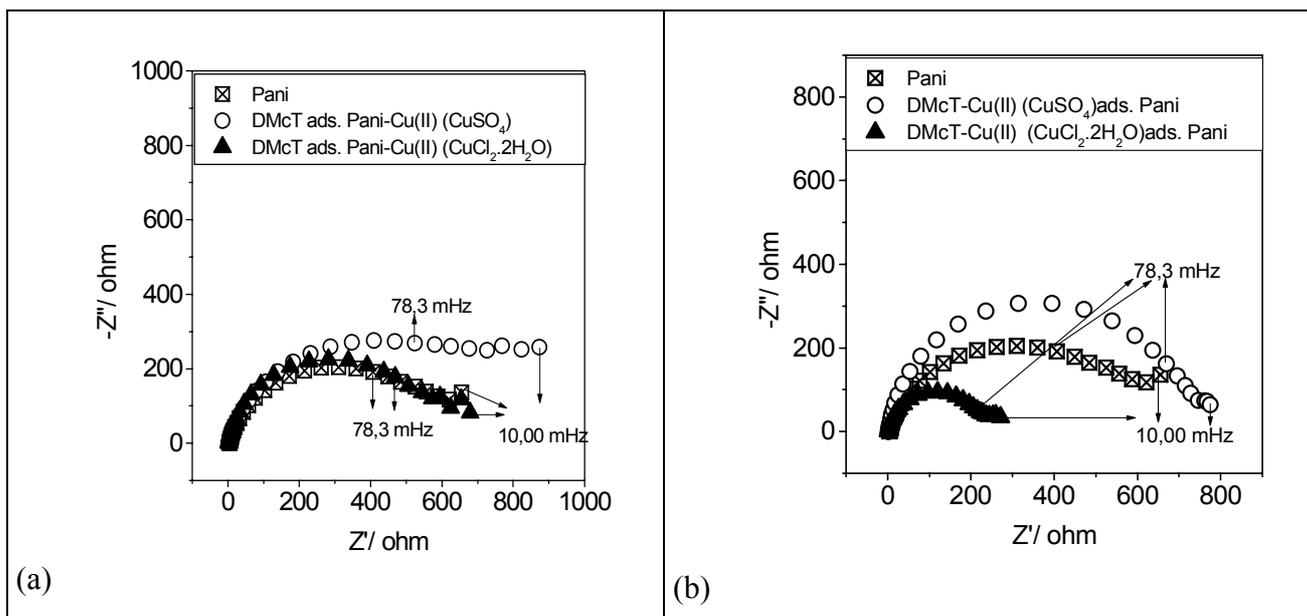


FIGURA 3.8 – Diagramas do plano complexo dos compósitos preparados pelas metodologias **A** (a) e **B** (b) polarizados a -0,2 V em soluções aquosas de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

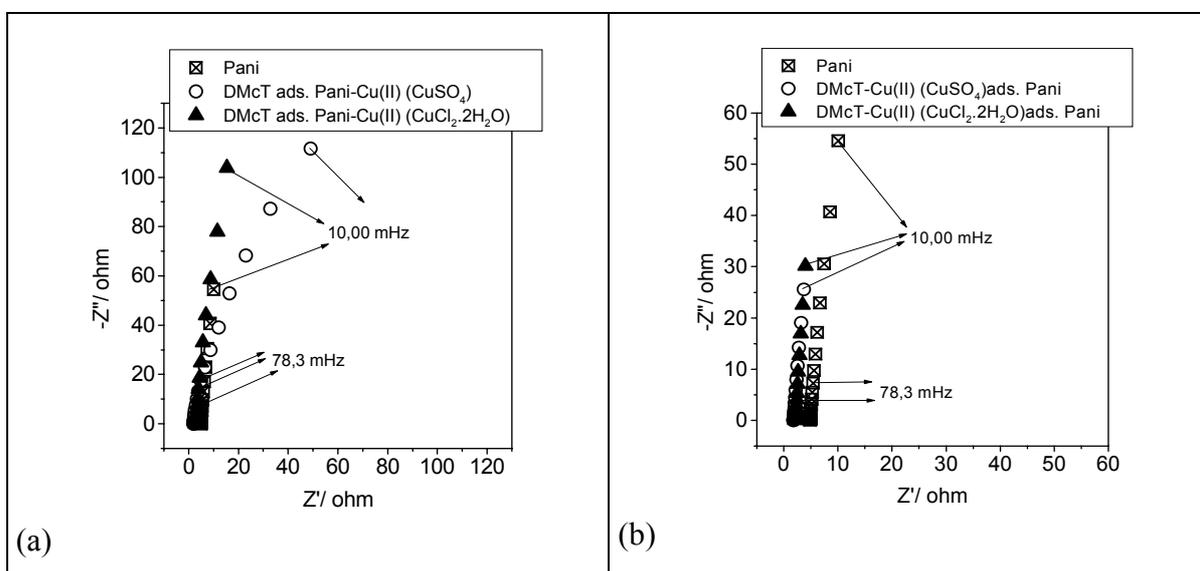


FIGURA 3.9 – Diagramas do plano complexo dos compósitos preparados pelas metodologias **A** (a) e **B** (b) polarizados a 0,2 V em soluções aquosas de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

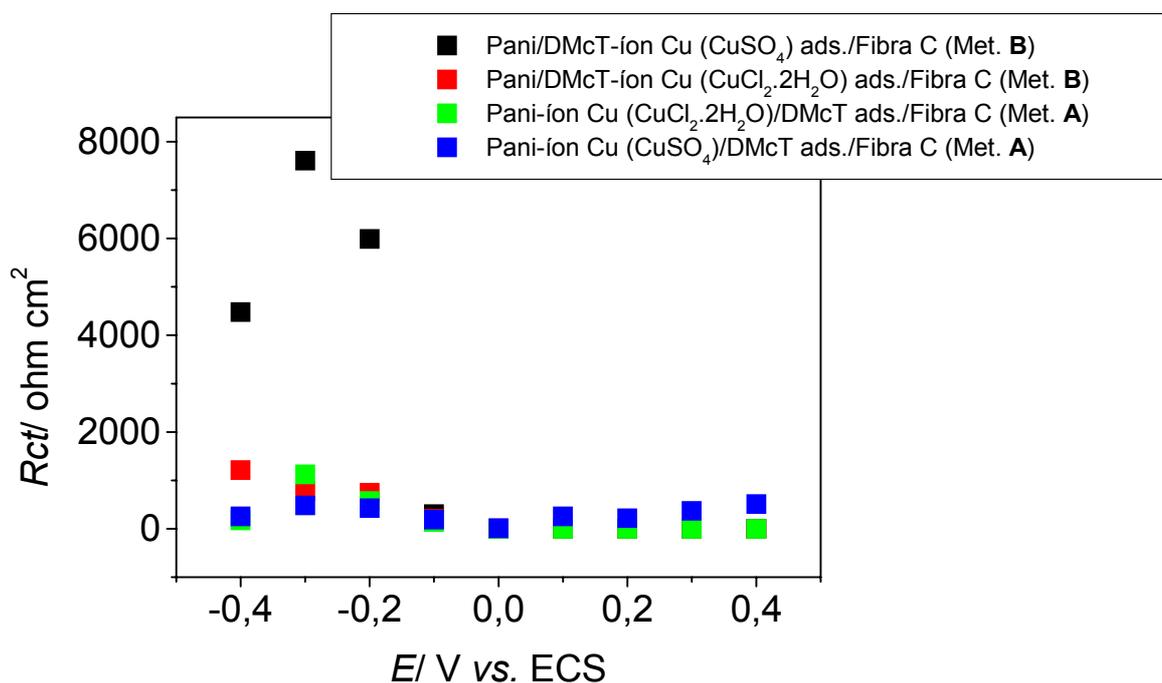
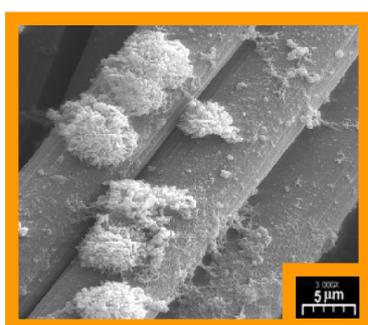
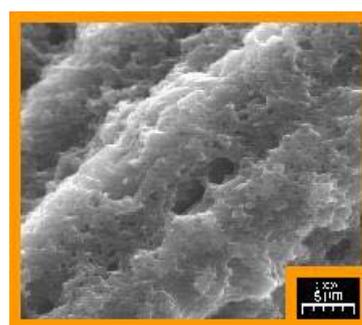


FIGURA 3.10 - Resistência à transferência de carga como função do potencial aplicado para os compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparados pelas metodologias **A** e **B** e usando diferentes sais de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CuSO_4).



a)



b)

FIGURA 3.11 – Micrografias de MEV dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C usando CuSO_4 preparados pelas metodologias **A** (a) e **B** (b).

Na Fig. 3.12 está representada graficamente a variação dos valores de capacitância dos compósitos como função do potencial aplicado. Os valores de capacitância foram calculados utilizando-se os resultados a $78,3 \text{ mHz}$. Percebe-se

um abrupto incremento nesses valores de capacitância justamente na região de potenciais positivos onde o filme de polianilina torna-se condutor. A potenciais mais negativos, observa-se que os valores de capacitância são da ordem de μF , o que descreve melhor a interface metal/eletrólito, ou seja, fibra C / eletrólito. A potenciais positivos, estes valores são da ordem de mF , caracterizando a interface polímero/eletrólito. Observa-se também que os compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / Fibra de C preparados pela metodologia **B** independentemente do sal usado, apresentaram os maiores valores de capacitância a potenciais positivos do que aqueles preparados pela metodologia **A**. Este resultado está consistente com as micrografias (Fig. 3.13 c) e d)) dos compósitos preparados pela metodologia **B**, que mostram uma morfologia mais homogênea e porosa, com o filme polimérico revestindo totalmente as microfibras de carbono e, portanto, com uma maior área ativa em contato com o eletrólito do que aqueles preparados pela metodologia **A** (Fig. 3.13 a) e b)).

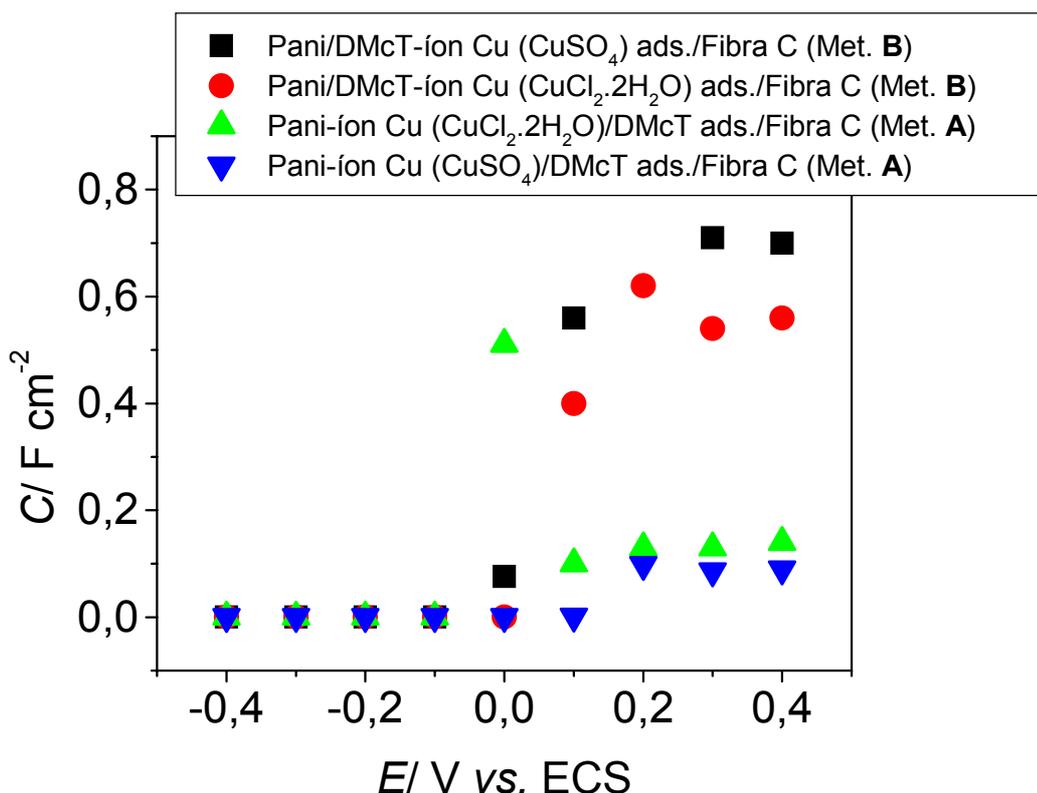


FIGURA 3.12 - Capacitância como função do potencial aplicado para compósitos Pani(DMcT- Cu(II)) / fibra C (área geométrica de $\cong 2 \text{ cm}^2$) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparados pelas metodologias **A** e **B** e usando diferentes sais de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CuSO_4).

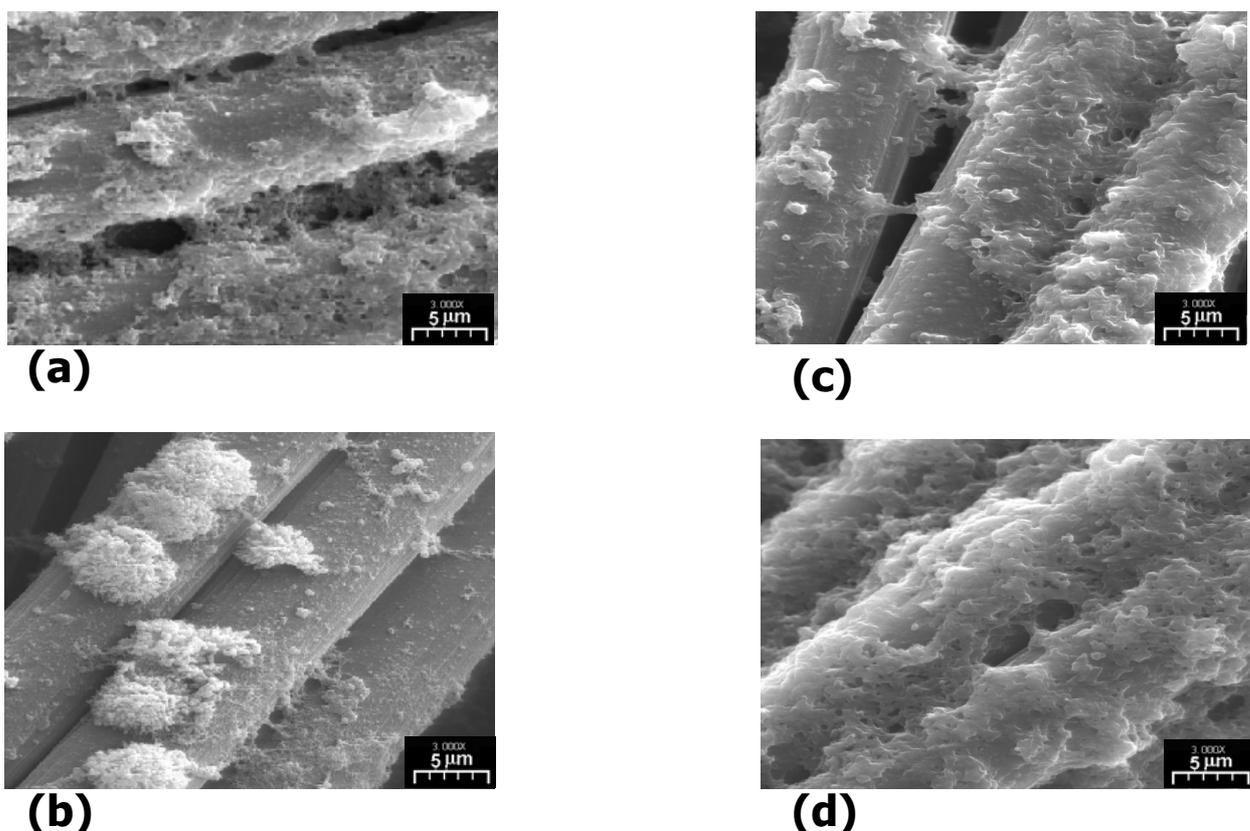
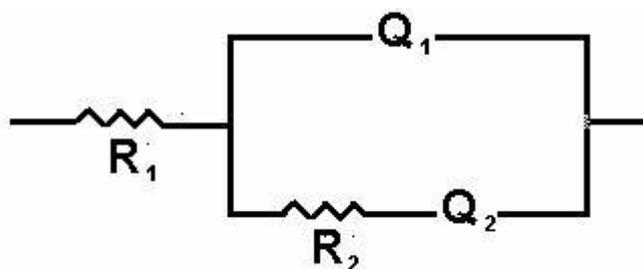


FIGURA 3.13 - Micrografias de MEV dos compostos Pani(DMcT- Cu(II)) / fibra C, preparados com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (metodologias **A** (a) e **B** (c)), e com CuSO_4 (metodologias **A** (b) e **B** (d)). Amplificação de 3000x.

3.3.1 – Circuitos elétricos propostos para os compostos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pela metodologia B

Para o composto Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fonte de Cu(II), polarizado catodicamente a -0,2 V, os espectros simulados a partir do circuito elétrico proposto $R_1(Q_1(R_2Q_2))$ (vide Quadro 3.1) se ajustaram aos experimentais, conforme observado nos gráficos de Nyquist e Bode mostrados na Fig. 3. 14. Neste circuito R_1 representa a resistência da solução, Q_1 a capacitância da dupla camada elétrica (interface fibra C / solução), R_2 a resistência à transferência de carga e Q_2 a capacitância do composto polimérico (interface polímero / solução). Q_1 e Q_2 são elementos de fase constante (CPEs). Um elemento de fase constante é utilizado na análise de espectros de impedância, ao invés de capacitância pura, pois um circuito RC nem sempre é suficiente para uma descrição apropriada da resposta a.c. de um

eletrodo (RAMMELT E REINHARD, 1990). CPE é sempre utilizado quando o material analisado não é homogêneo, como é o caso dos materiais poliméricos analisados neste trabalho. A representação da impedância de Q é dada por: $Z_{Q(\omega)} = K^{-1} (j.\omega)^{-n}$ onde ω é a frequência angular, j é a unidade imaginária e n varia de 0 a 1, tendo dimensões de $S^{-1} s^{-n}$. Se $n = 0$, Q torna-se uma resistência $R = K^{-1}$, se $n = 1$, Q torna-se uma capacitância $C = K$ e para $n = 0,5$, a impedância corresponde à de transferência de carga conhecida como impedância de Warburg. Na Tabela 3.1 estão apresentados alguns parâmetros de ajuste.



QUADRO 3.1 – Circuito elétrico proposto para o composto Pani(DMCT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** utilizando $CuCl_2.2H_2O$ como fonte de Cu(II). R_1 representa a resistência da solução, Q_1 a capacitância da dupla camada elétrica (interface fibra C / solução), R_2 a resistência à transferência de carga e Q_2 a capacitância do composto polimérico (interface polímero / solução).

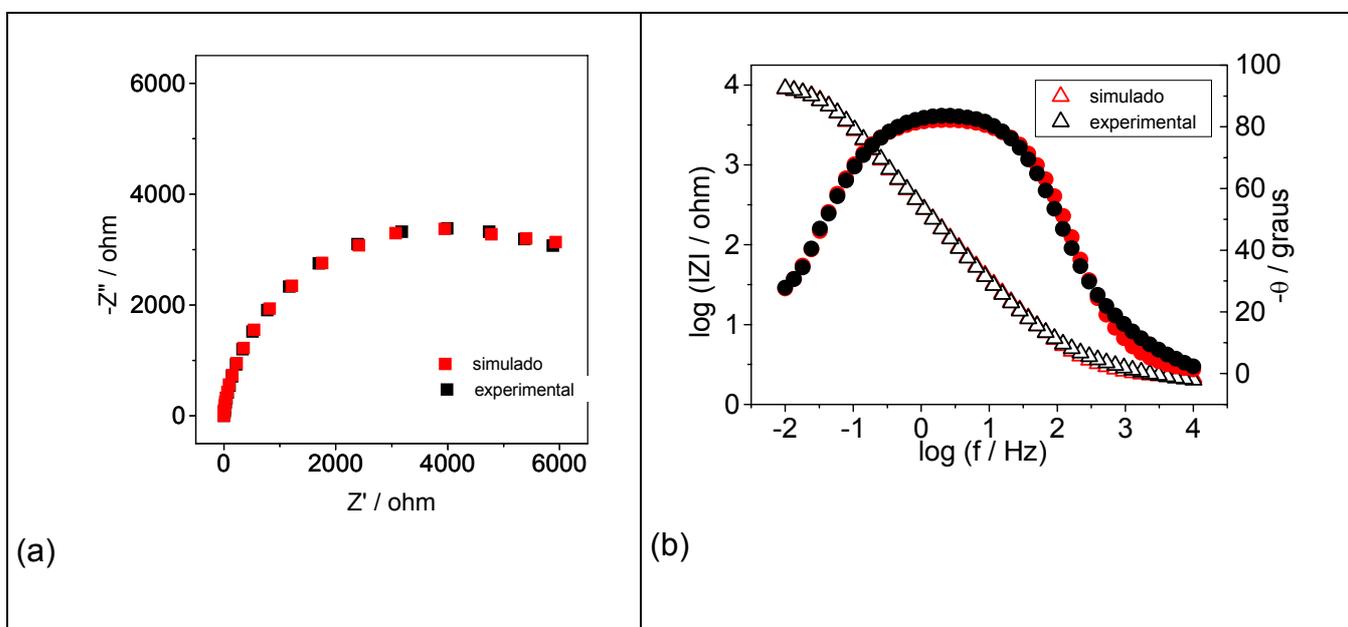


FIGURA 3.14 – Diagramas experimentais e simulados do plano complexo (Nyquist) (a) e de Bode (b) do composto Pani(DMCT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** (utilizando $CuCl_2.2H_2O$), como fonte de Cu(II), polarizado a -0,2 V em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

TABELA 3.1 – Parâmetros elétricos para o compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** (utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de Cu(II), polarizado a $-0,2 \text{ V}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Ajuste para $R_1(Q_1(R_2Q_2))$.

Parâmetros elétricos	Resultados do ajuste
R_1 / ohm	2,10
$Q_1 / \text{S}^{-1} \text{ s}^{-n}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
n_1	0,93
R_2 / ohm	$7,2 \cdot 10^3$
$Q_2 / \text{S}^{-1} \text{ s}^{-n}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
n_2	0,82

No entanto, quando este mesmo compósito é polarizado anodicamente a $0,2 \text{ V}$, a Pani encontra-se em sua forma condutora (esmeraldina) e o circuito elétrico anteriormente proposto pode ser simplificado, pois os valores de resistência à transferência de carga tendem a zero e, portanto, a forma do espectro pode ser representada por uma combinação em série R_1Q_2 . Os espectros simulados a partir deste circuito elétrico se ajustaram aos experimentais, conforme observado nos gráficos de Nyquist e Bode mostrados na Fig. 3. 15. Na Tabela 3.2 estão apresentados alguns parâmetros de ajuste.

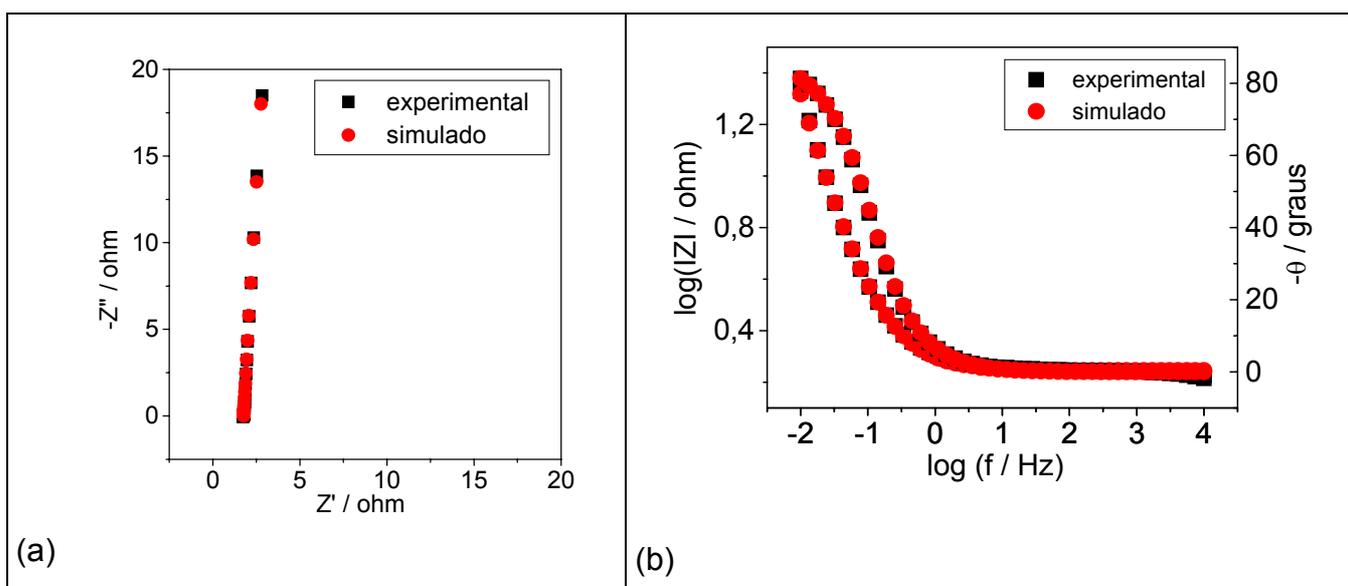


FIGURA 3.15 – Diagramas experimentais e simulados do plano complexo (Nyquist) (a) e de Bode (b) do compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** (utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de Cu(II), polarizado a $0,2 \text{ V}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 3.2 – Parâmetros elétricos para o compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** (utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de Cu(II), polarizado a 0,2 V em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Ajuste para R_1Q_2 .

Parâmetros elétricos	Resultados do ajuste
R_1 / ohm	2,00
Q_2 / $\text{S}^{-1} \text{s}^{-n}$	0,8
n_2	0,86

3.4 - Testes de carga e descarga dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C em eletrólito líquido

Testes de carga e descarga dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologias **A** e **B** foram feitos em uma câmara seca sob atmosfera de argônio, utilizando uma solução de carbonato de propileno, previamente seco em peneira molecular, contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} . Os processos foram conduzidos a uma densidade de corrente de 0,1 mA cm^{-2} . Os filmes foram carregados até 3,8 V e descarregados até 2,5 V, pois a potenciais maiores do que 4,0 V os compósitos poliméricos e o eletrólito líquido se degradam. Para cada compósito foram realizados 20 ciclos de carga e descarga.

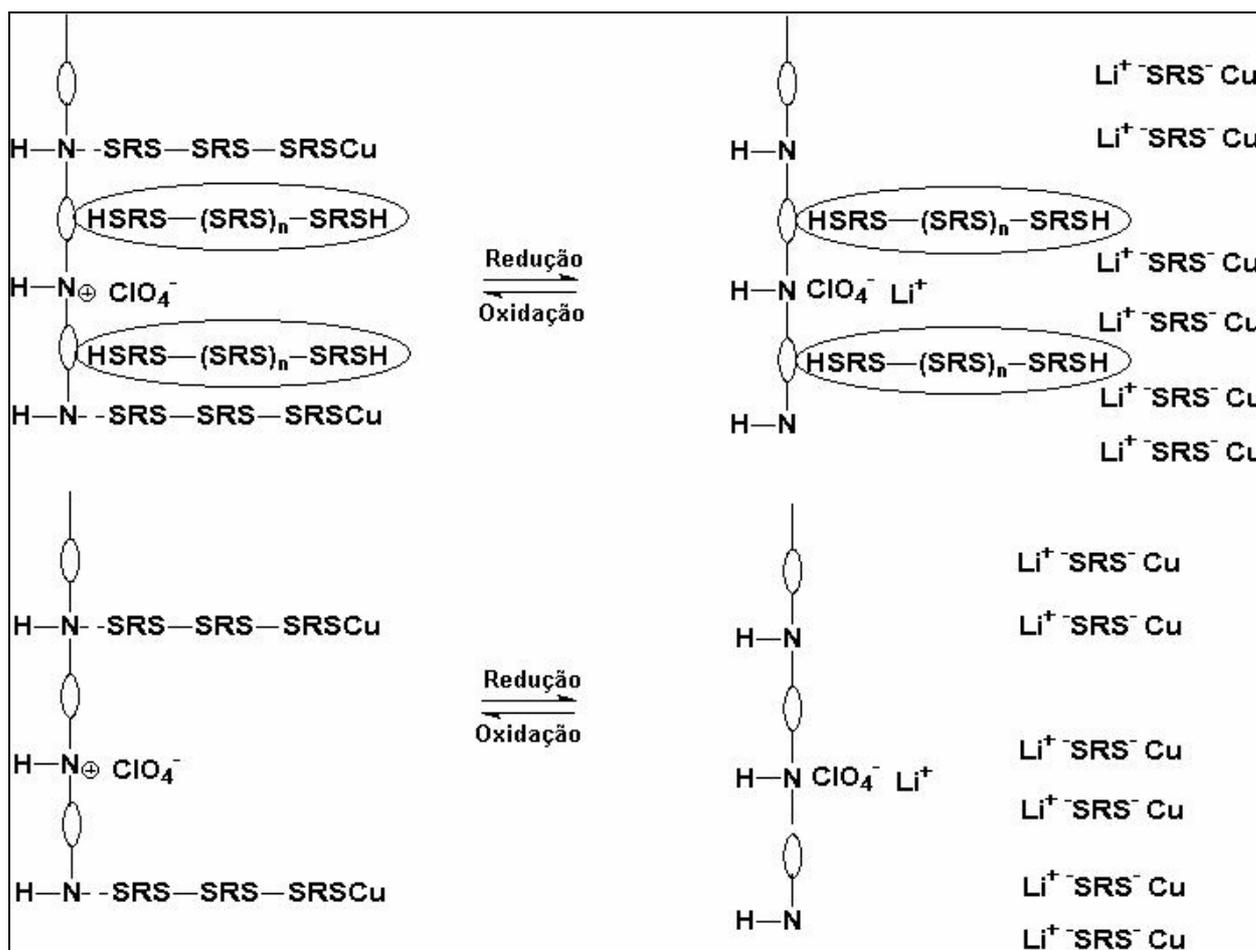
3.4.1 – Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C com o íon Cu incorporado pela metodologia **A**: adicionado ao eletrólito

As reações envolvidas no processo espontâneo (descarga) e no processo não espontâneo (carga) de uma bateria secundária de lítio e catodo de compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / Fibra C, estão representadas nas equações 1 (vide quadro 1) e a representação esquemática dessa bateria está mostrada na Fig. 3.16.

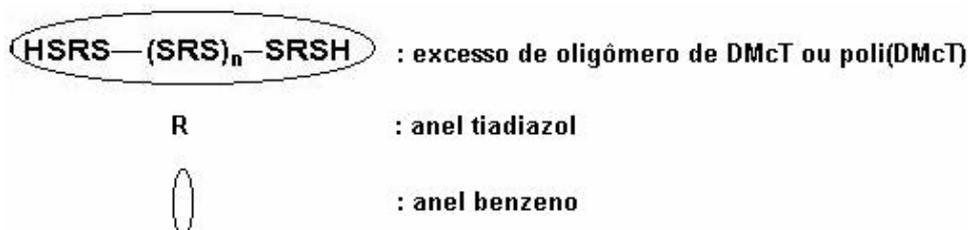
Na Fig. 3.17 está mostrado graficamente o potencial vs. a capacidade de descarga obtida para o compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C com o íon Cu incorporado pela metodologia **A**. Observa-se que este compósito não apresentou um resultado satisfatório como catodo da bateria. A capacidade de carga obtida para o 1º ciclo foi da ordem de 90 mA h g^{-1} , enquanto que a de descarga foi de 32 mA h g^{-1} . Portanto, apresentou uma eficiência coulômbica baixa, da ordem de 35,6 %.

Entretanto, após 20 ciclos a capacidade de carga sofreu um decréscimo, atingindo o valor de 25 mA h g⁻¹ e a de descarga de 24 mA h g⁻¹ o que resultou em uma eficiência coulômbica de 96 %. Porém, como já relatado na introdução, OYAMA, POPE E SOTOMURA, 1997 obtiveram uma capacidade de descarga de 260 mA h g⁻¹ quando utilizaram um compósito Pani(DMcT-Cu(II)) preparado via química (vide TABELA 3.7).

Equação 1:



QUADRO 3.2 - Reações envolvidas no processo espontâneo (descarga) e no processo não espontâneo (carga) de uma bateria secundária de lítio tendo como catodo, compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / Fibra C, onde:



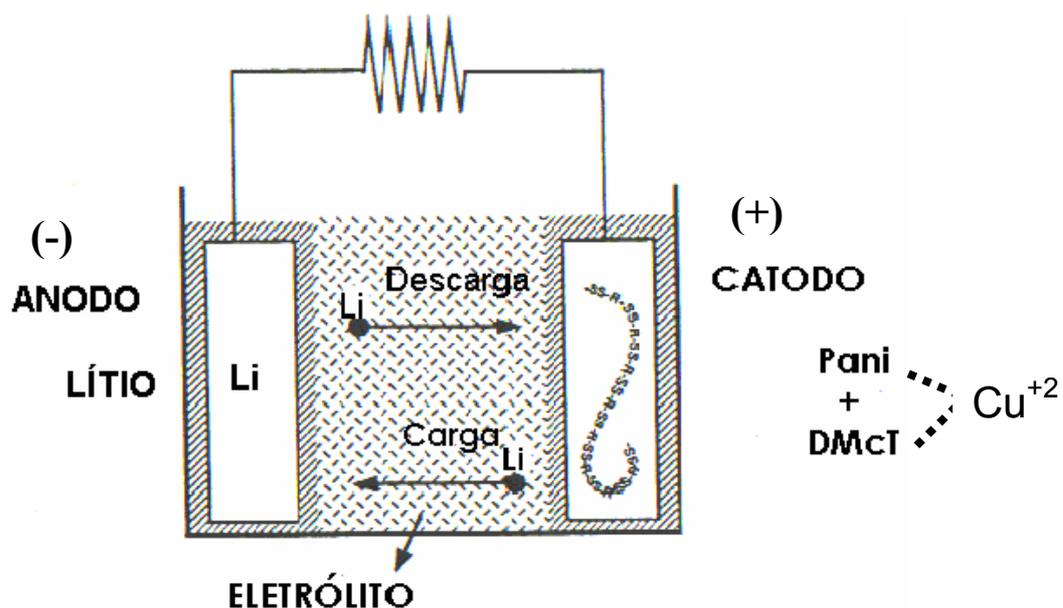


FIGURA 3.16 – Representação da bateria secundária de lítio com anodo de lítio e catodo de compósito Pani(DMcT-Cu(II))/ fibra C, em solução de LiClO₄ 1 mol L⁻¹ em carbonato de propileno.

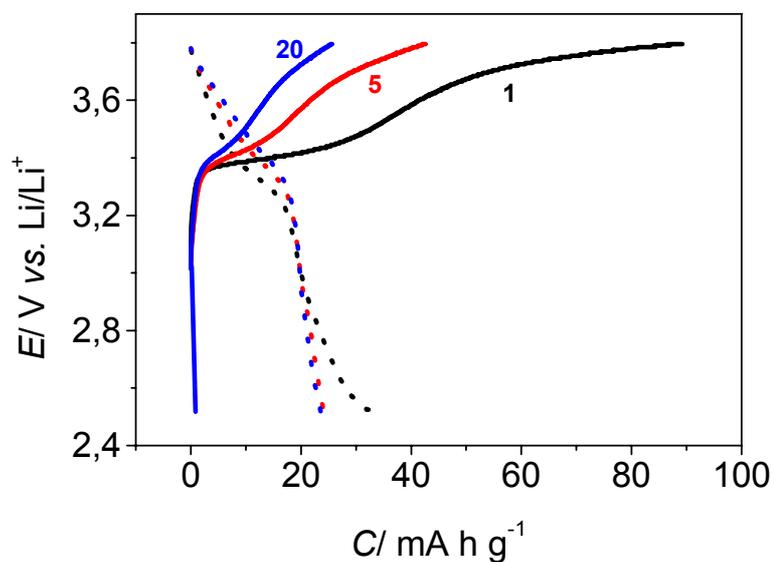


FIGURA 3.17 – Potencial como função da capacidade da célula Li / LiClO₄ 1 M / compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia A, após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa de 5,1 mg.

Portanto, concluímos que esta metodologia não resulta em um compósito viável como catodo em baterias secundárias, porque provavelmente, quando o cobre é adicionado conjuntamente com a anilina ocorre uma complexação

entre o cobre e o nitrogênio imina da polianilina, diminuindo assim a probabilidade do cobre complexar com o enxofre do DMcT, ou mesmo do nitrogênio imina da Pani complexar com o enxofre do grupo tiol do DMcT. Somente estes últimos complexos relatados são os responsáveis pela ação catalítica da Pani sobre o mecanismo redox do DMcT. Portanto, quando não há formação destes complexos, não há aceleração das reações redox do DMcT, o que resulta em baixos valores de capacidade, pois as reações redox que prevalecem no processo de carga e descarga são da Pani e a capacidade de descarga teórica da Pani é de somente 65 mA h g^{-1} (vide Tabela 3.3). Além disso, observou-se também que houve a dissolução do filme de polianilina contendo o íon cobre durante o início do teste de carga e descarga, o que ajuda a diminuir ainda mais o valor da capacidade de descarga experimental deste compósito. Esta dissolução foi detectada tanto visualmente quanto pelos valores das cargas anódicas obtidas antes e após a realização dos testes de carga e descarga, através da integração das curvas dos voltamogramas cíclicos mostrados na Fig. 3.18. A carga anódica antes da realização dos testes de carga e descarga era de $586,9 \text{ mC}$ e após a realização passou para $285,3 \text{ mC}$ (vide Fig. 3.18). Nestes voltamogramas observa-se dois picos anódicos, o pico I corresponde à oxidação do Cu(I) a Cu(II) e o pico II corresponde à oxidação do complexo formado entre o nitrogênio imina da Pani e o íon Cu e suas respectivas reduções. Na Fig. 3.19 é mostrado graficamente a capacidade de descarga a $2,6 \text{ V vs.}$ número de ciclos onde observa-se um decréscimo nos valores de capacidade nos primeiros ciclos (até o 5º ciclo) e depois uma estabilização em $\approx 23 \text{ mA h g}^{-1}$ para os demais ciclos. Este decréscimo dos valores de capacidade de descarga dos compósitos de DMcT é comum em eletrólito líquido. Segundo LI, ZHAN E ZHOU (2003), um filme de polipirrol revestindo um de poli(DMcT) apresentou uma capacidade de descarga inicial de 250 mA h g^{-1} e com o aumento do número de ciclos sofreu um decréscimo acentuado devido à dissolução do DMcT no eletrólito líquido, pois o filme de Ppy não era compacto o suficiente para inibir essa dissolução. Portanto, neste compósito preparado pela metodologia **A** como houve a dissolução do filme de Pani, permanecendo apenas uma camada fina, a camada interna de poliDMcT ficou exposta, ou seja, em contato direto com o eletrólito e conseqüentemente também deve ter se dissolvido com o aumento do número de ciclos. Portanto, o valor de 23 mA h g^{-1} está coerente quando comparado ao valor de 30 mA h g^{-1} para o filme de

poli(DMcT) após 3 ciclos em CE/DMC contendo 1 M LiClO₄ (LI, ZHAN E ZHOU, 2003) (vide Tabela 3.7).

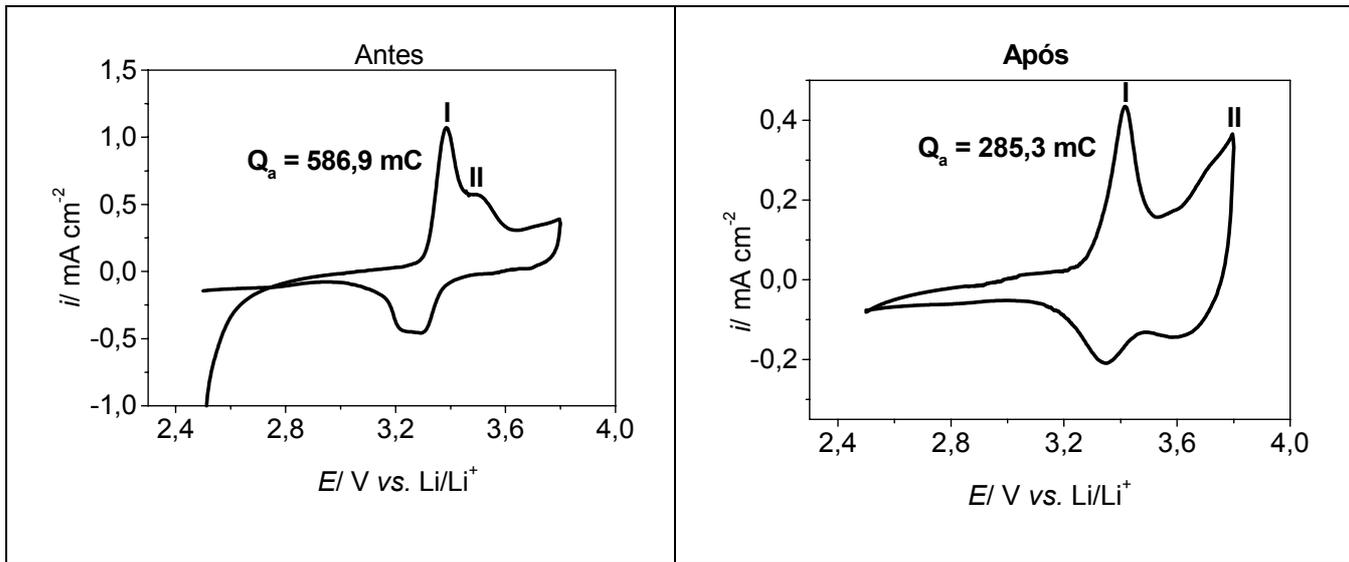


FIGURA 3.18 – Voltamogramas cíclicos do composto preparado pela metodologia **A** em solução de carbonato de propileno contendo LiClO₄ 1 mol L⁻¹ a 0,4 mV s⁻¹ antes e após 20 ciclos de carga e descarga.

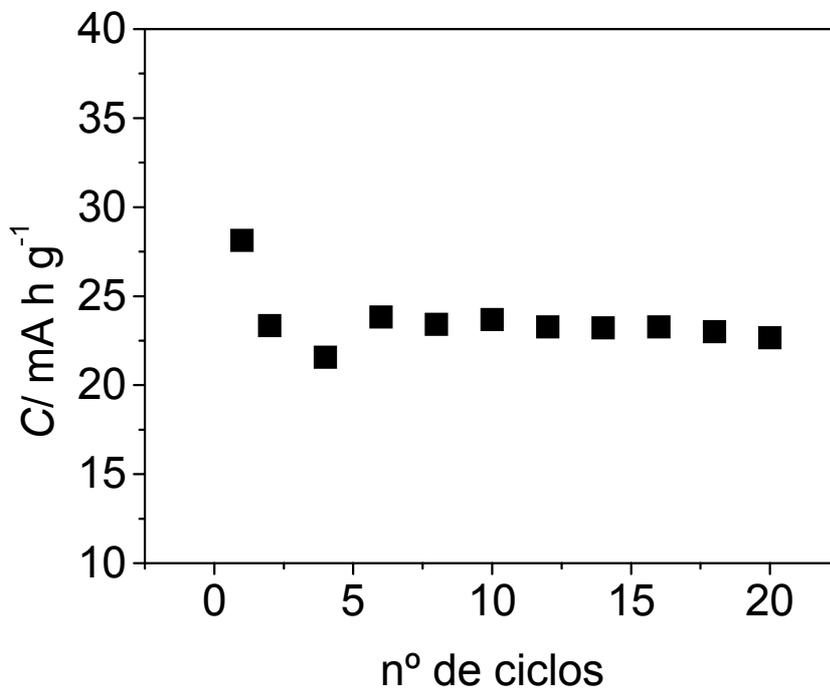


FIGURA 3.19 – Capacidade de descarga como função do número de ciclos da célula Li / LiClO₄ 1 M / composto Pani(DMcT–Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **A**.

3.4.2 – Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C com o íon Cu incorporado pela metodologia **B**: adsorvido à fibra C

Na Fig. 3.20 está mostrado graficamente o potencial vs. a capacidade de carga e descarga obtida para o compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C, com o íon Cu incorporado pela metodologia **B**. Observa-se que este compósito como catodo, ao contrário do anterior, apresentou um resultado satisfatório. As capacidades de carga e descarga obtidas para o 1º ciclo foram da ordem de 112 mA h g^{-1} . Portanto, a eficiência coulômbica obtida para este ciclo foi de 100 %. Para o 20º ciclo, as capacidades de carga e descarga obtidas foram respectivamente, 118 mA h g^{-1} e 120 mA h g^{-1} , o que resultou em uma eficiência coulômbica de 101,7 %. Este aumento do valor de capacidade de descarga de 112 mA h g^{-1} para 120 mA h g^{-1} é atribuído ao aumento do número sítios disponíveis, em decorrência do aumento do tempo de imersão do polímero no eletrólito durante os ciclos de cargas e descargas, considerando-se a propriedade de relaxação da cadeia polimérica durante os processos redox. Segundo relatado por OTERO *et al.* (1996), a relaxação é entendida como um rearranjo na conformação das cadeias, segundo um mecanismo eletrohidromecânico. Tal rearranjo ocorreria durante a polarização anódica do polímero, favorecido pela repulsão elétrica entre as cargas positivas presentes nas cadeias vizinhas, permitindo a abertura de canais e a penetração de contra-íons solvatados (vide Fig. 3.21 a)). Assim, a mudança reversa de conformação com a expulsão de contra-íons e fechamento dos canais ocorreria durante a polarização catódica (vide Fig. 3.21 b)).

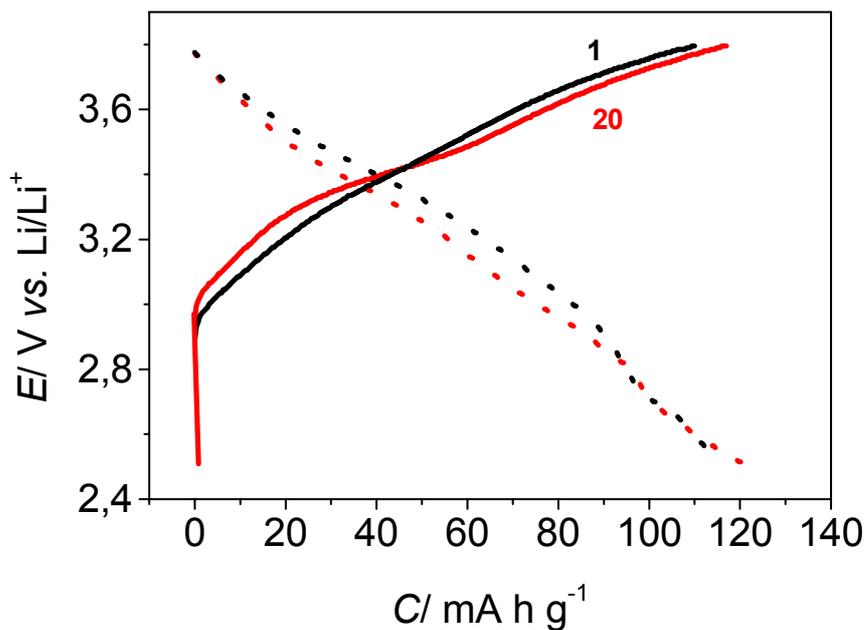


FIGURA 3.20 – Potencial como função da capacidade da célula Li / LiClO₄ 1 M, CP / composto Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B**, após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa de 1,0 mg.

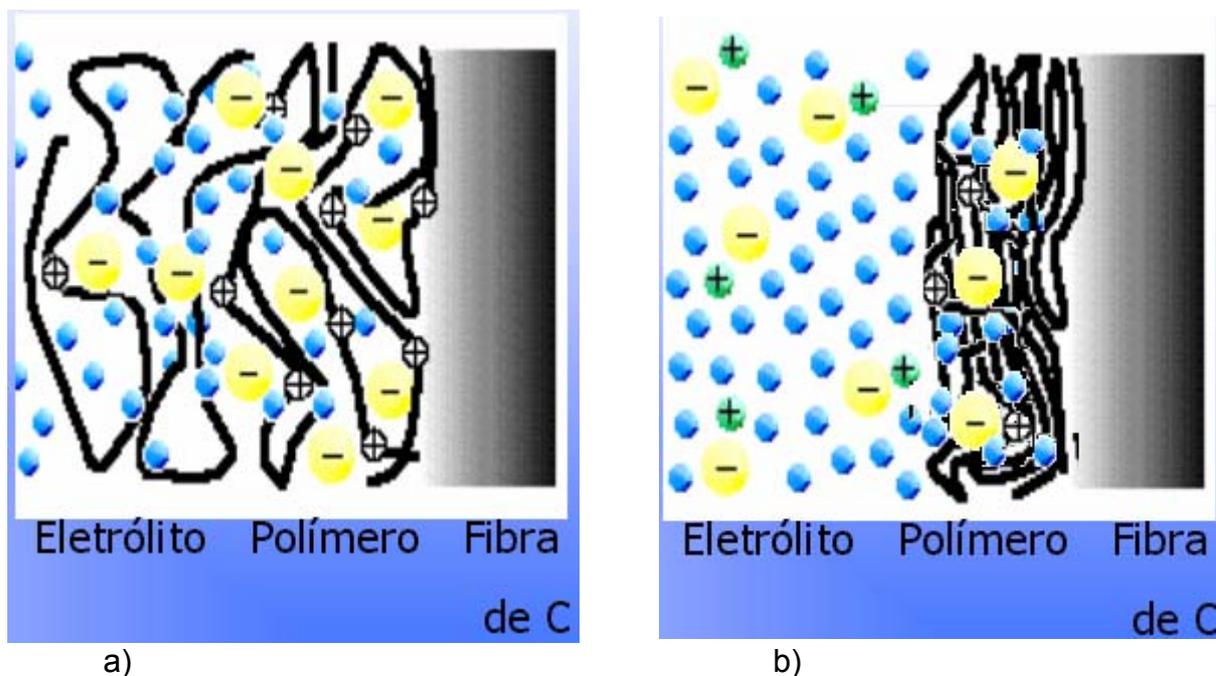


FIGURA 3.21 – Propriedade de relaxação da cadeia polimérica durante os processos de oxidação (a) e redução (b) (OTERO *et al.*, 1996).

As eficiências coulômbicas obtidas, tanto para o 1º ciclo quanto para o último ciclo, indicam que este compósito é bastante satisfatório como catodo, pois apresenta uma boa reversibilidade de suas reações redox durante o processo de carga e descarga e portanto, uma boa estabilidade durante a ciclagem.

Um fato interessante observado durante estes testes de carga e descarga é que apesar da capacidade ter se mantido constante ao longo dos 20 ciclos de carga e descarga, houve dissolução do filme comprovada tanto visualmente quanto pelas cargas dos voltamogramas cíclicos realizados antes e após os testes de carga e descarga (vide Fig. 3.22). A carga anódica antes da realização dos testes de carga e descarga era de 253,5 mC e após a realização passou para 187,6 mC (vide Fig. 3.22). No voltamograma cíclico realizado antes dos testes de carga e descarga, observa-se a presença de dois picos anódicos, o pico I corresponde à oxidação do Cu(I) a Cu(II) e o pico II corresponde à oxidação do complexo formado entre o nitrogênio imina da Pani e o íon Cu e suas respectivas reduções. Entretanto, no voltamograma cíclico realizado após os testes de carga e descarga observa-se três picos anódicos, o pico I corresponde à oxidação do complexo íon Cu-DMcT, pico II corresponde à oxidação do Cu(I) a Cu(II) e o pico III, à oxidação do complexo formado entre o nitrogênio imina da Pani e o íon Cu (e suas respectivas reduções). Portanto, o aparecimento do pico correspondente à oxidação do complexo íon Cu-DMcT adsorvido à fibra C indica que provavelmente houve a dissolução do complexo formado entre Pani - íon Cu, permanecendo a fibra de C revestida pelo complexo de íon Cu – DMcT em algumas regiões e por um filme fino de Pani-íon Cu em outras regiões. Então, concluímos que um filme fino de polianilina é suficiente para catalisar as reações redox do DMcT, e que a presença do complexo íon Cu-enxofre do DMcT é extremamente importante para a estabilidade do compósito durante a ciclagem dos processos de carga e descarga. Assim, o compósito apresenta uma alta capacidade de descarga devido à alta capacidade teórica de armazenagem energética do DMcT e a mantém durante as sucessivas ciclagens de carga e descarga. Portanto, nos testes finais de carga e descarga a serem realizados em eletrólito polimérico, um filme fino de polianilina será utilizado para revestir a fibra de C contendo DMcT – íon Cu adsorvidos.

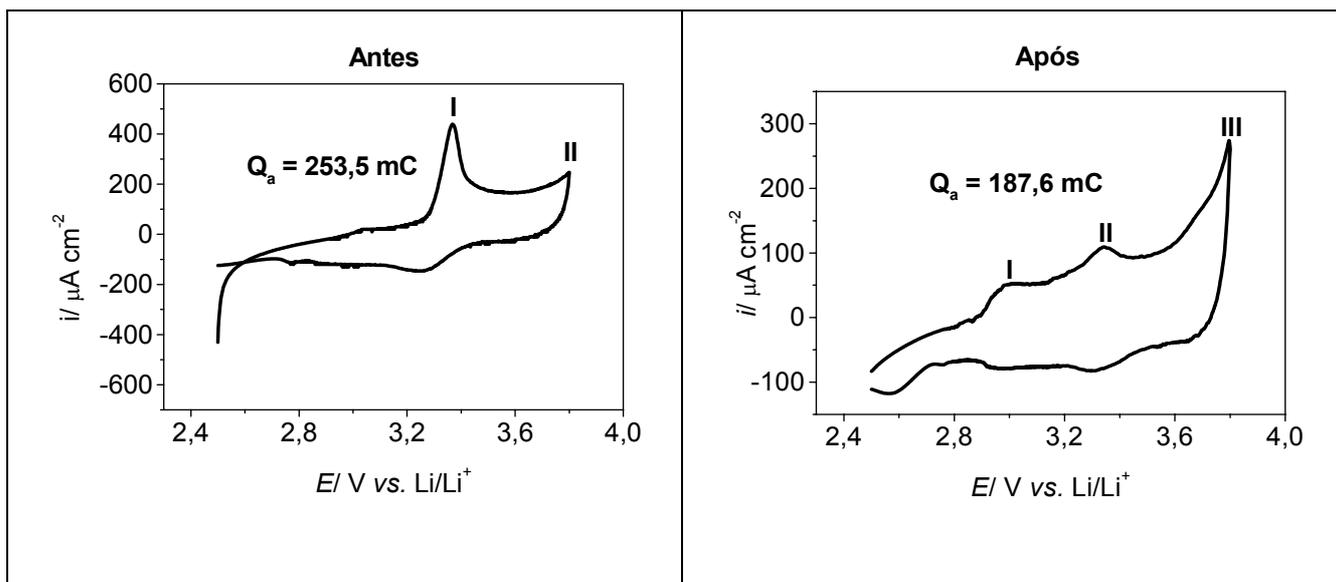


FIGURA 3.22 – Voltamogramas cíclicos do composto preparado pela metodologia **B** em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} a $0,4 \text{ mV s}^{-1}$ antes e após 20 ciclos de carga e descarga.

A Fig. 3.23 mostra a capacidade de descarga a $2,6 \text{ V vs.}$ número de ciclos, onde observa-se um acréscimo nos valores de capacidade nos primeiros ciclos (até o 8º ciclo) e um decréscimo até o 14º ciclo seguido por uma estabilização até o 20º ciclo em torno de 110 mA h g^{-1} . O acréscimo dos valores de capacidade de descarga deve-se provavelmente ao aumento do número de sítios redox disponíveis à medida que aumenta o tempo de imersão do polímero no eletrólito; o decréscimo pode ser entendido porque após o 8º ciclo a dissolução progrediu, e provavelmente também um pouco do complexo formado entre o DMcT e o íon Cu tenha se dissolvido. Portanto o este composto preparado pelo proc. **B** parece ser um material promissor como catodo em baterias secundárias de lítio. Para tentar resolver o problema da dissolução do filme polimérico, testes de carga e descarga foram realizados em eletrólito polimérico.

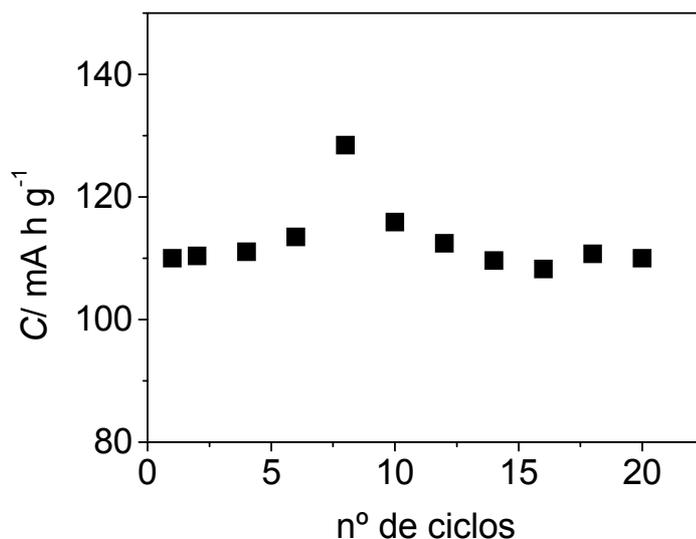


FIGURA 3.23 – Capacidade de descarga como função do número de ciclos da célula Li / LiClO₄ 1 M, CP / compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia B.

3.5 – Estudo do eletrólito polimérico (EP)

Recentemente, foi relatado que eletrólitos géis compostos por poliacrilonitrila (PAN), carbonato de etileno e perclorato de lítio na razão molar 50,7:36,6:12,7 apresentam condutividade iônica de 2×10^{-4} S cm⁻¹ a 25 °C. Comparado com os eletrólitos baseados em PEO, o complexo baseado em PAN e sal de lítio tem algumas vantagens: alta condutividade e boas propriedades mecânicas a temperatura ambiente. HUANG *et al.* (1996) têm realizado estudos sistemáticos em eletrólitos poliméricos compostos por PAN-PC-EC-LiClO₄. A maioria dos resultados mostra condutividade de $2,5 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹ e um número de transferência para o íon lítio de 0,36. Este eletrólito baseado em PAN tem sido usado em baterias de lítio e supercapacitores. Portanto, devido a todos esses fatores houve o interesse em utilizar um eletrólito polimérico composto de PAN na bateria teste deste trabalho. Entretanto, devido ao alto custo deste polímero foi necessário substituí-lo por um copolímero a base de poliacrilonitrila

Como a preparação do gel exigia a solubilização do polímero através de aquecimento, realizou-se uma termogravimetria para verificar as possíveis perdas de massa na faixa de temperatura utilizada durante a formação do gel polimérico

(até 120° C). No termograma massa como função da temperatura de PAN / PVA, observa-se que até a 197,4 °C ocorre apenas a evaporação de água que compõe 1% da amostra (vide Fig. 3.24). O copolímero começa a degradar-se a partir de 300 °C e a 500 °C ocorre sua maior perda de massa, conforme mostra a Tabela 3.3. Observa-se também um resíduo de 1,696 % que corresponde provavelmente à formação de radicais a 600 °C. Portanto, pôde-se certificar que o aquecimento a 120 °C não causaria decomposição do copolímero.

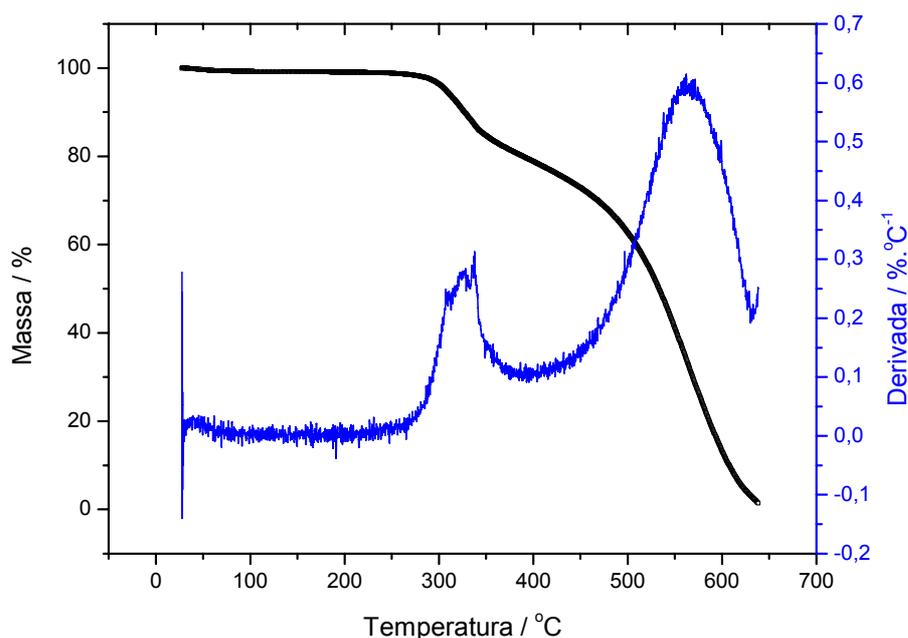


FIGURA 3.24 – Termograma do copolímero PAN / PVA fornecido pelo grupo Radicy Group Crylor - Brasil.

TABELA 3.3 – Eventos de perda de massa do copolímero PAN / PVA no termograma da Fig. 3.24.

Temperatura / °C	Perda de massa / %
27,50 – 197,4	0,9196
197,4 – 332,0	10,36
332,0 – 389,5	8,771
389,5 – 637,0	78,26

Resíduo: 1,696 %

Em seguida, foi feita uma análise por espectroscopia vibracional FT – IR do copolímero tanto na sua forma pó como na sua forma líquida, dissolvido em carbonato de propileno. Fez-se também um espectro de IR também do carbonato de propileno para efeito de comparação. Na Fig. 3.25 encontram-se os espectros de FT – IR dos copolímeros de PAN / PVA na presença e na ausência de carbonato de propileno. As posições das bandas indicam uma boa concordância entre o espectro de copolímero PAN / PVA usado neste trabalho e o espectro de IR de PAN e de carbonato de propileno relatados na literatura (DEKI *et al.*, 2000 e RAJENDRAN, KANNAN e MAHENDRAN, 2000). As bandas que absorvem nas regiões características de ligações presentes na PAN são: C-H a 2940 cm^{-1} , $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2243 cm^{-1} , C-C a 1074 cm^{-1} e C-N a 1251 cm^{-1} ; a banda característica do carbonato de propileno é C=O a 1750 cm^{-1} . Portanto, a presença da banda nitrila a 2243 cm^{-1} no espectro de IV do copolímero em carbonato de propileno, apesar de ser menos intensa que a do copolímero puro devido a alta concentração de carbonato de propileno utilizada, comprova por outra via que é possível dissolver o copolímero em carbonato de propileno a $120\text{ }^\circ\text{C}$ sem que ocorra sua degradação. Além disso, esta banda merece uma atenção especial, pois quando variou-se a concentração de LiClO_4 durante a preparação do gel, sua intensidade decresceu e então surgiu uma nova a 2270 cm^{-1} (vide Fig.3.26) devido à interação entre os íons lítio e o grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ das moléculas de PAN (WANG *et al.*, 1996). Há um par de elétrons não-ligantes no átomo de N do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$, enquanto íon Li^+ tem um orbital vazio após os átomos de lítio perderem um elétron. Portanto, é fácil para o átomo de lítio ligar-se ao átomo de N₂ do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ (WANG *et al.*, 1996). Na Fig. 3.26, verifica-se também a ausência da banda observada no eletrólito líquido a 1770 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico C=O dos solventes (EC e PC). Esta ausência é concordante com a menor concentração de solventes no eletrólito polimérico, quando comparado ao eletrólito líquido. No espectro do eletrólito polimérico contendo a maior quantidade de PAN, observa-se também uma banda intensa em 2240 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, ausente no espectro do eletrólito líquido.

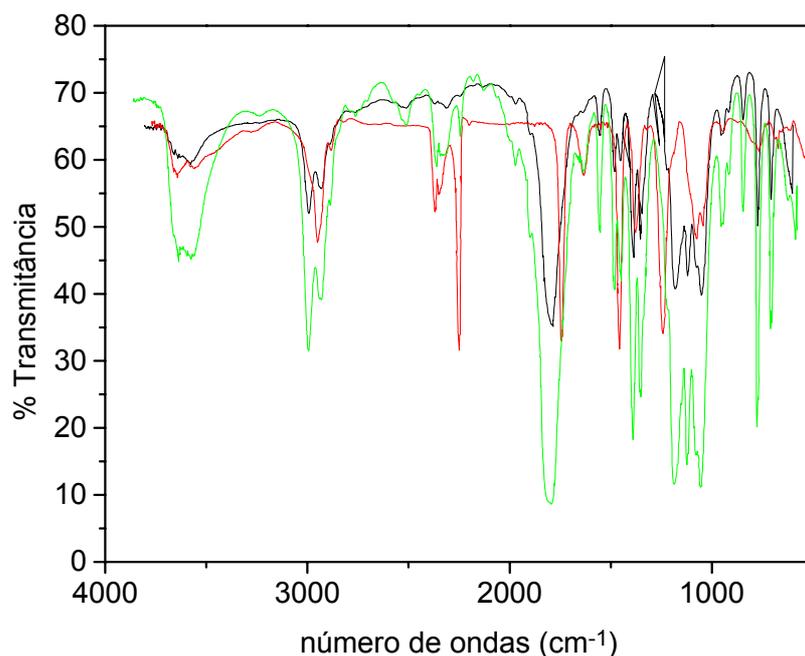


FIGURA 3.25 – Espectros de FT-IR de (--) carbonato de propileno; (--) copolímero PAN / PVA e ; (--) copolímero PAN / PVA em carbonato de propileno.

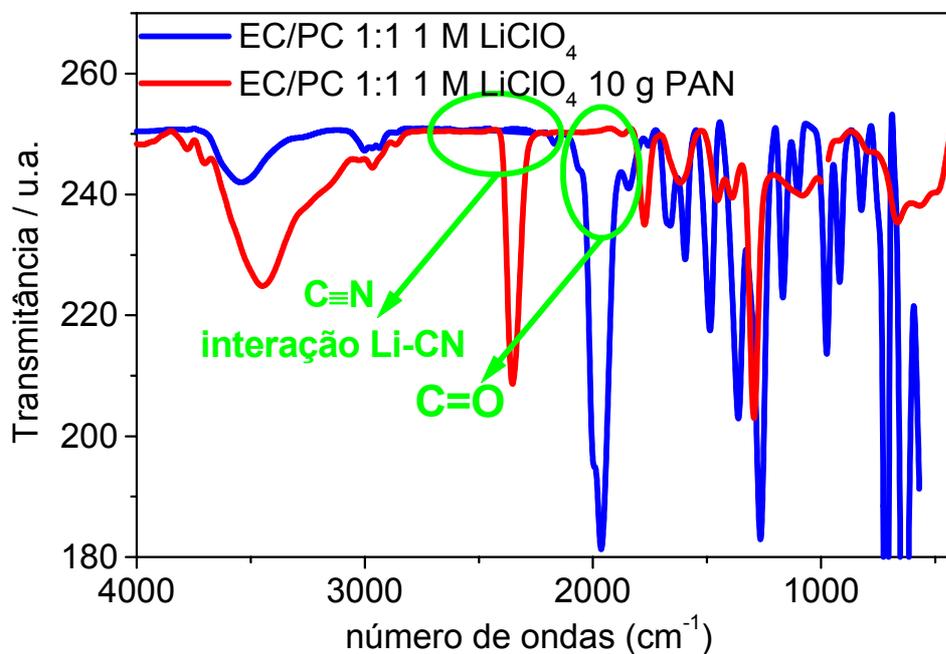


FIGURA 3.26 – Espectros de FT-IR dos eletrólitos poliméricos preparados com EC/PC 1:1, 1 M LiClO₄ e 10 g PAN / PVA (quantidade máxima) e na ausência de PAN / PVA.

3.5.1 – Medidas de estabilidade dos eletrólitos poliméricos com diferentes composições

As medidas de estabilidade dos eletrólitos poliméricos (EP) foram feitas através de voltametria cíclica, de $-1,0$ V a $3,8$ V a 1 mV s^{-1} durante 60 ciclos. A Fig. 3.27 mostra um pico catódico a $0,8$ V no 1º ciclo, correspondente ao depósito do lítio no eletrodo de Pt, através da reação: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$. Na varredura reversa, observa-se um pico anódico a 2 V, correspondente à dissolução do lítio, através da reação: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$. Este processo é reversível e as cinéticas das reações redox são rápidas, mas a reversibilidade tende a diminuir com o aumento da ciclagem. Além disso, observa-se que acima de 3 V ocorre a oxidação do eletrólito polimérico gelificado. Porém, esta corrente de oxidação diminui com a ciclagem e estabiliza a partir de 40 ciclos voltamétricos. Este fenômeno pode ser resultado da formação de uma camada passiva de LiCO_3 no eletrodo de Pt (KIM *et al.*, 1996).

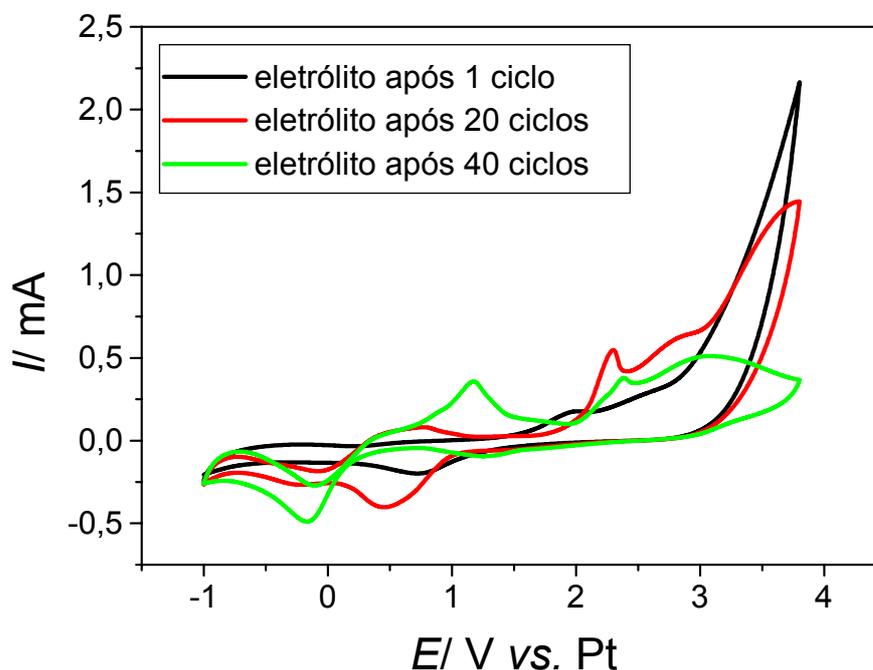


FIGURA 3.27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt, área de 2 cm^2 a 1 mV s^{-1} após 60 ciclos, tendo o EP a seguinte composição em mol%: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO_4 .

Um voltamograma realizado nas mesmas condições que o anterior, porém com a composição do eletrólito modificada, é mostrado na Fig. 3.28. A composição utilizada foi PAN/EC, PC/LiClO₄ 19/71/10 mol/mol. Observa-se um perfil voltamétrico semelhante ao da Fig. 3.28. Porém, apesar da intensidade da corrente de oxidação do eletrólito referente ao 1º ciclo ser menor que a da Fig. 3.27, quando estabilizada após 40 ciclos, um valor aproximado de 0,8 mA foi mantido no potencial máximo. Já na Fig. 3.27, a corrente de oxidação sofreu um decréscimo acentuado após 40 ciclos.

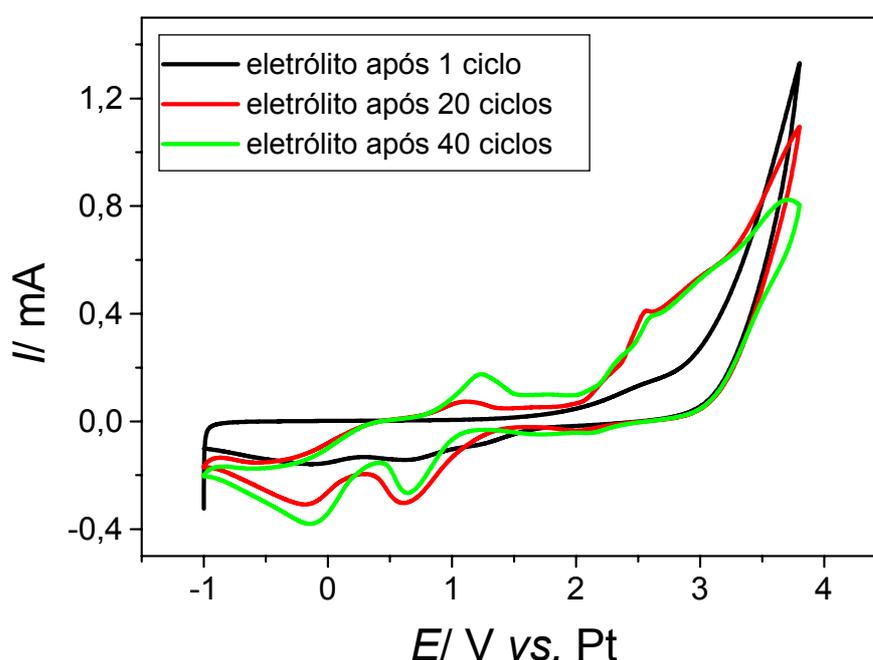


FIGURA 3.28 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt, área de 2 cm² a 1 mV s⁻¹ após 60 ciclos, tendo o EP a seguinte composição de em mol%: 19% PAN, 71% EC/PC e 10% LiClO₄.

Na Fig. 3.29 é mostrado o voltamograma do eletrodo de Pt, tendo o EP a seguinte composição: PAN/EC, PC/LiClO₄: 17/71/12 mol/mol. Observa-se também um perfil voltamétrico semelhante aos anteriores, porém este mostra correntes de oxidação do eletrólito polimérico acima de 3 V bastante maiores, após 40 ciclos. Portanto, este eletrólito foi considerado o menos promissor como eletrólito em baterias secundárias de lítio, pois apresenta a menor estabilidade eletroquímica a potenciais maiores de 3,0 V vs. Pt.

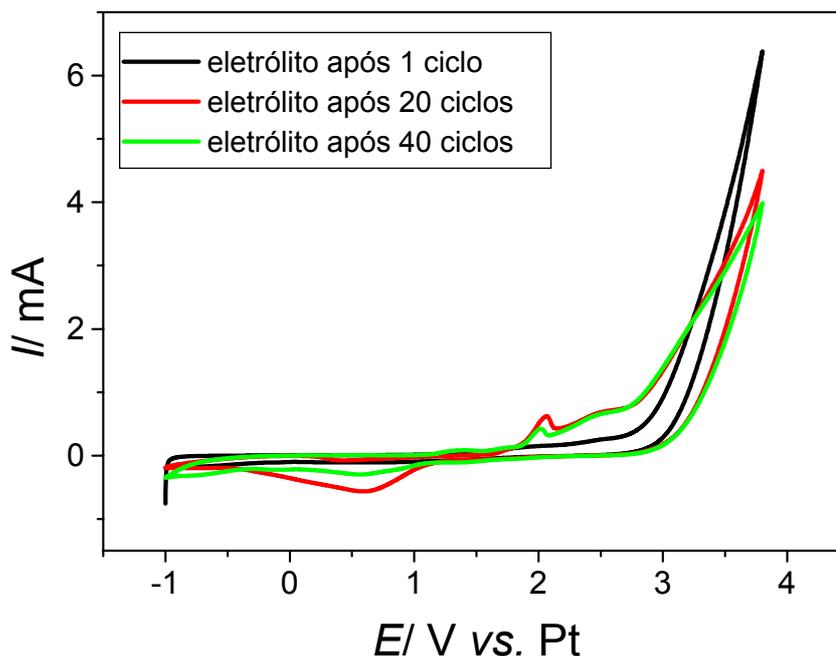


FIGURA 3.29 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt, área de 2 cm² a 1 mV s⁻¹ após 60 ciclos, tendo o EP a seguinte composição em mol%: 17% PAN, 71% EC/PC e 12% LiClO₄.

Como o EP com a composição em mol%: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄ apresentou uma corrente de oxidação que diminuiu com a ciclagem e estabilizou-se a partir de 40 ciclos voltamétricos, com uma janela de estabilidade de -1 V a 3,5 V vs. Pt. Esta composição foi considerada a mais apropriada para ser utilizada nos protótipos como eletrólito polimérico gelificado.

3.5.2 – Caracterização dos eletrólitos poliméricos com diferentes composições por EIE

Diagramas do plano complexo dos eletrodos de Pt, contendo eletrólitos com diferentes concentrações são apresentados na Fig. 3.30. Ao contrário dos eletrólitos poliméricos a base de PAN que apresentam um comportamento resistivo, com a presença de um semi-círculo na região de altas frequências, estes apresentam um comportamento capacitivo com a presença de retas semi-perpendiculares ao eixo real de impedância. Isto ocorre porque, neste caso, o eletrodo de referência utilizado é de Pt e portanto, não há a formação de um filme

passivante como ocorre com o de lítio, o qual dá resistência ao eletrodo (Kuo *et al.*, 2002). Além disso, observa-se que a 1,0 V vs. Pt, os eletrólitos, independentemente de suas composições, apresentam um perfil estável sem dispersão na região de baixas frequências. Estes resultados já eram esperados, tendo em vista os resultados apresentados anteriormente, em que o potencial de decomposição do eletrólito ocorre acima de 3 V.

A partir destes resultados de impedância, observa-se que o eletrólito de composição PAN/EC, PC/LiClO₄: 17/71/12 mol/mol foi o que apresentou os valores de impedância imaginária mais próximos quando polarizados a diferentes potenciais, indicando que este eletrólito polimérico apresenta uma boa estabilidade nesta faixa de potenciais (Fig. 3.30 c)). Entretanto, como já descrito anteriormente, este eletrólito apresentou uma alta corrente de oxidação a potenciais maiores que 3 V.

Os diagramas do plano complexo mostrados na Fig. 3.30 permitem estimar os valores da resistência dos eletrólitos poliméricos com diferentes composições, através da extrapolação dos dados à frequência infinita no eixo real de impedância. Portanto, os valores das resistências dos eletrólitos poliméricos com composição **a)**, **b)** e **c)** foram: 66,2 Ω , 87,0 Ω e 58,0 Ω , respectivamente. A espessura dos eletrólitos poliméricos gelificados de composições variadas utilizados no protótipo foi de 100 μm , resultando em uma condutividade média de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Esta espessura foi estimada usando um extensor de solução polimérica confeccionado no Laboratório de Polímeros da UFSCar cuja espessura era de 100 μm .

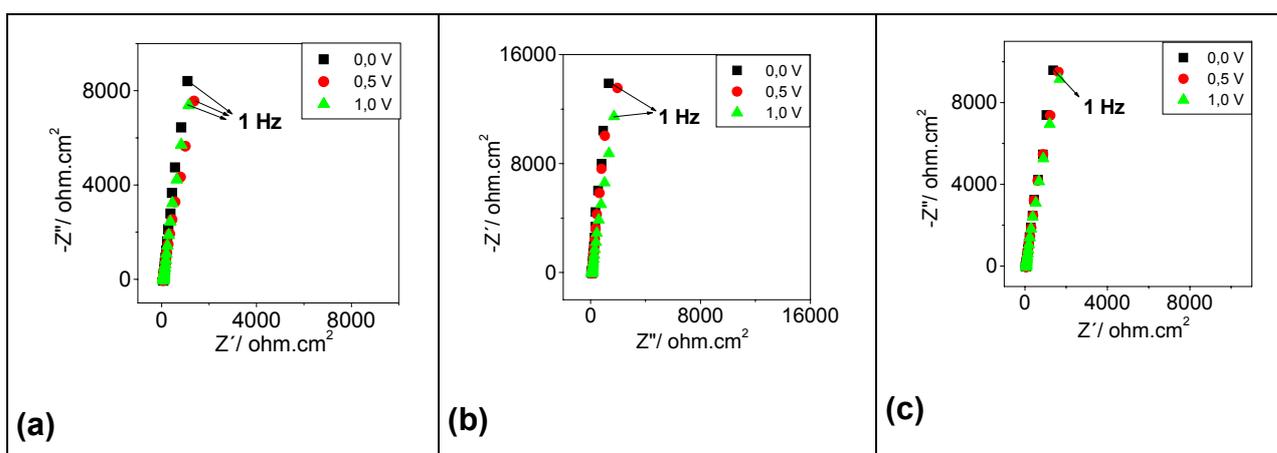


FIGURA 3.30 – Diagramas do plano complexo do eletrodo de Pt, contendo eletrólitos poliméricos com diferentes composições em mol%: **a)** 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄; **b)** 19% PAN, 71% EC/PC e 10% LiClO₄ e **c)** 17% PAN, 71% EC/PC e 12% LiClO₄.

3.5.3 - Caracterização térmica do eletrólito polimérico

Foram sintetizados géis do copolímero PAN/PVA usando as composições indicadas na TABELA 2.1, pg. 44 para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) do gel, em cada composição estudada. A T_g indica transição do material do estado vítreo, onde as cadeias poliméricas estão mais rígidas, para o estado amorfo, onde há uma maior movimentação das cadeias.

JAYATHILAKA *et al.*, 2003 discutiram minuciosamente cada aspecto dos DSC obtidos para um sistema PAN/EC/PC/LiTFSI e mostraram que o valor da T_g encontra-se na inflexão próxima a -100 °C e que a segunda inflexão deve-se aos processos de cristalização de resfriamento (cold crystallization) e fusão.

A Fig. 3.31 mostra os gráficos de DSC obtidos para o eletrólito polimérico definido pela amostra 3 da Tabela 2.1 preparados a partir do copolímero PAN/PVA com diferentes misturas de solventes (plastificantes). As quantidades de copolímero foram gradativamente aumentadas até esta proporção máxima e a relação entre os solventes também foi variada (EC/PC 1:1 (v/v); EC/DMC 1:1 (v/v) e EC/DMC 2:1 (v/v)), mantendo-se a porcentagem molar da mistura de solventes no eletrólito polimérico (71% mol/mol). Assim, como a porcentagem de PAN/PVA foi variada, esta porcentagem de plastificante também variava nas distintas formulações dos eletrólitos poliméricos, até a formulação com máxima quantidade de PAN/PVA.

Os valores de T_g mostrados na Fig. 3.31 para os dois diferentes eletrólitos poliméricos não variam com a alteração do solvente, indicando que a natureza do plastificante não influencia T_g . Os valores de T_g (-90 °C), quando comparados aos valores encontrados por JAYATHILAKA *et al.*, 2003 (~ -105 °C), são aproximadamente 10% maiores. Este aumento provavelmente deve estar relacionado à natureza do copolímero de PAN/PVA e às composições utilizadas, já que estão de acordo com aquelas descritas por RAJENDRAN *et al.*, 2002.

Entretanto, nota-se uma inflexão exotérmica em -30 °C para o eletrólito polimérico obtido a partir de PC (carbonato de propileno), que não aparece para o eletrólito obtido a partir de DMC (carbonato de dimetileno). Esta inflexão é atribuída por JAYATHILAKA *et al.*, 2003 a uma cristalização de resfriamento (cold crystallization) da mistura de solventes, sendo o solvente PC responsável por esta inflexão.

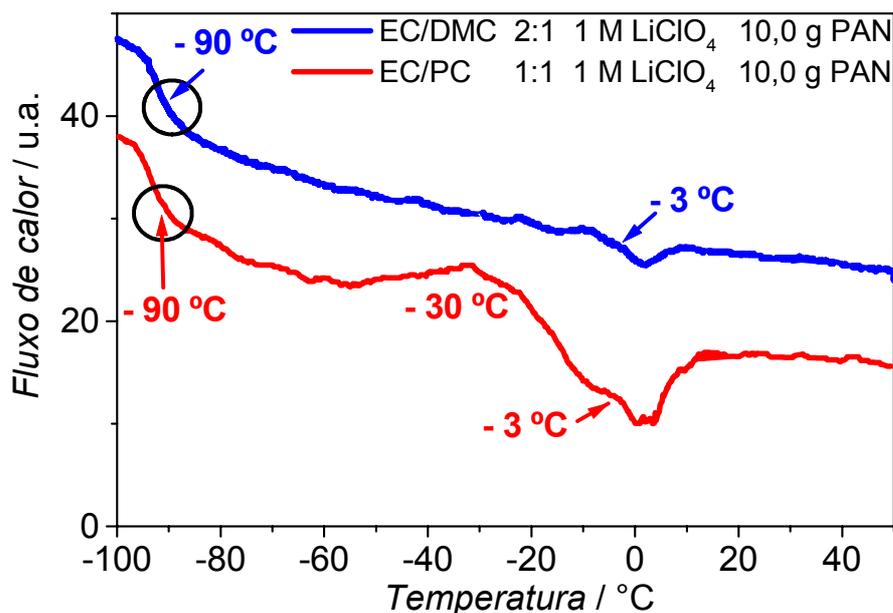


FIGURA 3.31 - Resultados de DSC obtidos para eletrólitos poliméricos preparados a partir de PAN/PVA em diferentes misturas de solventes (plastificantes) a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

Como já era conhecido o potencial onde se iniciava a oxidação do eletrólito polimérico, optou-se por manter o potencial mais positivo em 3,0 V para que as correntes observadas fossem relativas somente aos processos redox dos íons Li⁺. Variou-se então a janela de potenciais para valores mais negativos, a fim de se verificar os diferentes processos eletroquímicos ocorridos nos eletrólitos poliméricos. Nas Figs. 3.32 a), b), c) e d) são apresentadas as curvas voltamétricas obtidas para os mesmos eletrólitos, mas no intervalo de -3 a 3 V, a fim de se verificar possíveis correntes de oxidação destes eletrólitos.

Comparando-se os perfis voltamétricos obtidos nas Fig. 3.32 a) e b) verifica-se que o eletrólito obtido a partir de DMC (Fig. 3.32 a)) foi menos sensível ao aumento na concentração do sal de lítio e que as curvas apresentadas por estes eletrólitos foram mais simétricas que as curvas apresentadas pelos eletrólitos obtidos a partir de PC. Ademais, o menor número de picos observado para o eletrólito contendo DMC indica que há, possivelmente, um menor número de espécies de íons lítio diferentemente solvatadas. Já para os perfis voltamétricos obtidos nas Fig. 3.32 c) e d) verificam-se maiores valores de correntes observados em 3,0 V e que as correntes são mais sensíveis ao aumento na concentração do sal

de lítio. Ambos os perfis apresentam vários picos, sugerindo novos processos redox para estes eletrólitos no intervalo de potencial estudado. De maneira geral, parece que os eletrólitos preparados com LiBF_4 apresentaram maior janela eletroquímica que os eletrólitos utilizando-se LiClO_4 , para ambas as misturas de solventes orgânicos.

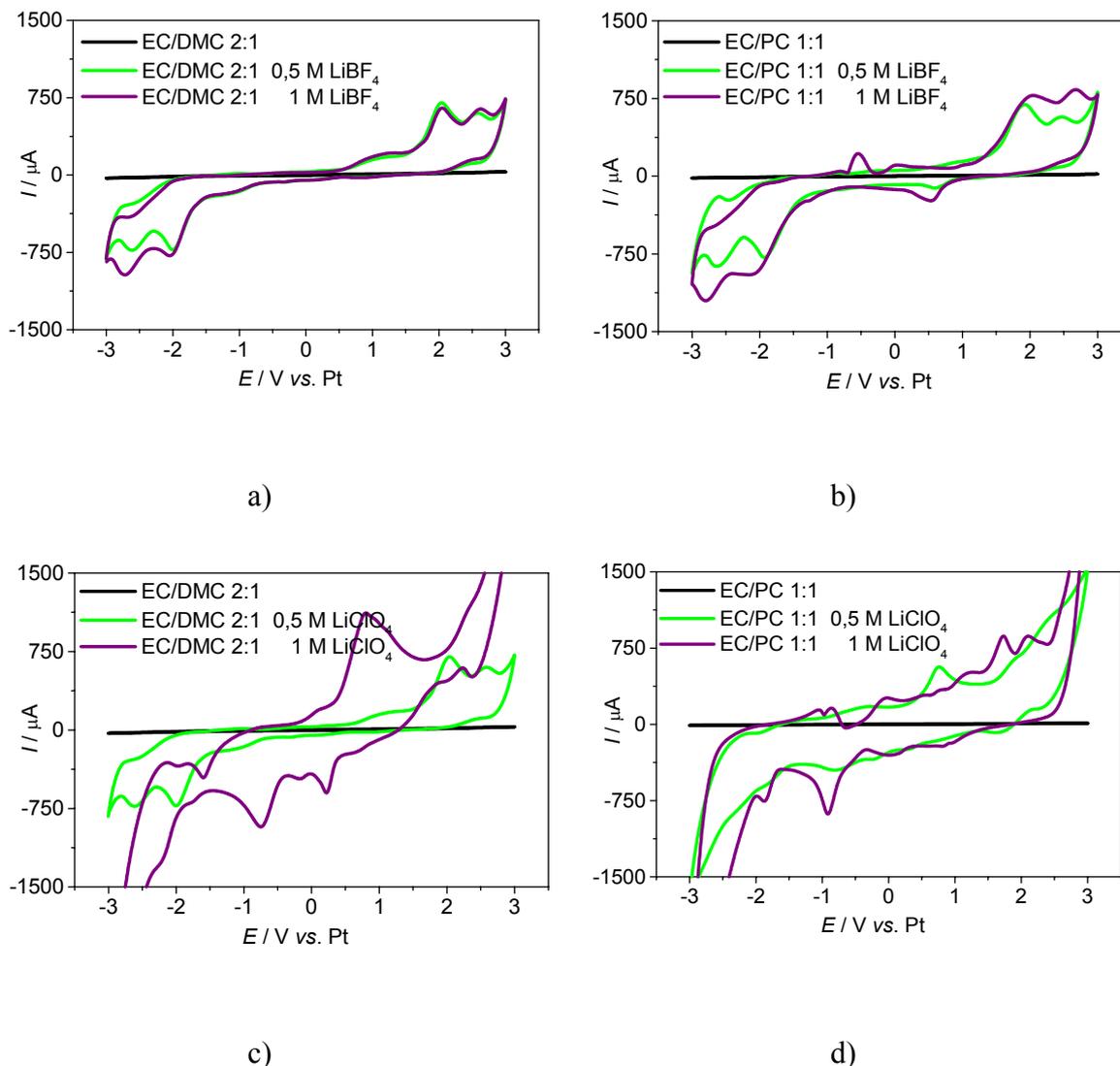


FIGURA 3.32 - Voltamogramas cíclicos (20 ° ciclo) obtidos a 10 mV s^{-1} , no intervalo de -3 V a 3 V , para distintos eletrólitos líquidos na ausência de PAN/PVA: a) EC/DMC (2:1) com 0,5 e 1 M de LiBF_4 ; b) EC/PC (1:1) com 0,5 e 1 M de LiBF_4 ; c) EC/DMC (2:1) com 0,5 e 1 M de LiClO_4 e d) EC/PC (1:1) com 0,5 e 1 M de LiClO_4 .

Apesar dos valores de T_g obtidos o EP a partir de DMC serem semelhantes àqueles a partir de CP ($-90 \text{ }^\circ\text{C}$) e apresentarem também uma boa janela de estabilidade, quando testes de carga e descarga foram realizados em catodos de Pani(DMcT – Cu(II)) / fibra C utilizando este EP, observou-se ao

desmontar o protótipo que o compósito havia se dissolvido neste EP. Então, nos testes de carga e descarga realizados com anodos e catodo poliméricos, o eletrólito polimérico gelificado utilizado foi aquele com a seguinte composição em mol: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄, condutividade média de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ e uma janela de estabilidade de -1 V a $3,5 \text{ V vs. Pt}$.

3.6 - Testes de carga e descarga dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C em eletrólito polimérico gelificado

Como o compósito Pani(DMcT – Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B** apresentou uma boa reversibilidade de suas reações redox com uma alta eficiência coulômbica e uma boa manutenção da capacidade de descarga, além de seu alto valor (110 mA h g^{-1}), este compósito foi selecionado para ser testado em protótipos contendo eletrólito polimérico gelificado. Os processos foram conduzidos a uma densidade de corrente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. Os filmes foram carregados até $3,8 \text{ V}$ e descarregados até $2,5 \text{ V vs. Li / Li}^+$. Foram realizados 20 ciclos de carga e descarga.

Na Fig. 3.33 observa-se que as capacidades de carga e descarga obtidas para o 3º ciclo foram da ordem de 180 mA h g^{-1} , enquanto que para o 20º ciclo foram aproximadamente 165 mA h g^{-1} , o que resultou em uma eficiência coulômbica de 100 %. Este alto valor de capacidade de descarga indica que o problema de dissolução do filme polimérico foi solucionado com a utilização do eletrólito polimérico. Além disso, observa-se um perfil cronopotenciométrico diferente daquele observado nos testes de carga e descarga em eletrólito líquido (vide Fig. 3.21), com a presença de um patamar entre os potenciais de $3,0$ e $3,1 \text{ V}$. Este patamar pode ser explicado pela entrada e saída do íon Li^+ da matriz polimérica, pois nem todos os enxofres do poli(DMcT) estão complexados com o Cu(II) , então íons Li^+ provenientes do eletrólito neutralizam a densidade de carga negativa destes enxofres não complexados, conforme esquematizado na Fig. 3.34.

No gráfico de C vs. nº de ciclos, os valores de capacidade sofrem um decréscimo nos primeiros ciclos e mantêm-se constantes após o 14º ciclo em aproximadamente 165 mA h g^{-1} (Fig. 3.35). Os altos valores de capacidade e eficiência coulômbica indicam que ambos os materiais estão ativos no processo de carga e descarga devido provavelmente à interação existente entre o nitrogênio da

polianilina e o enxofre do poli(DMcT) e ao complexo formado entre o Cu(II) e o enxofre do poli(DMcT), que aumenta a atividade catalítica da Pani sobre as reações redox do DMcT. Portanto, estes resultados, quando comparados com aqueles obtidos para os filmes de óxidos, são bastante satisfatórios para uma possível aplicação como catodo em baterias secundárias.

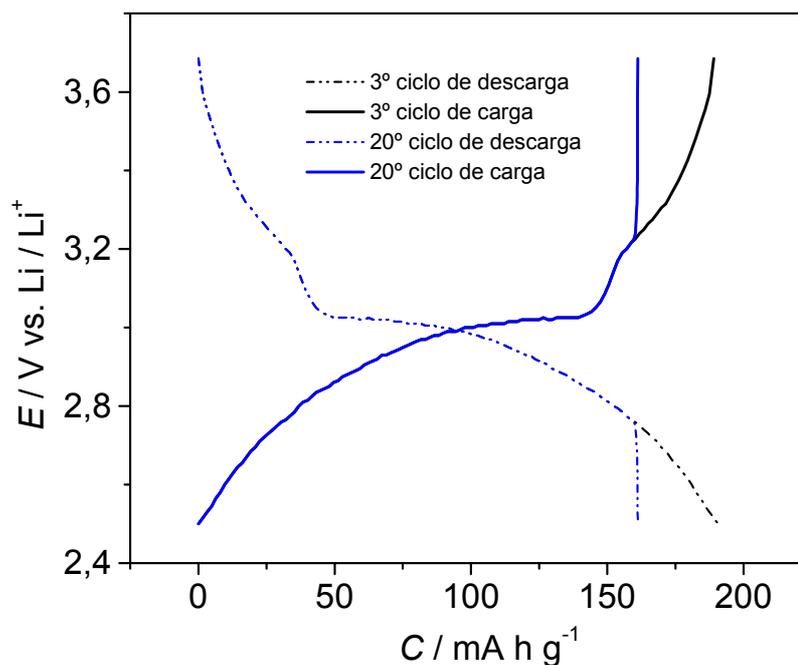


FIGURA 3.33 – Potencial como função da capacidade da célula Li / EP / Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B**, após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa de 0,47 mg. EP em mol: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄.

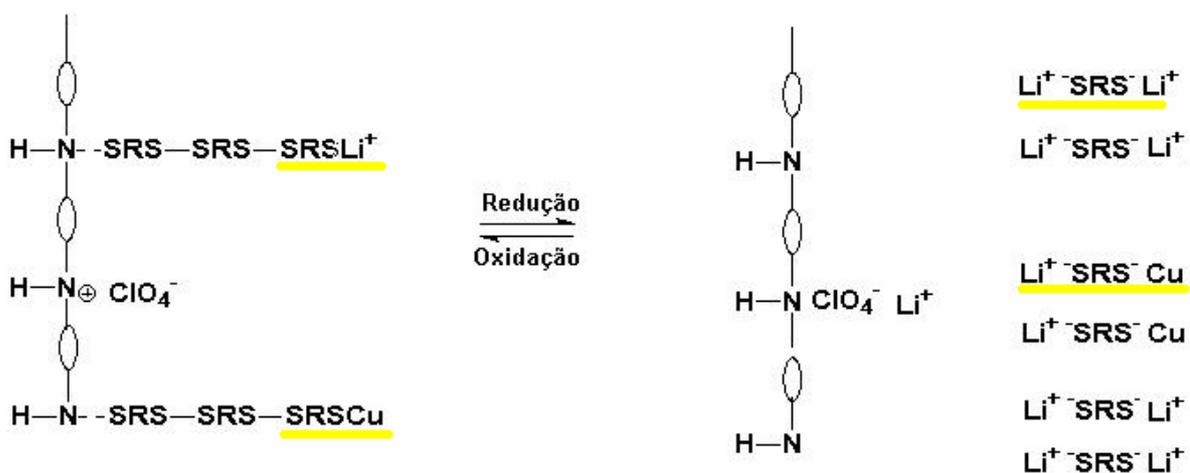


Figura 3.34 – Representação esquemática das reações que ocorrem durante os processos de carga e descarga envolvendo a entrada e saída de íons Li^+ nas matrizes poliméricas da Pani e do poli(DMcT), onde:

R : anel tiadiazol
 : anel benzeno

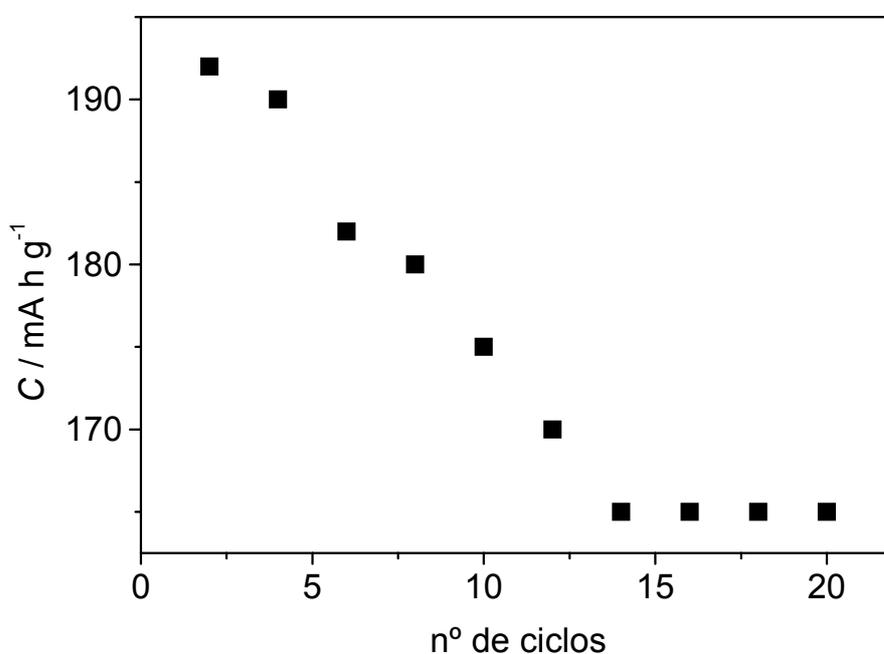


FIGURA 3.35 – Capacidade de descarga como função do número de ciclos da célula Li / EP / Pani(DMcT–Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **B**. EP em mol: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO_4 .

3.7 – Estudo das interações íon Cu - enxofre (DMcT) e grupo tiol (DMcT) - grupo imina (Pani)

Visando caracterizar as interações existentes entre o grupo tiol do DMcT e o grupo imina da Pani, medidas preliminares espectroscópicas de UV – visível foram realizadas nos filmes de Pani, poli(DMcT) e Pani(DMcT) sobre quartzo revestido em um dos seus lados por um eletrodepósito de ouro com espessura de 15 nm.

No voltamograma cíclico de um eletrodo de polianilina sobre quartzo revestido com ouro observa-se a presença um pico de oxidação a 0,45 V, correspondente à oxidação da leucoesmeraldina (forma isolante) a esmeraldina (forma condutora) e outro de redução a -0,28 V, correspondente à redução da esmeraldina a leucoesmeraldina (vide Fig. 3.36). Este perfil voltamétrico é bastante semelhante ao da polianilina crescida sobre fibra de carbono. A micrografia da Fig. 3.37(a) mostra que o substrato de quartzo revestido com ouro é um material liso e compacto. Já a micrografia de MEV da polianilina sobre este substrato mostra uma morfologia compacta no início do crescimento, tornando-se globular com o aumento da espessura do filme, indicando que realmente houve o crescimento da Pani sobre o quartzo – Au (vide Fig. 3.37(b)).

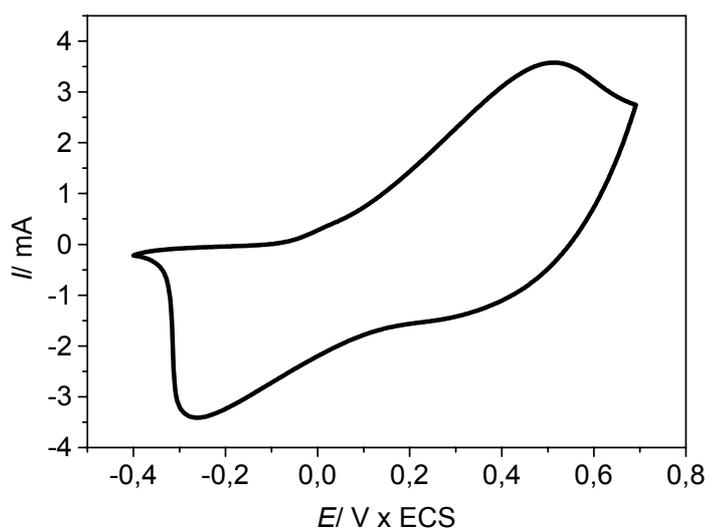


FIGURA 3.36 – Voltamograma referente a um filme de polianilina crescida sobre quartzo revestido com ouro, após 5 ciclos voltamétricos a 100 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

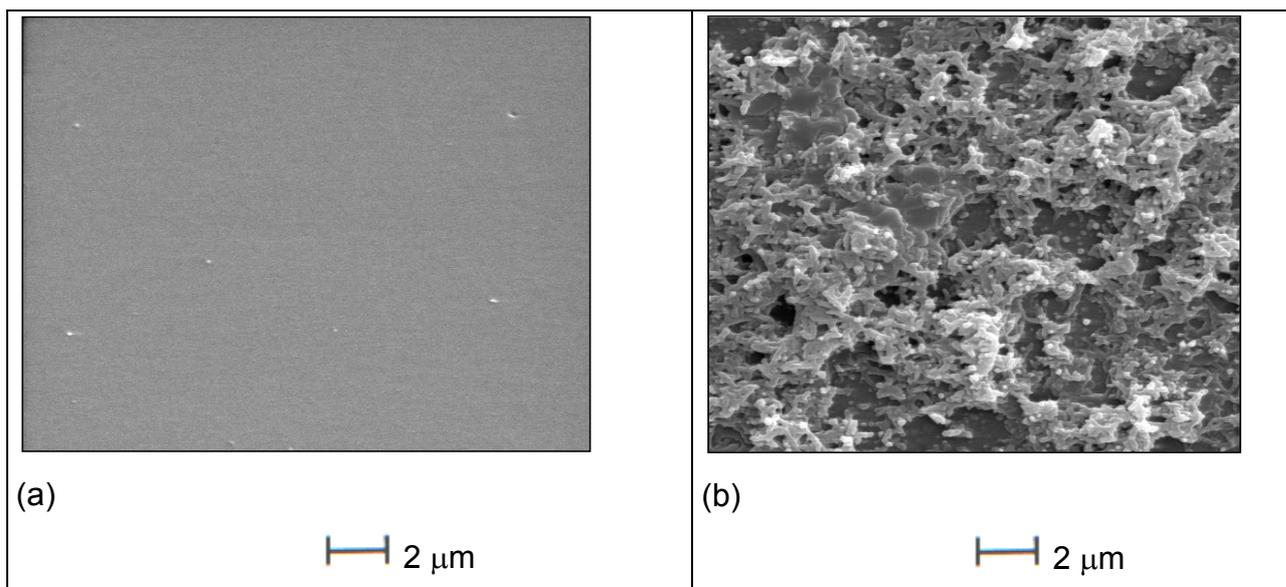


FIGURA 3.37 – Micrografias de MEV referente a (a) substrato de quartzo revestido com ouro e (b) filme de polianilina crescido sobre quartzo / Au.

Na Fig. 3.38 observa-se que quando o filme de polianilina é submetido a um potencial de 0,2 V por 10 min, surgem três bandas a 320 nm, 430 nm e 780 nm. A banda a 320 nm corresponde à forma isolante da polianilina chamada leucoesmeraldina. Esta banda está relacionada com transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, onde o elétron passa da banda de valência, banda ocupada mais energética, para a banda de condução, banda vazia menos energética (HUANG & MACDIARMID, 1993). Portanto, neste caso está ocorrendo a transição da polianilina isolante (leucoesmeraldina) à condutora (esmeraldina). Porém, quando o filme de polianilina é submetido a um potencial de 0,2 V por 30 min, ocorre o desaparecimento da banda a 320 nm, um aumento e um deslocamento da banda a 430 nm para 450 nm e um aumento da banda a 780 nm. Estas bandas a 450 nm e 780 nm indicam a presença de polárons (transportadores de carga) ao longo da cadeia polimérica da Pani. Portanto, somente após 30 min a 0,2 V, a polianilina está totalmente condutora, na sua forma chamada esmeraldina.

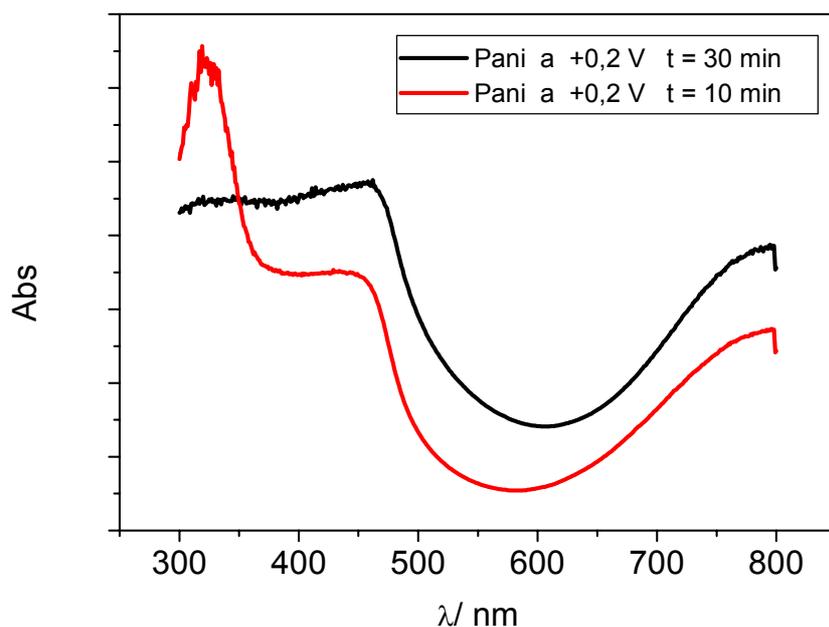


FIGURA 3.38 – Espectro de UV – Vis. da polianilina submetida a um potencial de 0,2 V por 10 min e 30 min, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Por outro lado, no voltamograma cíclico da poli(DMcT) sobre quartzo revestido com ouro observa-se a presença um pico de oxidação a 0,30 V correspondente à oxidação do DMcT a poli(DMcT) e outro de redução a $-0,45 \text{ V}$ correspondente à redução do poli(DMcT) a DMcT (vide Fig. 3.39). Na micrografia de MEV deste filme observa-se um filme extremamente fino e compacto sobre a superfície do quartzo / ouro, entretanto, observa-se também a presença de grandes cristais de DMcT que provavelmente não se dissolveram na acetonitrila (Fig. 3.40).

Na Fig. 3.41 observa-se que, quando um filme de poli(DMcT) é submetido a um potencial de 0,2 V por 30 min, há duas bandas a 320 nm e 430 nm que correspondem, respectivamente, às formas monoméricas e diméricas do DMcT (SHOUJI, *et al.*, 1997). O espectro da polianilina, conforme descrito anteriormente, apresenta duas bandas a 450 nm e 780 nm que correspondem à forma condutora esmeraldina.

O compósito Pani(DMcT) / quartzo – Au apresenta um perfil voltamétrico que não é característico de um filme de polianilina (vide Fig. 3.36). Um filme de poli(DMcT) possui $E_p^a - E_p^c = \Delta E \geq 0,7 \text{ V}$; portanto, o valor do $\Delta E = 0,3 \text{ V}$ e os picos de oxidação a 0,3 V e redução a $-0,02 \text{ V}$ (Fig. 3.42) indicam que a taxa

transferência eletrônica do processo redox do DMcT foi aumentada, devido provavelmente à formação de um novo material que apresenta um efeito sinérgico entre a Pani e o DMcT. A micrografia de MEV deste filme também não é semelhante às de polianilina e poli(DMcT), reforçando a idéia que um novo material foi formado (vide Fig. 3.43).

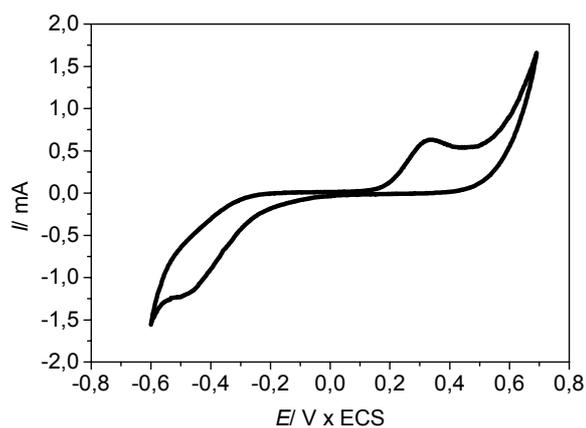


FIGURA 3.39 – Voltamograma referente à eletrossíntese de um filme de poli(DMcT) sobre quartzo revestido com ouro, após 5 ciclos voltamétricos a 100 mV s^{-1} em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{DMcT } 100 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila.

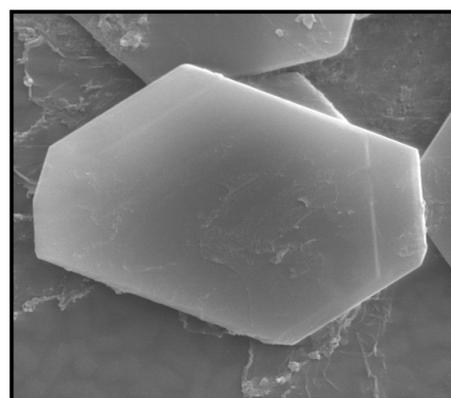


FIGURA 3.40 – Micrografia de MEV referente ao filme de poli(DMcT) crescido sobre quartzo / Au.

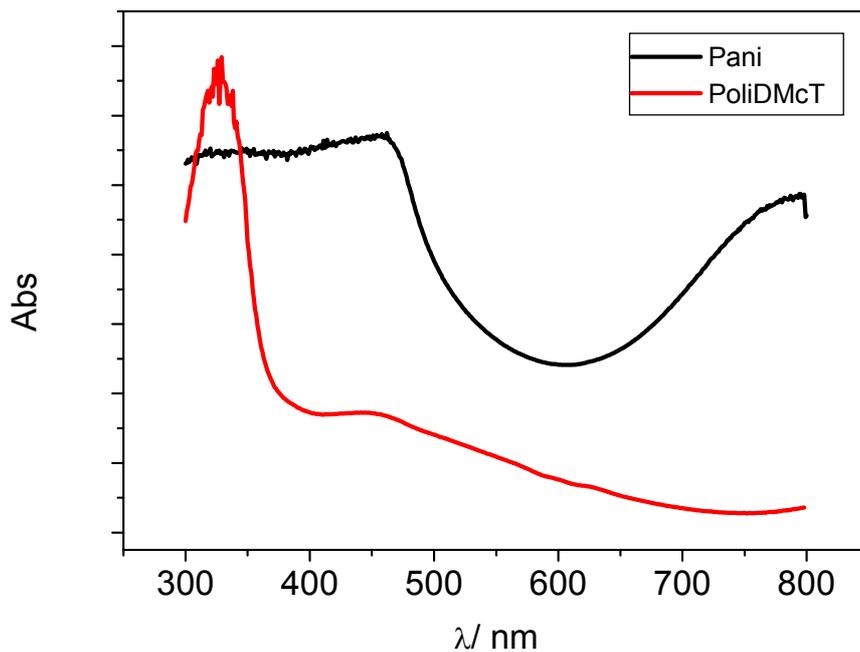


FIGURA 3.41 – Espectros de UV – Vis. do poli(DMcT) e da polianilina submetidos a um potencial de 0,2 V por 30 min em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

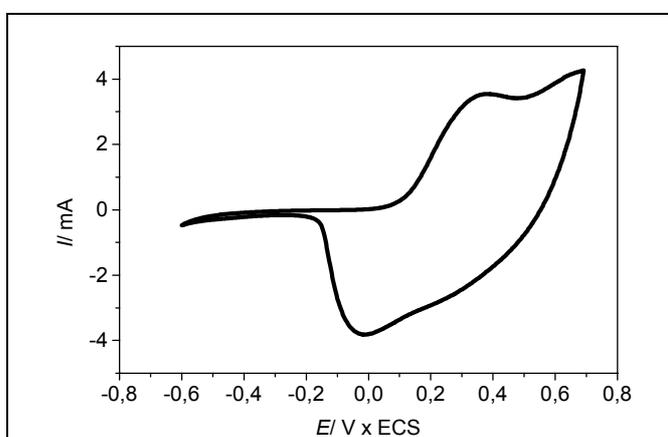
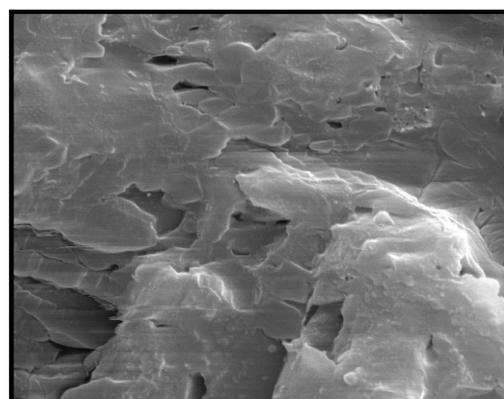


FIGURA 3.42 - Voltamograma referente à eletrossíntese de um filme de Pani(DMcT) sobre quartzo revestido com ouro, após 5 ciclos voltamétricos a 100 mV s^{-1} em LiClO_4 0,1 mol L^{-1} e DMcT 100 mmol L^{-1} em acetonitrila.



2 μm

FIGURA 3.43 – Micrografia de MEV referente ao filme de Pani(DMcT) crescido sobre quartzo / Au.

Resultados de espectroscopia de UV – visível mostram que quando o compósito Pani(DMcT)/ quartzo-Au é submetido a um potencial de 0,2 V por 30 min, surgem três bandas intensas: a 320 nm, 430 nm e 780 nm (vide Fig. 3.44). A banda a 320 nm corresponde à forma monomérica do DMcT, pois no espectro de polianilina na sua forma esmeraldina não existe banda nesta região. A banda a 430 nm corresponde, provavelmente, à interação entre a Pani e o DMcT que favorece a taxa de transferência eletrônica do processo redox do DMcT e a banda a 780 nm corresponde à oxidação da leucoesmeraldina a esmeraldina. Porém, quando o filme de poli(DMcT) mais espesso (10 ciclos de poli(DMcT)) ocorre a diminuição da intensidade das bandas a 320 nm, a 430 nm e a 780 nm. Além da diminuição da banda a 430 nm, há seu deslocamento para a região de 460 nm, indicando que pode ter havido uma interação entre as formas diméricas do DMcT e as aminas da cadeia polimérica da polianilina. Nota-se, também, um descréscimo acentuado na intensidade da banda a 780 nm, indicando que a presença de um filme mais espesso de poli(DMcT) inibe a oxidação da leucoesmeraldina a esmeraldina.

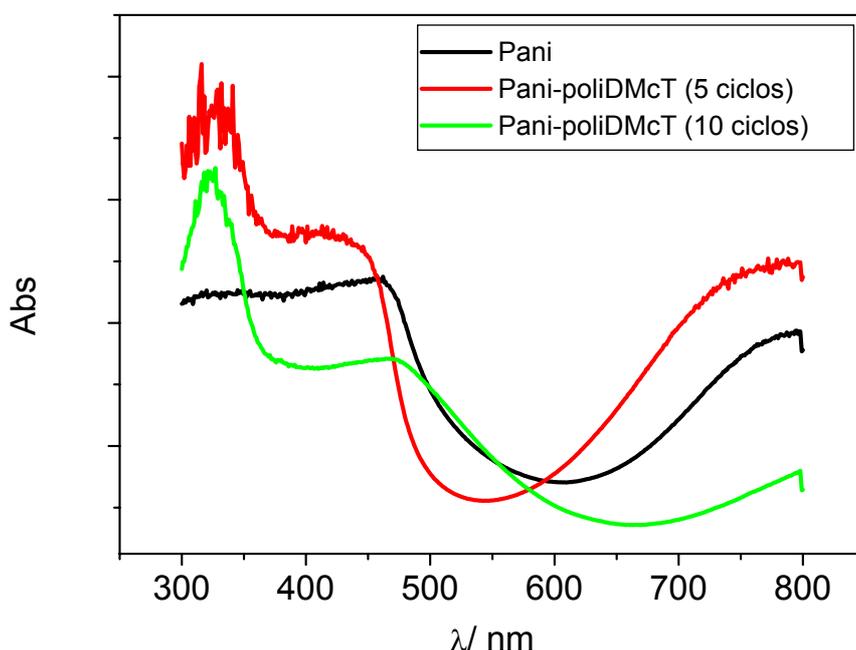


FIGURA 3.44 – Espectros de UV – Vis. dos compósitos Pani(DMcT)/ quartzo-Au e da polianilina submetidos a um potencial de 0,2 V por 30 min em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

No entanto, sabe-se que o substrato pode modificar a morfologia dos filmes poliméricos. Então, para estudar as interações existentes nos compósitos de Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C em de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparados pelas metodologias **A** e **B** e usando diferentes sais de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CuSO_4) sobre o substrato de fibra de C, utilizou-se a espectroscopia de refletância difusa, pois esta técnica possibilita um estudo espectroscópico em superfícies rugosas, onde a luz incidente é espalhada em todas as direções independentemente do ângulo de incidência. A luz espalhada pela amostra e a da referência é então coletada por uma esfera de integração, e detectada por um detector de PbS ou por uma fotomultiplicadora situada no topo da esfera. Nestas medidas de refletância, utilizou-se a própria fibra de carbono como referência.

Na Fig. 3.45 estão mostrados os espectros de refletância difusa dos filmes de poli(DMcT) (em verde) e polianilina (em preto). No espectro de refletância de poli(DMcT) observa-se uma banda a 430 nm correspondente à transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ da ligação $-\text{S}-\text{S}-$. Este resultado está consistente com aquele obtido por BUTTRY *et al.*, 2002 através da diferença espectral das formas reduzidas e oxidadas dos filmes de DMcT. Na Fig. 3.46 está mostrado um zoom do espectro de refletância difusa de polianilina mostrado na Fig. 3.45, onde se observam três bandas: uma a 280 nm correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático benzeno, onde o elétron passa da banda de valência (banda HOMO) para a banda de condução (banda LUMO) e duas outras bandas a 450 nm e 780 nm, correspondentes à presença de polárons ao longo da cadeia polimérica da Pani, ou seja, a transição eletrônica do meio do gap para a banda de condução (HUANG E MACDIARMID, 1993). Portanto, este espectro indica que a polianilina está seu estado condutor (esmeraldina).

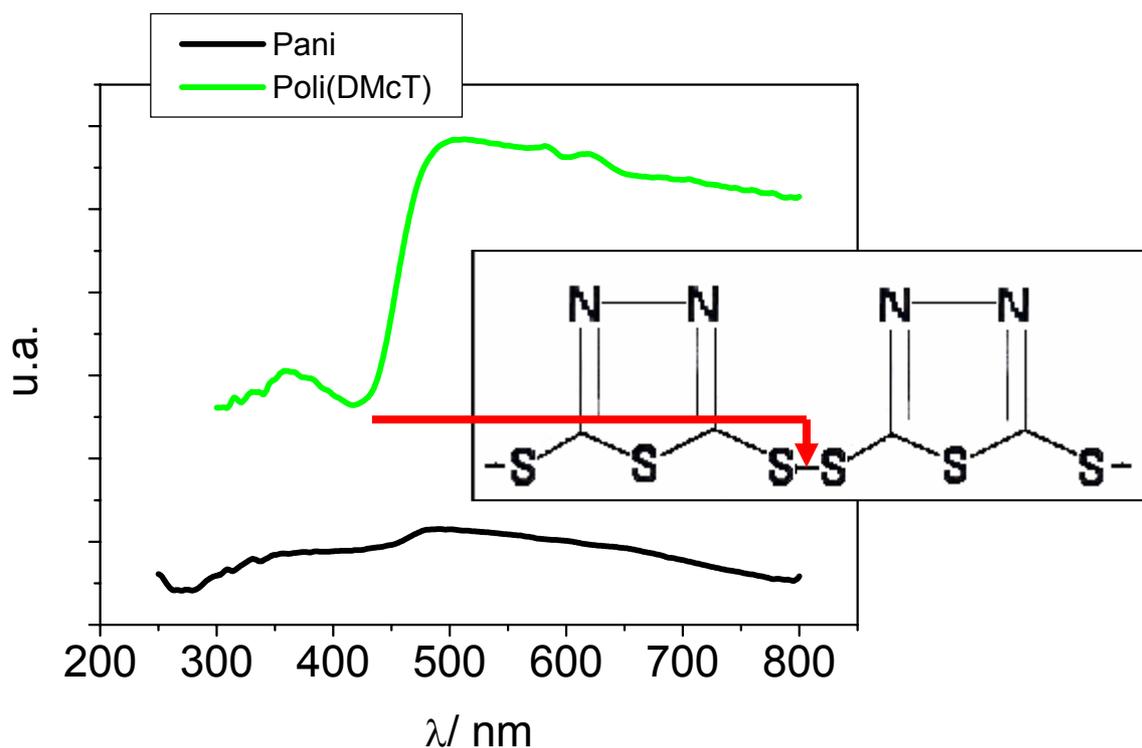


FIGURA 3.45 – Espectros de refletância difusa dos filmes de poli(DMcT) e polianilina.

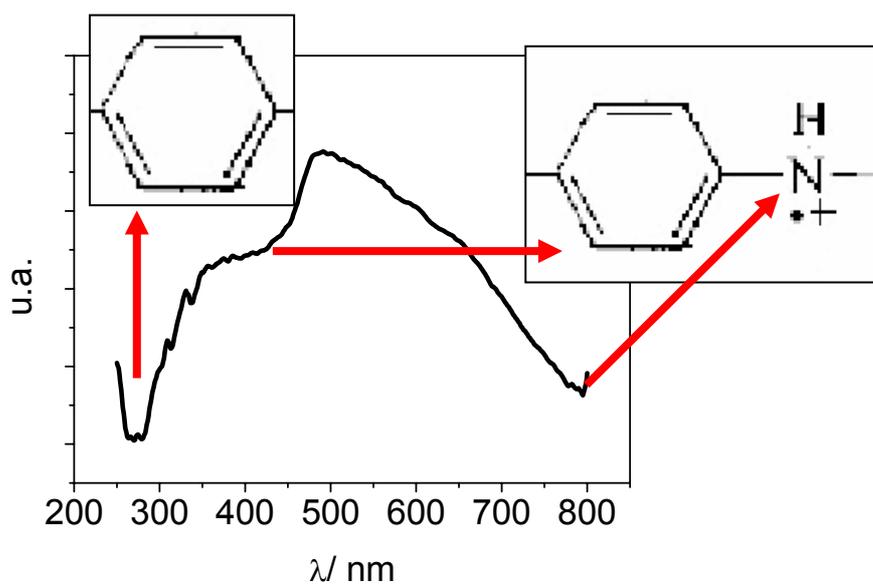


FIGURA 3.46 – Ampliação (zoom) do espectro de refletância difusa do filme de polianilina mostrado na Fig. 3.45.

Entretanto, observa-se que os filmes de polianilina contendo íon Cu apresentam diminuição acentuada da banda a 450 nm e desaparecimento da banda a 780 nm, correspondentes à transição eletrônica do meio do gap para a banda de condução e um alargamento da banda a 280 nm correspondente à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático benzeno (vide Fig. 3.47). Este resultado indica que os íons Cu devem ter formado complexos com os nitrogênios que possuem densidades de cargas positivas, provocando uma diminuição na quantidade de transportadores de carga, ou seja, de pólarons, ao longo da cadeia polimérica (SHIU E ZHANG, 1997). Portanto, a presença de íons cobre torna a cadeia polimérica da Pani menos condutora (TSAKOVA *et al.*, 2001).

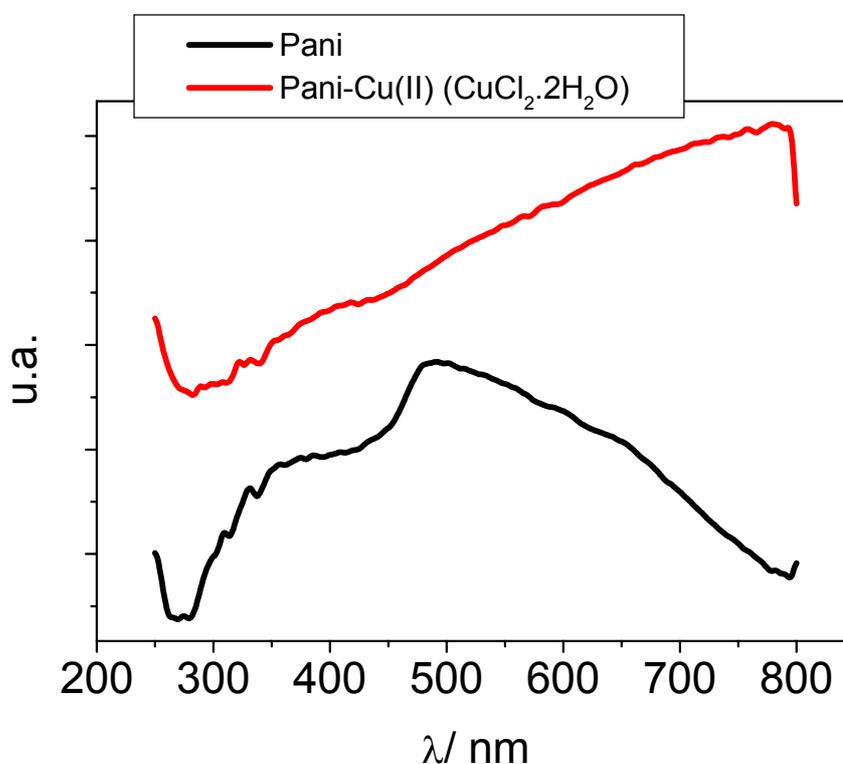


FIGURA 3.47 – Espectros de refletância difusa dos filmes de polianilina e polianilina contendo Cu (II) proveniente de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Comparando-se os espectros de refletância dos filmes de Pani(DMcT) (Fig. 3.48) com aquele de poli(DMcT) (Fig. 3.45), nota-se que há uma diminuição da banda a 430 nm e o aparecimento de uma banda acentuada a 780 nm, indicando uma possível interação entre o enxofre do DMcT e o nitrogênio da Pani, o que torna o composto mais condutor. Além disso, o espectro de refletância do filme de

Pani(DMcT) apresenta uma banda a 780 nm mais acentuada quando comparada às dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) preparados pelas metodologias **A** e **B**. Segundo WANG, 2002, esta banda demonstra a presença de pólarons na cadeia de Pani em virtude da dopagem pelo DMcT. O compósito preparado pela metodologia **A** apresenta a banda a 780 nm menos intensa em relação às dos demais compósitos devido à provável interação entre o íon Cu e o nitrogênio com densidade de carga positiva que, além de minimizar a quantidade de transportadores de cargas (pólarons), inibe as possíveis interações entre o enxofre do grupo tiol do DMcT e o grupo imina da polianilina. Os espectros dos compósitos usando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram resultados semelhantes a estes.

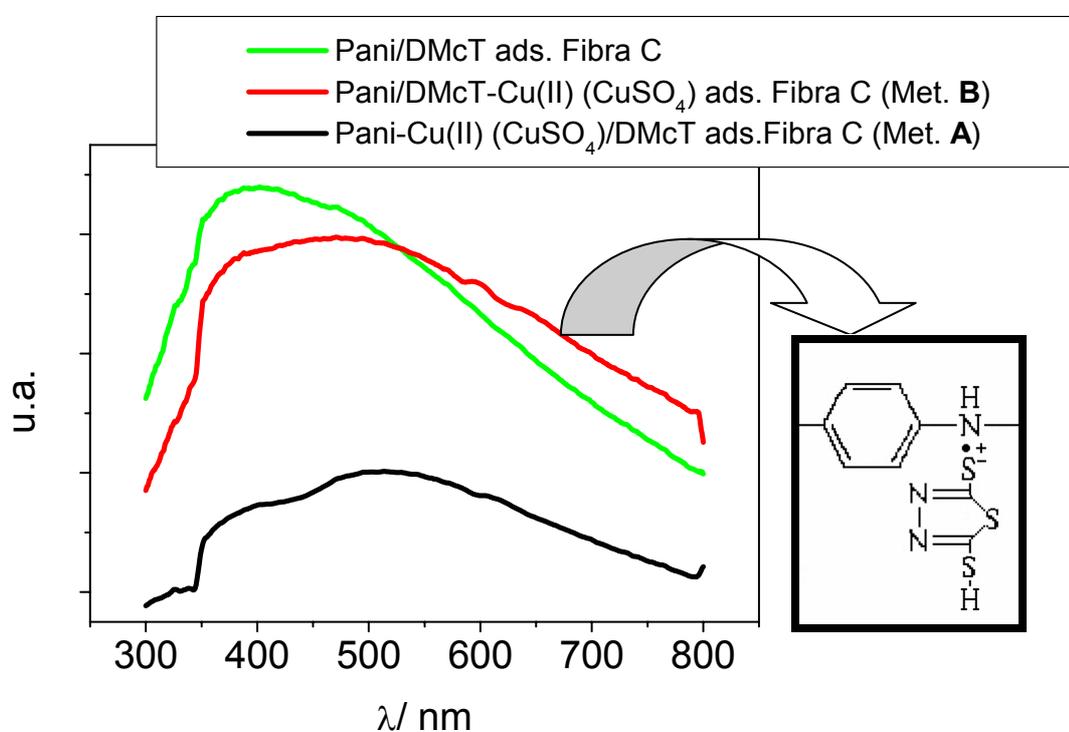


FIGURA 3.48 – Espectros de refletância difusa dos compósitos Pani(DMcT) e Pani(DMcT-Cu(II)) preparados pelas metodologias **A** e **B** usando CuSO_4 .

Para complementar as análises a respeito das interações existentes nos compósitos, escolheu-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDX) e a espectroscopia de fotoelétrons excitados na região de raios X (XPS) para se fazer uma análise superficial dos compósitos.

3.7.1 – Medidas de EDX dos compósitos preparados com diferentes sais de cobre e por distintas metodologias (A e B)

Apesar das medidas de EDX serem qualitativas e não quantitativas, elas foram úteis para verificar se realmente estava ocorrendo incorporação do íon Cu aos compósitos Pani(DMcT) / fibra C, e também para verificar a razão atômica existente entre S e Cu nos compósitos preparados pelas metodologias **A** e **B** utilizando diferentes sais de cobre.

Nas Figuras 3.49 e 3.50 observa-se que a percentagem atômica de S é bastante superior à de Cu, pois durante a preparação dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utiliza-se 100 mmol L^{-1} de DMcT e apenas 2 mmol L^{-1} de sal de cobre. Além disso, observa-se que os compósitos preparados pela metodologia **B** apresentam uma maior percentagem atômica de Cu do que aquela obtida pela metodologia **A**, principalmente no compósito cujo íon Cu é proveniente do sal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vide Fig. 3.50a).

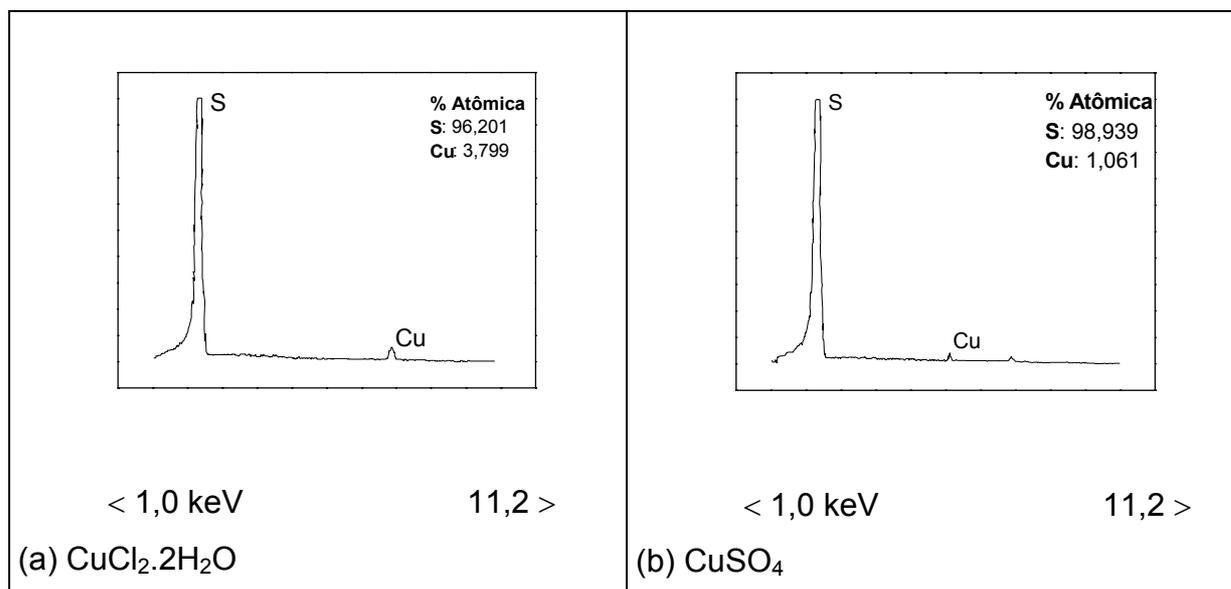


FIGURA 3.49 – EDX dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) preparados pela metodologia **A**, utilizando diferentes sais de cobre: (a) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (b) CuSO_4 .

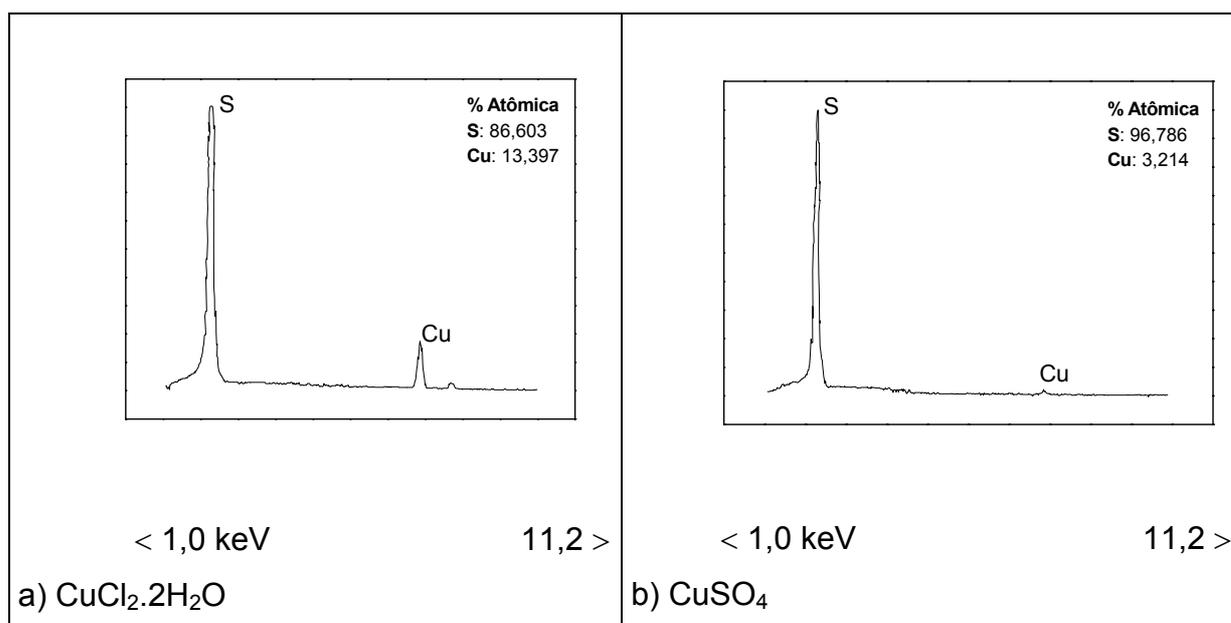


FIGURA 3.50 – EDX dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) preparados pela metodologia **B**, utilizando diferentes sais de cobre: (a) CuCl₂·2H₂O e (b) CuSO₄.

3.7.2 – Medidas de XPS dos compósitos preparados com diferentes sais de cobre e por distintas metodologias (A e B)

As análises dos espectros de XPS foram feitas através da deconvolução por cálculos Gaussianos dos espectros padrões dos principais elementos presentes na estrutura polimérica: N 1s, S 2p_{3/2} e Cu 2p_{3/2}.

As análises dos espectros N 1s obtidos para o compósito preparado pela metodologia **A** mostram três picos e para aquele preparado pela metodologia **B** dois picos, obtidos das deconvoluções dos espectros padrões de nitrogênio (vide Fig. 3.51 e 3.52). O pico principal, centrado a 399,8 eV, pode ser atribuído tanto às ligações amina (-NH-) quanto a uma possível interação entre o nitrogênio da polianilina e o enxofre do poli(DMcT) caracterizada pela ligação -N-C-S-NH₂. O outro pico a 401,8 eV foi atribuído às ligações amina positivamente carregadas (-N⁺-) resultante da forma oxidada da polianilina (esmeraldina) (vide Tabela 3.4).

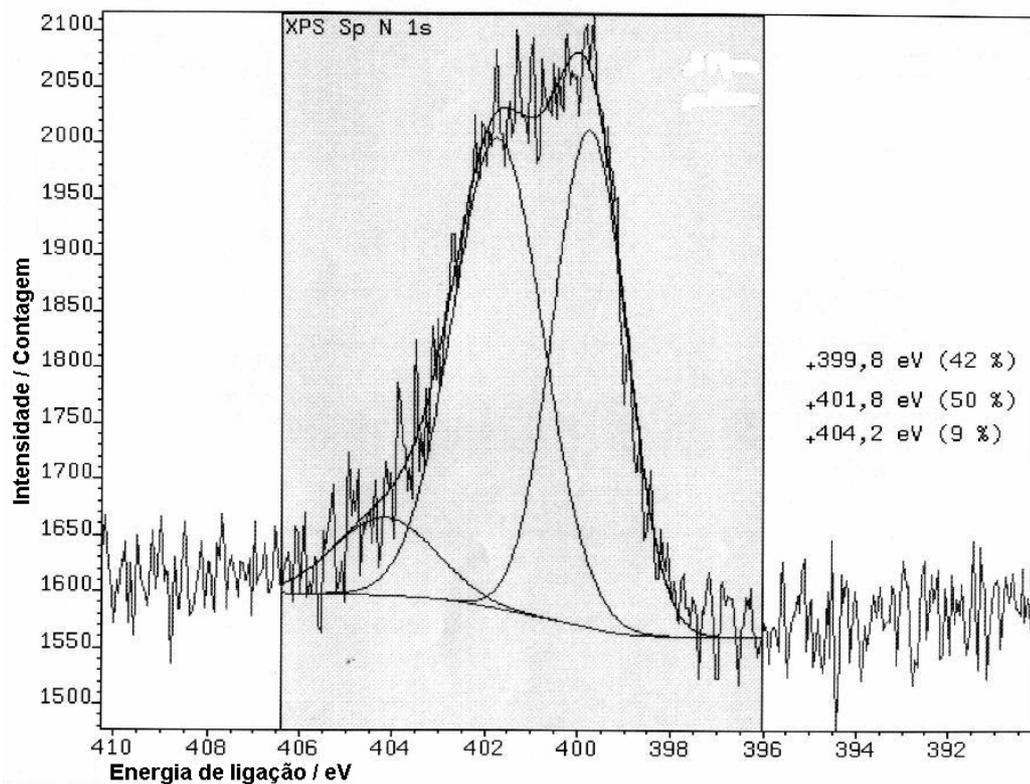


FIGURA 3.51 – Espectro de XPS referente ao N 1s dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pela metodologia **A**.

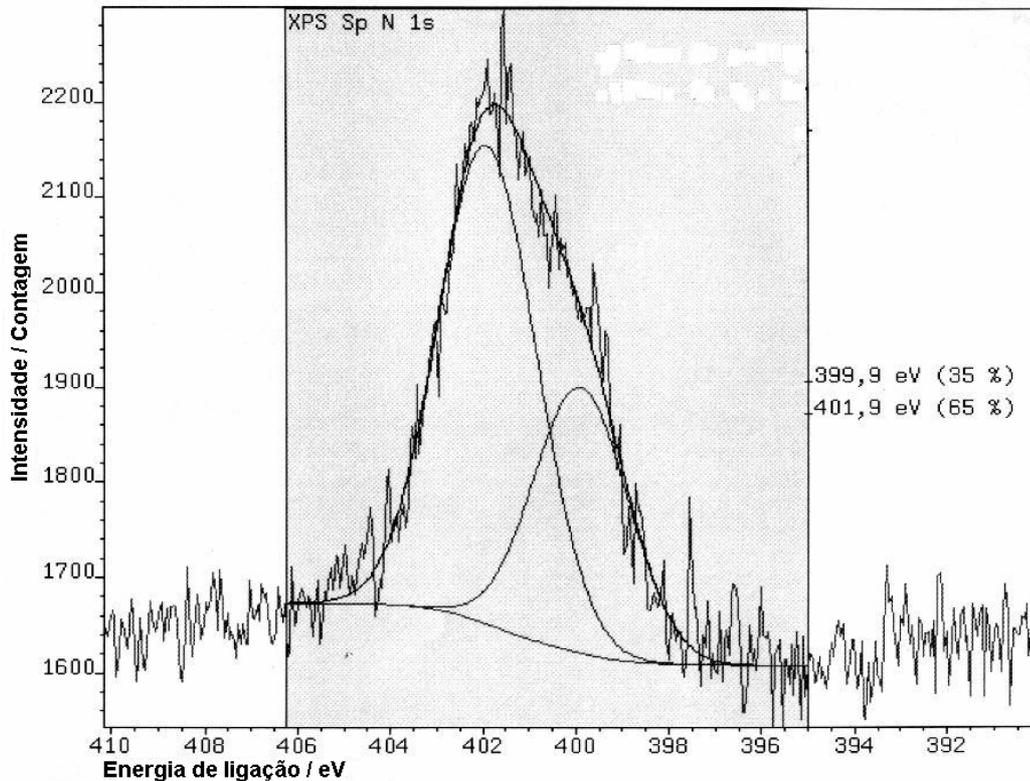


FIGURA 3.52 – Espectro de XPS referente ao N 1s dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pela metodologia **B**.

Tabela 3.4 – Medidas espectroscópicas de fotoelétrons excitados na região de raios X para o N 1s dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologias **A** e **B**

N 1s	Energias de ligação/ eV	Concentração/ %	Interações
Compósito preparado pela metodologia A	399,8	42	-N-C-S-NH ₂ ;
	401,8	50	-NH- -N ⁺ -
Compósito preparado pela metodologia B	399,9	35	-N-C-S-NH ₂ ;
	401,9	65	-NH- -N ⁺ -

As análises dos espectros S 2p_{3/2} obtidos para o compósito preparado pela metodologia **A** mostram quatro picos para o pico centrado em aproximadamente 169 eV e dois picos para o pico centrado em aproximadamente 165 eV obtidos das deconvoluções dos espectros padrões de enxofre (vide Fig. 3.53). Já o espectro do compósito preparado pela metodologia **B** mostra quatro picos, tanto a 169 eV quanto a 165 eV (vide Fig. 3.54). O pico principal, centrado a 164,9 eV, pode ser atribuído à complexação entre o enxofre do poli(DMcT) e o Cu(II) (-S-Cu) e o outro pico a 168,8 eV a uma possível interação entre o enxofre do poli(DMcT) e o nitrogênio da polianilina (-S-N-) (vide Tabela 3.5).

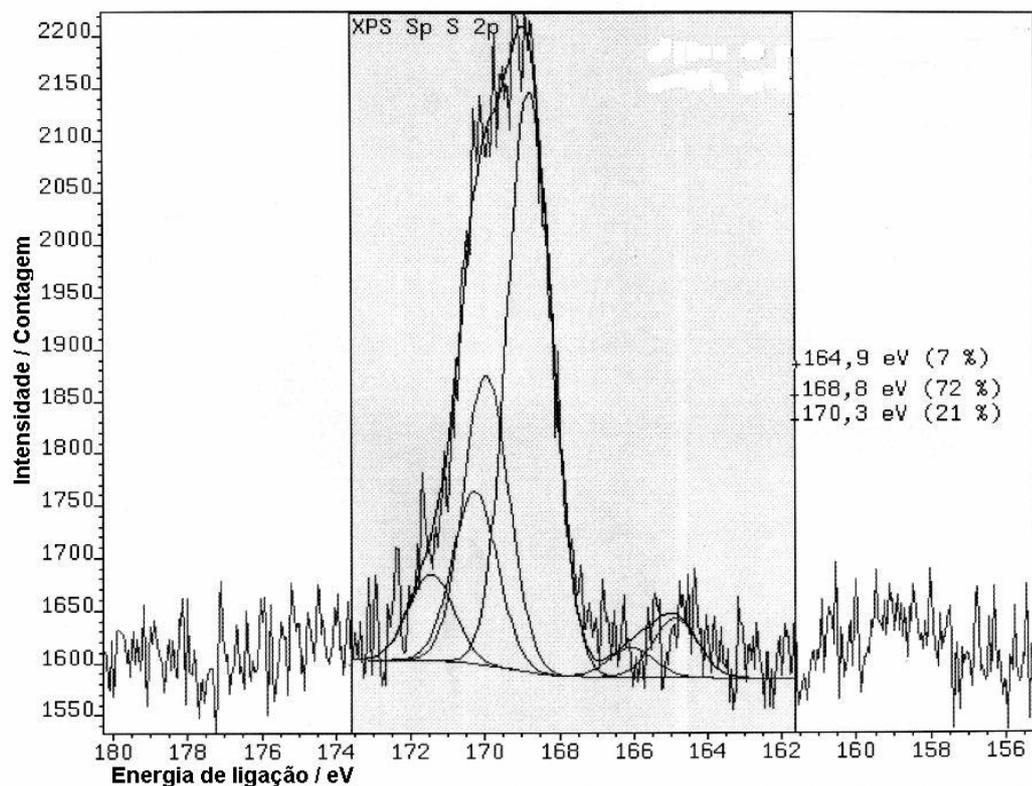


FIGURA 3.53 – Espectro de XPS referente ao S 2p_{3/2} dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando CuCl₂.2H₂O e pela metodologia **A**.

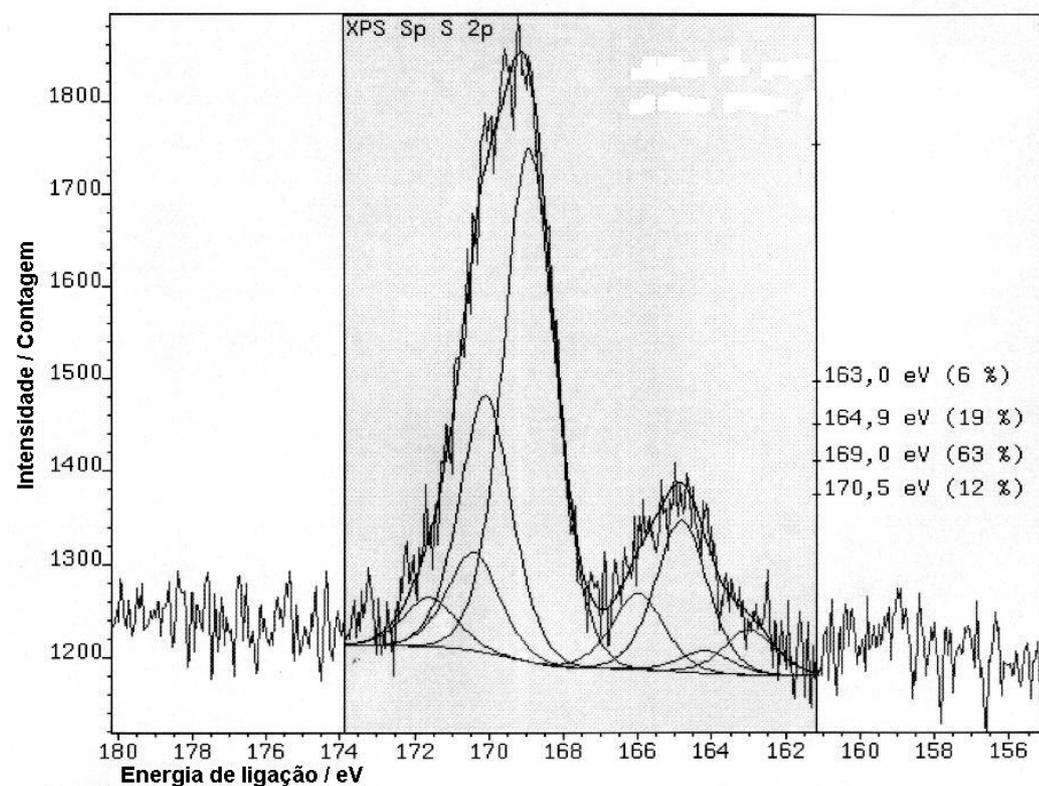
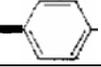
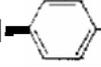


FIGURA 3.54 – Espectro de XPS referente ao S 2p_{3/2} dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando CuCl₂.2H₂O e pela metodologia **B**.

Tabela 3.5 – Medidas espectroscópicas de fotoelétrons excitados na região de raios X para o S 2p_{3/2} dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologias A e B

S 2p _{3/2}	Energias de ligação/ eV	Concentração/ %	Interações
Compósito preparado pela metodologia A	164,9	7	-S-Cu
	168,8	72	-S-N 
Compósito preparado pela metodologia B	164,9	19	-S-Cu
	169,0	63	-S-N 

Energias de ligação detectadas a 933,0 eV e 935,2 eV nos espectros Cu 2p_{3/2} correspondem aos compostos CuO, CuS e Cu₂S, CuSO₄, respectivamente (vide Fig. 3.55). Portanto, a partir destes compostos podemos afirmar que o estado de oxidação do Cu presente nos compósitos seja, provavelmente, +2. Além disso, observa-se no espectro do compósito preparado pela metodologia A que no início da aquisição de dados havia dois picos correspondentes às energias de ligação de 934,5 eV e 937,0 eV nas quais o cobre encontra-se em seu estado +1. Porém, após um longo tempo de exposição aos raios X, estes picos diminuíram e o pico correspondente à energia de ligação de 933,0 eV prevaleceu, indicando a transformação de espécies Cu(II) em Cu(I) (vide Tabela 3.6). Isto parece estar relacionado à natureza dispersiva de espécies de cobre em matrizes poliméricas. Análises com o mesmo aparelho de XPS foram realizadas em pós de CuO padrões e nenhuma transformação ocorreu em seus estados de oxidação quando expostos aos raios X por longos tempos, enquanto que a mesma transformação foi observada em amostras contendo óxidos de cobre dispersos em matrizes inorgânicas. O mecanismo da origem desta transformação não está claro embora efeitos relacionados a aquecimento podem estar envolvidos (CIOFFI *et al.*, 2001).

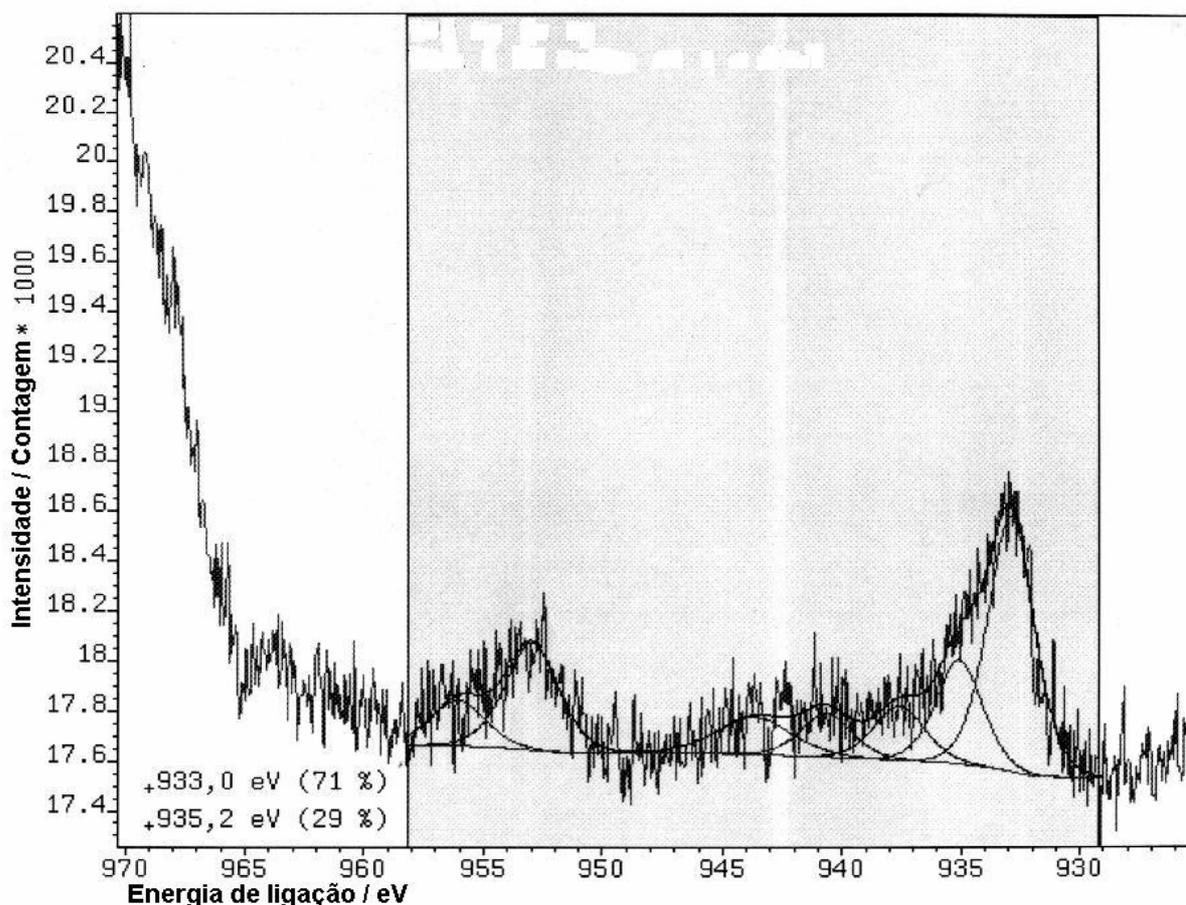


FIGURA 3.55 – Espectro de XPS referente ao Cu $2p_{3/2}$ dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pela metodologia **A**.

Tabela 3.6 – Medidas espectroscópicas de fotoelétrons excitados por raios X para o Cu $2p_{3/2}$ dos compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pelas metodologias **A** e **B**

Cu $2p_{3/2}$	Energias de ligação/ eV	Concentração/ %	Interações
Compósito preparado pela metodologia A	933,0	71	CuO, CuS
	935,2	29 (início) 3 (após 1 h)	Cu_2S, CuSO_4
Compósito preparado pela metodologia B	932,7	81	CuO, CuS
	935,1	19 (início) 1 (após 1 h)	Cu_2S, CuSO_4

Considerando, agora, o conjunto dos resultados obtidos por metodologias independentes, isto é: valores de resistência à transferência de carga dos compósitos preparados pela metodologia **B** (da ordem de 500 ohm cm^2), valores de capacitância (da ordem de 800 mF cm^{-2}) quando comparados aos valores de um

filme de poli(DMcT) ($R_{ct} = 1,04 \cdot 10^4 \text{ ohm cm}^2$ e $C = 0,36 \text{ mF cm}^{-2}$) associados aos resultados de espectroscopia de refletância difusa (uma banda mais intensa a 780 nm) e às energias de ligação (correspondentes as ligações CuS, N-S) detectadas por XPS, tudo indica que ocorre formação de um complexo entre o íon Cu e o S do DMcT. Esta interação aumentaria a taxa de transferência eletrônica do mecanismo redox do DMcT, tornando o compósito mais condutor e estabilizando as suas reações redox durante o processo de carga e descarga, o que pôde ser comprovado pelos altos valores de capacidade de descarga obtidos (165 mA h g^{-1}) nos testes de carga e descarga realizados em protótipos utilizando eletrólito polimérico gelificado.

Após a preparação e caracterizações elétricas, morfológicas e espectroscópicas do material catódico, foram feitos estudos visando à preparação e caracterização do material anódico polimérico, os quais serão discutidos a seguir.

3.8 – Preparação e caracterização dos materiais para o anodo: eletrodos bicamada pol. 1 / pol. 2 / fibra C

3.8.1 – Eletrossíntese do eletrodo de bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C

Primeiramente, cresceu-se um filme de polipirrol contendo poliestireno sulfonato sobre a fibra de carbono através do método cronoamperométrico, conforme mostra a Fig. 3.56, onde se observam duas regiões bem definidas: uma com perfil $I \times t$ crescente no início da polimerização correspondente à nucleação e outra, praticamente constante, correspondente ao crescimento do polímero (RAJAGOPALAN E IROH, 2002). Observa-se também que houve a formação de um polímero estável, ou seja, sem oscilações bruscas de corrente no perfil $I \times t$. A partir da integração desta curva, obteve-se uma carga de 15,29 C. Em seguida, sobre este substrato contendo Ppy(PSS⁻) / fibra C, cresceu-se um filme de Pani através de voltametria cíclica, conforme mostra a Fig. 3.57. Observa-se um perfil não característico de polianilina, pois não há picos de oxidação e redução bem definidos a 0,45 V e -0,3 V, respectivamente, mas sim um perfil característico de polipirrol, ou seja, com energias distribuídas. A carga anódica final obtida foi de 881 mC.

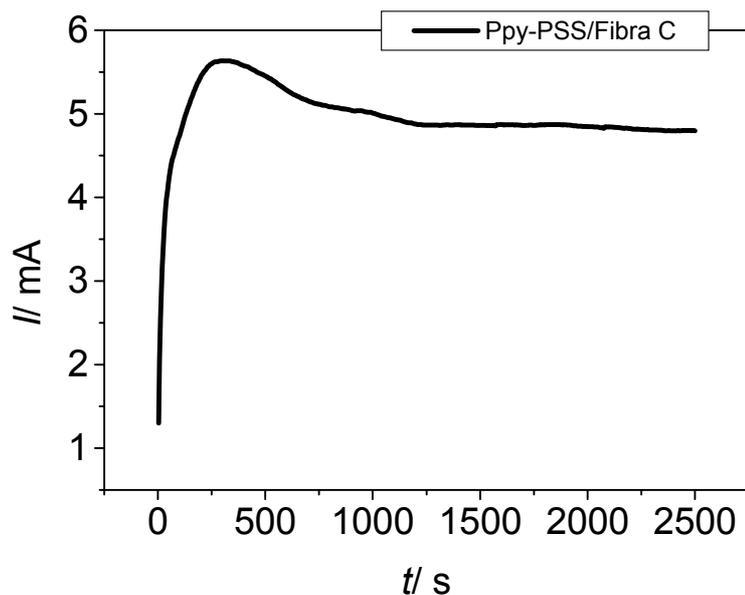


FIGURA 3.56 – Croamperograma de Ppy-PSS⁻ sobre fibra C em acetonitrila contendo 2 % H₂O, LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e 0,0035 g de NaPSS (70.000 g mol⁻¹).

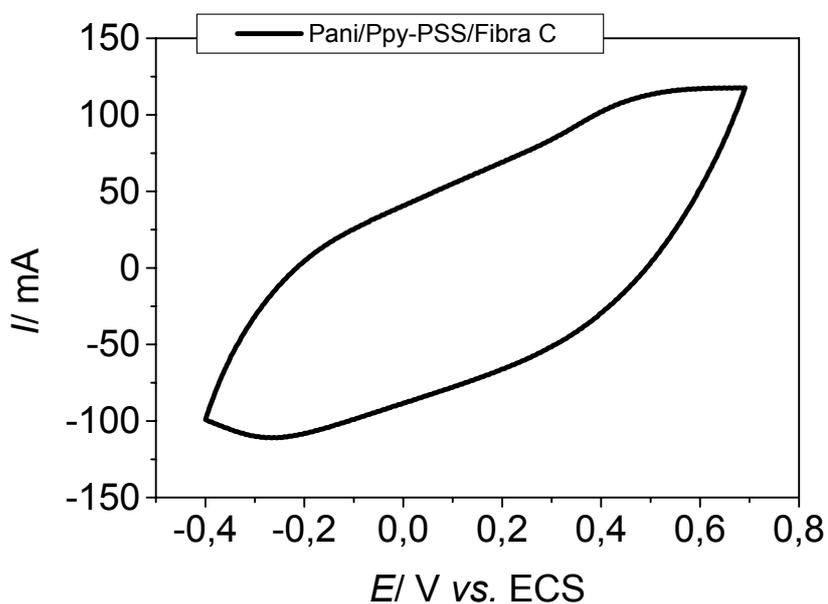


FIGURA 3.57 – Voltamograma registrado após 300 ciclos, durante a polimerização da anilina sobre fibra C revestida pelo polipirrol contendo poliestireno sulfonato em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo anilina 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹.

3.8.2 – Eletrossíntese do eletrodo bicamada Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C

Neste eletrodo de bicamada, primeiramente, cresceu-se um filme de polianilina sobre fibra de C através de voltametria cíclica, conforme mostra a Fig. 3.58. Nesta figura, ao contrário daquela do eletrodo anterior, pode-se observar os picos de oxidação e redução bem definidos. A 0,5 V corresponde à oxidação da leucoesmeraldina a esmeraldina e a -0,3 V corresponde à redução da esmeraldina a leucoesmeraldina. A carga anódica obtida para este filme de polianilina foi de 887 mC. Em seguida, sobre este substrato, cresceu-se um filme de polipirrol contendo poliestireno sulfonato, cujo croanoamperograma pode ser visto na Fig. 3.59. Observa-se que, após a fase de nucleação, há um acréscimo dos valores da corrente com o tempo, ao contrário do croanoamperograma do eletrodo anterior em que a corrente da fase de crescimento manteve-se praticamente constante. Isto ocorre, provavelmente, devido a maior área da Pani quando comparada à da fibra de C. A carga obtida após a integração da curva foi de 25,45 C.

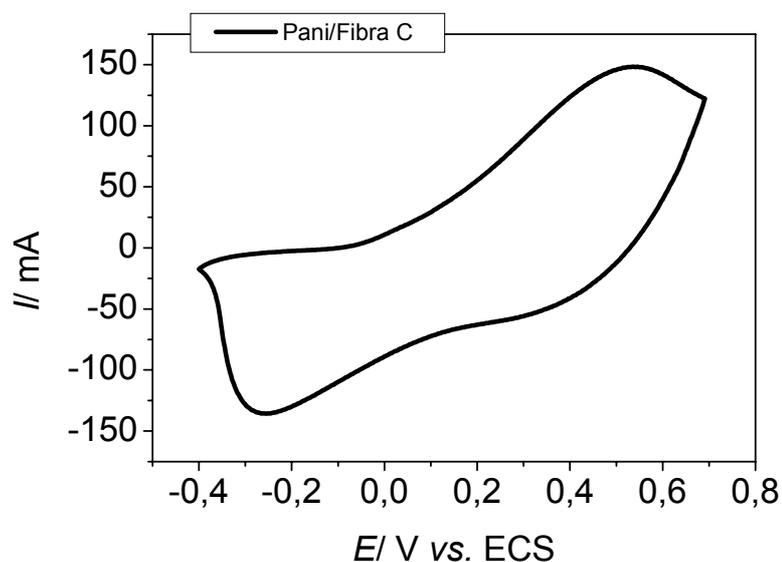


FIGURA 3.58 - Voltamograma registrado após 300 ciclos, durante a polimerização da anilina sobre fibra C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

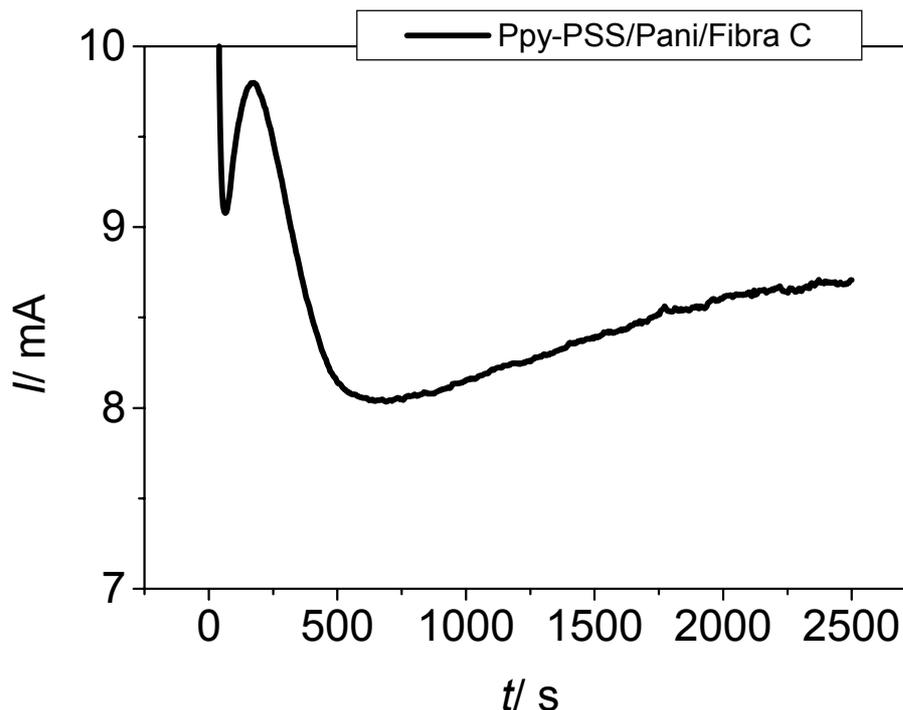


FIGURA 3.59 – Cronoamperograma de Ppy-PSS sobre fibra C revestida pela polianilina em acetonitrila contendo 2 % H₂O, LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e 0,0035 g de NaPSS (70.000 g mol⁻¹).

Após a otimização das condições de preparação dos eletrodos bicamada anódicos, procedeu-se aos testes de estabilidade eletroquímica.

3.8.3 – Medidas de estabilidade dos eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C

Ambos os eletrodos bicamada apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica após 200 ciclos, mantendo-se a carga inicial constante após as sucessivas ciclagens, conforme mostra a Fig. 3.60. Isto se deve ao fato que a mistura do poliheterocíclico (Ppy) carregado positivamente (durante a oxidação) e o poliânion (PSS⁻) compensador de carga aumenta a estabilidade e a resistência mecânica do filme formado (Ko *et al.*, 1990).

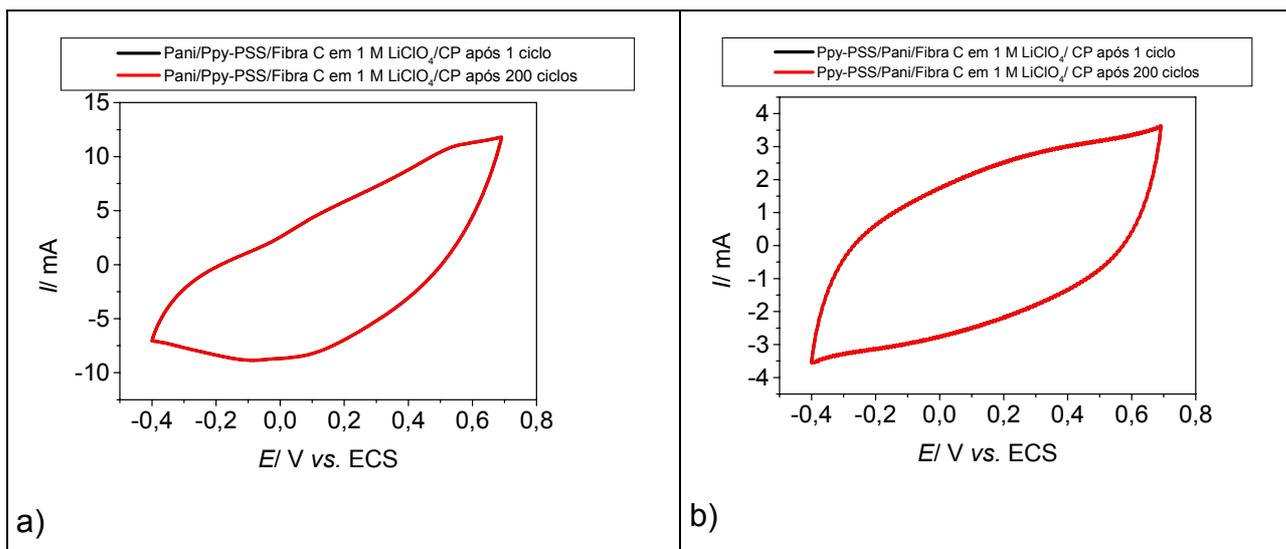


Figura 3.60 – Voltamogramas registrados após 200 ciclos, durante os testes de estabilidade eletroquímica dos eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C (a) e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C (b) em carbonato de propileno contendo LiClO₄ 1 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹.

3.8.4 – Caracterização dos eletrodos de Pani, Ppy e de bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C por EIE

Os gráficos de plano complexo dos eletrodos bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a -0,2 V estão representados na Fig. 3.61, onde se observa a presença de semi-círculos nas regiões de altas frequências, característico de materiais resistivos porque neste potencial a polianilina encontra-se em seu estado isolante (leucoesmeraldina). Além disso, observa-se que o diâmetro do semi-círculo do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C é maior do que os dos demais eletrodos. Isto se deve ao fato que, sendo a camada externa de polianilina, quando polarizada a -0,2 V encontra-se em sua forma reduzida, apresentando uma morfologia compacta que dificulta a migração dos íons Li⁺ para o interior da matriz polimérica para eletroneutralizar a carga negativa do poliestireno sulfonato contido no interior da cadeia polimérica de Ppy.

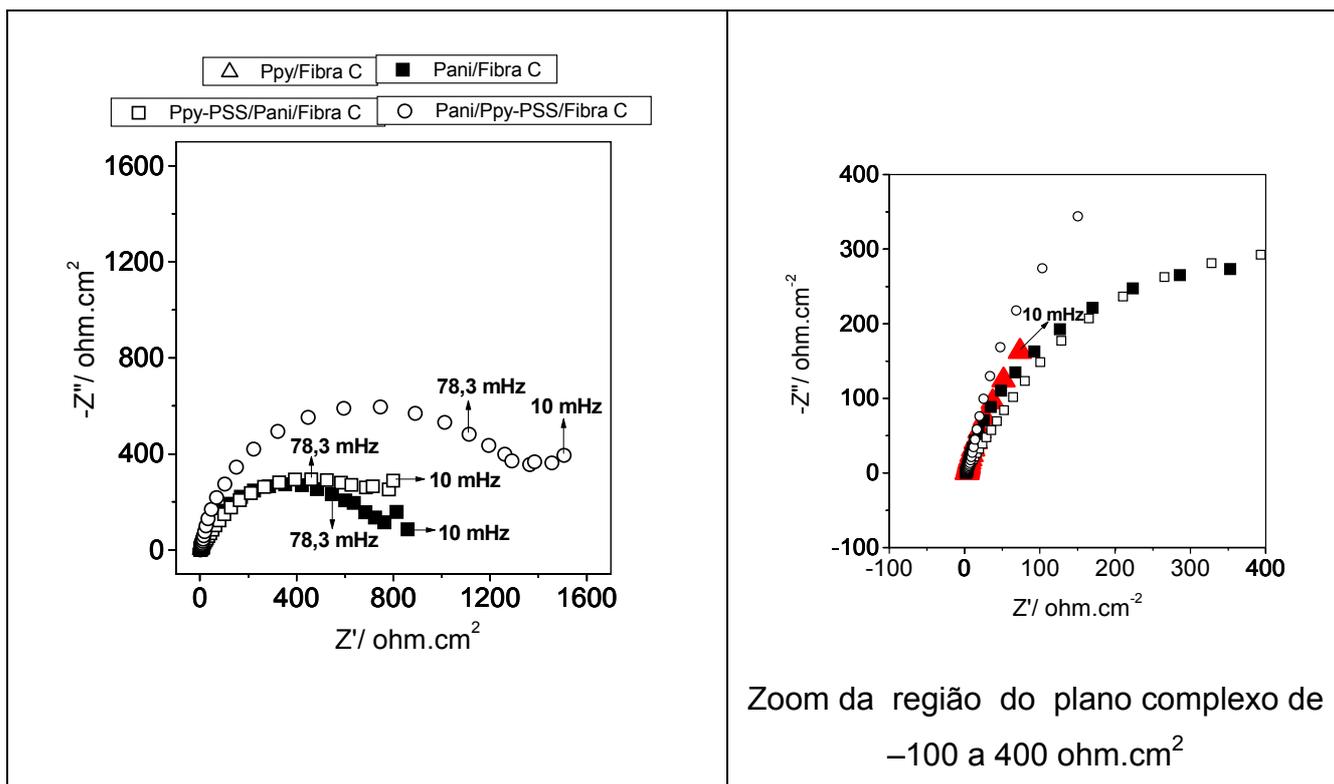


FIGURA 3.61 – Diagramas do plano complexo dos eletrodos Ppy / fibra C, Pani / fibra C e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a -0,2 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Nos gráficos de Bode dos eletrodos polianilina, polipirrol e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a -0,2 V, observa-se em negro os ângulos de fase dos compósitos (Fig. 3.62). A frequências baixas e altas, observa-se um ângulo de fase próximo a zero, característico de materiais resistivos para os eletrodos de polianilina e de bicamada. Somente o eletrodo de polipirrol apresentou um ângulo de fase próximo a 80° a baixas frequências, característico de materiais capacitivos, pois o polipirrol é condutor em toda a faixa de potenciais. Além disso, neste tipo de gráfico é possível detectar as diferentes constantes de tempo dos compósitos. Observa-se que os eletrodos bicamada apresentam duas constantes de tempo devido à diferença de mobilidade entre os íons HSO₄⁻ e Li⁺ em decorrência da diferença de tamanho de seus raios iônicos solvatados (REN E PICKUP, 1996 e CHANG E HUANG, 1995).

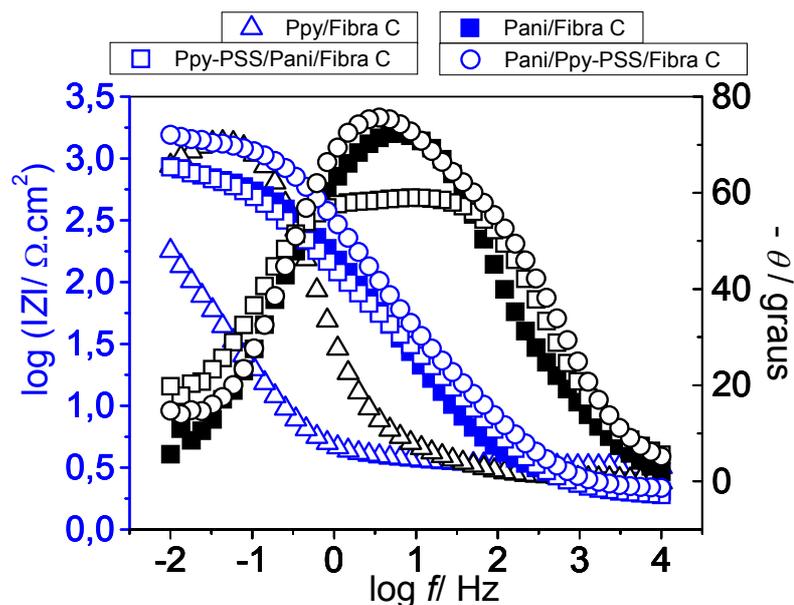


FIGURA 3.62 – Diagramas de Bode dos eletrodos Ppy / fibra C, Pani / fibra C e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a -0,2 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Na Fig. 3.63 estão representados os gráficos de plano complexo dos mesmos eletrodos polarizados a 0,2 V. Neste gráfico, observa-se a presença de retas quase perpendiculares ao eixo real de impedância, característico de materiais capacitivos. Neste potencial a polianilina encontra-se em seu estado condutor (esmeraldina) e o polipirrol também se encontra mais condutor do que quando polarizado catodicamente.

Nos gráficos de Bode desses eletrodos polarizados a 0,2 V, observa-se ângulos de fase próximos a 80° na região de baixa frequência para todos os eletrodos (vide Fig. 3.64). Observa-se também a presença de apenas uma constante de tempo nos diagramas de Bode (fase) dos eletrodos bicamada. Isto pode ser explicado pelo fato da polianilina, quando polarizada anodicamente, encontrar-se em seu estado condutor apresentando uma morfologia mais aberta, o que facilita a difusão dos contra-íons para o interior da matriz polimérica dos eletrodos bicamadas.

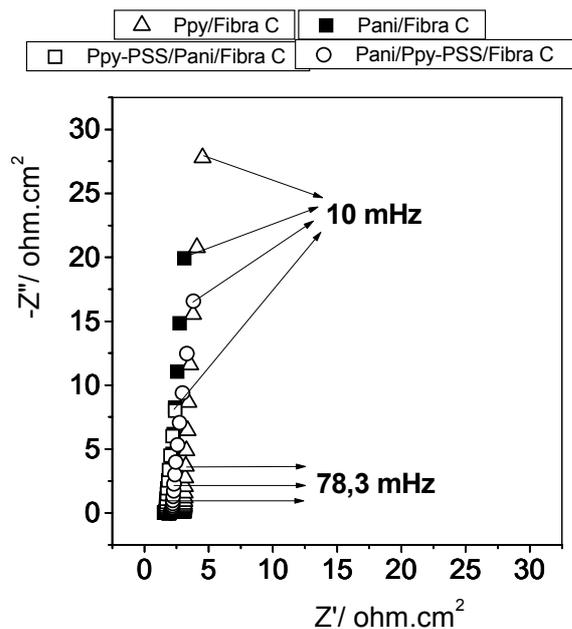


FIGURA 3.63 – Diagramas do plano complexo dos eletrodos Ppy / fibra C, Pani / fibra C e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a 0,2 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

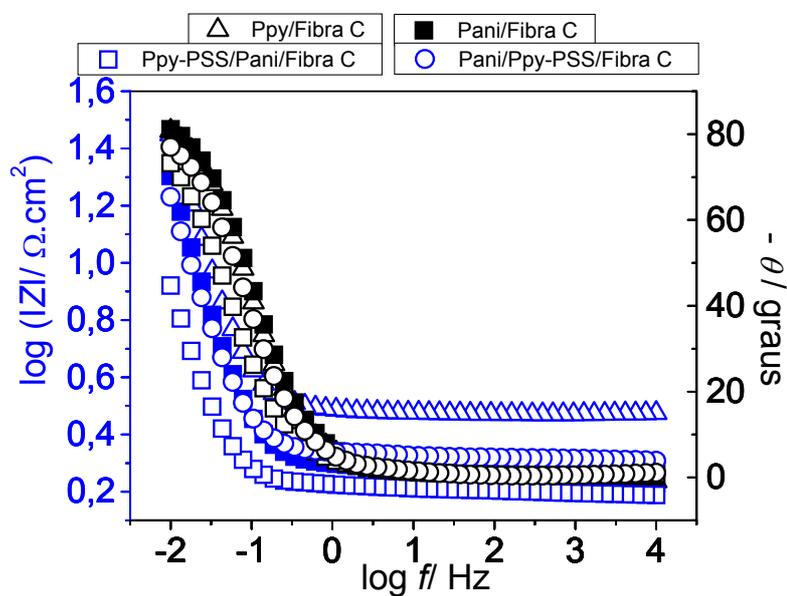


FIGURA 3.64 – Diagramas de Bode dos eletrodos Ppy / fibra C, Pani / fibra C e bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C polarizados a 0,2 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Uma análise dos dados pôde ser feita utilizando-se o método de ajuste parcial NLLS aplicados às diferentes regiões de freqüência, utilizando-se o circuito de Randles simples para o ajuste dos espectros simulados aos experimentais.

A variação dos valores de R_{ct} , obtidos pela extrapolação do semi-círculo da região de altas freqüências ao eixo do componente real de impedância (Z'), como função do potencial aplicado está representada graficamente na Fig. 3.65. Os resultados indicam mudança do comportamento elétrico e a análise oferece o potencial de transição de isolante a condutor para os compósitos que contêm polianilina.

O compósito Ppy(PSS⁻) / fibra C, a potenciais mais negativos, apresenta valores de R_{ct} maiores do que aqueles do compósito Ppy / fibra C (vide Fig. 3.65). Isto ocorre devido ao compósito Ppy(PSS⁻) / fibra C apresentar maior espessura, com formação em sua superfície de grandes montanhas e vales (vide Fig. 3.66(b)), os quais dificultam a difusão dos contra-íons para o interior da matriz polimérica. Em filmes de Ppy há uma migração preferencial de ânions e em filmes de Ppy(PSS⁻) uma migração preferencial de cátions, conforme o esquema mostrado na Fig. 1.12 do Capítulo 1.

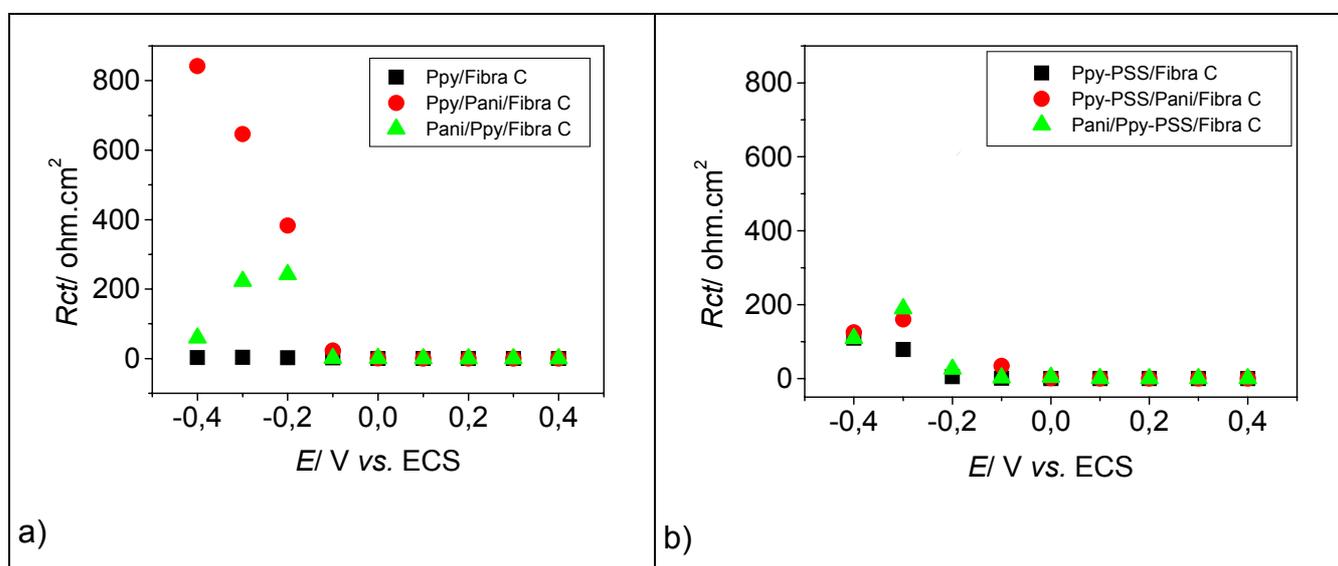


FIGURA 3.65 - Resistência à transferência de carga como função do potencial para eletrodos bicamada Pani / Ppy / fibra C (área geométrica $\cong 2 \text{ cm}^2$) na ausência de NaPSS (a) e na presença de NaPSS (b) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

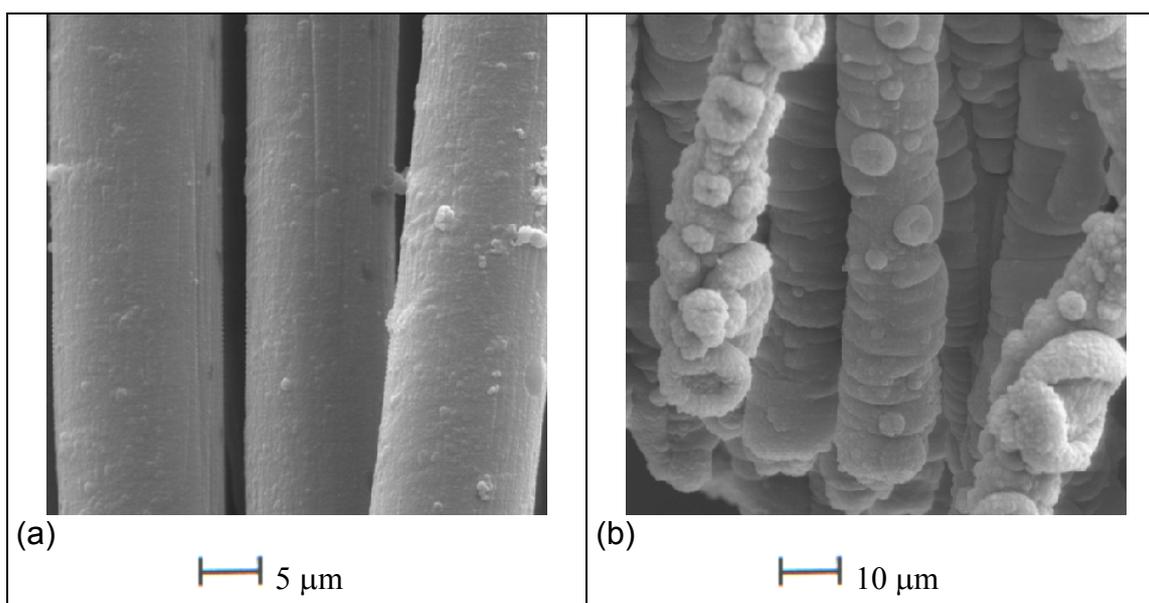


FIGURA 3.66 – Micrografias de MEV referentes a (a) compósito Ppy / fibra C e (b) compósito Ppy(PSS⁻) / fibra C.

Os eletrodos bicamadas Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C ao serem polarizados catodicamente, apresentam um decréscimo nos valores de R_{ct} quando comparados com os de bicamada na ausência de NaPSS, apesar destes últimos apresentarem uma morfologia fibrilar e aqueles uma porosa (vide Fig. 3.67). Isto ocorre, provavelmente, devido ao poliestireno sulfonato incorporado ao filme de Ppy ser um ânion grande. Então, mesmo quando o eletrodo é polarizado a potenciais negativos, este ânion permanece retido na estrutura do Ppy, o que causa a repulsão dos ânions SO_4^{2-} que tentam deixar a matriz polimérica da Pani em direção ao eletrólito. Já os eletrodos bicamadas Pani / Ppy / fibra C, tanto na presença quanto na ausência de NaPSS, apresentam valores de R_{ct} semelhantes, pois a única diferença em suas morfologias é a presença de um filme compacto, porém mais espesso do eletrodo de bicamada que contém o NaPSS (vide Fig. 3.68). Além disso, ambos os eletrodos bicamadas apresentaram um intervalo de transição de isolante a condutor de -0,2 V a 0,0 V.

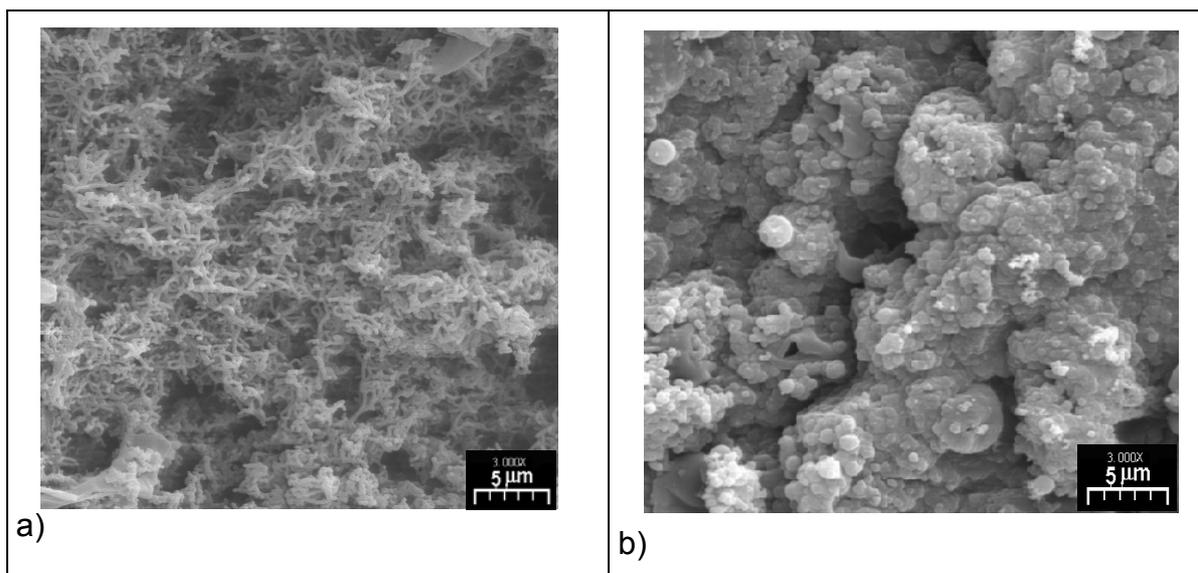


FIGURA 3.67 – Micrografias de MEV referentes aos eletrodos bicamadas Ppy / Pani / fibra C na ausência (a) e na presença (b) de NaPSS. Amplificação de 3000 x.

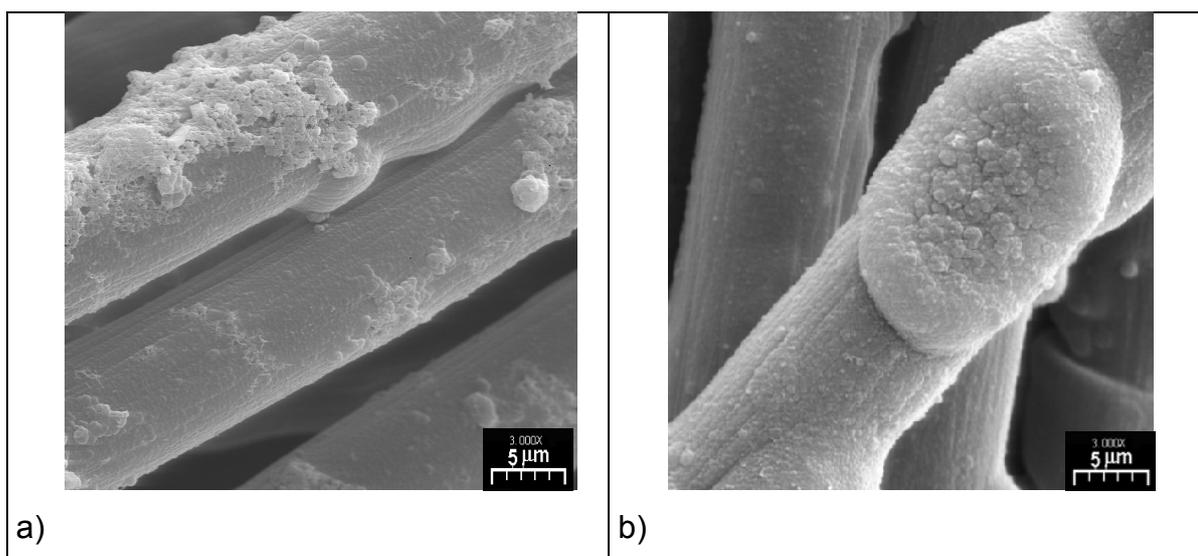


FIGURA 3.68 – Micrografias de MEV referentes aos eletrodos bicamadas Pani / Ppy / fibra C na ausência (a) e na presença (b) de NaPSS. Amplificação de 3000 x.

Na Fig. 3.69 está representada graficamente a variação dos valores de capacitância dos eletrodos bicamadas como função do potencial aplicado. Os valores de capacitância foram obtidos através da relação: $C = 1/(2\pi fZ'')$, sendo $f = 78,3$ mHz. A potenciais, onde os polímeros (Ppy e Pani) estão em seus estados reduzidos, os valores de capacitância são da ordem de μF , o que caracteriza a interface metal/eletrólito, ou seja, fibra C/eletrólito. A potenciais onde ambos os polímeros encontram-se em seus estados oxidados, os valores são da ordem de mF,

caracterizando a interface polímero/eletrólito. Além disso, observa-se nesta figura que os valores de capacitância do eletrodo Ppy / fibra C aumentam na presença de NaPSS, devido à mudança na morfologia: de compacta e homogênea (Fig. 3.66(a)) na ausência de NaPSS, a heterogênea e globular na presença do dopante (Fig. 3.66(b)), permitindo um aumento da área ativa em contato com o eletrólito. Quanto aos eletrodos bicamadas Pani / Ppy / fibra C e Ppy / Pani / fibra C, os valores de capacitância foram semelhantes tanto na presença como na ausência de NaPSS, porque apesar de ter havido mudanças na morfologia de fibrilar para globular, ela manteve-se homogênea, revestindo todas as microfibras de carbono, e portanto mantendo uma grande área ativa em contato com o eletrólito (vide Figs. 3.67 e 3.68).

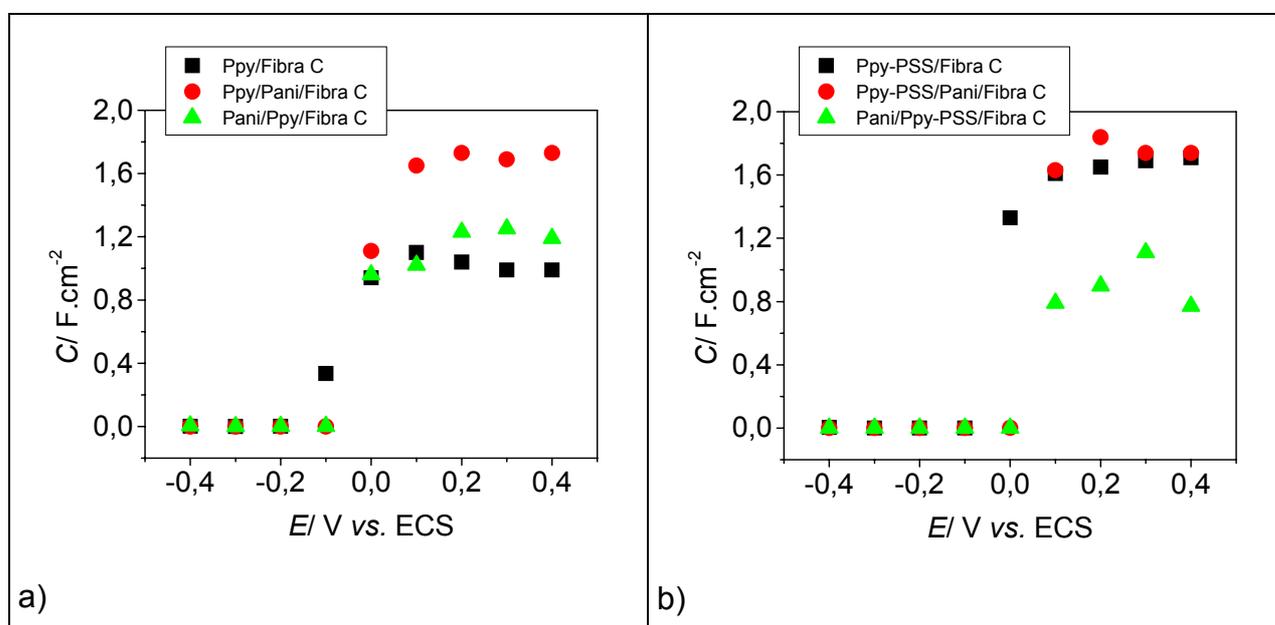


FIGURA 3.69 - Capacitância como função do potencial aplicado para eletrodos bicamadas Pani / Ppy / fibra C na ausência de NaPSS (a) e na presença de NaPSS (b) (área geométrica $\approx 2 \text{ cm}^{-2}$) em de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os altos valores de capacitância obtidos para os eletrodos bicamadas, da ordem de $1,8 \text{ F cm}^{-2}$, quando comparados aos do composto Ppy / fibra C de $0,14 \text{ F cm}^{-2}$, indicam que esses materiais são promissores como anodos poliméricos para a bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito).

3.8.5 – Análise da superfície dos eletrodos de Pani, Ppy e bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Para verificar se havia PSS⁻ incorporado na cadeia polimérica de polipirrol, realizou-se uma análise de superfície por EDX. No espectro do eletrodo de bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C, tanto em uma área pontual quanto em uma abrangente, detectou-se apenas a presença de enxofre, conforme mostra a Fig. 3.70. Este enxofre pode ser atribuído ao PSS⁻, pois o eletrodo foi mantido a potencial catódico antes de retirá-lo do eletrólito de polimerização, para garantir que os íons HSO₄⁻ saíssem do interior da matriz polimérica da Pani.

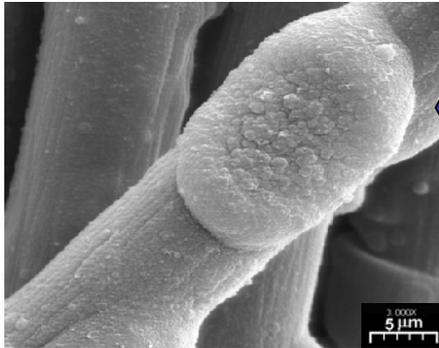
Por outro lado, observa-se que no espectro de EDX do eletrodo bicamada Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C há, além de enxofre, cloro (vide Fig. 3.71). Este eletrodo ao contrário do anterior, foi polarizado anodicamente justamente para verificar se somente o poliestireno sulfonato eletroneutralizava as cargas positivas dos nitrogênios da cadeia polimérica do Ppy. Este espectro, portanto, revelou que apesar de haver PSS⁻ incorporado, ele não é suficiente para eletroneutralizar as cargas positivas dos pólarons existentes na cadeia de Ppy oxidada e, portanto, deve ocorrer a entrada dos íons ClO₄⁻ para o interior da matriz polimérica.

3.8.6 – Análise da superfície dos eletrodos Pani, Ppy e bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados na região de Raios X (XPS)

Para complementar as análises de EDX, foram realizadas também medidas de XPS. As análises dos espectros de XPS foram feitas através da deconvolução por cálculos Gaussianos dos espectros padrões dos principais elementos presentes na estrutura polimérica: N 1s, S 2p e O 1s.

As análises dos espectros N 1s obtidos para os eletrodos bicamadas (independente do método de preparação) mostram três picos para aquele centrado a ≈ 401 eV, obtidos das deconvoluções dos espectros padrões de nitrogênio (vide Fig. 3.72). O pico principal, centrado a 399,6 eV (61 %), pode ser atribuído às ligações amina (-NH-). Os outros dois picos a 401,4 eV (30 %) e 403,5 eV (9 %) às ligações

amina positivamente carregadas ($-N^{+}$ -) resultante da forma oxidada da polianilina (esmeraldina) e do polipirrol.



Área pontual

Área abrangente

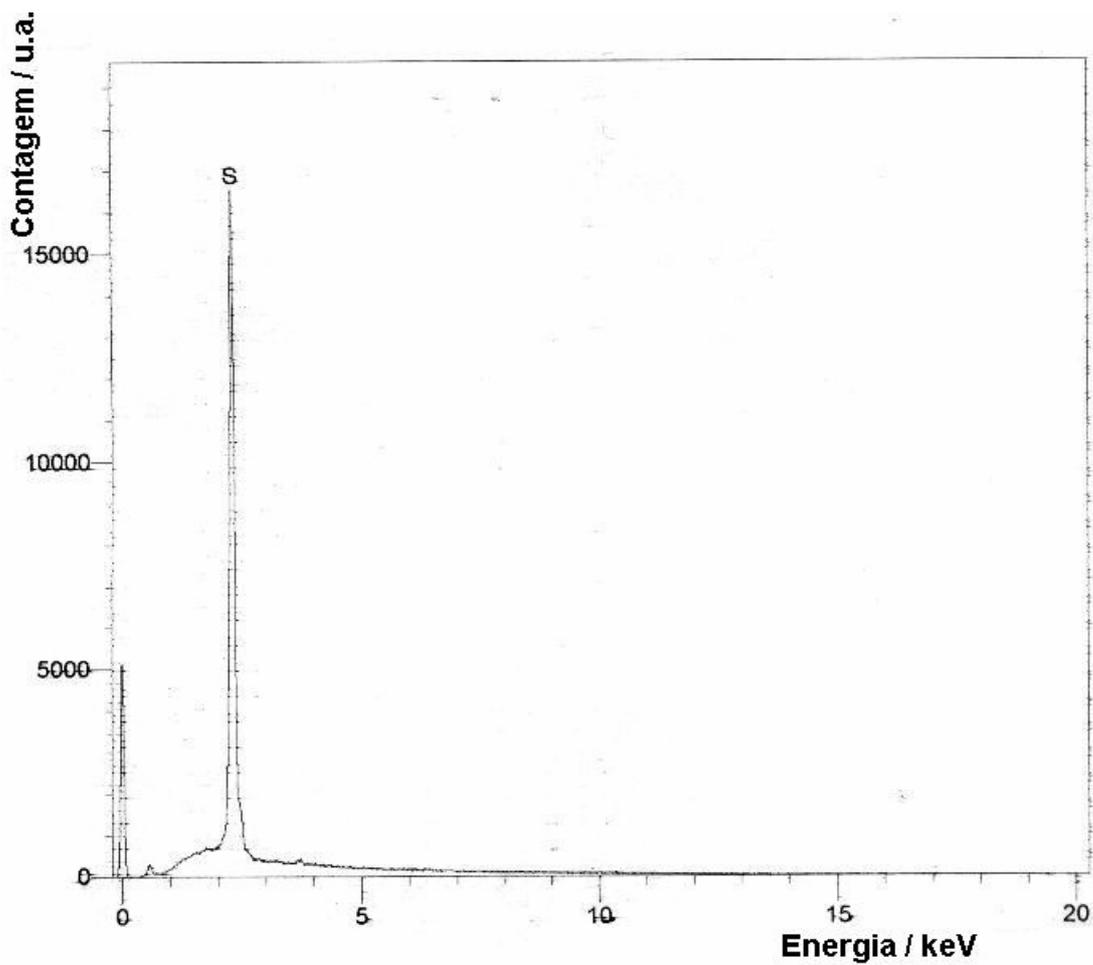
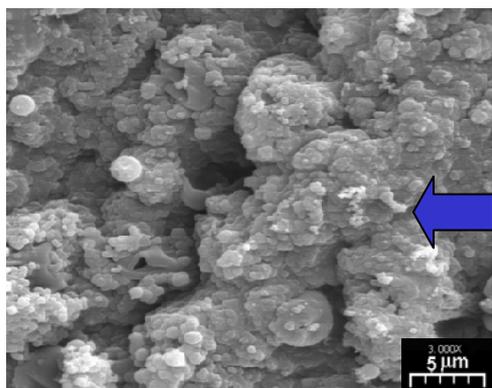


FIGURA 3.70 – Espectro de energia dispersiva de raios X do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C.



Área pontual

Área abrangente

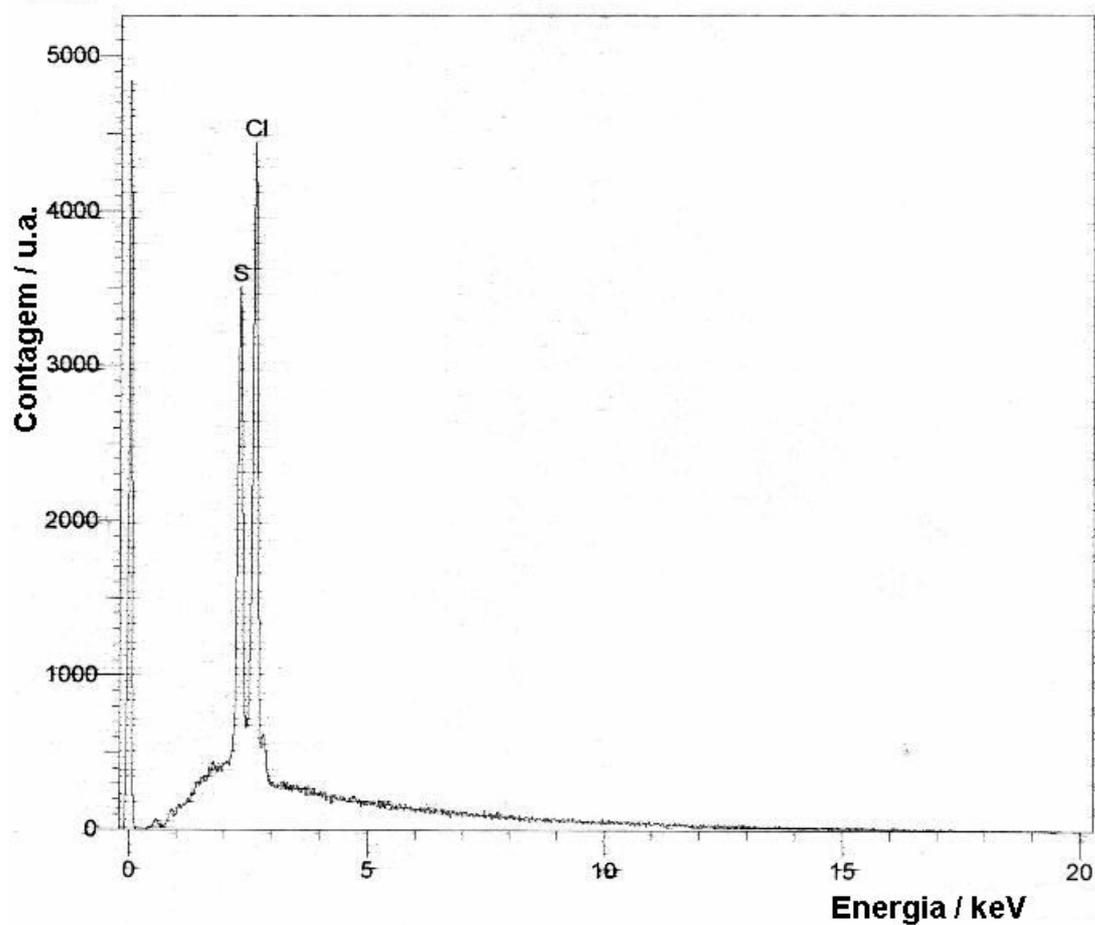


FIGURA 3.71 – Espectro de energia dispersiva de raios X do eletrodo bicamada Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C.

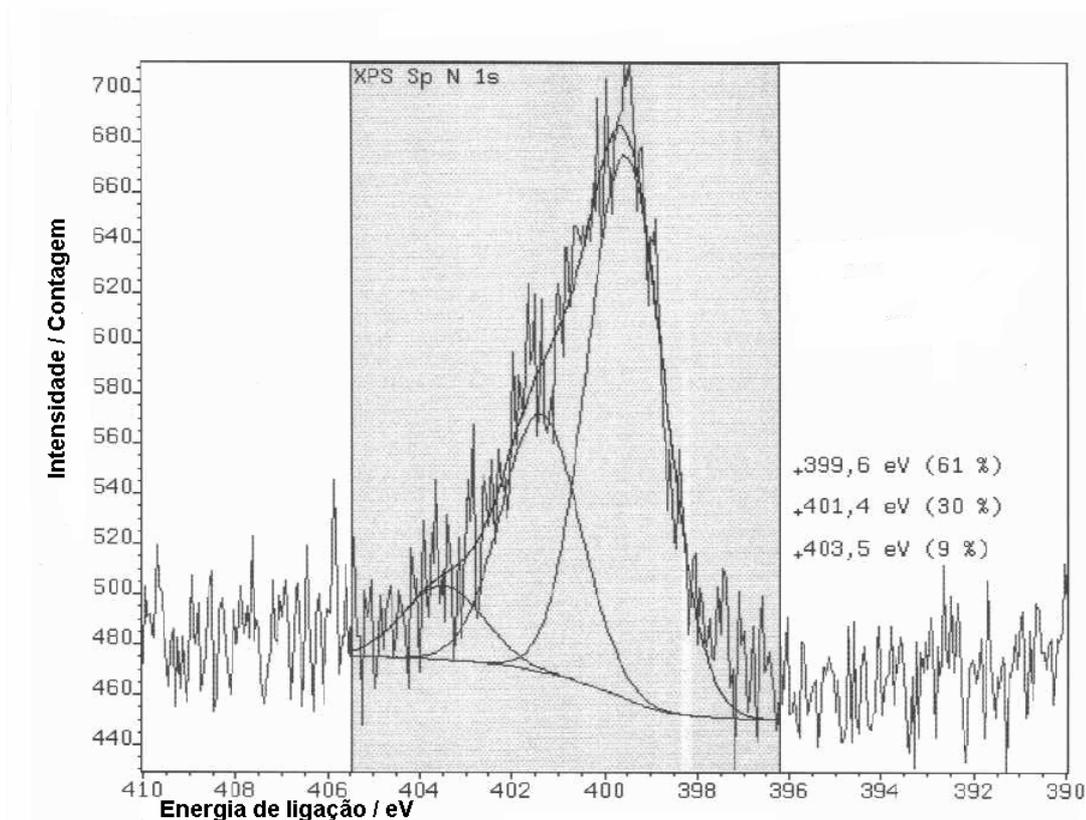


FIGURA 3.72 – Espectro de XPS referente ao N 1s do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C.

Os espectros de XPS referentes, ao S 2p dos eletrodos bicamadas, mostram quatro picos para aquele centrado a 169 eV. Um pico principal a 168,2 eV (78 %), que corresponde aos sulfonatos provenientes do PSS⁻ incorporado à matriz polimérica do Ppy, e um outro pico a 170,3 eV (22%) aos ânions sulfato provenientes do eletrólito para eletroneutralizar as cargas positivas da cadeia polimérica da Pani (vide Fig. 3.73).

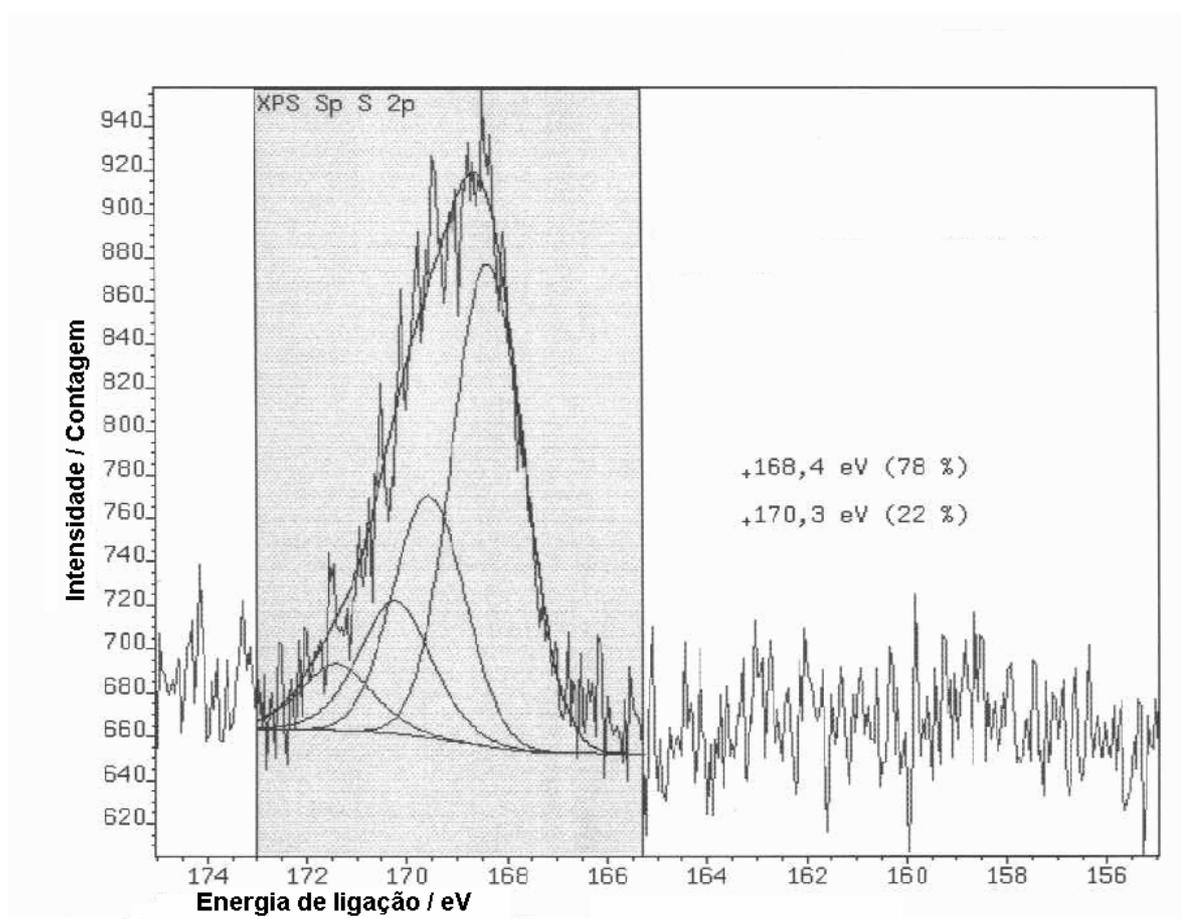


FIGURA 3.73 – Espectro de XPS referente ao S 2p do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C.

Os espectros de XPS referentes, ao O 1s dos eletrodos bicamadas, mostram três picos para aquele centrado a 531,8 eV. Um pico principal a 531,4 eV (57 %), que corresponde aos oxigênios dos sulfonatos provenientes do PSS⁻ incorporado à matriz polimérica do Ppy, e a 532,8 eV (39 %) aos oxigênios dos ânions sulfato provenientes do eletrólito para eletroneutralizar as cargas positivas da cadeia polimérica da Pani (vide Fig. 3.74).

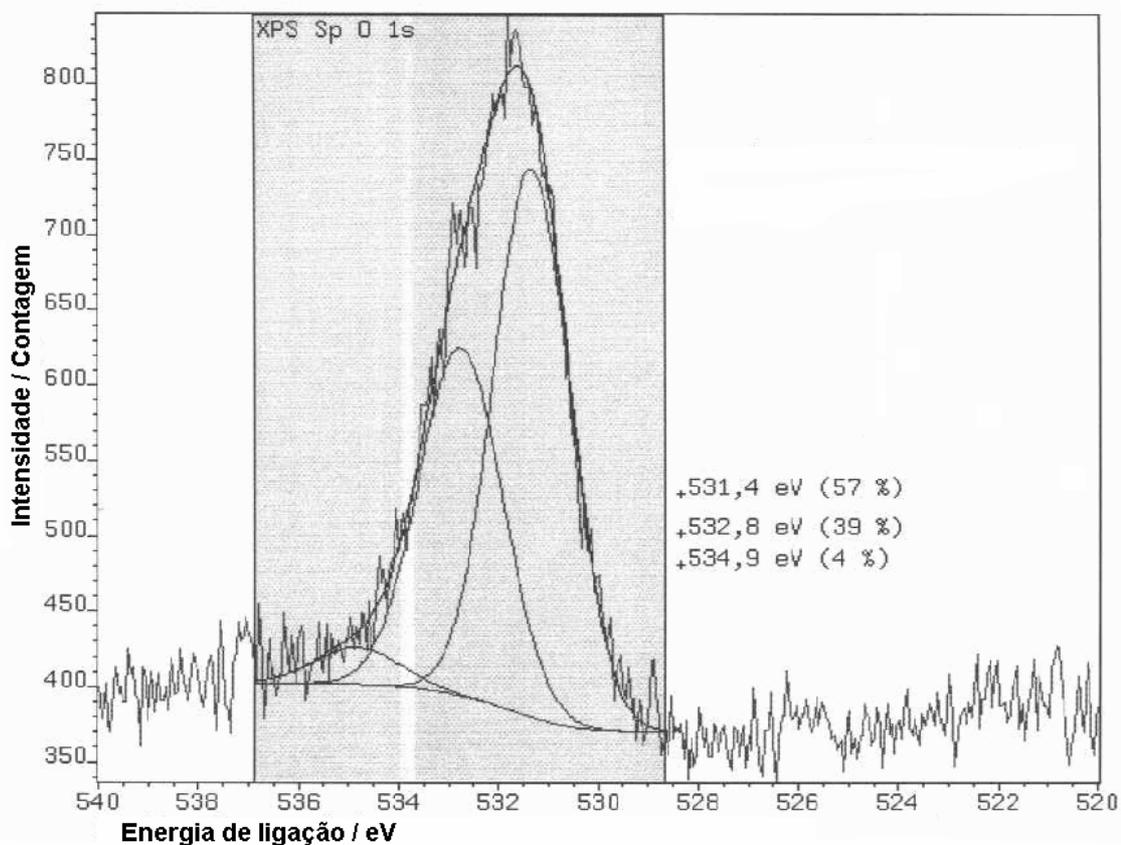


FIGURA 3.74 – Espectro de XPS referente ao O 1s do eletrodo bicamada Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C.

3.8.7 – Estudo da influência do poliestireno sulfonato de sódio nos eletrodos bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C por Espectroscopia de Refletância Difusa

O espectro de Ppy, quando polarizado a $-0,4$ V, apresenta duas bandas: uma a 280 nm correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e outra a 780 nm correspondente à transição do meio do gap para a banda de condução, pois o polipirrol, ao contrário da Pani, é condutor em toda a faixa de potenciais (vide Fig. 3.75). Já, quando polarizado a 0,4 V observa-se que a banda a 780 nm sofre um deslocamento em direção a comprimentos de onda menores (630 nm). Quanto aos eletrodos bicamadas, Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C apresentou a banda a 780 nm mais intensa, indicando que há uma quantidade maior de pólarons na cadeia polimérica.

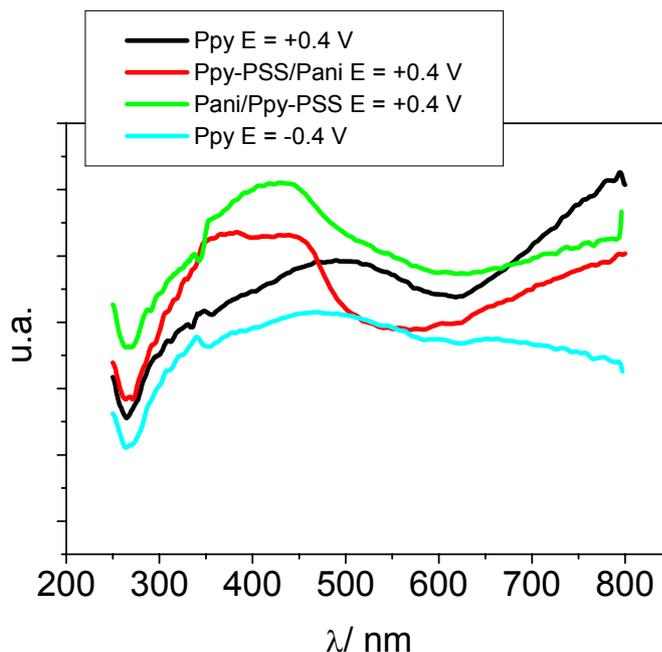


FIGURA 3.75 – Espectros de refletância difusa dos filmes Ppy e bicamadas.

3.8.8 – Testes de carga e descarga do eletrodo bicamada como material para o anodo em baterias secundárias

Os processos de carga e descarga foram conduzidos a uma densidade de corrente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. Os filmes foram carregados até $2,0 \text{ V}$ e descarregados até $0,005 \text{ V}$ e realizados 20 ciclos de carga e descarga.

Na Fig. 3.76 observa-se que as capacidades de descarga do eletrodo Ppy(PSS⁻) / fibra C sofrem um decréscimo à medida que se aumenta o número de ciclos. A capacidade de descarga de 173 mA h g^{-1} no 5º ciclo passa para 74 mA h g^{-1} no 20º ciclo. Este decréscimo pode ser explicado devido à umidade sobre a superfície do lítio metálico, resultante de problemas de vazamento na caixa seca, que resultou na perda de sua atividade eletroquímica ao longo dos testes de carga e descarga. Entretanto, apesar deste decréscimo nos valores de capacidade de descarga, há um aumento nos valores de eficiência coulômbica de 73 % no 5º ciclo para 96 % no 15º ciclo, indicando que à medida que aumenta o tempo de imersão do polímero no eletrólito, aumenta o número de sítios redox disponíveis (mecanismo eletrohidromecânico) e conseqüentemente facilita a difusão dos contra-íons para dentro e para fora da matriz polimérica, resultando em uma boa reversibilidade das reações redox.

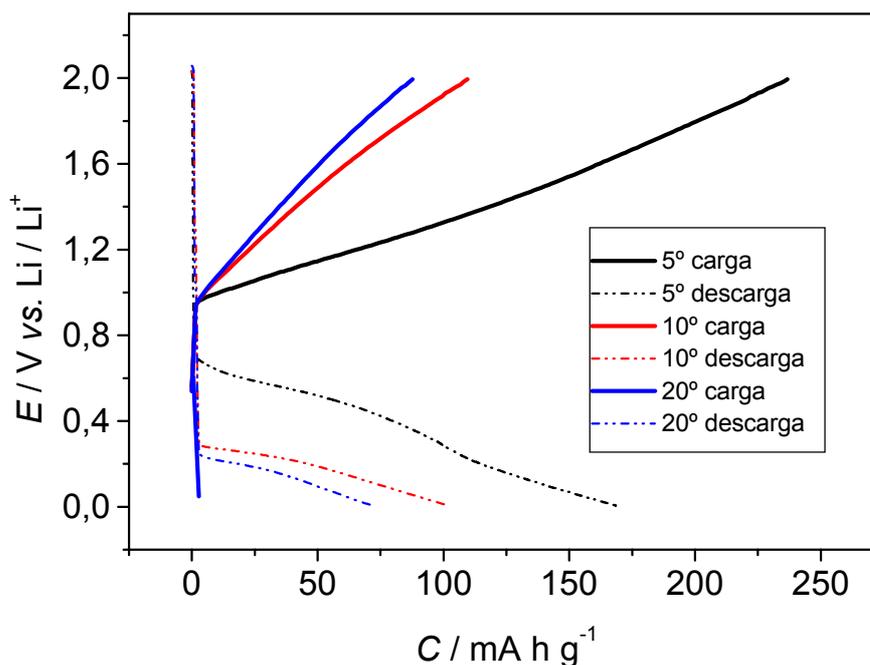


FIGURA 3.76 - Potencial como função da capacidade da célula Ppy(PSS⁻) / fibra C / LiClO₄ 1 M, CP / Li, após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa de 6,9 mg.

Nos testes de carga e descarga utilizando-se o composto Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C como anodo, observa-se uma alta capacidade de descarga de aproximadamente 225 mA h g⁻¹ após 20 ciclos. Além disso, observa-se um aumento da eficiência coulômbica de 70 % (5º ciclo) para 100 % (20º ciclo) (vide Fig. 3.77) devido a sua morfologia porosa (Fig. 3.68(b)) facilitar a entrada e saída dos contra-íons das matrizes poliméricas (Pani e Ppy), resultando em uma boa reversibilidade de suas reações redox. Já o composto Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C apresentou uma baixa capacidade de descarga em torno de 60 mA h g⁻¹ que se manteve constante do 5º ao 20º ciclo e também uma baixa eficiência coulômbica ($\approx 29\%$), indicando uma baixa reversibilidade de suas reações redox (Fig. 3.78). Esta baixa reversibilidade é devido a sua morfologia ser compacta com alguns vales distribuídos de maneira heterogênea (Fig. 3.69(b)), os quais dificultam a entrada e saída dos contra-íons para eletroneutralizar as cargas positivas presentes nos filmes poliméricos (Pani e Ppy). Portanto, o composto Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C mostrou-se mais promissor como anodo da bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito).

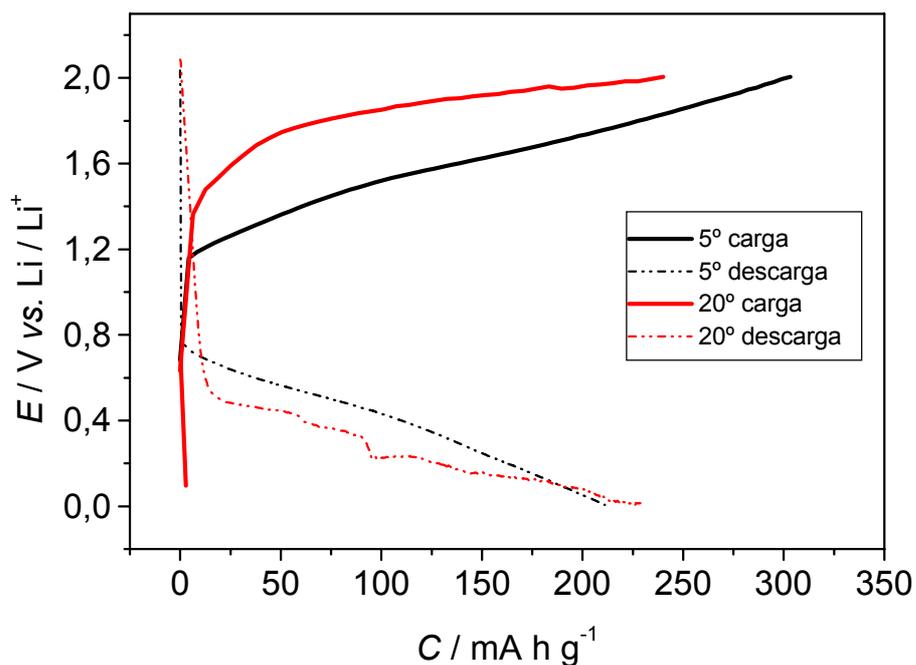


FIGURA 3.77 - Potencial como função da capacidade da célula Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C / LiClO₄ 1 M, CP / Li, após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa de 9,5 mg.

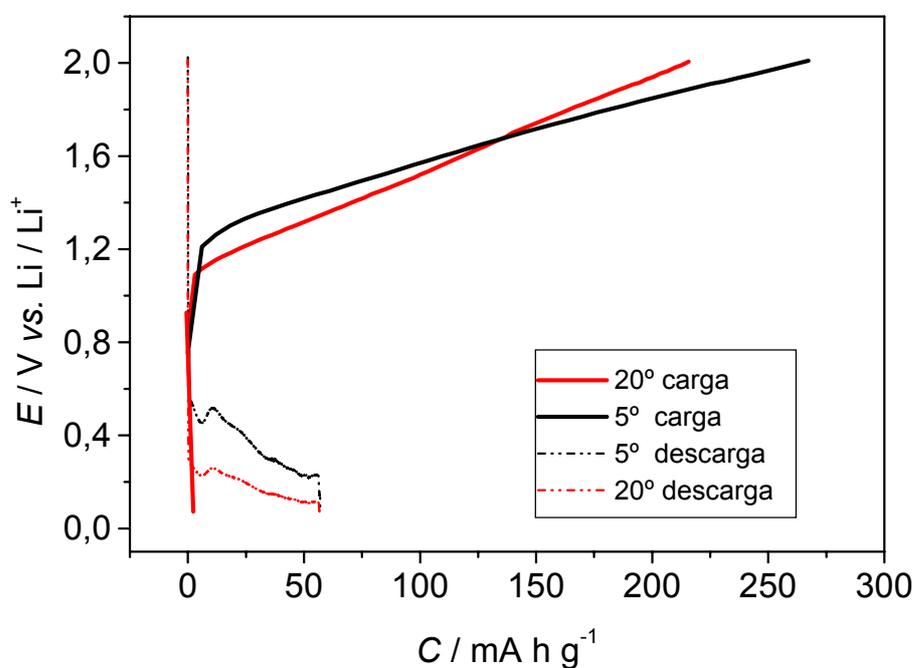


FIGURA 3.78 - Potencial como função da capacidade da célula Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C / LiClO₄ 1 M, CP / Li, após 20 ciclos de carga e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa de 16,5 mg.

3.9 – Teste final de carga e descarga da bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito)

A bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito), constituída pelo compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C e eletrodo bicamada Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C como catodo e anodo, respectivamente, foi submetida a 90 ciclos de carga em eletrólito polimérico. Os processos de carga foram conduzidos a uma densidade de corrente de 0,8 mA cm⁻² até 2,0 V e descarregados até 0,2 V a 0,1 mA cm⁻². A capacidade de descarga inicial, de 129 mA h g⁻¹ (3º ciclo), decresceu para 62 mA h g⁻¹ (90º ciclo) (Fig. 3.79). Apesar deste decréscimo acentuado, o valor de 62 mA h g⁻¹ (90º ciclo) foi considerado bastante satisfatório quando comparado ao valor de 40 mA h g⁻¹ para a bateria [Ppy] / LiClO₄ / [Ppy / PSS⁻] (COFFEY *et al.*, 1995). O potencial de célula da bateria é de 0,68 V, um pouco maior que aquele obtido por COFFEY *et al.* (\approx 0,5 V). Este baixo potencial de célula obtido, limitou o valor de sua densidade energética a 148 W h g⁻¹ e com uma eficiência coulômbica de \approx 98 %. Por outro lado, o mesmo compósito polimérico, quando acoplado a um anodo de lítio metálico, apresentou uma densidade energética de 710 W h g⁻¹ e uma capacidade de descarga de 165 mA h g⁻¹ (Fig. 3.33). Portanto, o lítio é um dos mais atrativos candidatos como materiais para anodo devido à combinação de um alto potencial termodinâmico com uma capacidade específica de 3,86 x 10³ mA h g⁻¹. A grande disponibilidade de eletrodos de inserção, capazes de trocar quantidades substanciais de íons lítio com cinética relativamente rápida, tem promovido o desenvolvimento de vários tipos de baterias de lítio com diferentes modelos, tamanhos, potências e capacidades (TAKEHARA e KANAMURA, 1993).

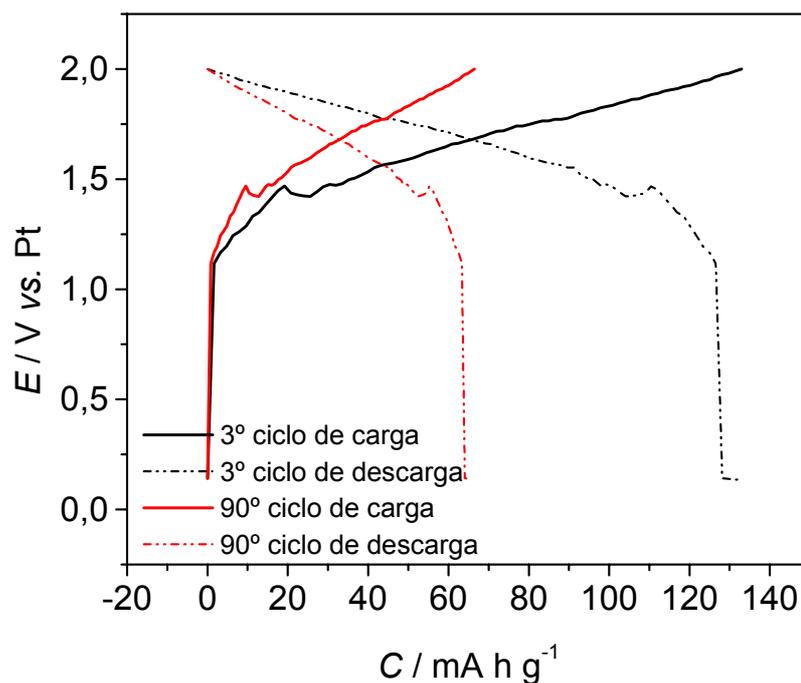


FIGURA 3.79 - Potencial do catodo como função da capacidade da célula, Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C / EP / Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C, após 90 ciclos. Carga a 0,8 mA cm⁻² e descarga a 0,1 mA cm⁻², utilizando-se uma massa ativa (catodo) de 0,5 mg e (anodo) de 1,8 mg. EP em mol: 21% PAN, 71% EC/PC e 8% LiClO₄.

Cabe ressaltar que o valor de descarga de 165 mA h g⁻¹ é bastante satisfatório, visto que os catodos compostos de óxidos de cobalto e manganês, que são os materiais mais estudados pela comunidade científica e relatados na literatura, apresentam uma capacidade de descarga que varia entre 110 mA h g⁻¹ e 130 mA h g⁻¹ (vide Tabela 3.7). Além disso, os eletrodos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C foram carregados somente até 3,8 V. Uma capacidade de descarga de 260 mA h g⁻¹, após 80 ciclos, foi obtida por OYAMA, POPE E SOTOMURA, 1997 utilizando-se um eletrólito polimérico; o eletrodo foi carregado até 4,5 V, obtendo-se uma densidade energética superior a 830 W h g⁻¹ (vide Tabela 3.7). Ademais, este resultado de capacidade de descarga é atribuído à dissolução anódica do cobre metálico, utilizado como coletor de corrente, devido à formação de mais complexos entre o íon Cu e o enxofre do poliDMcT que favorecem os processos redox do DMcT. Portanto, além daqueles complexos resultantes da adição do sal de cobre ao compósito de polianilina e DMcT preparado via química, há também estes resultantes da dissolução anódica do cobre metálico. No caso do compósito preparado neste trabalho pela metodologia **B**, os

complexos Cu (II) – DMcT são resultantes apenas do processo de incorporação do íon Cu ao compósito, pois utilizou-se fibra de C como coletor de corrente.

TABELA 3.7 – Capacidades de descarga teóricas e experimentais de alguns materiais de catodo

Material Ativo	Capacidade teórica mA h g ⁻¹	Capacidade Exp. mA h g ⁻¹	Referências Bibliográficas
LiCoO ₂	274	120-130	KOKSBANG <i>et al.</i> , 1996
LiMn ₂ O ₄	148	100-110	KOKSBANG <i>et al.</i> , 1996
Polipirrol (BF ₄ ⁻)	89	65	OYAMA E TATSUMA, 1996
Polianilina (ClO ₄ ⁻)	65	60	OSAKA <i>et al.</i> , 1989
Poli(DMcT)	362	30	LI, ZHAN E ZHOU, 2003
Pani(DMcT) via química	224	185*	OYAMA E TATSUMA, 1996
Pani(DMcT-Cu(II)) via química	-	260*	OYAMA, POPE E SOTOMURA, 1997
Ppy(DMcT) via eletroquímica	-	110	DAVOGLIO, 2004
Pani(DMcT) via eletroquímica	224	159	CANOBRE, 2001
Pani(DMcT-Cu(II)) eletrossintetizado Metod. B	-	165* 62*	Anodo: Li/Li⁺ (este trabalho) Anodo polimérico

(*) com eletrólito polimérico

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos por voltametria cíclica, EDX e XPS, pôde-se concluir que a incorporação eletroquímica do Cu (II) ao compósito Pani(DMcT) / Fibra C foi realizada com sucesso por duas rotas distintas: através de sua adição diretamente ao eletrólito de polimerização (metodologia **A**) e/ou pela adsorção à fibra de C (metodologia **B**), independente do sal de cobre utilizado. Conseqüentemente, a proposta inicial de preparação do compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra de C foi realizada com êxito. No entanto, o compósito Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparado pela metodologia **A** apresentou uma pobre estabilidade eletroquímica, resultante da presença em pequena quantidade de complexos entre o Cu (II) e o enxofre do tiol. Esta baixa estabilidade eletroquímica e mecânica ficou evidente durante a realização dos testes de carga e descarga, onde foram obtidos baixos valores de capacidade de descarga (da ordem de 23 mA h g^{-1}). Nos diagramas do plano complexo obtidos pela EIE, quando este compósito foi polarizado em 0,2 V, observou-se um desvio do comportamento de capacitor ideal devido à heterogeneidade apresentada pela morfologia deste filme. Além disso, independentemente do sal de Cu utilizado, os valores de impedância imaginária obtidos foram superiores aos do filme de polianilina puro. Na espectroscopia de refletância difusa, este compósito preparado pela metodologia **A** apresentou uma banda a 780 nm menos intensa em relação à do compósito Pani(DMcT) / fibra C, devido a provável interação entre o íon Cu e o nitrogênio com densidade de carga positiva. Portanto, tendo em conta os resultados obtidos pelas diferentes técnicas, concluiu-se que este compósito preparado pela metodologia **A** não apresenta as características desejáveis para ser usado como catodo em baterias secundárias.

Por outro lado, os compósitos Pani(DMcT-Cu(II)) / fibra C preparados pela metodologia **B** mostraram-se extremamente estáveis, mantendo a carga inicial após as sucessivas ciclagens. Além disso, os diagramas de plano complexo obtidos por EIE, quando o compósito foi polarizado em $-0,2 \text{ V}$, mostraram que houve um decréscimo acentuado dos valores de resistência à transferência de carga quando comparados aos de um filme de poliDMcT puro e em 0,2 V, um acréscimo nos valores de pseudo-capacitância quando comparados aos de um filme de polianilina

puro. Estes resultados elétricos e de estabilidade eletroquímica foram evidenciados durante a realização dos testes de carga e descarga. A capacidade de descarga experimental obtida foi de 110 mA h g⁻¹ em eletrólito líquido e 165 mA h g⁻¹ em eletrólito polimérico gelificado ($\kappa = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) após 20 ciclos de carga e descarga, confirmando que este compósito realmente apresenta uma boa estabilidade e uma boa reversibilidade de suas reações redox. Este resultado é decorrente da presença de uma grande quantidade de complexos entre o íon Cu e o enxofre do grupo tiol, detectada por XPS. Além disso, um resultado interessante obtido durante a realização dos testes de carga e descarga é que uma camada fina de polianilina é suficiente para manter um bom nível de complexação entre o nitrogênio imina da Pani e o enxofre do grupo tiol.

Em relação ao anodo polimérico, a partir dos resultados obtidos por voltametria cíclica, EDX e XPS, concluiu-se que é possível preparar via eletroquímica os eletrodos bicamadas Pani / Ppy-PSS⁻ / fibra C e Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C. Ambos os eletrodos de bicamada mostraram uma boa estabilidade eletroquímica, mantendo a carga inicial após 200 ciclos sucessivos. Além disso, observou-se no espectro de refletância difusa um aumento da intensidade da banda polarônica com a incorporação do poliestireno sulfonato ao polipirrol e nos espectros de plano complexo, um decréscimo dos valores de R_{ct} , indicando um aumento na taxa de transferência eletrônica após a adição do PSS⁻ ao eletrodo bicamada. As espectroscopias de EDX e XPS confirmaram que o poliestireno sulfonato havia se incorporado. As capacidades de descarga dos compósitos Ppy-PSS⁻/Pani/Fibra C e Pani/Ppy-PSS⁻/Fibra C, obtidas nos testes de carga e descarga vs. Lítio após 20 ciclos, foram de aproximadamente 225 mA h g⁻¹ com 100 % de eficiência coulômbica e perto de 60 mA h g⁻¹ com 29 % de eficiência coulômbica, respectivamente. A partir deste resultado, escolheu-se o eletrodo bicamada Ppy-PSS⁻ / Pani / fibra C como anodo polimérico para a bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito). A partir das escolhas dos materiais para catodo (obtido pelo metod. **B**) e anodo, juntamente com o eletrólito polimérico analisado, tornou-se factível os testes de carga e descarga da bateria contendo materiais poliméricos (catodo, anodo e eletrólito), que foi o grande objetivo deste projeto de tese. O potencial de célula desta bateria foi de apenas 0,68 V o que resultou em um baixo valor de densidade energética de 148 W h g⁻¹. No entanto, esta bateria apresentou um alto valor de

descarga inicial de 129 mA h g^{-1} após 3 ciclos com eficiência coulômbica de cerca de 100 %.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P.J. & MONKMAN A. P. "A further step towards stable organic metals-oriented films of polyaniline with high electrical conductivity and anisotropy". *Solid State Commun.*, **91(11)**: 878, 1994.
- ANDRADE, G. T. *Eletrossíntese e Caracterização de Polímeros Condutores: Influência do Meio e do Substrato nas Propriedades Elétricas e Morfológicas da Polianilina*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1998. Dissertação de mestrado, 91 p.
- AKSMATSU, K.; TSUBOI N.; HATAKENAKA, Y & DEKI, S. *J. Phys. Chem. B*, **104(44)**: 10168, 2000.
- ALAMGIR, M. & ABRAHAM, K. M. "Room temperature rechargeable polymer electrolyte batteries". *J. Power Sources*, **54**: 40, 1995.
- ANDRADE, G. T.; AGUIRRE, M. J. & BIAGGIO, S. R. "Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films". *Electrochim. Acta*, **44**: 633, 1998.
- APPETECCHI, G. B. & SCROSATI, B. "Ambient – temperature, rechargeable, all - solid lithium / polypyrrole polymer battery". *J. Electrochem. Soc.*, **142**: L1, 1995.
- ASAVAPIRIYANONT, S.; CHANDLER, G. K.; GUNAWARDENA, G. A. & PLETCHER, D. "The electrodeposition of poly-n-methylpyrrole films from aqueous solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **177**: 245, 1984.
- BAKER, C. K., QIU, Y. J. & REYNOLDS, J. R. "Electrochemically induced charge and mass transport in polypyrrole / poly(styrenesulfonate) molecular composites". *J. Phys. Chem.*, **95(11)**: 4446, 1991.
- BÉLANGER, D. & YE, S. "Electrochemical and *in situ* spectroelectrochemical study on polypyrrole/disulfide composite electrode". *J. Electrochem. Soc.*, **141(4)**: L49, 1994.
- BHAT, N. V. & JOSHI, N. V. "Investigation of the properties of polyacrylamide-polyaniline composite and its application as a battery electrode". *J. Applied Polymer Science*, **50**: 1423, 1993.
- BOBACKA, J.; LEWESTAM, A. & IVASKA, A. "Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **489**: 17, 2000.
- BOUKAMP, B. A. "A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems". *Solid State Ionics* **20**: 31, 1986.
- BREDAS, J. L.; CHANCE, R. R. & SILBEY, R. "Theoretical studies of charged defect states in doped polyacetylene and polyparaphenylene". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **77(1-4)**: 319, 1981.
- BREDAS, J. L.; CHANCE, R. R. & SILBEY, R. "Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers-polarons in polyacetylene and polyparaphenylene". *Phys. Rev.*, **B26(10)**: 5843, 1982.
- BREDAS, J. L. & STREET, G. B. "Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers". *Acc. Chem. Res.*, **18(10)**: 309, 1985.

- BUCK, R. P. "Steady state diffusion migration potential differences in mixed conductor polymer films and thin layer cells". *J. Electroanal. Chem.*, **271(1-2)**: 1, 1989.
- BUTTRY, D. A.; TORRESI, S. I. C. D. & TORRESI, R. M. "Direct evidence of redox mediation between a poly(aniline-co-N-propanesulfonic acid aniline) and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole by UV-visible reflectance spectroscopy". *J. Braz. Chem. Soc.*, **13(4)**: 449, 2002.
- CANOBRE, S. C. *Preparação e Caracterização de Eletrodos Modificados de poli(anilina)/ fibra de carbono*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado, 127 p.
- CANOBRE, S. C.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Influence of the preparation procedure on the electrochemical properties of PANI(DMCT-Cu ion)/carbon fiber composites". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14(4)**: 621, 2003.
- CASELLA, I. G., CATALDI, T. R. I.; GUERRIERI, A. & DESIMONI, E. "Copper dispersed into polyaniline films as an amperometric sensor in alkaline solutions of amino acids and polyhydric compounds". *Anal. Chim. Acta*, **353(3)**: 217, 1996.
- CHANG, C.-M. & HUANG, H.-J. "Impedance analysis of the transport of counter ions at polypyrrole-Nafion composite electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **300**: 15, 1995.
- CHI, Q.; TATSUMA, T.; OZAKI, M.; SOTOMURA, T. & OYAMA, N. "Electrochemical behavior and surface morphologic changes of copper substrates in the presence of 2,5 – dimercapto – 1,3,4 – thiadiazole". *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 2369, 1998.
- CIOFFI, N.; TORSI, L.; LOSITO, I.; FRANCO, C. D.; BARI, I. D.; CHIAVARONE, L.; SCAMARCIO, G.; TSAKOVA, V.; SABBATINI, L. & ZAMBONIN, G. "Electrosynthesis and analytical characterization of polypyrrole thin films modified with copper nanoparticles". *J. Mater. Chem.*, **11**: 1434, 2001.
- COFFEY, B.; MADSEN, P. V.; POEHLER, T. O. & SEARSON, P. C. "High charge density conducting polymer / graphite fiber composite electrodes for battery applications". *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 321, 1995.
- CÓRDOBA DE TORRESI, S. I.; BASSETTO, A. N. & TRANSFERETTI, B. C. "Effect of thickness, chemical nature of dopants and an alkyl substituent on absorption bands of polyaniline". *J. Solid State Electrochem.* **2(1)**: 24, 1998.
- COSTELLO, B. P. J.; EVANS, P.; EWEN, R. J.; HONEYBOURNE, C. L. & RATCLIFFE, N. M. "Novel composite organic-inorganic semiconductor sensors for the quantitative detection of target organic vapours". *J. Mater. Chem.*, **6**: 289, 1996.
- CREED, S.; GREEN, S. J.; PENNINGTON, I. & ROSSEINSKY, D. R. "Towards electrochemical analgesia: acetylsalicylate delivered from polypyrrole by electroreduction". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2291, 1994.
- CUI, X.; HETKE, F. J.; WILER, J. A.; ANDERSON, D. J. & MARTIN, D. C. "Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PSS on multichannel neural probes". *Sensors and Actuators A*, **93**: 8, 2001.
- DAIFUKU, H.; KAWAGOE, T.; YAMAMOTO, N.; OHSAKA, T. & OYAMA, N. "A study of the redox reaction mechanisms of polyaniline using a quartz crystal microbalance". *J. Electroanal. Chem.*, **274**: 313, 1989.
- DALL'OLIO, A.; DASCOLA, Y.; VARACCA, V. & BOCCHI, V. C. R. *Acad. Sci. Ser. C.*, **267**: 433, 1968.

- DAVOGLIO, R. A. *Compósitos de fibra de carbono / polipirrol(DMcT): preparação, propriedades eletroquímicas e testes como catodo de baterias*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de mestrado, 82 p.
- DEKI, S.; NABIKA, H.; AKAMATSU, K.; MIZUHATA M. & KAJINAMI, A. "Preparation and characterization of metal nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile thin film". *Scripta Mater.*, **44**: 1879, 2001.
- DEKI, S.; AKAMATSU, K.; YANO, T.; MIZUHATA M. & KAJINAMI, A. "Preparation and characterization of copper (I) oxide nanoparticles dispersed". *J. Mater. Chem.*, **8**: 1865, 1998.
- DESLOUIS, C.; MUSIANI, M. M.; TRIBOLLET, B. & VOROTYNTSEV, M. A. "Comparison of the a c impedance of conducting polymer films studied as electrode-supported na freestanding membranes". *J. Electrochem. Soc.*, **142**:1902,1995.
- DIAS, F. B.; PLOMP, L. & VELDHUIS, J. B. J. "Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries". *J. Power Sources*, **88**: 169 – 191, 2000.
- DIAZ, A. F. & KANAZAWA, K. K. "Electrochemical polymerization of pyrrole". *J. C. S. Chem. Comm.*, 635, 1979.
- DONG, S.; SUN, Z. & LU, Z. "Chloride chemical sensor based on na organic conducting polypyrrole film". *Analyst*, **113**: 1525, 1988.
- DU PASQUIER, A.; ORSINI, F.; GOZDZ, A.S. & TARASCON J.-M. "Electrochemical behaviour of LiMn₂O₄-Ppy composite cathodes in the 4 V region". *J. Power Sources*, **81-82**: 607, 1999.
- FAID, K; LECLERC, M.; NGUYEN, M. & DIAZ, A. "Localizations effects in asymmetrically substituted polythiophenes controlled generation of polarons, dimerized polarons and bipolarons". *Macromol.*, **28(1)**: 284, 1995.
- GARCIA, B. & BÉLANGER, D. "Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole doped with bis(trifluoromethanesulfone) imide anions". *Synth. Met.*, **98**: 135, 1998.
- GARDINI, C. P. *Adv. Heterocyclic Chem.*, **15**:67, 1973.
- GENIES, E. M. & PICART, S. "Is the use of polyaniline associated with sulfur compounds of interest for battery electrodes?". *Synth. Met.*, **69**: 165, 1995.
- GENIES, E. M.; SYED A. A. & TSINTAVIS C. "Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium redox and kinetic properties". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121(1-4)**: 181, 1985.
- GHOLAMIAN, M. & CONTRACTOR, A. Q. "Oxidation of formic acid at platinum microparticles dispersed in a polyaniline matrix. Influence of long-range order and metal polymer interaction". *J. Electroanal. Chem.*, **289**: 69, 1990.
- GLARUM, S. H. & MARSHALL, J. H. "The impedance of poly(aniline) electrode films". *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 142, 1987.
- GOPPELSRÖEDER, M. F. "Chimie industrielle – sur le noir d'aniline électrolytique". *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences*, **82**: 331, 1876.
- HUANG, W. S. & MACDIARMID, A. G. "Optical properties of polyaniline". *Polymer*, **34(9)**: 1833, 1993.

- HUANG, B.; WANG, Z.; LI, G.; HUANG, H.; XUE, R.; CHEN, L. & WANG, F. "Lithium ion conduction in polymer electrolytes based on PAN". *Solid State Ionics* **85**: 79, 1996.
- HUGUENIN, F.; TORRESI, M.R.; BUTTRY, D.A.; DA SILVA, J.E.P. & DE TORRESI, S.I.C. "Electrochemical and Raman studies on a hybrid organic-inorganic nanocomposite of vanadium oxide and a sulfonated polyaniline". *Electrochim. Acta*, **46**: 3555, 2001.
- HWANG, K.S.; LEE, C.W.; YOON, T.H. & SON, Y.S. "Fabrication and characteristics of a composite cathode of sulfonated polyaniline and Ramsdellite-MnO₂ for a new rechargeable lithium polymer battery". *J. Power Sources*, **79**: 225, 1999.
- INZELT, G.; PINERI, M.; SCHULTZE, J. W. & VOROTYNTSEV, M. A. "Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects". *Electrochim. Acta*, **45**: 2403, 2000.
- IROH, J. O. & RAJAGOPALAN, R. "Electrochemical síntesis of polyaniline-polypyrrole composite coatings on carbon fibres in aqueous toluene sulphonate solution". *Surface Engineering*, **16(6)**: 481, 2000.
- IYODA, T.; OHTANI, A. ; SHIMIDZU, T. & HONDA, K. "Conducting polymer electrodes with high performances through anodic doping process". *Synth. Met.*, **18(1-3)**:725, 1987.
- JANNAKOUDAKIS, A. D.; JANNAKOUDAKIS, P. D.; PAGALOS, N. & THEODORIDOU, E. "Electro-oxidation of the produced polyaniline film on carbon-fibre electrodes in aqueous methanolic solutions". *Electrochim. Acta*, **38(11)**: 1559, 1993.
- JANNAKOUDAKIS, P. D. & PAGALOS, N. "Electrochemical characteristics of anodically prepared conducting polyaniline films on carbon fibre supports". *Synth. Met.*, **68**: 17, 1994.
- JOVIÉ, V. D.; TRISOVIÉ, B. M. & VOJNOVIÉ, M. "The morphology of different metals electrodeposited onto polyaniline films". *J. Electroanal. Chem.*, **408**: 149, 1996.
- JOW, T. R. & SHACKLETTE, L. W. "Electrochemical characteristics of alkali-metal doped polyacetylene electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **135**: 541, 1988.
- KAMINAGA, A.; TATSUMA, T.; SOTOMURA, T. & OYAMA, N. "Reactivation and Reduction of Electrochemically Inactivated Polyaniline by 2,5 – Dimercapto – 1,3,4 – thiadiazole". *J. Electrochem. Soc.*, **142**: L 47, 1995.
- KILLIAN, J. G.; COFFEY, B. M.; GAO, F.; POEHLER, T. O. & SEARSON, P. C. "Polypyrrole composite electrodes in all – polymer battery system". *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 936, 1996.
- KIM, H. & CHANG, W. "Preparation and photoelectrochemical behavior of polypyrrole with platinum nanoparticles". *Synth. Met.*, **101**: 150, 1999.
- KIM, J. J. & CHUNG, I. J. "Annealing effect on the electrochemical property of polyaniline complexed with various acids" *Synth. Met.*, **97(2)**: 127, 1998.
- KIM, J. J.; AMEMIYA T.; TRYK, D. A.; HASHIMOTO, K. & FUJISHIMA A. "*J. Electroanal. Chem.*, **416(1-2)**: 113, 1996.
- KO, J. M.; RHEE, H. W.; PARK, M. & KIM, C. Y. "Morphology and electrochemical properties of polypyrrole films prepared in aqueous and nanoaqueous solvents". *J. Electrochem. Soc.*, **136(3)**: 905, 1990.

- KOMURA, T.; GOISIHARA, S.; YAMAGUTI, T. & TAKAHASI, K. "Electron and ion transport in polypyrrole / polystyrenesulfonate composite films". *J. Electroanal. Chem.*, **456**: 121, 1998.
- KOKSBANG, R.; BARKER, J.; SHI, H. & SAIDI, M. Y. "Cathode materials for lithium rocking chair batteries". *Solid State Ionics*, **84**:1, 1996.
- KUO, H.-H.; CHEN, W.-C.; WEN, T.-C. & GOPALAN, A. "A novel composite gel polymer electrolyte for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **110**: 27, 2002.
- KUWABATA, S; MASUI, S.; TOMIYORI, H. & YONEYAMA, H. "Charge-discharge properties of chemically prepared composites of V₂O₅ and polypyrrol as positive electrode materials in rechargeable Li batteries". *Electrochim. Acta*, **46**: 91, 2000.
- LABORDE, H.; LEGER, J. M. & LAMY, C. "Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes. 1 platinum in polyaniline". *J. Appl. Electrochem.*, **24**: 219, 1994.
- LEONE, A.; MARINO, W. & SCHARIFKER, B. R. "Electrodeposition and electrochemical behavior of palladium particles at polyaniline and polypyrrole films". *J. Electrochem. Soc.*, **139**(2): 438, 1992.
- LI & QIAN "Effect of anion and solution pH on the electrochemical-behavior of polypyrrole in aqueous solution". *Synth. Metals*, **28**: C127, 1989.
- LI, H. – S.; JOSOWICZ, M.; BAER, D. R.; ENGELHARD, M. H. & JANATA, J. "Preparation and characterization of polyaniline palladium composite films". *J. Electrochem. Soc.*, **142**(3): 798, 1995.
- LI, J.; ZHAN, H. & ZHOU, Y. "Synthesis and electrochemical properties of polypyrrole-coated poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole)". *Electrochem. Commun.*, **5**: 555, 2003.
- LIU, M.; VISCO, S. J. & DE JONGLE, L. C. "Electrode kinetics of organodisulfide cathodes for storage batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 750, 1990.
- LIU, M.; VISCO, S. J. & DE JONGLE, L. C. "Novel solid redox polymerization electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 1891, 1991.
- LU, D.-L. & TANAKA, K.-I. "Single-crystal Cu₂O formation on amorphous carbon electrode and effect of anions on the crystal habit of Cu₂O particles". *J. Electrochem. Soc.*, **143**(7): 2105, 1996.
- MacDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; SOMASIRI, N. L. D. & EPSTEIN, A. J. *Conducting Polymer*, IN: *Alcacer, L.*, Reidel Pub (Ed.), Dordrecht: Holland, 105, 1987.
- MALINAUSKAS, A. "Electrocatalysis at conducting polymers". *Synth. Met.*, **107**: 75, 1999.
- MALINAUSKAS, A. & HOLZE, R. "UV-Vis spectroelectrochemical detection of intermediate species in the electropolymerization of an aniline derivative". *Electrochim. Acta*, **43**(16-17): 2413, 1998.
- MARTINI, M. & DE PAOLI, M. A. "Effect of the electrolyte cations and anions on the photocurrent of dodecylsulphate doped polypyrrole films". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **73**: 235, 2002.
- MATSUMOTO, F.; OZAKI, M.; INATOMI, Y.; PAULSON, S. C. & OYAMA, N. "Studies on the adsorption behavior of 2,5 – dimercapto – 1,3,4 – thiadiazole and 2 – mercapto – 5 – methyl – 1,3,4 – thiadiazole at gold and copper electrode surfaces". *Langmuir*, **15**: 857, 1999.

- MATSUMOTO, F.; INATOMI, Y.; YAMADA, Y.; UOSAKI, K. & OYAMA, N. J. *Electroanal. Chem.*, 2000.
- MATTOSO, L. H. C. “Plásticos que conduzem eletricidade: ficção ou realidade?”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **3**: 6, 1996.
- MELO, C. P. “Polímeros condutores”. *Ciência Hoje*, **6**: 40, 1987.
- MILLER, D. L. & BOCKRIS, J. O'M. “Structure of the polypyrrole solution interphase”. *J. Electrochem. Soc.*, **139(4)**: 967, 1992.
- MIN, H.-S.; KO, J.-M. & KIM, D.-W. “Preparation and characterization of porous polyacrylonitrile membranes for lithium-ion polymer batteries”. *J. Power Sources*, **119-121**: 469, 2003.
- MIRAS, M. C.; BARBERO, C.; KÖTZ, R. & HAAS, O. “Electroactive polyaniline film from proton free nonaqueous solution”. *J. Electrochem. Soc.*, **138(1)**: 335, 1991.
- MOHAMMADI, A.; LUNDSTROM, I. & INGANAS, O. “Synthesis of conducting polypyrrole on a polymeric template”. *Synth. Met.*, **41(1-2)**: 381, 1991.
- MOMMA, T., NISHIMURA, K.; OSAKA, T.; USUI, A. & NAKAMURA, S. “Application on polypyrrole / polystyrenesulfonate composite film to rechargeable lithium battery cathode”, in B. M. Barnett, E. Dowgiallo, G. Halpert, Y. Matsuda and Z.-i. Takehara (eds.), *New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors*, The Electrochemical Society Softbound Proc. Series, Pennington, NJ, 1993, PV 93-23, pp. 199-205.
- MOMMA, T., NISHIMURA, K.; OSAKA, T.; KONDO, N. & NAKAMURA, S. “Electrochemical properties of a polypyrrole / polystyrenesulfonate composite film and its application to rechargeable battery cathodes”. *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 2326, 1994.
- MORITA, M.; MIYAZAKI, S.; ISHIKAWA, M. & MATSUDA, Y. “Layered polyaniline composites with cation-exchanging properties for positive electrodes of rechargeable lithium batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, **142(1)**: L3, 1995.
- MU, S.; CHEN, C. & WANG, J. “The kinetic behavior for the electrochemical polymerization of aniline in aqueous solution”. *Synth. Met.*, **88**: 249, 1997.
- NAOI, K.; LIEN, M. M. & SMYRL, W. H. “Quartz crystal microbalance analysis Part I. Evidence of anion or cation insertion into electropolymerized conducting polymers”. *J. Electroanal. Chem.*, **272**: 273, 1989.
- NAOI, K.; OURA, Y.; IWAMIZU, Y. & OYAMA, N. “Electrochemistry of disulfide compounds. 1. Electrochemical polymerization – depolymerization process of 2,5-dimercapt-1,3,4-thiadiazole”. *J. Electrochem. Soc.*, **142(2)**:354, 1995.
- NATTER, H. & HEMPELMANN, R. “Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: the effects of organic additives, bath temperature and pH”. *J. Phys. Chem.*, **100**: 19525, 1996.
- NISHIZAWA, M.; MUKAI, K.; KUWABATA, S.; MARTIN, C.R. & YONEYAMA, H. “Template synthesis of polypyrrole-coated spinel LiMn₂O₄ nanotubes and their properties as cathode active materials for lithium batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, **144**: 1923, 1997.
- NUNZIANTE, P. & PISTÓIA, G. “Factors affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltametry technique”. *Electrochim. Acta*, **34**: 223, 1989.

- OLIVEIRA – KAIBARA, P. S. “Eletrossíntese e caracterização de compósitos de polímero condutor/ fibra de carbono”. Projeto de iniciação científica FAPESP nº 00/01006-2, realizado no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica, UFSCar, São Carlos, 2001.
- OSAKA, T.; MOMMA, T.; ITO, H. & SCROSATI, B. “Performances of lithium/gel electrolyte/polypyrrole secondary batteries”. *J. Power Sources*, **68**: 392, 1997.
- OSAKA, T.; NAKAJIMA, T.; SHIOTA, K. & MOMMA, T. “Electroactive polyaniline film deposited from nonaqueous media”. *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 2853, 1991.
- OSAKA, T.; OGANO, S.; NAOI, K. & OYAMA, N. “Electrochemical polymerization of electroactive polyaniline in nonaqueous solution and its application in rechargeable lithium batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, **136**: 306, 1989.
- OTERO, T.F.; GRANDE, H. & RODRÍGUEZ, J. “Conformational relaxation during polypyrrole oxidation: from experiment to theory”. *Electrochim. Acta*, **41(11-12)**: 1863, 1996.
- OTERO, T. F. & CANTERO, I. “Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries” *J. Power Sources*, 81-82: 838, 1999.
- OYAMA, N.; POPE, J. M. & SOTOMURA, T. “Effects of adding copper (II) salt to organosulfur cathodes for rechargeable lithium batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, **144**: L 47, 1997.
- OYAMA, N. & TATSUMA, T. “Disulfide – polyaniline composite cathodes for rechargeable batteries with high energy density”. *Macromol. Symp.*, **105**: 85, 1996.
- OYAMA, N.; TATSUMA, T.; SATO, T. & SOTOMURA, T. “Dimercaptan – polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density”. *Nature*, **373**: 598, 1995.
- OYAMA N.; TATSUMA, T. & SOTOMURA, T. “Organosulfur polymer batteries with high energy density”. *J. Power Sources*, **68**: 135, 1997.
- PARK, J. - E.; PARK, S. – G., KOUKITU, A.; HATOZAKI, O. & OYAMA, N. “Electrochemical behavior of the polyaniline-organosulfur composite film containing Ag nanoparticles”. *J. Electrochem. Soc.*, **150(7)**: A959, 2003.
- PARK, J. H.; KO, J. M.; PARK, O. O. & KIM, D. W. “Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber”. *J. Power Sources*, **105**: 20, 2002.
- PEKMEZ, N.; PEKMEZ, K.; ARCA, M. & YILDIZ, A. “The effect of monomer and acid concentrations on electrochemical polyaniline formation in acetonitrile”. *J. Electroanal. Chem.*, **353**: 237, 1993.
- POPE, J. M.; SATO, T.; SHOJI, E.; BUTTRY, D. A.; SOTOMURA, T. & OYAMA, N. “Spectroscopic identification of 2,5 – dimercapto – 1,3,4 – thiadiazole and its lithium salt and dimer forms”. *J. Power Sources*, **68**: 739, 1997.
- POPE, J. M. & OYAMA, N. “Organosulfur/ Conducting Polymer Composite Cathodes”. *The Electrochem. Soc.*, **145**: 1893, 1998.
- POPLE, J. A. & WALMSLEY, S. H. “Bond alternation defects in long polyene molecules”. *Mol. Phys.*, **5(1)**: 15, 1962.
- POSDORFER, J. & WESSLING, B. “Oxidation of copper in the presence of the organic metal polyaniline”. *Synth. Met.*, **119**: 363, 2001.

- POUGET, J. P.; HSU, C. H. & MacDIARMID, A. G. "Structural aspects of the polyaniline family of electronic polymers". *Synth. Met.*, **51**: 95, 1992.
- PROSINI P. P.; CAPIGLIA C.; SAITO Y; FUJIEDA T; VILLONE, R.; SHIKANO, M. & SAKAI, T. "A new composite cathode for high performance lithium polymer batteries". *J. Power Sources*, **99(1-2)**: 1, 2001.
- RAJAGOPALAN, R. & IROH, J. O. "A one-step electrochemical synthesis of polyaniline-polypyrrole composite coatings on carbon fibers". *Electrochim. Acta* **47**: 1847, 2002.
- RAJENDRAN, S.; KANNAN, R. & MAHENDRAN, O. "Study on Li ion conduction behaviour of the plasticized polymer electrolytes based on poly acrylonitrile". *Materials Letters*, **48**: 331, 2001.
- RAJENDRAN, S; MAHALINGAM, T. & KANNAN, R. "Experimental investigations on PAN – PEG hybrid polymer electrolytes". *Solid State Ionics*, **130 (1-2)**: 143, 2000.
- RAMMELT, U. & REINHARD, G. "On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes". *Electrochim. Acta*, **35(6)**: 1045, 1990.
- REICH, S. & MICHAELI, I "Electrical conductivity of small ions in polyacrylonitrile in glass transition region". *J. Chem. Phys.*, **56(5)**: 2350, 1972.
- REN, X. & PICKUP, P. G. "Ion – transport in polypyrrole and a polypyrrole polyanion composite". *J. Phys. Chem.*, **97(20)**: 5356, 1993.
- REN, X. & PICKUP, P. G. "Impedance measurements of ionic conductivity as a probe of structure in electrochemically deposited polypyrrole films". *J. Electroanal. Chem.*, **396**: 359, 1995.
- REN, X. & PICKUP, P. G. "Impedance spectroscopy of polypyrrole/poly(styrenesulphonate) composites. Simultaneous anion and cation transport". *Electrochim. Acta*, **41(11/12)**: 1877, 1996.
- REN, X. & PICKUP, P. G. "Na impedance study of electron transport and electron transfer in composite polypyrrole + polystyrenesulphonate films". *J. Electroanal. Chem.*, **420**: 251, 1997.
- ROTH, S. & GRAUPNER, W. "Conductive polymers – evaluation of industrial applications". *Synth. Met*, **57(1)**: 3623, 1993.
- RUBINSTEIN, I. & SABATANI, E. "Electrochemical impedance analysis of polyaniline films on electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 3078, 1987.
- RYU, K. S.; KIM, K. M.; KANG, S.; LEE, G. J.; JOO, J. & CHANG, S. "Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery". *Synth. Met.*, **110**: 213, 2000.
- SANDÍ, G. & VANÝSEK, P. "Impedance and voltammetric studies of electrogenerated polyaniline conducting films". *Synth. Met.*, **64**: 1, 1994.
- SARI, B. & TALU, M. "Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline". *Synth. Met.* **94**: 221, 1998.
- SAVÉANT, J. M. "Electron hopping between fixed sites-diffusion and migration in counter-ion conservative redox membranes at steady state". *J. Electroanal. Chem.*, **242**: 1, 1988.

- SAWAI, T.; SHINOHARA, H.; IKARIYAMA, Y. & AIZAWA, M. "Electrical modulation of the solution pH near polyaniline and its composite electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **283**: 221, 1990.
- SCHMIDT, V. M.; BARBERO, C. & KÖTZ, R. "The ion exchange in polypyrrole in aqueous electrolytes. A probe beam deflection study of the effect of fixed negative charges". *J. Electroanal. Chem.*, **352**: 301, 1993.
- SCHMIDT, V. M. & HEITBAUM, J. "Ion exchange mechanism of polypyrrole and poly-n-methylpyrrole with tosylate as doping anion: an electrochemical quartz crystal microbalance study". *Electrochim. Acta*, **38**: 349, 1993.
- SHIMIDZU, T.; OHTANI, A.; IYODA, T. & HONDA, K. "Effective adsorption desorption of cations on a polypyrrole polymer anion composite electrode". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1415, 1986.
- SHIMIDZU, T.; OHTANI, A.; IYODA, T. & HONDA, K. "Charge-controllable polypyrrole / polyelectrolyte composite membranes part II. Effect of incorporated anion size on the electrochemical oxidation-reduction process". *J. Electroanal. Chem.*, **224**: 123, 1987.
- SHIU, K. K.; PANG, S. K. & CHEUNG, H. J. "Electroanalysis of metal species at polypyrrole modified electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **367(1-2)**: 115, 1994.
- SHIU, K. K. & ZHANG, Y. "Electrochemical impedance study of polypyrrole modified electrodes bearing bathophenanthroline disulfonate in copper analysis". *Electrochim. Acta*, **42(3)**: 461, 1997.
- SHIU, K. K.; ZHANG, Y. & WONG, Y.-K. "Ac voltammetric and impedance studies of the electrochemical oxidation of pyrrole in aqueous medium". *J. Electroanal. Chem.*, **389**: 105, 1995.
- SHREBLER, R.; DEL VALLE, M. A.; GÓMEZ, H.; VEAS, C. & CÓRDOVA, R. "Preparation of polythiophene modified electrodes by electrodeposition of Pt and Pt + Pb. Application to formic acid electro-oxidation". *J. Electroanal. Chem.*, **380**: 219, 1995.
- SHOUJI, E.; MATUSUI, H. & OYAMA, N. "Examination of reactivity of protonated and deprotonated 2,5 – dimercapto – 1,3,4 thiadiazole and its derivatives by electrochemical experiment and semi-empirical MO calculation". *J. Electroanal. Chem.*, **417**: 21, 1996.
- SHOUJI, E.; YOKOYAMA, Y.; POPE, J. M.; OYAMA, N. & BUTTRY, D. A. "Electrochemical and Spectroscopic Investigation of the Influence of Acid – Base Chemistry on the Redox Properties of 2,5 – dimercapto – 1,3,4 – thiadiazole". *J. Phys. Chem. B*, **101**: 2864, 1997.
- SOTOMURA, T.; TATSUMA, T. & OYAMA, N. "An organosulfur polymer cathode with a high current capability for rechargeable batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 3152, 1996.
- SOTOMURA, T.; UEMACHI, H.; TAKEYAMA, K.; NAOI, K. & OYAMA, N. "New organodisulfide-polyaniline composite cathode for secondary lithium battery". *Electrochim. Acta*, **37**: 1851, 1992.
- STÉPHAN, O.; CARRIER, M; PAGE, J.; FRONTIER, J. P. & TROUSLARD, P. "Particle induced X-ray emission (PIXE) and radiochemistry study of poly(pyrrole) doped with toluenesulfonate or polystyrenesulfonate anions". *Synth. Met.*, **75**: 181, 1995.

- STILWELL, D. E. & PARK, M. "Electrochemistry of conductive polymers". *J. Electrochem. Soc.*, **136(2)**: 427, 1989.
- SYED, A. A. & DINESAN, M. K. "Polyaniline – a novel polymeric material". *Talanta*, **38**: 815, 1991.
- SPILA, E.; PANERO, S. & SCROSATI, B. "Solid-state dion battery". *Electrochim. Acta*, **43(10-11)**: 1651, 1998.
- STILWELL, D. E. & PARK, S. – M. "Electrochemistry of conductive polymers – V. *in situ* spectroelectrochemical studies of polyaniline films". *J. Electrochem. Soc.*, **136(2)**: 427, 1989.
- SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R. & HEEGER, A. J. "Solitons in polyacetylene". *Phys. Rev. Lett.*, **42**: 1698, 1979.
- TAKEHARA, Z. & KANAMURA, K. "Historical development of rechargeable lithium batteries in Japan". *Electrochim. Acta*, **38**: 1169, 1993.
- TATSUMA, T.; SOTOMURA, T.; SATO, T.; BUTTRY, D. A. & OYAMA, N. "Dimercaptan – polyaniline cathodes for lithium batteries: addition of a polypyrrole derivative for rapid charging". *J. Electrochem. Soc.*, **142**: L 182, 1995.
- TATSUMA, T.; YOKOYAMA, Y.; BUTTRY, D. A. & OYAMA, N. "Electrochemical Polymerization and Depolymerization of 2,5 – Dimercapto – 1,3,4 – thiadiazole. QCM and Spectroscopic Analysis". *J. Phys. Chem., B* **101**: 7559, 1997.
- TORRESI, S. C.; GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. & TORRESI, R. "Role of ion exchange in the redox processes of a polyaniline film studied by an ac. quartz crystal microbalance". *J. Electroanal. Chem.*, **290**: 269, 1990.
- TOURILLON, G.; DARTYGE, E.; DEXPERT, H.; FONTAINE, A.; JUCHA, A.; LAGARDE, P. & SAYERS, D. E. "Electrochemical inclusion of metallic clusters in organic conducting polymers. An *in situ* dispersive X-ray absorption study". *J. Electroanal. Chem.*, **178**: 357, 1984.
- TSAKOVA, V. & MILCHEV, A. "Electrochemical formation and stability of polyaniline films". *Electrochim. Acta*, **36**: 1579, 1991.
- TSAKOVA, V.; BORISSOV, D.; RANGUELOV, B.; STROMBERG, CH. & SCHULTZE, J.W. "Electrochemical incorporation of copper in polyaniline layers". *Electrochim. Acta*, **46**: 4213, 2001.
- TSUCHIDA, E.; OHNO, H.; TSUNEMI, K. & KOBAYASHI, N. "Lithium ionic conduction in poly(methacrylic acid)-poly(ethylene oxide) complex containing lithium perchlorate". *Solid State Ionics*, **18-19**: 338, 1986.
- TSUNEMI, K.; OHNO, H. & TSUCHIDA, E. "A mechanism of ionic conduction of poly(vinylidene fluoride) – lithium perchlorate hybriic films". *Electrochim. Acta*, **28**: 833, 1983.
- VISCO, S. J.; LIU, M. & DE JONGLE, L. C. "Ambient temperature high-rate lithium/organosulfur batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **137(4)**: 1191, 1990.
- VORK, F. T. A.; JANSSEN, L. J. J. & BARENDRECHT, E. "Oxidation of hydrogen at platinum-polypyrrole electrodes". *Electrochim. Acta*, **31(12)**: 1569, 1986.
- VORK, F. T. A.; SCHUERMANS, B. C. A. M. & BARENDRECHT, E. "Influence of inserted anions on the properties of polypyrrole". *Electrochim. Acta*, **35(2)**: 567, 1990.

- VOROTYNTSEV, M. A.; BADIALI, J. P. & LEVI, M. D. "Multi-component diffusion approach to transport across electroactive polymer films with two mobile charge carriers". *Electrochim. Acta*, **41**: 1375, 1996.
- VOROTYNTSEV, M. A.; DAIKHIN, L. I. & LEVI, M. D. "Modelling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films". *J. Electroanal. Chem.*, **364**: 37, 1994.
- WAMPLER, W. A.; CHANG, W. & RAJESHWAR, K. "Electrocomposites of polypyrrole and carbon – black". *J. Electrochem. Soc.*, **141(2)**: L13, 1994.
- WANG, P. "The nature of the interaction between polyaniline and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole in electrochemical redox processes". *J. Electrochem. Soc.*, **149(9)**: A1171, 2002.
- WANG, J.; SUN, Z. & LU, Z. "Electrochemical behavior of polypyrrole kodak aq composite polymeric films". *J. Electroanal. Chem.*, **310(1-2)**: 269, 1991.
- WANG, Z.; HUANG, B.; HUANG, H.; CHEN, L.; XUE, R. & WANG, F. "Investigation of the position of Li⁺ ions in a polyacrylonitrile based electrolyte by Raman and infrared spectroscopy". *Electrochim. Acta*, **41(9)**: 1443, 1996.
- WARREN, L. F. & ANDERSON, D. P. "Polypyrrole films from aqueous electrolytes". *J. Electrochem. Soc.*, **134(1)**: 101, 1987.
- WHITE, H. S.; KITTLESEN, G. P. & WRIGHTON, M. S. "Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor". *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 5375, 1984.
- YANG, L.; QIU, W. & LIU, Q. "Polyaniline cathode material for lithium batteries". *Solid State Ionics*, **86-88**: 819, 1996.
- YE, S. & BÉLANGER, D. "Electrochemical and in situ spectroelectrochemical study on polypyrrole/ disulfide composite electrode". *J. Electrochem. Soc.*, **141(4)**: L 49, 1994.
- YE, S. & BÉLANGER, D. "A new polypyrrole/ disulfide electrode studied by electrochemistry and the electrochemical quartz crystal microbalance". *J. Phys. Chem.*, **100**: 15848, 1996.
- YE, S.; BESNER, S.; DAO, L. H. & VIJH, A. K. "Electrochemistry of poly(aniline-co-N-butylaniline) copolymer: comparison with polyaniline and poly(N-butylaniline)". *J. Electroanal. Chem.*, **381**: 71, 1995.
- YU, L.; WANG, X.; LI, J.; JING, X. & WANG, F. "Soluble 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole/poly(o-toluidine) electroactive composite". *J. Electrochem. Soc.*, **146(5)**: 1712, 1999.
- ZHOU, Q.-X.; MILLER, L. L. & VALENTINE, J. "Electrochemically controlled binding and release of protonated dimethyldopamine and other cations from poly(N-methyl-pyrrole) / polyanion composite redox polymers". *J. Electroanal. Chem.*, **261**: 147, 1989.
- ZINGER, B. & SHKOLNIK, S. "Electrocoating of carbon fibers with polyaniline and poly(hidroxi-alkyl methacrylates)". *Polymer*, **30(4)**: 628, 1989.
- ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. "Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais". *Quím. Nova*, **16(6)**: 560, 1993.