

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

“Eletrossíntese, Caracterização e Testes de Compósitos de Polipirrol e Poli(DMcT) sobre Fibra de Carbono como Catodos de Baterias Secundárias e Eletrodos de Supercapacitores”

ROGÉRIO APARECIDO DAVOGLIO*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA, na área de concentração de FÍSICO-QUÍMICA

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha

*Bolsista CNPq

São Carlos – SP

2009

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

D266ec

Davoglio, Rogério Aparecido.

Eletrossíntese, caracterização e testes de compósitos de polipirrol e poli(DMCT) sobre fibra de carbono como catodos de baterias secundárias e eletrodos de supercapacitores / Rogério Aparecido Davoglio. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 105 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Físico-química. 2. Polipirrol. 3. Poli (DMCT). 4. Fibra de carbono. 5. Baterias de lítio. 6. Supercapacitores. I. Título.

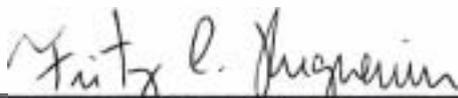
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Rogério Aparecido Davoglio, realizada em 27 de novembro de 2009:



Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin



Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule



Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. João Marcos Madurro

A Deus, pela oportunidade de concluir
mais essa etapa da minha vida...

Dedico esse trabalho aos meus pais Antonio Adilson Davoglio e
Maria J. Abreu Davoglio e ao meu irmão Reginaldo Fernando Davoglio,
por toda ajuda incondicional e por serem as razões da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram para minha formação acadêmica, pois sem elas provavelmente não seria possível completar esta importante etapa da minha vida. Em especial, agradeço à Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio, ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi e ao Prof. Dr. Romeu Rocha-Filho, do Departamento de Química pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica “LaPE”, por toda minha formação científica e pelas discussões e sugestões durante a realização deste trabalho.

Agradeço especialmente à minha orientadora Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio, pelo convite para fazer parte da “grande família lapeana”, apoio, incentivo, amizade, sugestões, críticas e ensinamentos passados de maneira clara durante nossas discussões científicas, também agradeço ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi e Dr. Luiz Carlos Ferracin pela orientação e ensinamentos durante a minha iniciação científica.

Agradeço aos meus pais Maria e Adilson e ao meu irmão Reginaldo pela amizade, amor, carinho e disposição para me ajudar, principalmente nos momentos em que mais precisei e por isso deixo impresso a minha profunda gratidão.

Aos meus amigos do LaPE por toda ajuda, amizade e pela trocas de conhecimentos durante diversas discussões de assuntos variados no laboratório.

Agradeço em especial as minhas amigas Sheila e Kallyni pela disposição em me ajudar durante todo meu mestrado e doutorado, pelas discussões e ensinamentos transmitidos durante nossas conversas no laboratório e, principalmente, por me mostrar o verdadeiro significado da palavra “amizade”.

Agradeço a todos os meus familiares: avôs, avós, tios, tias e primos pelo apoio, convivência e amizade.

Às técnicas Doraí e Deolinda pelas infinitas ajudas e pela disposição para me auxiliarem durante as aulas experimentais. Às secretárias Cristiane, Luciane e Ariane, por toda ajuda.

Agradeço especialmente ao CNPq pelo auxílio financeiro.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Capacitâncias específicas dos eletrodos de fibra de carbono.	46
TABELA 3.2 – Valores dos parâmetros elétricos do circuito da Fig. 3.8 ajustados aos espectros de impedância obtidos a $E = 0,4$ V, para eletrodos de Fibra de C / Ppi / solução, com diferentes cargas de crescimento para o polipirrol.	58
TABELA 3.3 – Valores dos parâmetros elétricos do circuito da Fig. 3.8 ajustados aos espectros de impedância obtidos a vários potenciais, para eletrodos de Fibra C/ Ppi (1 C)/ solução, antes e após 30 ciclos voltamétricos.	62
TABELA 3.4 – Capacidades específicas experimentais para alguns eletrodos de polipirrol de trabalhos descritos na literatura.	83
TABELA 3.5 – Capacidades específicas experimentais para alguns eletrodos compósitos de poli(DMcT) de trabalhos descritos na literatura.	85
TABELA 3.6 – Valores de capacitância específica de diferentes compósitos de Ppi arranjados como capacitores eletroquímicos Tipo I.	89

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Representação esquemática dos sólitons do poliacetileno associados à estrutura de bandas.	04
FIGURA 1.2 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores com suas respectivas condutividades, dependendo da dopagem.	05
FIGURA 1.3 – Estruturas para o polipirrol: a) polímero neutro, forma aromática; b) <i>polaron</i> e c) <i>bipolaron</i> , forma quinóide.	06
FIGURA 1.4 – Resultados de cálculos dos níveis de energia dos oligômeros de tiofeno e do politiofeno, onde E_g é a energia da banda proibida, ou <i>band gap</i> .	07
FIGURA 1.5 – Mecanismo esquemático de polimerização do pirrol.	11
FIGURA 1.6 – Esquema de uma bateria de lítio contendo como catodo um filme polimérico condutor.	18
FIGURA 1.7 – Processo redox do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT).	22
FIGURA 1.8 – Visualização do desempenho, em termos de potência específica e energia específica, dos dispositivos de armazenamento e conversão de energia.	27

FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica: eletrodo de trabalho (ET), auxiliar (EA), referência (ER).

.....33

FIGURA 2.2 – Eletrodo de trabalho (fibra de carbono).

.....34

FIGURA 2.3 – Representação esquemática do eletrodo de calomelanos saturado (ECS).

.....35

FIGURA 2.4 – Contra-eletrodos de platina utilizados: (a) para a eletrossíntese, (b) para os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

.....36

FIGURA 3.1 – Micrografias de MEV da fibra de carbono. (a) aspecto do tecido com as fibras entrelaçadas; (b) superfície das fibras.

.....44

FIGURA 3.2 – a) Perfis voltamétricos dos diferentes substratos obtidos em carbonato de propileno contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 100 mV s^{-1} . Gráficos de densidade de corrente vs. velocidade de varredura obtidos para a fibra de carbono: b) com tratamento; c) sem tratamento.

.....45

FIGURA 3.3 – (a) Cronoamperograma da eletrodeposição de polipirrol sobre fibra de C em solução de acetonitrila contendo 2% de H_2O e LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a $E = 0,8 \text{ V}$. (b) Massas experimentais e teóricas dos filmes de Ppi em função da carga de eletropolimerização.

.....48

FIGURA 3.4 – (a) Voltamogramas a 1 mV s^{-1} dos eletrodos Fibra C/ Ppi, crescidos a: 1, 2, 5 e 10 C em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Carga específica em função das cargas de crescimento do Ppi.

49

FIGURA 3.5 – (a) Capacitância específica dos eletrodos poliméricos crescidos a 1, 2, 5 e 10 C em função da velocidade de varredura. (b) Figura esquemática dos filmes com escalas nanométrica e micrométrica.

51

FIGURA 3.6 – Micrografias de MEV dos compósitos Fibra C/ Ppi, produzidos com cargas de 1 e 10 C. (a–b) superfície da fibra; (c–f) corte transversal de um feixe de fibras.

53

FIGURA 3.7 – Espectros de impedância dos eletrodos Fibra C/ Ppi obtidos a $0,4 \text{ V}$ em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} : (a) diagramas de Nyquist, (b) diagramas de Bode (ângulo de fase).

55

FIGURA 3.8 – Circuito elétrico equivalente ajustado aos resultados de EIE dos eletrodos Fibra C/ Ppi/ solução.

56

FIGURA 3.9 – Espectros de impedância a $0,4 \text{ V}$ dos eletrodos Fibra C/ Ppi obtidos, (a) antes da voltametria cíclica e (b) após de 30 ciclos voltamétricos, em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} .

59

FIGURA 3.10 – (a) Ciclagem voltamétrica a 1 mV s^{-1} dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1C) em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Q_2 como função do potencial para o eletrodo Fibra C/ Ppi (1 C) antes e após 30 ciclos voltamétricos.

.....63

FIGURA 3.11 – (a) Voltametria cíclica de crescimento do poli(DMcT) sobre Fibra de C em solução de acetonitrila contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ DMcT e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 , a 100 mV s^{-1} . (b) Modelo proposto para explicar os processos redox do DMcT durante a voltametria cíclica.

.....66

FIGURA 3.12 – Micrografias de MEV de poli(DMcT) eletrodepositado sobre fibra de C.

.....67

FIGURA 3.13 – Espectro de EDS para determinação de elementos no eletrodo Fibra C / Poli(DMcT)..

.....67

FIGURA 3.14 – Perfis de crescimento dos polímeros poli(DMcT) e Ppi para a produção do compósito Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi: (a) perfil do filme poli(DMcT) após 30 ciclos voltamétricos, a 100 mV s^{-1} ; (b) cronoamperograma dos filmes de Ppi crescidos até 1 C, conforme procedimento 2.5.2.

.....68

FIGURA 3.15 – Voltamogramas a 10 mV s^{-1} dos eletrodos Fibra C/ Ppi e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} .

.....70

FIGURA 3.16 – Micrografias de MEV dos compósitos Fibra C/ Ppi (1 C) (a, c, e), e bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) (b, d, f).

.....71

FIGURA 3. 17 – Espectros de EDS para determinação de elementos nos filmes de (a) polipirrol e (b) poli(DMcT)/ Ppi (1 C).

.....73

FIGURA 3.18 – Diagramas de Nyquist dos eletrodos Fibra C/poli(DMcT) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi polarizados a -0.4 V (vs. ECS) em eletrólito de carbonato de propileno LiClO_4 1 mol L^{-1} .

.....75

FIGURA 3.19 – Perfis voltamétricos a 100 mV s^{-1} do eletrodo Fibra C/ Ppi (1 C) obtidos em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Manutenção da carga inicial dos filmes de Ppi (crescidos a diferentes cargas) em função do número de ciclos voltamétricos.

.....77

FIGURA 3.20 – (a) Perfis voltamétricos a 100 mV s^{-1} do eletrodo Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) obtidos em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Manutenção da carga inicial de compósitos de Ppi em função do número de ciclos voltamétricos.

.....78

FIGURA 3.21 – (a) Potencial em função da capacidade específica experimental dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 e 2 C). (b) Capacidade de descarga em função do número de ciclos dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 e 2 C), em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} .

.....81

FIGURA 3.22 – Propriedade de relaxação da cadeia polimérica durante os processos de oxidação (a) e redução (b) do catodo polimérico em uma bateria de lítio.

.....82

FIGURA 3.23 – (a) Potencial em função da capacidade específica experimental dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C). (b) Capacidade de descarga em função do número de ciclos dos mesmos eletrodos, em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} .

.....84

FIGURA 3.24 – Potencial em função do tempo de descarga e (b) capacitância de descarga em função da corrente, para o capacitor do tipo I (Fibra C/ Ppi (1 C)), em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} .

.....87

FIGURA 3.25 – (a) Potencial em função do tempo de descarga e (b) capacitância de descarga em função do número de ciclos para capacitores do tipo I Fibra C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C), em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} . Corrente de descarga = 1 mA.

.....89

RESUMO

Eletrossíntese, Caracterização e Testes de Compósitos de Polipirrol e Poli(DMcT) sobre Fibra de Carbono como Catodos de Baterias Secundárias e Eletrodos de Supercapacitores. Este trabalho visou obter e caracterizar filmes de polipirrol – Ppi – e poli(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol) – poli(DMcT) – com propriedades físico-químicas adequadas para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Para isso, foram realizados estudos do efeito das cargas de crescimento (1, 2, 5, 10 C) nas propriedades eletroquímicas e morfológicas dos filmes de polipirrol eletrodepositados sobre fibra de carbono; otimização de metodologia para produzir eletrodos de filmes bicamada poli(DMcT)/polipirrol e análise do efeito da interação entre estes polímeros nas propriedades finais dos eletrodos; estudos das propriedades elétricas dos eletrodos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e análise do desempenho destes eletrodos como catodos em baterias de lítio e eletrodos em capacitores eletroquímicos (supercapacitores). Os resultados mostraram uma influência positiva do substrato de fibra de carbono nas propriedades eletroquímicas e mecânicas dos filmes poliméricos eletrodepositados. Os filmes finos de Ppi apresentaram os melhores valores de eficiência coulômbica e capacidade específica quando comparados aos dos filmes mais espessos. Além disso, resultados de EIE indicaram que os filmes de polipirrol apresentam um importante efeito catalítico sobre as reações redox do poli(DMcT), o que viabiliza seu uso em condições normais de operação de uma bateria. Testes de carga e descarga realizados tanto para os filmes finos de polipirrol quanto para o bicamada de poli(DMcT)/polipirrol (1 C) mostraram excelentes desempenhos quando testados como catodos de bateria de lítio (130 e 300 mA h g⁻¹, respectivamente) ou como eletrodos de um capacitor eletroquímico (240 e 500 F g⁻¹, respectivamente).

Abstract

Electrosynthesis, Characterization and Tests of Polypyrrole and Poly(DMcT) Composites on Carbon Fiber as Cathodes of Secondary Batteries and Supercapacitor Electrodes. In this work bilayered electrodes made of polypyrrole – Ppy – and poly(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol) – poly(DMcT) – were produced and characterized on carbon-fiber substrate. To do so, several aspects were investigated: effect of the charge growth (1, 2, 5 and 10 C) on the electrochemical and morphological properties of Ppy electrodeposited on carbon fiber; definition of a growth charge/mass ratio for the Ppy film, leading to a high electrochemical performance electrodes with a stable specific capacity; proposition of an optimized methodology to prepare, by electrochemical means, bilayered composites of Ppy and poly(DMcT) on carbon fiber substrate. All materials had their morphological and electrochemical properties analyzed by means of scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. Thinner Ppy films presented the higher coulombic efficiency and specific capacity values. Electrochemical impedance results indicated that Ppy catalyses the redox reactions of poly(DMcT), allowing its use in secondary batteries. Galvanostatic charge and discharge tests from either thin Ppy film and poly(DMcT)/Ppy (1 C) bilayered film electrodes resulted in excellent performances when used as lithium ion battery cathodes (130 and 300 mA h g⁻¹, respectively) or electrochemical capacitor electrodes (240 and 500 F g⁻¹, respectively).

SUMÁRIO

PRÓLOGO	xviii
1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – POLÍMEROS CONDUTORES.....	02
1.2 – ASPECTOS GERAIS SOBRE POLIPIRROL (PPI) E SEUS COMPÓSITOS.....	09
1.3 – ASPECTOS GERAIS SOBRE CATODOS POLIMÉRICOS.....	16
1.4 – CATODOS ORGÂNICOS DE DISSULFETOS PARA BATERIAS DE LÍTIO.....	21
1.5 – ASPECTOS GERAIS SOBRE SUPERCAPACITORES POLIMÉRICOS.....	26
2 – MATERIAIS E MÉTODOS	32
2.1 – CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	33
2.2 – ELETRODOS UTILIZADOS.....	34
2.2.1 – ELETRODO DE TRABALHO.....	34
2.2.2 – ELETRODO DE REFERÊNCIA.....	35
2.2.3 – CONTRA ELETRODO.....	35
2.3 – SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	36
2.4 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	37
2.5 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	38
2.5.1 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO SUBSTRATO (FIBRA DE C)	38

2.5.2 – ELETROSSÍNTESE DOS FILMES DE POLIPIRROL.....	39
2.5.3 – ELETROSSÍNTESE DOS FILMES DE POLI(DMCT).....	39
2.5.4 – ELETROSSÍNTESE DOS ELETRODOS BICAMADA DE PPI SOBRE FIBRA DE CARBONO MODIFICADA COM POLI(DMCT).....	39
2.5.5 – MEDIDAS DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA.....	40
2.5.6 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS POLIMÉRICOS	40
2.5.7 – MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	40
2.5.8 – TESTES DE CARGA E DESCARGA.....	41
3. – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
3.1 – PORQUE SUBSTRATO DE CARBONO.....	43
3.2 – OBTENÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL SOBRE A FIBRA DE CARBONO.....	47
3.3 – OBTENÇÃO DOS ELETRODOS BICAMADAS DE POLIPIRROL E POLI(DMCT) SOBRE FIBRA DE C.....	64
3.4 – MEDIDAS DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS FIBRA DE C / PPI E FIBRA DE C / POLI(DMCT) / PPI.....	76
3.5 – TESTES DE CARGA E DESCARGA.....	79
3.6 – TESTES DE CARGA E DESCARGA COMO SUPERCAPACITORES.....	86
4. – CONCLUSÕES.....	91
5. – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

PRÓLOGO

Uma bateria é um dispositivo que permite a conversão da energia armazenada nos eletrodos em energia elétrica, através de reações eletroquímicas de oxidação e redução. Os componentes essenciais de uma bateria são o catodo, o anodo e o eletrólito. A capacidade de carga e descarga de uma bateria de íons lítio é determinada pelos materiais de intercalação de íons lítio no anodo (geralmente grafite) e no catodo (geralmente óxidos de metal de transição intercalados com íons lítio, como LiCoO_2), separados por um eletrólito condutor de íons lítio (geralmente LiPF_6 em uma mistura de carbonato de etileno e carbonato de dimetileno). Embora tais baterias estejam sendo comercializadas com relativo sucesso, um limite de desempenho está sendo atingido com os materiais de eletrodos. Para uma nova geração de baterias, o principal problema reside na combinação dos eletrodos das baterias convencionais, que possuem baixos valores de capacidade e energia específica. Tentativas de melhorias no *design* e na configuração de eletrodos podem resultar em pequenos ganhos. Assim, nos últimos anos, o interesse na área de baterias recarregáveis de lítio está centralizado no desenvolvimento de materiais catódicos com maiores valores de potencial, alta ciclabilidade e com o menor impacto ambiental possível. Por essa razão, um grande número de pesquisadores vem investigando novos tipos de materiais ativos como catodos de baterias de lítio, tais como polímeros condutores e óxidos de metais de transição.

Dentre os materiais poliméricos, os mercaptanos que possuem ligações enxofre - enxofre tais como o poli(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol) – poli(DMcT) – surgem como um dos mais promissores à aplicação como catodos de baterias de lítio, devido a sua alta capacidade teórica de armazenamento de energia e alta estabilidade à temperaturas elevadas. Entretanto, o poli(DMcT) possui reações redox lentas a temperatura ambiente e baixa condutividade para uso prático em baterias. Portanto, torna-se necessário o uso de catalisadores, tais

como alguns polímeros condutores (como polipirrol e polianilina), para melhorar a cinética e a condutividade desses materiais possibilitando, assim, seu uso como catodos em baterias recarregáveis de lítio.

Portanto, com o crescente interesse por novos materiais de catodo e tendo em vista que filmes de polipirrol podem ser obtidos eletroquimicamente sobre fibra de carbono com um ganho em capacidade quando associados à compostos de dissulfetos, estudos de compósitos de fibra de carbono com polianilina, polipirrol, poli(DMcT) e MnO_2 e suas aplicações como catodos em baterias recarregáveis de lítio têm sido realizados, já há alguns anos, no LaPE Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do Departamento de Química da UFSCar. Assim, este trabalho teve como objetivos: i) estudar o efeito das cargas de crescimento de polipirrol sobre fibra de carbono no desempenho destes eletrodos como dispositivos de armazenamento de energia; ii) desenvolver um eletrodo bicamada de poli(DMcT)/polipirrol estável sobre fibra de carbono, via eletroquímica; iii) verificar a morfologia e a estabilidade destes compósitos quando submetidos a vários ciclos voltamétricos; iv) caracterizar as propriedades elétricas dos eletrodos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica; v) avaliar o desempenho destes eletrodos como catodos em baterias de lítio e como eletrodos em capacitores eletroquímicos (supercapacitores).

Para facilitar a compreensão, esta tese se encontra subdividida em quatro capítulos:

O Capítulo 1 apresenta uma visão dos aspectos gerais sobre os polímeros condutores polipirrol, poli(DMcT) e seus compósitos e do desenvolvimento histórico das baterias recarregáveis de lítio, que auxiliarão na compreensão dos resultados a serem apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

O Capítulo 2 descreve todos os materiais e métodos utilizados para eletrossíntese e caracterização eletroquímica, elétrica e morfológica dos eletrodos poliméricos.

O Capítulo 3 contém os resultados obtidos por cronoamperometria, voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância eletroquímica, energia dispersiva 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 deste trabalho.

CAPÍTULO 1

Introdução

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – POLÍMEROS CONDUTORES

Durante muito tempo os compostos orgânicos formados por átomos de carbono e hidrogênio, eventualmente combinados com elementos como oxigênio, nitrogênio ou enxofre foram considerados exemplos típicos de materiais isolantes e ninguém duvidava que, diferentemente dos materiais metálicos, os materiais poliméricos eram intrinsecamente isolantes. A explicação teórica era muito simples: estes não conduzem eletricidade porque as ligações covalentes fortes não permitem a movimentação dos portadores de carga elétrica, ou seja, mobilidade para a condução de eletricidade. No entanto, apesar de toda a incredulidade, Willian Little, da Universidade de Stanford (EUA), fez em 1964 uma proposição ousada: certos compostos orgânicos (até então não sintetizados), cujos elétrons *pi* obedecessem a uma distribuição espacial, poderiam ser condutores. Apesar de ser recebida com ceticismo, a idéia de Little provocou, por sua originalidade, imenso interesse e uma sistemática investigação das propriedades elétricas de novos compostos orgânicos foi iniciada. Entretanto, as tentativas para obter um polímero condutor foram frustradas. A idéia de que um plástico pudesse ser um condutor tão bom quanto o cobre parecia mesmo cientificamente impossível. Isto começou a mudar no início da década de 70, com a descoberta do poliacetileno pelo grupo de Shirakawa (MELO, 1987)

O polímero descoberto (poliacetileno) tinha a forma de um filme plástico que degradava rapidamente pela combinação com o oxigênio do ar. Os resultados experimentais logo indicaram a existência de dois isômeros (*cis* e *trans*) para o poliacetileno, sendo a forma *trans* mais estável sob o ponto de vista termodinâmico. Em ambos, a aplicação da técnica de ressonância paramagnética eletrônica indicou a existência de elétrons desemparelhados,

dotados de maior mobilidade no caso do isômero *trans*. Medidas de condutividade confirmaram o caráter semicondutor do material puro. Mas o grande interesse por estes materiais surgiu quando MacDiarmid e cols. descobriram que, ao tratar o poliacetileno com vapores de diversas substâncias, era possível atingir níveis de condutividade próximos aos dos metais. Além disso, a dopagem poderia ser realizada reversivelmente tanto por substâncias doadoras como por aceitadoras de elétrons, ou seja, o material poderia readquirir as propriedades originais com a diminuição da concentração de dopantes, o que permitiria o controle do grau de condutividade do polímero (SHIRAKAWA *et al.*, 1977 e SHIRAKAWA, 2002). O impacto desta descoberta viria revolucionar todos os conceitos de condutividade elétrica em compostos orgânicos e um novo mecanismo, diferente daqueles utilizados para explicar a condutividade de metais ou de semicondutores inorgânicos, foi proposto.

Na tentativa de explicar a condutividade dos polímeros SU *et al.* (1979) formularam uma proposta que partia do suposto que os polímeros são constituídos por cadeias finitas, tornando-se natural a existência de defeitos originados na polimerização, como a formação de radicais que podem migrar isoenergeticamente ao longo da cadeia conjugada. A presença destes portadores de carga distribuídos ao longo da cadeia polimérica ocorre pela reação de oxidação da mesma, através da remoção de um elétron, levando à formação do cátion radical, também chamado de *sóliton* em analogia ao nome dado a uma onda que se propaga sem dispersão por um meio. A presença deles ao longo da cadeia polimérica gera uma distorção local do retículo pela quebra da simetria da cadeia polimérica, provocando o surgimento de um estado eletrônico localizado no intervalo de energia proibida (*band gap*) e o sistema então passa a apresentar portadores de cargas livres (Fig. 1.1). Portanto, segundo este modelo, o aparecimento da condutividade em polímeros condutores estaria associado à existência de sólitons livres. Devido a esses fatores acreditava-se que muito poucos polímeros condutores poderiam ser encontrados na natureza: o

poliacetileno seria provavelmente um material exótico e de propriedades singulares (MELO, 1987).

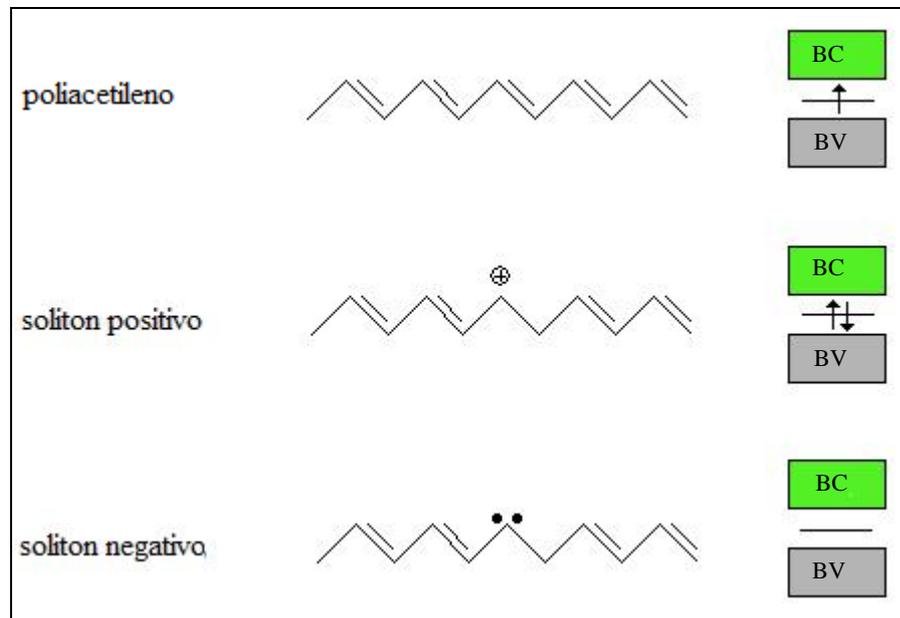


FIGURA 1.1 – Representação esquemática dos sólitons do poliacetileno associados às estruturas de bandas.

O potencial tecnológico da descoberta que o poliacetileno podia atingir condutividade elétrica próxima à do cobre (10^6 S cm^{-1}) despertou um grande interesse da comunidade científica que passou a investigar possíveis aplicações deste material, em diversos dispositivos. Entretanto, sua estabilidade química e propriedades mecânicas deixavam muito a desejar e a possibilidade de sucesso na utilização do poliacetileno em dispositivos comerciais parecia uma tarefa complexa. Nos anos que seguiram, porém, diversos outros polímeros condutores, com estruturas mais complexas e com estabilidade química e propriedades mecânicas superiores às do poliacetileno foram sintetizados e uma nova geração de polímeros condutores como o polipirrol, politiofeno, polianilina e o poli(*p*-fenileno) foram descobertos e abriram novamente as perspectivas de aplicação destes materiais (Fig. 1.2) (PRON e RANNOU, 2002). Por outro lado, a discussão sobre a condutividade destes materiais, com estruturas mais

complexas, mas com comportamento semelhante ao do poliacetileno ressurgiram e indicaram que o modelo dos sólitons não poderia constituir uma explicação única e genérica para a condutividade em polímeros condutores. A modificação mais simples que se poderia introduzir no modelo seria admitir a possibilidade que as estruturas estáveis resultassem da interação entre sólitons. Esta estrutura hipotética foi denominada *polarons*, pois poderia ser interpretada como uma redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma distorção local na distribuição dos átomos de carbono.

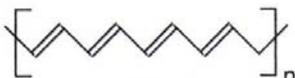
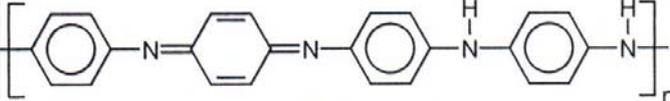
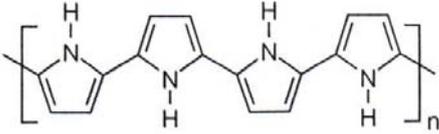
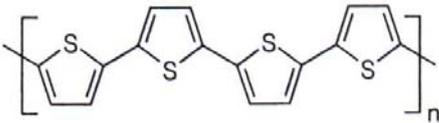
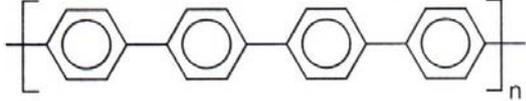
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500

FIGURA 1.2 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores com suas respectivas condutividades, dependendo da dopagem (ZOPPI e DE PAOLI, 1993).

Para o polipirrol (Ppi), por exemplo, através da dopagem do tipo p (em analogia com os sólidos inorgânicos), a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação do estado eletrônico *polaron* e, conseqüentemente, à distorção da cadeia da forma aromática para a forma quinóide (vide Fig. 1.3). Além disso, cálculos teóricos mostraram que a estrutura quinóide tem energia de ionização menor e uma maior afinidade eletrônica que a aromática. Desta forma, o *polaron* é como um íon radical (spin 1/2) com a presença de um estado eletrônico localizado no meio do *band gap*, que favorece a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. A remoção de um segundo elétron origina um “*bipolaron*”, definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção da rede, que é termodinamicamente mais estável que a formação eventual de dois “*polarons*” separados, devido à repulsão coulômbica das duas cargas confinadas num mesmo segmento de cadeia (BREDAS E STREET, 1985), (HEEGER *et al.*, 1985) e (OLIVEIRA e SANTOS, 2000).

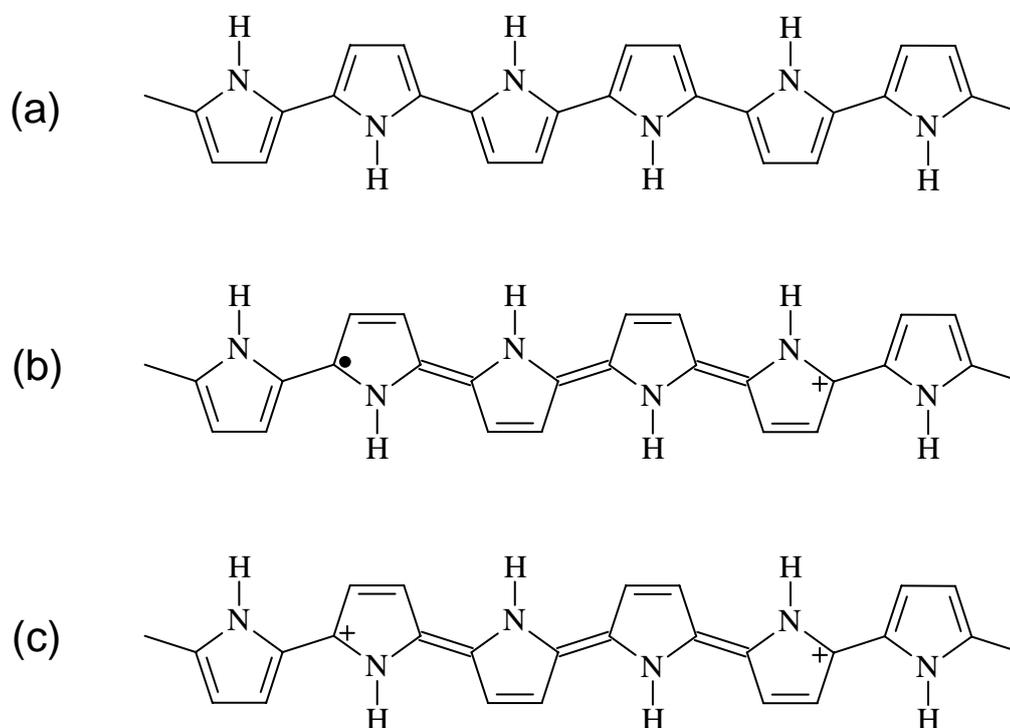


FIGURA 1.3 – Estruturas para o polipirrol: a) polímero neutro, forma aromática; b) *polaron* e c) *bipolaron*, forma quinóide.

Nos polímeros condutores, a estrutura das bandas origina-se da interação dos orbitais π das unidades repetidas através da cadeia polimérica, causando a hibridação dos níveis energéticos até a formação de bandas tridimensionais, conforme ilustrado para o politiofeno na Fig. 1.4 (VAN MULLEKOM *et al.*, 2001). Entretanto, o surgimento do *band gap* nos polímeros condutores foi objeto de muita controvérsia entre pesquisadores, devido ao papel desempenhado pelos elétrons π na condutividade desses materiais, pois se a nuvem eletrônica π se deslocalizasse por todo o sistema, semelhante ao que ocorre no benzeno, os comprimentos de ondas tenderiam a igualar-se; neste caso, a simetria do sistema seria tal que uma única banda resultante estaria semipreenchida, como em um metal. Do ponto de vista teórico, a controvérsia foi resolvida com a compreensão de que o polímero é um sólido unidimensional, portanto sujeito a transformações estruturais e tensões que impedem uma deslocalização uniforme das duplas ligações pela cadeia polimérica, que podem torná-lo um semicondutor.

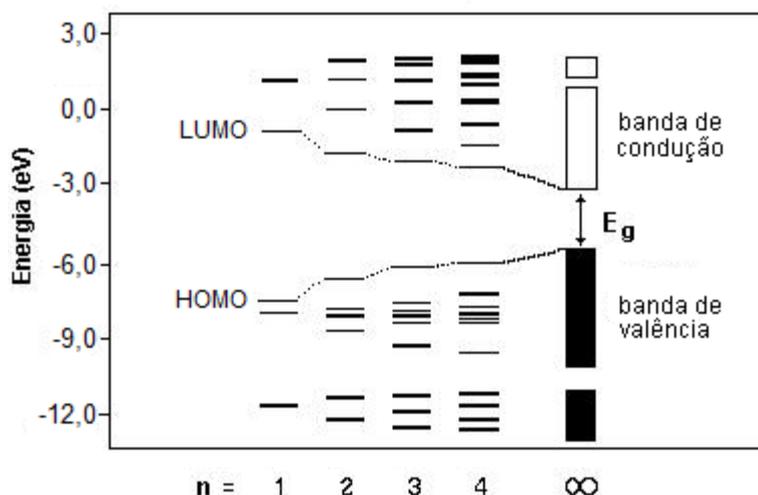


FIGURA 1.4 – Resultados de cálculos dos níveis de energia dos oligômeros de tiofeno e do politiofeno, onde E_g é a energia da banda proibida, ou *band gap* (VAN MULLEKOM *et al.*, 2001).

O mecanismo de polimerização dos polímeros condutores ainda é motivo de controvérsias. Entretanto, um grande número de autores considera a formação inicial de um cátion-radical através de um processo de oxidação, cuja reatividade dependerá das condições de síntese (composição da solução, temperatura, potencial aplicado, densidade de corrente, material de eletrodo, estado da superfície do eletrodo *etc.*). O próximo passo é a dimerização que irá acontecer com o acoplamento de outro cátion-radical, formando um dímero. Esse mecanismo envolve também uma desprotonação da cadeia polimérica e o restabelecimento da aromaticidade por parte do material. O dímero, por sua vez, dá origem a um novo íon-radical que segue acoplando-se aos cátions-radicais presentes, resultando na formação do polímero, que precipita sobre a superfície do eletrodo (OTERO E RODRÍGUEZ, 1994), (APPEL *et al.*, 1999) e (SCHMEIBER *et al.*, 1998).

A facilidade de obtenção desses materiais, associada à possíveis aplicações, despertou um grande interesse da comunidade científica, que passou a investigar como melhorar as propriedades desses materiais. Entre as inúmeras aplicações destacam-se os catodos em baterias estudados por OTERO e CANTERO (1999), COFFEY *et al.* (1995), LIU *et al.* (1990), dispositivos eletrocromáticos por GARNIER *et al.* (1983), KOBAYASHI *et al.* (1984), eletrocatalisadores por OYAMA e TATSUMA (1996), YE E BÉLANGER (1994), supercapacitores por RUDGE *et al.* (1994) *etc.* Mas vale ressaltar que a viabilidade comercial ainda é uma possibilidade e pesquisadores do mundo todo estão concentrando esforços nas pesquisas com polímeros condutores para que isto mude, pois a riqueza da química do carbono, atestada pela grande variedade de produtos sintetizados pela indústria química e farmacêutica, oferece razões para acreditar que, uma vez compreendidos os fenômenos básicos responsáveis pela condutividade elétrica, esta nova classe de materiais guarda ainda muitas surpresas a oferecer.

1.2 – ASPECTOS GERAIS SOBRE POLIPIRROL (PPI) E SEUS COMPÓSITOS

O aumento da demanda por dispositivos de geração de energia tem estimulado o desenvolvimento de novos materiais. Neste contexto, há um interesse significativo na utilização de polímeros condutores devido a sua alta capacidade específica. Entre os diversos polímeros condutores estudados, as propriedades condutoras do polipirrol são as que mais despertam interesse para aplicação em vários dispositivos, tais como baterias de lítio e supercapacitores eletroquímicos. Isto despertou um grande interesse da comunidade científica, que passou a investigar como melhorar as propriedades desses materiais, principalmente em relação à estabilidade em diferentes condições de uso. Talvez esse interesse tenha se manifestado em função da facilidade de obtenção de tais polímeros, tanto por métodos químicos quanto eletroquímicos (NOVÁK *et al.*, 1997).

A primeira síntese do Ppi foi realizada eletroquimicamente por DALL'OLIO *et al.* (1968) em solução de ácido sulfúrico, que passou a receber alguma atenção após estudos realizados por DIAZ *et al.* (1979). Neste trabalho, os autores mencionam a preparação de filmes de polipirrol em meio não-aquoso, com melhor condutividade e aderência ao substrato e com boa estabilidade eletroquímica. Já a síntese química do polipirrol apareceu no trabalho de GARDINI (1973). Em ambos os casos, o produto da síntese foi referido como um pó preto, insolúvel e infusível.

Tipicamente, o polipirrol é produzido por oxidação eletroquímica em acetonitrila, na presença de perclorato de lítio (OTERO e CANTERO, 1999), (SKAARUP *et al.*, 2000) e (RAJAGOPALAN e IROH, 2002). O fluxo de corrente elétrica numa solução contendo o monômero pirrol é responsável pelo início de um processo complexo, onde podem ocorrer diversas reações paralelas como, por exemplo, geração de cadeias policonjugadas e processos de degradação. Por

analogia com reações de acoplamento de cátions-radicais, DIAZ *et al.* (1983) propuseram que a polimerização do pirrol ocorre por um mecanismo que compreende o acoplamento radical, conforme mecanismo mostrado na Figura 1.4. Neste mecanismo a primeira etapa envolve oxidação e dimerização, seguida da desprotonação por eliminação de H^+ e o dímero é rapidamente reoxidado a cátions-radicais. Uma vez formado, o dímero radical combina-se com os demais radicais oligoméricos, prosseguindo desta maneira o crescimento da cadeia polimérica. Para o polipirrol, o crescimento ideal das cadeias consiste em acoplamentos nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, situação onde a energia para conjugação das ligações duplas e simples é minimizada. Contudo, um grande número de acoplamentos em outros átomos de carbono do anel pode ocorrer, diminuindo a mobilidade dos portadores de carga. Estima-se que cerca de 30% das ligações C-C entre os anéis pirrólicos não são do tipo ideal (MAIA *et al.*, 2000). Portanto, a composição final deste filme polimérico, assim como suas propriedades elétricas e físicas, é dependente da velocidade com que estes processos simultâneos ocorrem em diferentes condições de síntese (OTERO e RODRÍGUEZ, 1994).

O efeito das condições de síntese sobre as propriedades dos filmes de Ppi foi estudado por OTERO e CANTERO (1999), que observaram que as melhores condições ocorrem a baixos potenciais de oxidação ($\sim 0,8$ V *vs.* ECS), curto tempo de polimerização e a temperatura ambiente. Baixas concentrações de monômero e de eletrólito suporte promovem filmes de polipirrol homogêneos e com alta densidade de carga. Além disso, OTERO e RODRIGUEZ (1993) demonstraram que a presença de 2 % de água em uma solução de acetonitrila contendo perclorato de lítio gera um aumento na cinética de polimerização do monômero e uma melhora nas propriedades mecânicas e elétricas dos filmes de polipirrol em relação aos eletrogerados na ausência de água.

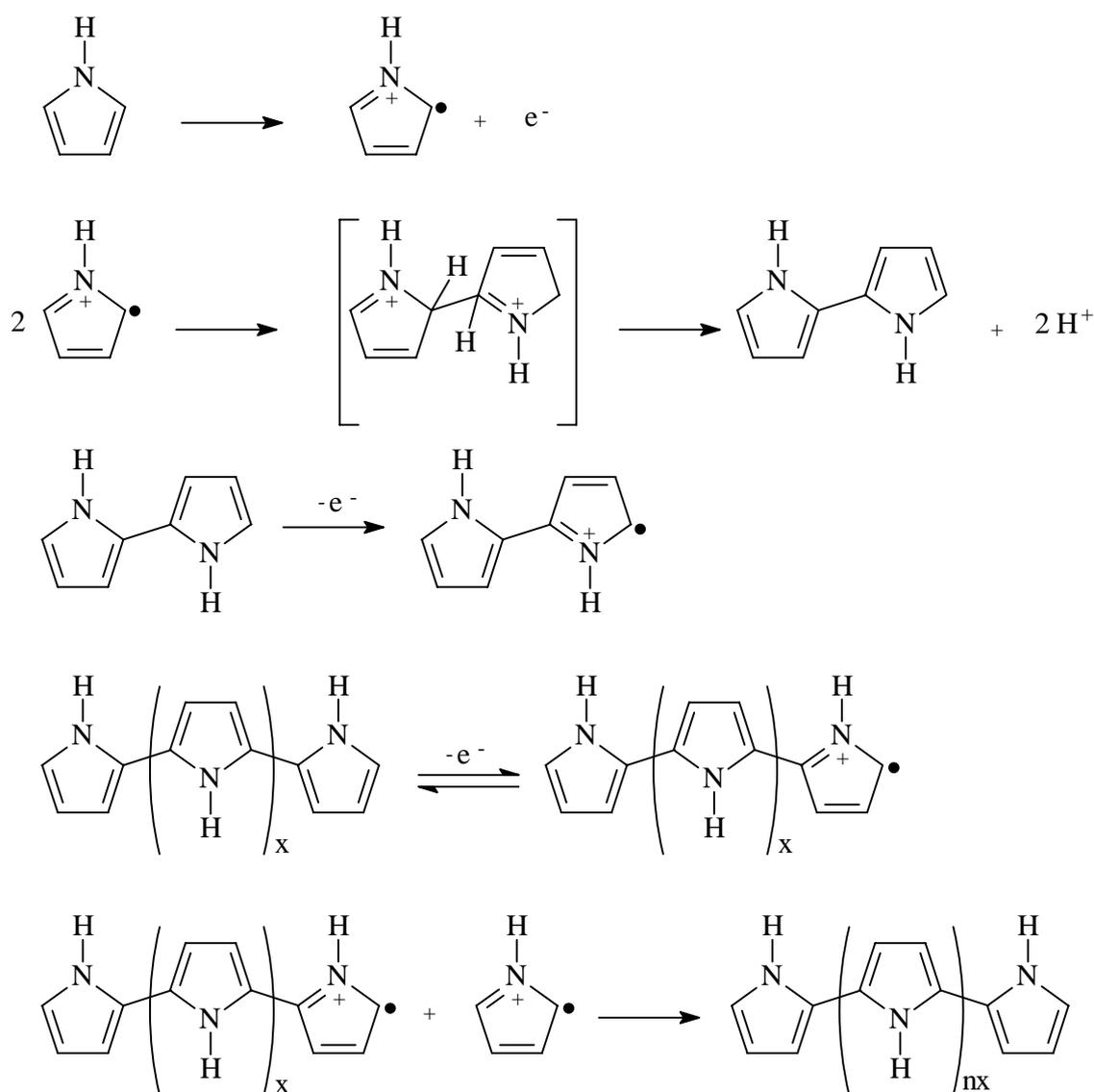


FIGURA 1.5 – Mecanismo esquemático de polimerização do pirrol (ASAVAPIRIYANONT *et al.*, 1984).

Além das condições de eletropolimerização dos filmes de polipirrol, numerosos relatos na literatura sugerem que as principais características dos filmes de polipirrol são fortemente influenciadas pelos ânions incorporados no interior da matriz polimérica. O grau de oxidação, condutividade, morfologia e comportamento de carga e descarga são algumas das propriedades afetadas pela natureza do ânion. Quando o polipirrol é parcialmente oxidado, espécies aniônicas são incorporadas no interior da matriz polimérica por interação

eletrostática. Já quando o filme de polipirrol é reduzido, ânions dopantes pequenos, tais como perclorato, são expelidos do interior da matriz polimérica, enquanto que ânions grandes como poliestirenosulfonato 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. O mecanismo de dopagem/desdopagem que ocorre durante as reações de oxidação e redução dos filmes de Ppi vem sendo estudado há mais de uma década, uma vez que o entendimento das propriedades dinâmicas dos polímeros condutores é de fundamental importância para melhorar suas propriedades mecânicas. Além disso, a incorporação de várias espécies aniônicas, apesar de ser considerada factível, não é sempre reversível e tal limitação pode comprometer a aplicabilidade em diversos dispositivos de armazenamento de energia (ZHOU *et al.*, 1989) e (CREED *et al.*, 1994). Para tentar evitar problemas de reversibilidade na fase polimérica, HIGGINS *et al.* (2009) estudaram as propriedades de filmes ultrafinos, da ordem nanométrica, de polipirrol dopado com poliestirenosulfonato. Os autores observaram uma morfologia mais uniforme quando comparada às dos filmes mais espessos. Eles atribuíram esta diferença ao crescimento bidimensional do filme que ocorre nos primeiros estágios de crescimento e uma menor ocorrência de defeitos ao longo da cadeia polimérica. Estes filmes finos de polipirrol possuem uma melhor molhabilidade do solvente (sítios ativos mais facilmente acessados) devido a sua nanoespessura, resultando em melhores propriedades em relação aos filmes mais espessos que possuem regiões inacessíveis aos solventes e dopantes devido a sua microespessura, ocasionando inatividade de certas regiões do filme polimérico. Ademais, filmes mais espessos tendem a possuir uma maior quantidade de defeitos ao longo da cadeia polimérica, o que contribui para uma menor conjugação da cadeia polimérica prejudicando as propriedades condutoras do filme.

Além dos trabalhos já citados, uma grande quantidade de publicações trata da utilização do pirrol como monômero na produção de filmes compósitos envolvendo polímeros condutores, aplicados principalmente como catodo nas baterias recarregáveis como, por exemplo, filmes de Ppi submetidos a uma dopagem do tipo-p, eletrossintetizados sobre a superfície de um eletrodo a base de carbono. Alguns desses estudos serão mencionados a seguir.

A obtenção de um 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 $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $50,0 \text{ g L}^{-1}$ e as propriedades dos materiais compósitos obtidos são avaliadas como uma função da mesma. Segundo os autores, através de imagens obtidas por espectroscopia Auger, observou-se uma distribuição uniforme do negro de fumo em todos os filmes produzidos sobre a superfície de eletrodos de carbono vítreo. O propósito do trabalho foi, 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.

Segundo CHANG e HUANG (1995) em um trabalho onde são estudados filmes de polipirrol / Nafion®, os compósitos não só conferem significativa melhora nas propriedades mecânicas dos polímeros condutores, sem qualquer redução nos seus valores de condutividade, como também permite um bom contato entre o material ativo e o eletrólito. IROH e WOOD (1996) também comentam o aumento da resistência mecânica observada em compósitos de polipirrol eletrossintetizados sobre fibra de carbono e resina epóxi. A adesão entre a fibra e a matriz polimérica é o que determina as propriedades interfaciais e mecânicas desses materiais. Além disso, através de estudos envolvendo energias livres de superfície e ângulo de contato entre líquidos e sólidos, os autores concluem que uma molhabilidade adequada da fibra é uma condição fundamental à adesão entre os componentes. O desenvolvimento de fibras de

carbono com excelentes desempenhos tem contribuído bastante para o aumento na qualidade dos materiais compósitos. Sendo assim, sua utilização vem sendo amplamente relatada na literatura científica (CHUI e LIN, 1992).

As baterias secundárias de lítio utilizando polímeros condutores, quando comparadas com aquelas de materiais convencionais, apresentaram características importantes como: alta ciclagem, baixas taxas de auto-descarga, resistência à sobrecarga, baixo custo, forma flexível e facilidade para fazer filmes finos. Com polímeros altamente condutores como eletrodo e um eletrólito sólido polimérico, a bateria deve ser mais leve e possuir uma alta densidade de energia. Entre os polímeros condutores, o polipirrol tem sido frequentemente usado como eletrodo positivo devido sua fácil dopagem com ânions ou cátions e alta estabilidade ao ar (RYU *et al.*, 2000). Filmes de gel baseados em poli(metilmetacrilato) ou poli(acrilonitrila) têm sido usados como eletrólito polimérico em baterias com polipirrol, a qual fornece voltagem de 3 V e eficiência coulômbica de 90 – 100%.

Os primeiros estudos do polipirrol como anodo em baterias poliméricas foram feitos por SHIMIDZU *et al.* (1987). Neste caso, utiliza-se como catodo um polímero com dopagem tipo p e um anodo com dopagem tipo n, possibilitando a geração de uma bateria toda polimérica. A possibilidade de se obter um anodo polimérico onde possa ocorrer um processo conhecido como “pseudo-dopagem tipo n”, proveniente da incorporação de um poliânion durante o crescimento das cadeias poliméricas, resulta num processo de compensação de carga dominado por cátions que causa um deslocamento negativo no potencial de oxidação. A obtenção de um anodo polimérico abriu novos caminhos para geração de novos dispositivos com maior flexibilidade, podendo ser configurados em uma grande variedade de formas.

KILLIAN *et al.* (1996) descrevem um sistema onde são utilizados eletrodos de polipirrol e polipirrol/poliestirenosulfonato eletrossintetizados sobre 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, o que aumentaria a resistência interna da célula. 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 um maior potencial e 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.

1.3 - ASPECTOS GERAIS SOBRE CATODOS POLIMÉRICOS

Com o crescente aumento do consumo de bens eletro-eletrônicos, a utilização de energia, principalmente de natureza elétrica, tem aumentado visivelmente. Assim, para se tornarem mais competitivos, os fabricantes precisam estar atentos à evolução tecnológica. As conseqüências disto são equipamentos cada vez mais sofisticados, portáteis e independentes de rede elétrica fixa, como por exemplo, controle remoto, células solares, marca-passos, brinquedos, equipamentos médicos, telefones celulares, micro-câmeras, computadores *etc.* (NOVÁK *et al.*, 1997). Equipamentos desta natureza exigem suprimento de energia elétrica através de baterias, que por sua vez precisam ser portáteis, de reduzida massa e tamanho, recarregáveis, de longa durabilidade, de alta potência e densidade energética. Assim, os sistemas de armazenamento de energia passaram a ter um papel cada vez mais importante em nosso cotidiano.

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.

A densidade de energia das baterias de lítio é maior do que aquelas de outros materiais utilizados em baterias secundárias. A maioria das baterias utilizadas atualmente é baseada nos metais alcalinos como eletrodos negativos, como o sistema sódio/cloreto metálico (NaCl_2), ou a liga lítio-alumínio. O lítio é um dos mais atrativos candidatos para materiais anódicos devido à combinação de um alto potencial termodinâmico com uma capacidade específica teórica de $3,86 \times 10^3 \text{ mA h g}^{-1}$. 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).

Os polímeros condutores despertaram um grande interesse a partir dos anos oitenta para sua aplicação em dispositivos, quando diversos protótipos baseados nesses materiais, como as baterias recarregáveis e os diodos de junção p-n, foram construídos e testados. Talvez esse interesse tenha se manifestado em função da facilidade de obtenção de tais polímeros. Polímeros orgânicos condutores podem ser usados como eletrodos em baterias (LIU *et al.*, 1990) e demonstram melhor condutividade iônica para os processos de eletrodo. Além disso, apresentam alta capacidade de estocagem de energia teórica, baixo peso e boa resistência mecânica (OYAMA *et al.*, 1995). A energia específica dos polímeros condutores pode ser muito maior que a de muitos catodos inorgânicos (TAKEHARA e KANAMURA, 1993). Na Figura 1.6 está representado um esquema de uma bateria de lítio contendo um polímero condutor como catodo.

A partir de 1979, quando foi mostrado que os processos eletroquímicos podiam ser obtidos de maneira reversível, novos tipos de baterias secundárias têm sido propostos utilizando polímeros condutores como material eletroativo. O poliacetileno, apesar de sua pobre estabilidade química, foi testado como catodo polimérico em uma bateria recarregável. Embora a atividade eletroquímica desse polímero diminuísse durante seus testes de carga e descarga, os valores de energia liberada por unidade de massa foram muito mais elevados do que para as baterias de chumbo-ácido usuais (TAKEHARA e KANAMURA, 1993). Estes resultados abriram novas perspectivas na utilização de polímeros condutores e seus compósitos como catodos de baterias recarregáveis, dado que muitos dos polímeros condutores comportam-se de maneira similar ao poliacetileno, com a vantagem de possuírem maior estabilidade química. Nas últimas décadas, grande parte das pesquisas em baterias recarregáveis de lítio, usando polímeros condutores, concentra-se na utilização de Pani e Ppi como materiais catódicos.

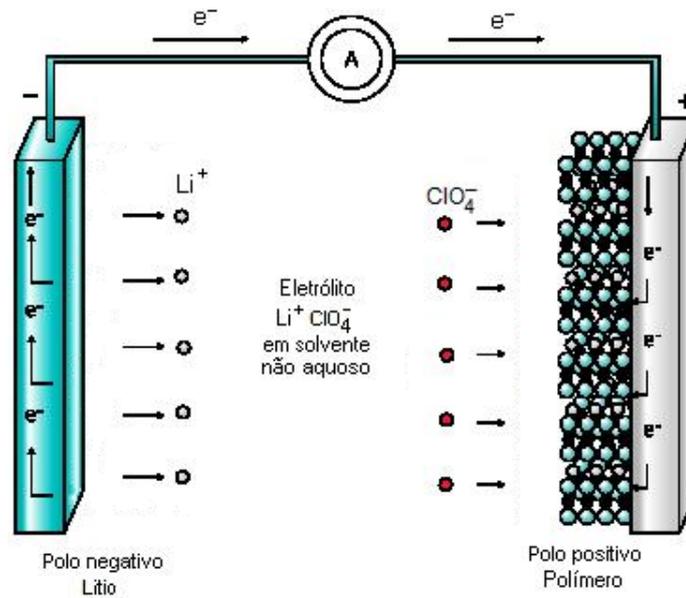


FIGURA 1.6 – Esquema de uma bateria de lítio contendo como cátodo um filme polimérico condutor.

Embora o polipirrol possua melhor estabilidade química em relação aos demais polímeros, a busca por um desempenho melhor, como cátodo, ainda atrai muito estudo, principalmente com relação a suas propriedades mecânicas, mesmo que às vezes seja necessário comprometer suas propriedades eletroquímicas em prol do aumento de sua resistência mecânica. A obtenção de filmes com elevada capacidade de carga, sobretudo com boa resistência mecânica, por eletropolimerização de polipirrol sobre um substrato de fibra de carbono porosa foi relatada por COFFEY *et al.* (1995). A estrutura leve resultante foi caracterizada por um grande volume de polímero de elevada área superficial e capacidade específica de 90 mA h g^{-1} . A célula testada usando Ppi / fibra de carbono como anodo e Ppi-poliestirenosulfonato / fibra de carbono como cátodo apresentou uma capacidade maior que 40 mA h g^{-1} após 50 ciclos de carga e descarga, sem degradação dos filmes poliméricos. Apesar da aparente estabilidade dos eletrodos poliméricos, o resultado de capacidade específica ainda estava longe de ser ideal.

O mesmo grupo ainda testou o mesmo sistema de eletrodos, desta vez utilizando um eletrólito polimérico condutor iônico (KILLIAN *et al.*, 1996). O

sistema apresentou capacidade de carga específica de 22 mA h g^{-1} (baseada na massa eletroativa do catodo), resultado que também poderia ser melhorado. Já WANG *et al.* (2006), estudando uma bateria altamente flexível contendo polipirrol eletrodepositado sobre platina como catodo e nanotubo de carbono como anodo em uma mistura de carbonato de etileno e carbonato de dimetileno (1:1, v/v) como eletrólito, relataram igualmente um resultado pouco promissor: capacidade específica de 20 mA h g^{-1} após 10 ciclos de carga e descarga.

Além das propriedades mecânicas, o meio em que os polímeros condutores são obtidos também exerce um papel importante nas propriedades capacitivas dos filmes poliméricos. Estudos de carga e descarga realizados por OTERO e CANTERO (1999) mostraram que o polipirrol eletropolimerizado em solução de acetonitrila, utilizando perclorato de lítio como eletrólito suporte, apresentou a melhor resposta de armazenamento de carga em relação aos outros eletrodos de polipirrol preparados em outras diversas soluções eletrolíticas. Além das condições de preparação, VILLAREAL *et al.* (2001) mostraram uma diminuição da capacidade de armazenamento de carga com o aumento da espessura de um filme de polipirrol sintetizado sobre feltro de carbono, atribuída pelos autores à diminuição da área superficial com o tempo de polimerização, pois filmes mais espessos tendem a ser mais densos e menos porosos. Isto dificulta a difusão dos ânions dopantes e, conseqüentemente, dificulta a conversão da forma polimérica neutra para condutora e vice-versa. Já para tempos curtos de polimerização, a porosidade do filme eletrogerado é maior, portanto a área superficial que está em contato com o eletrólito também é maior, facilitando e tornando assim a difusão dos ânions dopantes mais rápida.

Outros autores também prepararam, via química em solução, compósitos de Ppi e V_2O_5 (KUWABATA *et al.*, 2000) ou de Ppi e LiMn_2O_4 (DU PASQUIER *et al.*, 1999; NISHIZAWA *et al.*, 1997) e mesmo de polianilina 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 era 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 °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 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. HUANG *et al.* (2006) também testaram o eletrodo de C-LiFePO₄/Ppi como catodo de uma bateria em uma mistura de 1:1 carbonato de etileno:carbonato de dietileno, obtendo capacidade específica de 120 mA h g⁻¹. Os autores relatam que as partículas de carbono promovem um excelente contato eletrônico entre polipirrol, óxido e coletor de corrente e que o polipirrol funciona com um agente aglutinante, eliminando a necessidade de usar PTFE (Teflon®) que sabidamente compromete o desempenho do eletrodo.

Para o melhor desempenho dos eletrodos usados em dispositivos eletrônicos, os materiais ativos devem possuir maior atividade eletroquímica com um mínimo de massa possível. Entretanto, quando um substrato precisa ser mantido na estrutura como um coletor de corrente é necessário que ele seja leve, poroso e de grande área superficial. Estas propriedades são facilmente encontradas em eletrodos de carbono, que têm sido extensivamente estudados como coletor de corrente em dispositivos de armazenamento de energia tais como baterias e supercapacitores (FRACKOWIAK e BÉGUIN, 2001).

1.4 – CATODOS ORGÂNICOS DE DISSULFETOS PARA BATERIAS DE LÍTIO

Nas últimas décadas houve um crescente interesse na utilização de novos materiais ou na combinação de diferentes materiais na tentativa de substituir materiais escassos, caros ou estratégicos, em dispositivos comerciais tais como nas baterias recarregáveis de lítio. Entre as inúmeras possibilidades, a obtenção de filmes bicamadas e compósitos vem sendo uma tendência bastante expressiva, que se deve principalmente à busca por um material eletroativo com alguma resistência mecânica e alta capacidade de retenção de carga. Ademais, a possibilidade de selecionar as melhores propriedades de diferentes materiais e combiná-las em um único dispositivo atrai a atenção de diversos grupos de pesquisa pelo mundo todo.

Recentemente, a produção de compósitos de polímeros condutores associados a compostos de enxofre tem merecido algum destaque com relação à obtenção de novos materiais propostos como catodos de baterias recarregáveis. Dentre esses compostos de enxofre, os mercaptanos contendo dois ou mais grupos SH têm atraído considerável atenção como catodo de baterias secundárias de lítio devido a sua alta capacidade teórica de armazenamento de energia. O 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) foi estudado em um sistema usando um eletrólito polimérico a altas temperaturas (de 100° C a 150 °C). Entretanto, a velocidade da reação catódica era lenta demais para uso prático a temperatura ambiente (LIU *et al.*, 1990). Na Figura 1.7 estão mostrados os processos redox do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT). Para fazer um catodo organodissulfeto a temperatura ambiente, um novo compósito contendo DMcT e polianilina foi desenvolvido (OYAMA *et al.*, 1995). O emprego do compósito Pani(DMcT) como catodo de baterias secundárias de lítio está baseado no efeito sinérgico resultante, isto é, a Pani acelera as reações redox do DMcT e este mantém a atividade eletroquímica da Pani a potenciais maiores de

1 V em meio não-aquoso (OYAMA e TATSUMA, 1996). A capacidade experimental obtida de 185 mA h g⁻¹, correspondendo a mais de 80% da capacidade teórica do compósito (224 mA h g⁻¹), indica que ambos os materiais estão ativos durante o processo de carga/descarga (OYAMA, TATSUMA e SOTOMURA, 1997). A densidade de energia obtida foi em torno de 600 W h kg⁻¹. Esse valor é bastante significativo, se comparado com o dispositivo que utiliza LiCoO₂ disponível comercialmente (National/ Panasonic), com 400 W h kg⁻¹.

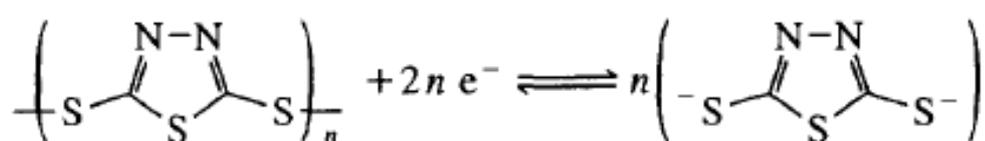


FIGURA 1.7 – Processo redox do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) (PICART e GENIÈS, 1996).

O papel dos eletrocatalisadores poliméricos sobre a velocidade dos processos redox do poli(DMcT) é algo de grande interesse do ponto de vista de aplicação destes materiais. Estudos voltamétricos e espectroscópicos na região do UV-visível, realizados por WANG (2002), mostraram que a alta eletronegatividade do nitrogênio (3,04) e do enxofre (2,58) facilita a formação de ligações de hidrogênio entre o nitrogênio da Pani e os enxofres do DMcT. SHOUJI *et al.* (1997) fizeram uma investigação espectroscópica e eletroquímica da influência da acidez do meio nas propriedades redox do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol. O espectro de DMcT 1 mmol L⁻¹ em acetonitrila mostrou uma banda de absorção a 320 nm de DMcT. Com a adição de trietilamina (TEA) à solução de DMcT em acetonitrila, o espectro mostrou duas bandas de absorção a 270 nm e a 352 nm. Dado que a TEA tem um pK_a de 10,7, ela é uma base suficientemente forte para produzir DMcT⁻ e DMcT²⁻ a partir do DMcT. Os espectros de DMcT⁻ e DMcT²⁻ são quase idênticos, pois ambos apresentam duas

bandas de absorção características, uma a 270 nm e a outra a 350 nm (DMcT⁺) ou a 352 nm (DMcT²⁺).

Muitos pesquisadores tentaram aperfeiçoar as propriedades eletroquímicas do compósito Pani(DMcT) para que este pudesse ser utilizado como catodo em baterias. Segundo SOTOMURA, TATSUMA e OYAMA (1996), a adição de um derivado de polipirrol, o 3-alkilcarboxilato 4-metil pirrol (PAMPy) melhorou a capacidade do compósito, de 37 mA h g⁻¹ para 87 mA h g⁻¹. Segundo YU *et al.* (1999a), estudos de carga e descarga mostraram que a reversibilidade e a capacidade do compósito Pani(DMcT) foram melhoradas devido à adição de organo-monotióis. Uma possível razão é que os organo-monotióis podem controlar a polimerização do DMcT durante o processo de carga. A espessura, condutividade e morfologia do material ativo podem influenciar o desempenho do material catódico. Quando a espessura do material ativo foi reduzida pela metade ou quando carbono foi usado como coletor de corrente, a capacidade foi aumentada para 155 e 261 mA h g⁻¹, respectivamente.

OYAMA *et al.* (1997) propuseram uma bateria de lítio contendo o compósito Pani-DMcT com íons de cobre incorporados. Um aumento na capacidade destes compósitos durante os 20 primeiros ciclos foi observado, ao contrário do que ocorreu para o compósito sem íons de cobre, cuja capacidade diminuiu nos 10 primeiros ciclos. A capacidade específica do compósito Pani-DMcT-íons Cu foi de 260 mA h g⁻¹ após 80 ciclos de carga e descarga, com uma voltagem de descarga estável de 3,5 V. Ademais, os catodos apresentaram densidades energéticas maiores que 830 W h kg⁻¹. Isto representa uma densidade de energia volumétrica de 1035 W h L⁻¹, que é de 2 a 2,5 vezes maior do que as densidades dos catodos de baterias secundárias de lítio.

Procurando melhorar o desempenho das baterias contendo dissulfetos, CANOBRE *et al.* (2006) estudaram dois diferentes procedimentos para obtenção dos compósitos Pani(DMcT) sobre fibra de carbono. No primeiro

método, os autores obtiveram o compósito por adsorção do DMcT sobre a fibra de carbono e posterior crescimento da polianilina; no segundo, um pedaço de fibra de carbono contendo polianilina eletropolimerizada foi submetido a voltametrias de varredura linear sucessivas em uma solução de DMcT 20 mmol L⁻¹ em acetonitrila. Os compósitos Pani(DMcT)/Fibra de carbono foram testados como catodos em uma célula contendo LiClO₄ 0,5 mol L⁻¹ em carbonato de propileno. As capacidades de descarga obtidas foram de 159 mA h g⁻¹ (após 90 ciclos) para o primeiro método, e de 39 mA h g⁻¹ (após 30 ciclos) para o segundo.

A poli(o-toluidina) (POT) tem sido também usada como material eletrocatalítico para formar o compósito com DMcT (YU *et al.*, 1999b). O material catódico feito deste compósito exibiu uma capacidade maior do que aquela do compósito Pani/DMcT. Além disso, a solubilidade do compósito em solventes comuns proporcionou a possibilidade de estudar a interação entre POT e DMcT, o que é fundamental para o aperfeiçoamento das propriedades eletroquímicas do compósito. Além da polianilina (Pani) e da poli(o-toluidina), o polipirrol também apresenta um efeito eletrocatalítico sobre as reações redox do DMcT. Segundo YE e BÉLANGER (1994), um filme de poli(DMcT) crescido sobre um eletrodo de platina por voltametria cíclica em solução aquosa de DMcT 50 mmol L⁻¹ apresenta uma separação entre os potenciais anódicos e catódicos de 830 mV a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Em presença de polipirrol, este valor diminuiu para 40 mV, indicando que o polipirrol catalisa a reação redox do DMcT. Além disso, medidas de UV-visível também apresentaram mudanças no espectro na região do visível, através do deslocamento da banda de 400 nm em direção à região do vermelho e com um aumento de sua intensidade, indicando que a incorporação do DMcT ao filme de Ppi pode formar um compósito cujo estado eletrônico e estrutura química diferem daquelas do Ppi (YE e BÉLANGER, 1994). Uma possível explicação para estas mudanças é a interação entre o átomo de nitrogênio do Ppi e o átomo de

hidrogênio ou de enxofre do DMcT, ou através de uma interação entre o hidrogênio do anel do pirrol e o enxofre do DMcT, conferindo assim ao eletrodo de Ppi(DMcT) uma reação redox rápida (YE e BÉLANGER, 1996).

Estudos realizados por LI *et al.* (2003) mostraram que um eletrodo preparado a partir do recobrimento do poli(DMcT) com polipirrol (através da técnica de template por surfactante) apresentaram capacidade específica inicial de 250 mA h g⁻¹, que decresceu para 150 mA h g⁻¹ após os três primeiros ciclos de carga e descarga. Os autores atribuíram este comportamento à dissolução do DMcT para o eletrólito e à ineficiência do recobrimento do polipirrol para inibir esse processo. Esses resultados mostram que a preparação de um filme compósito de Ppi(DMcT) precisa ser aperfeiçoada para que este possa ser utilizado como catodo em baterias.

1.5 - ASPECTOS GERAIS SOBRE SUPERCAPACITORES POLIMÉRICOS

Nos últimos anos, diversos fatores (incluindo questões ambientais como aquecimento global e mudanças climáticas) têm forçado diversos setores a diversificar seu insumo energético para fontes de energia mais sustentáveis e capazes de substituir as fontes de energia fósseis. Neste sentido, fontes de energia mais limpa como supercapacitores (capacitores eletroquímicos) e baterias recarregáveis vêm mudando a economia de energia mundial.

Os supercapacitores (capacitores eletroquímicos) são basicamente como as baterias em termos de *design*. No entanto, diferenciam-se destas pelo fato de seus eletrodos serem usualmente idênticos e a natureza da carga armazenada ser pseudocapacitiva, enquanto que nas baterias a origem da carga armazenada é unicamente faradaica, associada aos processos redox durante a carga e a descarga do material eletroativo. Em geral, dois tipos de supercapacitores vêm sendo estudados: a) os capacitores de dupla camada elétrica, que exigem materiais de eletrodos com alta área superficial, tais como os diversos tipos de carbonos e; b) os supercapacitores redox, que se diferenciam dos anteriores por apresentarem reações faradaicas em determinados potenciais, contribuindo assim para uma maior capacitância específica (HASHMI e UPADHYAYA, 2002; CONWAY, 1991). Entretanto, essas reações faradaicas precisam ocorrer rapidamente e o material ativo precisa possuir uma alta capacidade específica, para uma máxima energia e potência específicas.

Comparativamente, as baterias são dispositivos de baixa potência, visto que os capacitores convencionais podem ter uma densidade de potência superior a 1 MW dm^{-3} ; em contrapartida, a densidade de energia é relativamente baixa. Assim, os supercapacitores podem intensificar consideravelmente o desempenho de baterias em termos de densidade de potência, ou o desempenho de capacitores em termos de densidade de energia, quando combinados nos respectivos dispositivos (KOTZ e CARLEN, 2000). Portanto, os supercapacitores

preenchem uma lacuna existente entre baterias e capacitores convencionais (tais como capacitor eletrolítico ou filme metalizado), em termos de energia e potência específica. Esta lacuna é superior a várias ordens de grandeza, conforme ilustrado na Figura 1.8. Além disso, espera-se que eles tenham um tempo de vida mais longo que o das baterias, (maior que 10^5 ciclos de carga e descarga galvanostáticas), devido à minimizada ocorrência de reações químicas de transferência de carga (SARANGAPANI *et al.*, 1990).

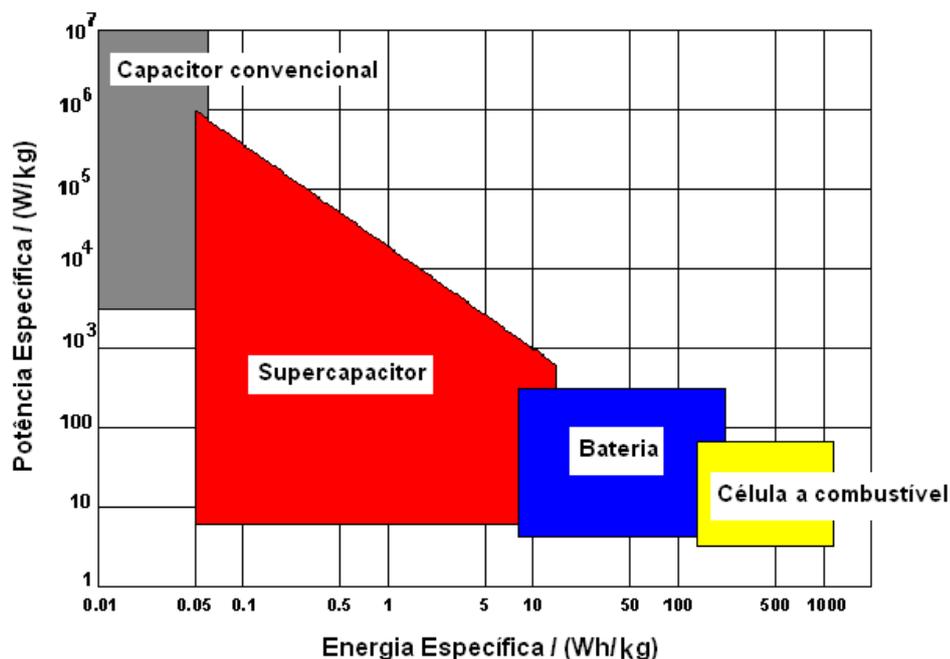


FIGURA 1.8 - Visualização do desempenho, em termos de potência específica e energia específica, dos dispositivos de armazenamento e conversão de energia (KOTZ e CARLEN, 2000).

Nos últimos anos, uma grande variedade de materiais com potencial aplicação em supercapacitores eletroquímicos tem sido estudada. Entre eles, os óxidos de rutênio (RuO_2) e os polímeros condutores como polipirrol, polianilina e politiofeno têm recebido especial atenção por suas propriedades físico-químicas que favorecem o seu uso em sistemas de estocagem de energia. Ademais, propriedades como rápidos processos de compensação de carga durante a oxi-redução das cadeias poliméricas, altos valores de carga específica

($\sim 500 \text{ C g}^{-1}$) e fácil obtenção tanto por processos químicos como eletroquímicos contribuem ainda mais para a difusão destes materiais como supercapacitores (HASHMI e UPADHYAYA, 2002; FUSALBA *et al.*, 2001).

RUDGE *et al.* (1994) propuseram um sistema de classificação para os supercapacitores poliméricos, sendo de três tipos possíveis: os capacitores do tipo I, que consistem de dois eletrodos poliméricos idênticos e simétricos com mesma dopagem; os do tipo II onde diferentes polímeros p-dopados são usados; e aqueles do tipo III onde são empregados os mesmos polímeros com diferentes dopagens (p e n). As classificações desses diferentes capacitores redox são baseadas nas diferentes faixas de potencial de operação desses sistemas.

Procurando melhorar o desempenho dos supercapacitores eletroquímicos, muitos pesquisadores vêm estudando compósitos de polipirrol e materiais carbônicos de alta área superficial tais como: fibra de carbono (PARK *et al.*, 2002), nanotubos de carbono (FRACKOWIAK *et al.*, 2001), feltro de carbono (ZHANG *et al.*, 2004), etc. A utilização desses materiais carbônicos promove uma melhor estabilidade mecânica devido à alta aderência dos filmes poliméricos sobre o substrato. Além disso, trata-se de um material leve e de boa estabilidade eletroquímica, o que contribui para um melhor desempenho dos supercapacitores (RUDGE *et al.*, 1994a; RUDGE *et al.*, 1994b).

PARK *et al.* (2002) utilizaram o método químico de “dip coating” para a síntese do polipirrol, quando foi possível produzir filmes com espessuras controladas por camadas. A oxidação química foi realizada na superfície de fibra de carbono, através de imersões alternadas numa solução contendo o monômero e em outra contendo o oxidante. As capacitâncias específicas obtidas para esses eletrodos foram de 400 F g^{-1} (para 3 e 5 ciclos de imersão) com uma eficiência coulômbica de 96-99 %.

Além do polipirrol, a polianilina também vem sendo empregada na obtenção de capacitores eletroquímicos. O compósito de Pani/carbono (com Pani obtida via eletroquímica) apresentou um alto valor de capacitância

específica (180 F g^{-1}), maior do que aquele para o eletrodo de carbono puro, isto é 92 F g^{-1} (CHEN *et al.*, 2003). Em outro trabalho, eletrodos de polianilina depositada galvanostaticamente sobre substrato de papel de carbono apresentaram uma capacitância específica de aproximadamente 150 F g^{-1} (FUSALBA *et al.*, 2001). Já as capacidades dos eletrodos de polipirrol e polianilina depositados sobre nanotubos de carbono (MWNT = multiwalled carbon nanotubes), quando submetidos a testes de carga e descarga em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , foram de 200 F g^{-1} e 360 F g^{-1} , respectivamente, para a configuração de capacitores simétricos (Tipo I). Entretanto, para a configuração de um capacitor eletroquímico assimétrico (Tipo II) com massas iguais dos eletrodos, utilizando Ppi/MWNT como eletrodo negativo e Pani/MWNT como eletrodo positivo, a capacidade específica após 1000 ciclos foi de 320 F g^{-1} (KHOMENKO *et al.*, 2005), melhorando, portanto, seu desempenho com relação ao capacitor Tipo I de polipirrol.

A obtenção de compósitos de polipirrol/feltro de carbono eletropolimerizados em solução aquosa foi estudada em função da carga de crescimento dos filmes poliméricos. Os protótipos dos capacitores eletroquímicos baseados nestes eletrodos apresentaram energia específica de $2,5 \text{ W h kg}^{-1}$ para o crescimento de 12 C cm^{-2} de Ppi, valor muito maior que do eletrodo de feltro de carbono puro (ZHANG *et al.*, 2004). SHARMA *et al.* (2008) relataram a obtenção de um filme de polipirrol com boa reversibilidade eletroquímica e alto grau de dopagem, utilizando pulsos de corrente. Os autores ressaltaram a importância do método de síntese do Ppi no controle do tamanho da cadeia polimérica e na geração de defeitos, que possam comprometer um bom desempenho dos filmes poliméricos. Capacitância específica de 400 F g^{-1} e energia específica de 250 W h kg^{-1} foram obtidas para os filmes ordenados de polipirrol sobre placa de grafite após 10000 ciclos de carga e descarga.

Com o intuito de melhorar a capacitância e a condutividade dos supercapacitores de carbono, alguns estudos têm sido focados na obtenção de

polímeros condutores a baixas temperaturas na tentativa de se promover baixo grau de radicalização da estrutura polimérica, que pode ser causada por sua superoxidação. Segundo HU e LIN (2002) filmes de polipirrol obtidos galvanostaticamente a 4 °C, com uma carga de crescimento de 1,0 C cm⁻², exibiram uma característica capacitiva ideal e alta capacitância específica de 268 F g⁻¹. Segundo estudos de XPS, a alta reversibilidade eletroquímica e estabilidade deste polímero foi atribuída à menor densidade de defeitos >C=N- e >C=O na matriz polimérica. A síntese de compósitos de polímeros dopados com haletos de metais de transição é outra tentativa de se melhorar as capacidades e as condutividades dos supercapacitores (HU e CHU, 2000). Compósitos de polipirrol obtidos na forma de pó, dopado com 1 e 4 mg de RuCl₃· χ H₂O, apresentaram, respectivamente, capacitâncias de 168,6 e 184,6 F g⁻¹, e uma microestrutura bem dispersa e cristalizada. Isto conferiu ao compósito maior densidade de centros ativos, menor resistência à transferência de carga e maior capacidade específica em relação ao pó de polipirrol puro (145,5 F g⁻¹) (HE *et al.*, 2004). Entretanto, apesar da melhora na condutividade e nas capacitâncias dos supercapacitores baseados em polímeros condutores, observa-se uma degradação contínua do polímero nos testes de carga e descarga, que pode ser explicada pela inserção/exclusão dos contra íons do eletrólito com consequente variação de volume e *stress* mecânico do material. Na tentativa de solucionar este problema, compósitos de polímeros isolantes com boas propriedades mecânicas, tais como o poli-N(vinil álcool) e poliestireno, vêm sendo obtidos com polímeros condutores (CAMPOMANES *et al.*, 1999). Por outro lado, a condutividade e a capacitância destes materiais são menores do que aquelas dos polímeros condutores puros. Por isso, a melhor solução é o recobrimento de substratos de fibra de carbono ou papel de carbono com filmes finos de polímeros condutores, promovendo uma melhora nas propriedades mecânicas e na condutividade e capacitância dos eletrodos.

Considerando todos os fatores descritos acima, a faixa de aplicação dos dispositivos contendo eletrodos poliméricos é apreciavelmente limitada. De fato, estes dispositivos encontram maiores aplicações nos sistemas pequenos da microeletrônica. No entanto, a utilização de dispositivos com esses materiais representa um importante avanço, não somente sob o ponto de vista tecnológico, mas também de impacto ambiental. Ademais, os polímeros condutores podem ser uma excelente alternativa ao uso do óxido de rutênio (RuO_2) que apesar das altas capacitâncias específicas experimentais ($100\text{-}300 \text{ F g}^{-1}$) possui um elevado custo que inviabiliza o sua utilização em larga escala (LIU *et al.*, 1997, RAMANI *et al.*, 2001, LEE *et al.*, 2007).

CAPÍTULO 2

Material e Métodos

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica utilizada na preparação e caracterização dos filmes de polipirrol/DMcT é apresentada na Fig. 2.1. Consistiu de 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) e sistema borbulhador de nitrogênio.

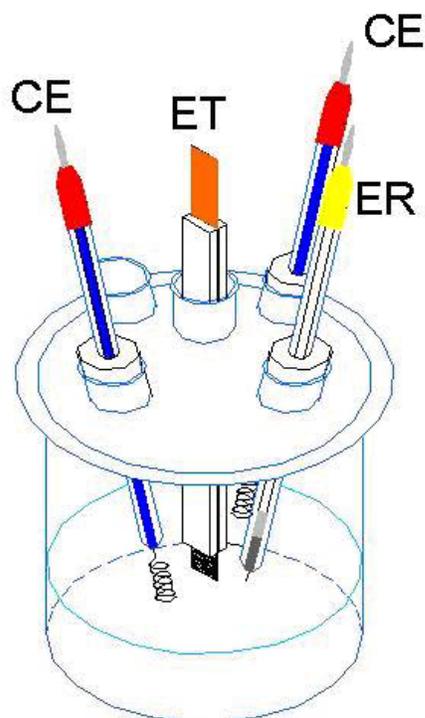


FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica: eletrodo de trabalho (ET), auxiliar (EA), referência (ER).

2.2 – ELETRODOS UTILIZADOS

2.2.1 – ELETRODO DE TRABALHO

Para a obtenção dos eletrodos poliméricos utilizou-se como substrato um tecido de fibra de carbono vítreo (PWB-3/Stackpole – USA). Devido à baixa molhabilidade em água apresentada pela fibra de carbono, vários tratamentos descritos na literatura foram realizados, selecionando-se aquele que apresentou a melhor resposta eletroquímica: pedaços de fibra de carbono 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 (Fig. 2.2) (ANDRADE, 1998 e CANOBRE, 2001).

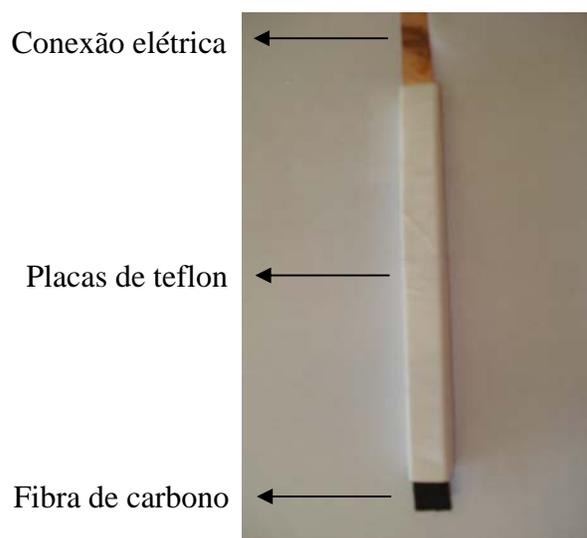


FIGURA 2.2 – Eletrodo de trabalho (fibra de carbono).

2.2.2 – ELETRODO DE REFERÊNCIA

Para a eletropolimerização dos filmes de polipirrol e poli(DMcT) foi utilizado o Eletrodo de Calomelanos Saturado (ECS). O eletrodo, mantido separado da solução eletrolítica por meio de uma camisa de vidro contendo uma solução de KCl saturada (vide esquema na Fig. 2.3), foi confeccionado em nosso laboratório e era checado antes de qualquer experimento.

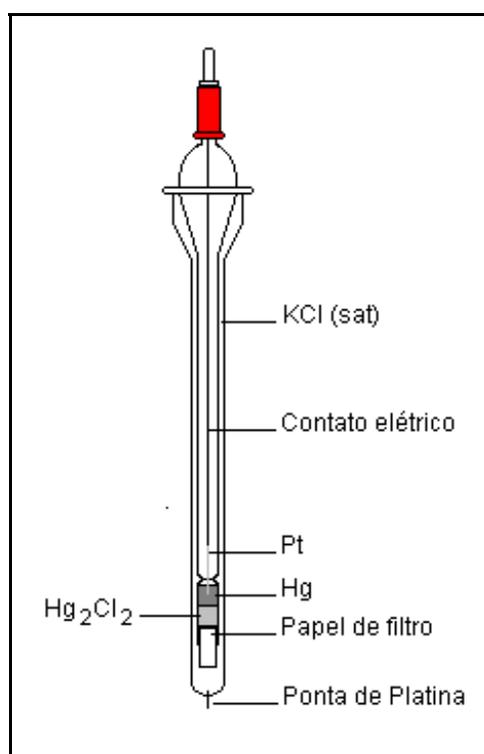


FIGURA 2.3 – Representação esquemática do Eletrodo de Calomelanos Saturado (ECS).

2.2.3 – CONTRA ELETRODO

Nos experimentos de síntese e voltametria cíclica dos compósitos de polipirrol e poli(DMcT), utilizou-se como contra-eletródo um fio de platina em espiral; para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi

utilizada uma rede de platina cilíndrica (vide Fig. 2.4). Somente nos experimentos dos testes finais de carga e descarga dos catodos poliméricos foi utilizado um fio de Li como referência e contra-eletrodo.

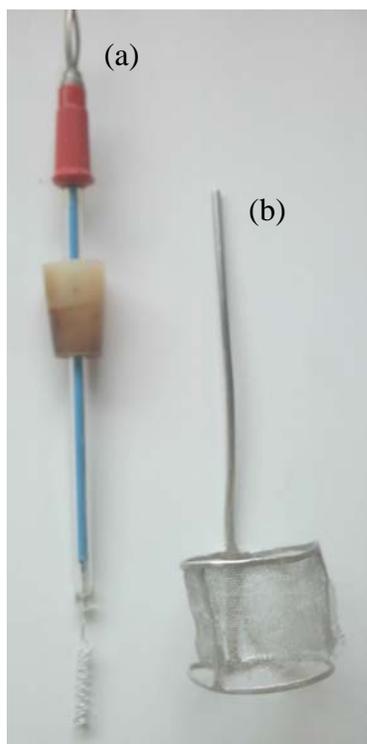


FIGURA 2.4 – Contra-eletrodos de platina utilizados: (a) para a eletrossíntese, (b) para os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

2.3 – SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Para a preparação dos eletrodos poliméricos de polipirrol e poli(DMcT) utilizou-se um eletrólito contendo 0,35 mL de pirrol (Acros Organics) ou 0,1 g de DMcT (Acros Organics) em 50 mL de acetonitrila (J. T. Baker) com grau de pureza HPLC, à qual adicionou-se 2% de H₂O destilada e purificada em um sistema Mili-Q (Millipore) e 0,5 g de LiClO₄ (Acros Organics) como eletrólito suporte. Segundo estudos realizados por OTERO & RODRIGUEZ (1993), maiores

valores de carga de polipirrol são obtidos quando eletrossintetizados em soluções de acetonitrila contendo 2% de água, frente a outros solventes.

Os eletrodos de polipirrol foram preparados utilizando-se o monômero pirrol, que foi purificado por destilação sob pressão reduzida a aproximadamente 65 °C. Adicionou-se zinco metálico ao frasco destilador com o objetivo de eliminar possíveis impurezas e material oxidado. O destilado foi posteriormente transferido e estocado em um frasco de vidro escuro a aproximadamente 0 °C.

Para os testes de carga e descarga e voltametria cíclica a solução utilizada foi de carbonato de propileno (Acros Organics) contendo LiClO_4 1,0 mol L^{-1} (Acros Organics) como eletrólito suporte.

As soluções eletrolíticas foram desaeradas com N_2 (White Martins) por 10 minutos antes dos experimentos e mantidas a 23 ± 1 °C.

2.4 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A eletrossíntese dos filmes de polipirrol e poli(DMcT), assim como os testes de estabilidade eletroquímica dos compósitos destes materiais foram realizados utilizando-se um equipamento da marca ECOCHEMIE / AUTOLAB, modelo PGSTAT 20, potenciostato/galvanostato, interfaceado a um microcomputador Pentium gerenciado pelo programa GPES (AUTOLAB).

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos utilizando-se também o sistema eletroquímico da ECOCHEMIE / AUTOLAB, modelo PGSTAT 20, com um módulo analisador de resposta em frequência FRA (DSG e ADC), interfaceado a um microcomputador Pentium gerenciado pelo programa FRA (AUTOLAB).

A caracterização morfológica dos filmes poliméricos, assim como dos seus compósitos foi feita em um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, Modelo DSM 960.

Os testes de carga e descarga foram realizados em uma “caixa seca” ou GLOVE BOX – LABCONCO, modelo 50600, com torre de secagem, sob atmosfera de argônio ultrapuro (White Martins). As medidas foram realizadas através da utilização de um potenciostato / galvanostato 263A (EG&G/PARC) interfaciado a um microcomputador Pentium gerenciado pelo programa M270 (EG&G/PARC).

2.5 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.5.1 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO SUBSTRATO (FIBRA DE C)

Antes do uso na eletrossíntese dos filmes de polipirrol ou de poli(DMcT), a fibra de carbono era caracterizada por voltametria cíclica no intervalo de potencial de -0,4 V a 0,8 V (*vs.* ECS), até que um perfil voltamétrico estável fosse obtido. O intervalo foi previamente determinado para evitar possíveis reações de decomposição do eletrólito, segundo procedimento pré-estabelecido em nosso laboratório (ANDRADE, 1998).

A velocidade de varredura (v) empregada foi de 100 mV s⁻¹, em solução de acetonitrila (livre de qualquer monômero) contendo LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

2.5.2 – ELETROSSÍNTESE DOS FILMES POLIPIRROL

Os filmes de polipirrol foram sintetizados potenciostaticamente a 0,8 V *vs.* ECS com cargas de 1, 2, 5 e 10 C em solução eletrolítica descrita no item 2.3.

2.5.3 – ELETROSSÍNTESE DOS FILMES DE POLI(DMcT)

Os filmes de poli(DMcT) foram eletrossintetizados sobre fibra de C por voltametria cíclica, entre -1,0 V a 0,69 V com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, em solução de acetonitrila contendo DMcT e LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (CANOBRE, 2001 e 2005). A ciclagem de potencial era mantida até obter-se um perfil voltamétrico constante (ou seja, carga de poli(DMcT) constante), o que em geral ocorria até o 30º ciclo.

2.5.4 – ELETROSSÍNTESE DOS ELETRODOS BICAMADA DE PPI SOBRE FIBRA DE CARBONO MODIFICADA COM POLI(DMcT)

Os eletrodos bicamada foram preparados através da eletropoli-merização do poli(DMcT) sobre a fibra de C conforme descrito no ítem anterior. Sobre estes substratos cresceram-se filmes de Ppi a 0,8 V *vs.* ECS. As melhores cargas de crescimento do polipirrol foram 1 e 2 C. Estas cargas foram escolhidas por serem as que resultaram em melhor desempenho de eletrodos de Ppi.

Estes filmes do tipo bicamada estarão, ao longo do texto, representados como Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi.

2.5.5 – MEDIDAS DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

Os eletrodos Fibra C/ Ppi e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi foram submetidos à caracterização eletroquímica através de sucessivas voltametrias cíclicas em solução de carbonato de propileno e LiClO_4 0,1 mol L^{-1} .

As velocidades de varredura empregadas foram de 1, 10, 50 e 100 mV s^{-1} e o intervalo de potenciais aplicado foi de -1,0 V a 0,69 V. Os testes de estabilidade foram realizados medindo-se as cargas mantidas após múltiplos ciclos voltamétricos (100 e 1000 ciclos) a 100 mV s^{-1} .

Os eletrodos com melhores propriedades de estabilidade eletroquímica e maior razão carga / massa foram escolhidos e submetidos aos testes finais de carga e descarga.

2.5.6 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS POLIMÉRICOS

As caracterizações superficiais dos substratos e dos filmes de polipirrol, poli(DMcT) e dos compósitos foram feitas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.5.7 – MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

As análises para as respostas em frequência dos eletrodos poliméricos foram realizadas com filmes recém preparados, em solução de carbonato de propileno contendo como eletrólito suporte LiClO_4 1 mol L^{-1} . O intervalo de frequência variou entre 10 mHz e 10 kHz, aplicando-se um potencial de perturbação a.c. de 10 mV (rms). As respostas em frequência foram medidas sob condições potencioestáticas em potenciais d.c. iguais a -0,4, -0,2, 0,0, 0,2, 0,4 e

0,6 V (vs. ECS). O eletrodo era mantido durante 1000 s a cada potencial d.c. antes de submetê-lo à perturbação a.c., para garantir um perfeito estado estacionário (ANDRADE, 1998). Os resultados foram analisados a partir da simulação dos espectros de impedância com circuitos elétricos, através do método dos mínimos quadrados não lineares (NLLS) desenvolvido por BOUKAMP (1986).

2.5.8 – TESTES DE CARGA E DESCARGA

Os testes de carga e descarga dos eletrodos poliméricos foram realizados em uma câmara seca sob atmosfera de argônio ultrapuro a aproximadamente 25 °C. A célula eletroquímica utilizada possuía três compartimentos e foi confeccionada com vidro. Os eletrodos de referência (eletrodo Li/Li⁺) e contra eletrodos utilizados consistiam de um fio de lítio de diâmetro aproximado de 3 mm, imersos em uma solução de carbonato de propileno contendo como eletrólito suporte LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹. As massas dos filmes poliméricos foram obtidas após serem secos em forno a vácuo a 60 °C. Os processos de carga e descarga foram conduzidos a 1 mA cm⁻² no intervalo de 2,0 V a 4,0 V.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – PORQUE SUBSTRATO DE CARBONO

Os materiais carbônicos têm sido um substrato atrativo para estudos em eletroquímica, devido principalmente às suas diferentes formas alotrópicas (grafite, diamante, fulerenos), microestrutura (mais, ou menos, ordenada) e variedades de formas (pó, fibras, esponja, tecido, nanotubos), aliadas a seu baixo custo quando comparados com outros substratos metálicos e alta estabilidade química em diferentes meios. Entre as diferentes formas de carbono, a fibra de carbono foi a escolhida na obtenção dos eletrodos poliméricos devido a sua grande área superficial e maleabilidade que conferem a este substrato a capacidade de absorver possíveis mudanças de volume que possam vir a ocorrer na matriz polimérica, durante os ciclos de carga e descarga. A grande área superficial da fibra de carbono pode ser observada nas micrografias da Figura 3.1. Entretanto, para maximizar as suas propriedades é necessário submetê-las a um pré-tratamento térmico e químico para aumentar a sua funcionalidade e molhabilidade em relação ao eletrólito. Por esta razão, as fibras de carbono utilizadas na confecção dos eletrodos estudados foram submetidas aos pré-tratamentos descritos no item 2.2.1.

A caracterização do substrato de fibra de carbono após o pré-tratamento foi feita por varredura linear de potencial (voltametria cíclica) em um intervalo de -0,4 V a 0,8 V. O perfil voltamétrico obtido para este substrato foi comparado aos perfis da fibra de carbono como recebida e de um eletrodo de platina de mesma área geométrica (2 cm²), conforme mostrado na Fig. 3.2a. Analisando as diferenças nas cargas capacitivas associadas aos perfis voltamétricos dos substratos é possível inferir sobre uma maior área ativa da fibra de carbono em

relação a sua área geométrica. Portanto, foi possível verificar a influência do pré-tratamento no aumento da molhabilidade da fibra de carbono tratada em relação a sem tratamento. Ademais, o perfil voltamétrico serve como principal parâmetro para identificar possíveis correntes faradaicas associadas às substâncias adsorvidas sobre o substrato e possíveis reações de decomposição do eletrólito que possam vir a comprometer as propriedades eletroquímicas e mecânicas dos eletrodos poliméricos.

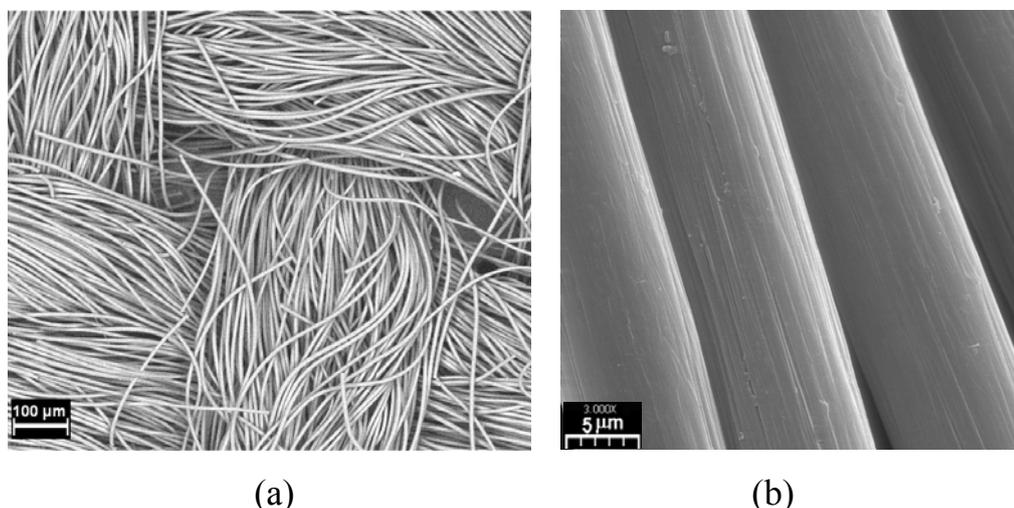


FIGURA 3.1 – Micrografias de MEV da fibra de carbono. (a) aspecto do tecido com as fibras entrelaçadas; (b) superfície das fibras.

Para analisar melhor o efeito do pré-tratamento na molhabilidade da fibra de carbono, estudos voltamétricos a diferentes velocidades de varredura foram realizados para os diferentes substratos. A partir desses voltamogramas foram obtidos os valores de correntes instantâneas no potencial de 0,2 V. Estes valores foram divididos pela área geométrica (2 cm^2) dos eletrodos, gerando valores de densidade de corrente capacitiva. A partir dos valores de densidade de corrente i e velocidade de varredura v obteve-se um gráfico linear de i vs. v , cujo coeficiente

angular corresponde ao valor de capacitância do eletrodo no sistema referido, conforme mostrado nas Figuras 3.2b e c.

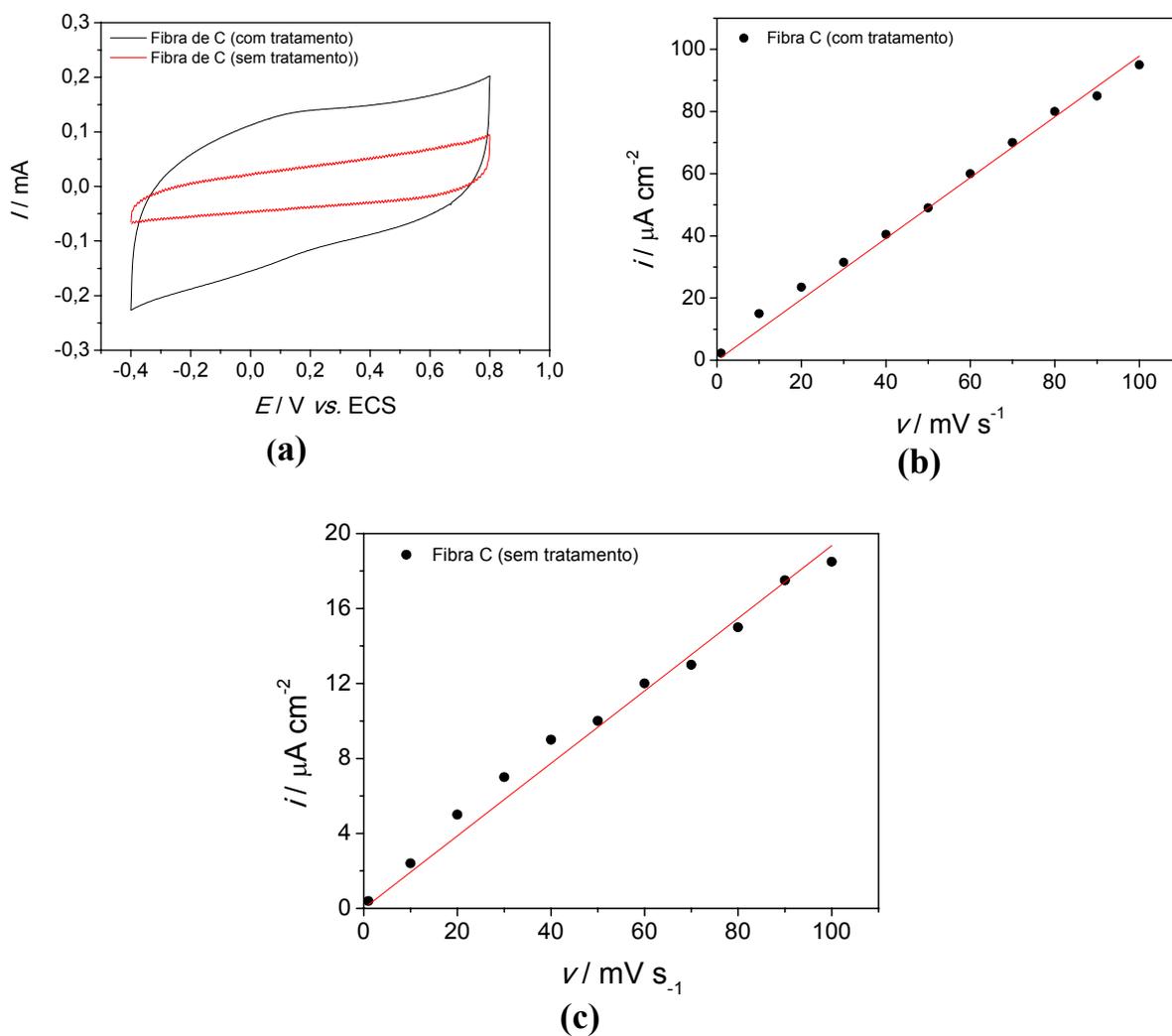


FIGURA 3.2 – a) Perfis voltamétricos dos eletrodos de fibra de carbono obtidos em carbonato de propileno contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 100 mV s^{-1} . Gráficos de densidade de corrente vs. velocidade de varredura obtidos para a fibra de carbono: b) com tratamento; c) sem tratamento.

Analisando-se os resultados de capacitância dos eletrodos (Tabela 3.1) é possível observar uma melhora significativa no valor de capacitância específica da fibra de carbono com tratamento em relação a sem tratamento. Consistentemente, esses valores estão diretamente relacionados ao aumento da molhabilidade proporcionada pelo pré-tratamento da fibra de carbono, o que gera uma maior área ativa.

TABELA 3.1 – Capacitâncias específicas dos eletrodos de fibra de carbono.

Eletrodo	Capacitância* / mF cm⁻²
<i>Fibra de carbono (com tratamento)</i>	1,0
<i>Fibra de carbono (sem tratamento)</i>	0,2

* obtida em 1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em carbonato de propileno

Comparando-se esses valores com os da capacidade de uma interface metal polido / solução, por exemplo: Pt / eletrólito (onde a área geométrica é igual à área real do eletrodo), da ordem 2 - 6 μF cm⁻², pode-se inferir que a área ativa dos eletrodos de fibra de carbono é muito maior que sua área geométrica. A maior capacitância da fibra de carbono em relação à da platina era esperada, dada a alta área superficial e porosidade da primeira. Contudo, devido à dificuldade em se obter uma molhabilidade uniforme da fibra de carbono, a área real do eletrodo era obtida através do seu perfil voltamétrico. Para isso, a carga associada a este perfil voltamétrico era sempre checada antes de se proceder a síntese dos polímeros condutores.

3.2 – OBTENÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL SOBRE A FIBRA DE CARBONO

Para caracterizar o desempenho de eletrodos de polipirrol como catodos de baterias e supercapacitores foram realizados estudos sobre a melhor relação entre carga e massa dos eletrodos. Para isto, filmes de Ppi com cargas de 1, 2, 5 e 10 C foram obtidos e comparados e o eletrodo de melhor desempenho foi escolhido para os testes como dispositivos de armazenamento de energia. A obtenção potencioestática do polipirrol foi adotada por ser considerada de fácil execução. Contudo, as condições de síntese devem estar bem controladas, pois influenciam diretamente nas propriedades físicas e químicas dos polímeros. Por outro lado, estas condições vêm sendo estudadas e otimizadas em nosso laboratório nos últimos anos para a obtenção de filmes de polipirrol, poli(DMcT) e polianilina (ANDRADE, 1998), (CANOBRE, 2001 e 2005), (DALMOLIN, 2006), (DAVOGLIO, 2004) e (KAIBARA, 2003).

Na Fig 3.3a é mostrado o comportamento da curva $I-t$ monitorada durante a formação do polipirrol sobre a fibra de carbono. Durante a eletropolimerização, é possível observar três regiões distintas dessa curva: um transiente com decréscimo inicial da corrente (não visualizado no gráfico), atribuído à difusão e eletroadsorção dos monômeros no eletrodo, seguido por um aumento gradual na corrente, atribuído à nucleação e crescimento da nova fase sobre a superfície do eletrodo e, finalmente, a tempos maiores de polimerização a corrente torna-se estacionária devido ao espessamento do filme polimérico (RAJAGOPALAN e IROH, 2002).

As massas dos filmes de Ppi obtidas a distintas cargas de crescimento estão apresentadas na Figura 3.3b, onde se observa uma dependência linear entre as grandezas. Isto pode ser interpretado como decorrente de um crescimento

polimérico bem ordenado e sem reações paralelas. No entanto, a maiores cargas de crescimento observa-se um desvio entre os dados experimentais e os calculados. A maior massa experimental em relação à teórica pode ser atribuída à desprotonação dos monômeros durante a eletrodeposição do pirrol, o que gera um aumento de H^+ na interface polímero/solução desencadeando uma reação paralela de deposição química do monômero por catálise ácida. Isto geralmente ocorre para longos tempos de eletrodeposição do polipirrol. Além disso, as maiores quantidades de eletrólito incorporado nestes filmes a tempos maiores de polimerização contribuem de maneira significativa no desvio da massa teórica com relação à experimental.

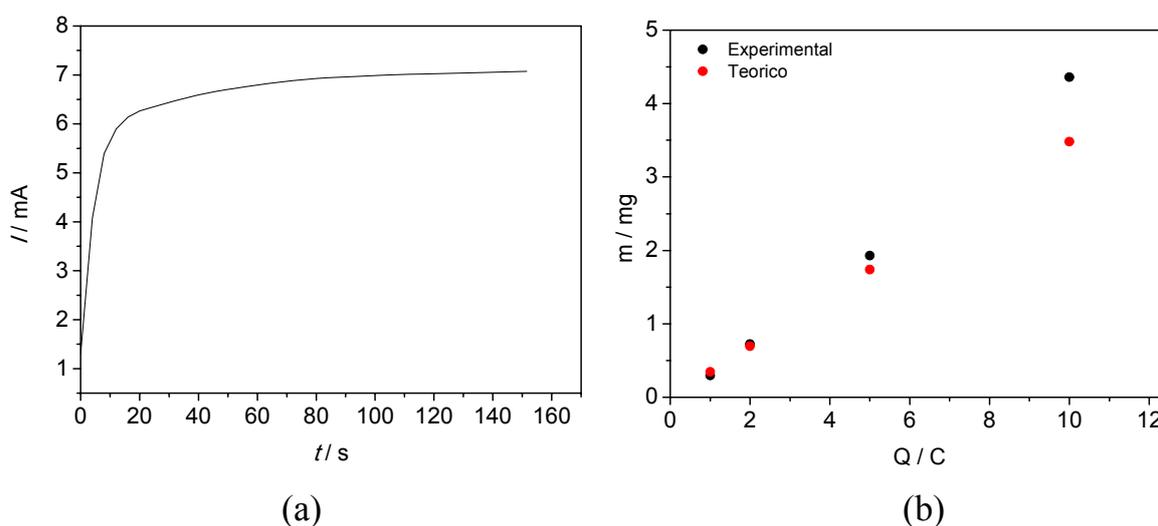


FIGURA 3.3 – (a) Cronoamperograma da eletrodeposição de polipirrol sobre fibra de C em solução de acetonitrila contendo 2% de H_2O e $LiClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a $E = 0,8 \text{ V}$. (b) Massas experimentais e teóricas dos filmes de Ppi em função da carga de eletropolimerização.

A caracterização dos eletrodos de Fibra C/ Ppi com diferentes cargas de crescimento foi realizada em carbonato de propileno contendo $LiClO_4$ 1 mol L^{-1} na ausência do monômero pirrol. Os perfis voltamétricos dos eletrodos Fibra C/ Ppi estão representados na Fig. 3.4a, onde é possível observar largos picos de oxidação

e redução do polímero e, conseqüentemente, aos processos de inserção (dopagem) e extração (desdopagem) do contra íon ClO_4^- na estrutura polimérica do polipirrol. Entretanto, vale a pena notar uma grande corrente capacitiva a potenciais mais positivos. Este comportamento foi atribuído por MERMILLIOD *et al.* (1986) à formação de uma dupla camada elétrica nas cadeias poliméricas assim que a reação de oxidação é completada, conferindo ao Ppi um caráter capacitivo.

As distintas cargas obtidas através desses voltamogramas estão relacionadas às diferentes áreas/massas eletroativas dos compósitos. Em uma primeira análise dos voltamogramas, levando-se em conta somente a magnitude da corrente em qualquer potencial, o resultado obtido apontaria como melhor eletrodo o de carga de crescimento de 10 C. Entretanto, ao analisar-se a razão carga/massa dos eletrodos (Fig. 3.4b), observa-se uma inversão em suas respostas, sendo os de menor massa aqueles que apresentam uma melhor resposta eletroquímica.

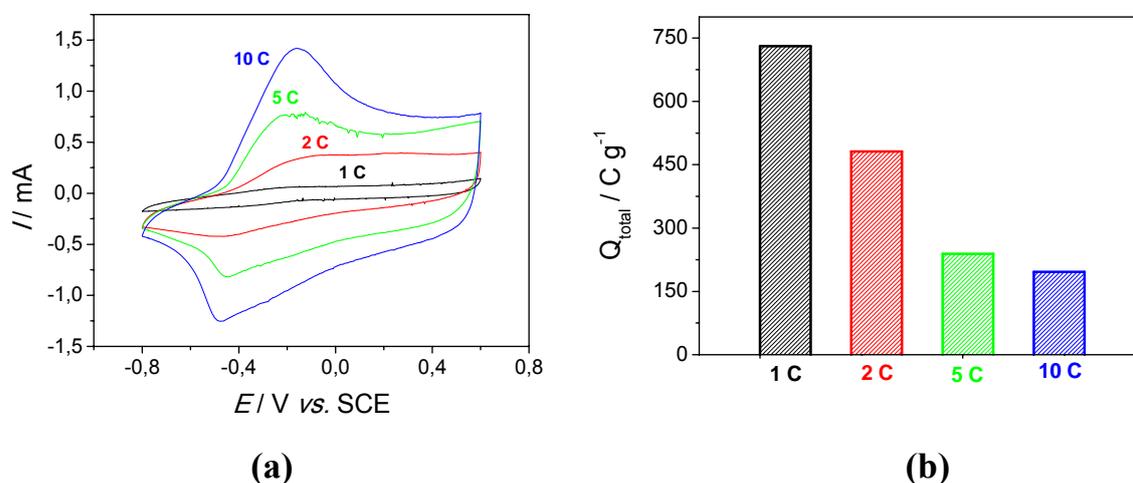


FIGURA 3.4 – (a) Voltamogramas a 1 mV s^{-1} dos eletrodos Fibra C/ Ppi, crescidos a: 1, 2, 5 e 10 C em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Carga específica em função das cargas de crescimento do Ppi.

As diferenças nas respostas observadas entre os voltamogramas e os valores da razão carga/massa podem ser atribuídas ao aumento de massa inativa de cada eletrodo quando o Ppi é crescido a maiores cargas, isto é, a maiores espessuras. Longos tempos de polimerização poderiam conduzir a um adensamento das cadeias poliméricas na interface FC/polímero, resultando na diminuição do caminho livre difusional e, conseqüentemente, no aumento da resistência à difusão dos contra-íons. Já os filmes com menor tempo de eletrodeposição (menor espessura) apresentariam um rápido processo de dopagem (alta taxa de dopagem) maximizando a área ativa por unidade de massa do Ppi.

Para um melhor entendimento dos efeitos provocados na razão carga/massa dos eletrodos, estudos voltamétricos foram realizados a diferentes velocidades de varredura. Para isso, foram obtidos dos voltamogramas os valores de corrente instantânea no potencial de 0,2 V a diferentes velocidades de varredura. A partir destes valores de corrente calculou-se os valores de capacitância específica pela equação $C = I/(m.v)$, onde $v = (\Delta E/\Delta t)$ é a velocidade de varredura, I é a corrente e m a massa do filme polimérico. A dependência da capacitância específica calculada com a velocidade de varredura é mostrada na Fig. 3.5a, onde é observado um maior valor para os eletrodos com menor carga de crescimento. A diminuição sistemática dos valores de capacitância com o aumento de v pode estar diretamente relacionada com a lenta difusão das espécies iônicas para o interior dos filmes poliméricos. A facilidade de acesso dos íons do eletrólito nos filmes mais finos promove uma fácil dopagem e estabilização dos sítios ativos (polarons), aumentando a taxa de armazenamento de carga por unidade de massa. A maior eficiência de armazenamento de carga nos eletrodos mais finos fica evidente quando se analisa o decréscimo percentual dos valores de capacitâncias de 34, 62, 68 e 85% dos filmes de Ppi de 1, 2, 5 e 10 C respectivamente, calculado entre as velocidades de varredura de 1 e 100 mV s⁻¹.

A Fig. 3.5**b** mostra um desenho esquemático dos filmes poliméricos com espessuras nanométrica e micrométrica (HIGGINS *et al.*, 2009). Para os filmes com espessuras nanométricas, o reduzido caminho da difusão dos íons e a estrutura porosa da nanocamada facilitam o acesso dos íons e solvente por toda estrutura do polímero, ativando uma maior área da interface polímero/solução. Por outro lado, para os filmes poliméricos com espessura micrométrica isto não ocorre, uma vez que a maior quantidade de polímero depositado dificulta a molhabilidade e o acesso dos íons e solvente em regiões mais internas, comprometendo assim o desempenho do eletrodo. Ademais, vale ressaltar que, apesar da diminuição das capacitâncias dos eletrodos em relação à velocidade de varredura, os eletrodos crescidos a 1 C apresentaram valores de capacidade específica 4 vezes maior do que os eletrodos crescidos a 10 C.

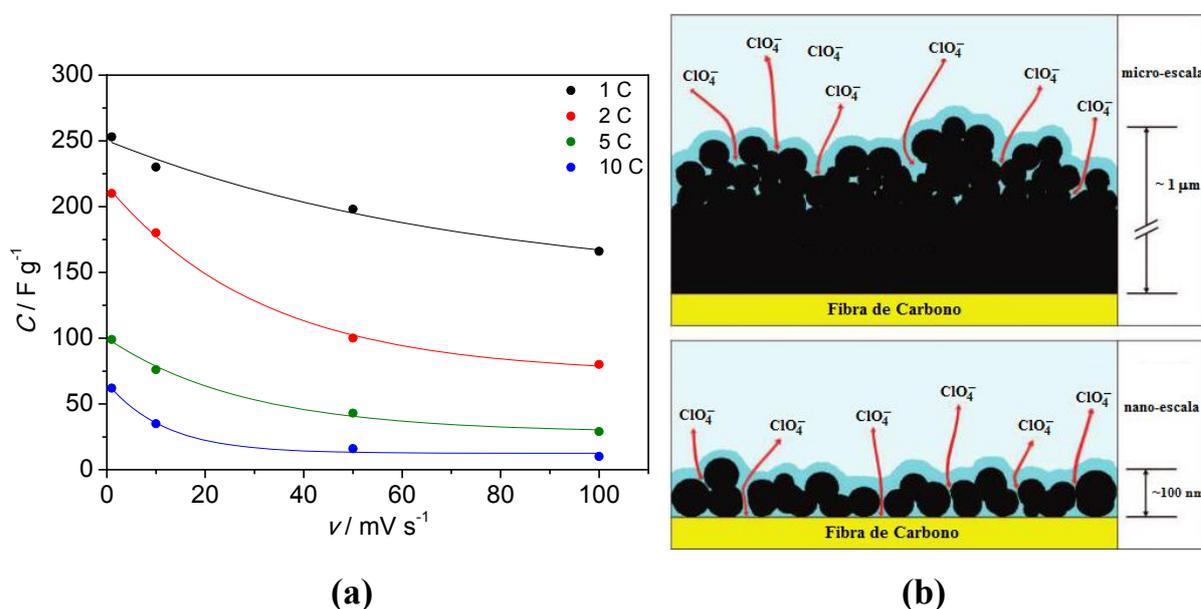


FIGURA 3.5 – (a) Capacitância específica dos eletrodos poliméricos crescidos a 1, 2, 5 e 10 C em função da velocidade de varredura. (b) Figura esquemática dos filmes com escalas nanométrica e micrométrica.

Para confirmar a hipótese discutida acima, a morfologia dos eletrodos de Fibra de C/Ppi produzidos com carga de 1 e 10 C foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, cujos resultados encontram-se na Fig. 3.6.

Nas micrografias das superfícies das fibras, mostradas nas Fig. 3.6a e b, é possível observar um depósito fino, homogêneo e uniforme por toda a fibra de carbono. Já nas micrografias das Fig. 3.6c e d, obtidas do corte transversal dos eletrodos, foi possível estimar as espessura dos depósitos dos filmes poliméricos crescidos a 1 C e 10 C, o que resultou em 100 nm e 600 nm, respectivamente. Além disso, nas micrografias das Fig. 3.6e e f é possível observar que o Ppi foi também depositado nas fibras mais internas do substrato de maneira uniforme e que, apesar do aumento da carga de crescimento, não ocorrem depósitos de Ppi entre as fibras de carbono. Estas características podem contribuir para um melhor desempenho deste eletrodo, uma vez que a presença de polímero entre as fibras poderia contribuir para a diminuição do aproveitamento das cargas capacitivas destes materiais, por serem regiões mecanicamente frágeis e susceptíveis a rompimentos. Portanto, as análises dessas micrografias corroboram com os resultados voltamétricos analisados anteriormente, onde os filmes mais finos de Ppi favorecem os processos de difusão das espécies iônicas e melhoram o seu desempenho, como observado para o eletrodo de Fibra C/ Ppi (1 C). Assim, sobre este eletrodo de melhores propriedades eletroquímicas e morfológicas foram direcionados os estudos subsequentes para a proposição de um catodo de baterias recarregáveis e de supercapacitores.

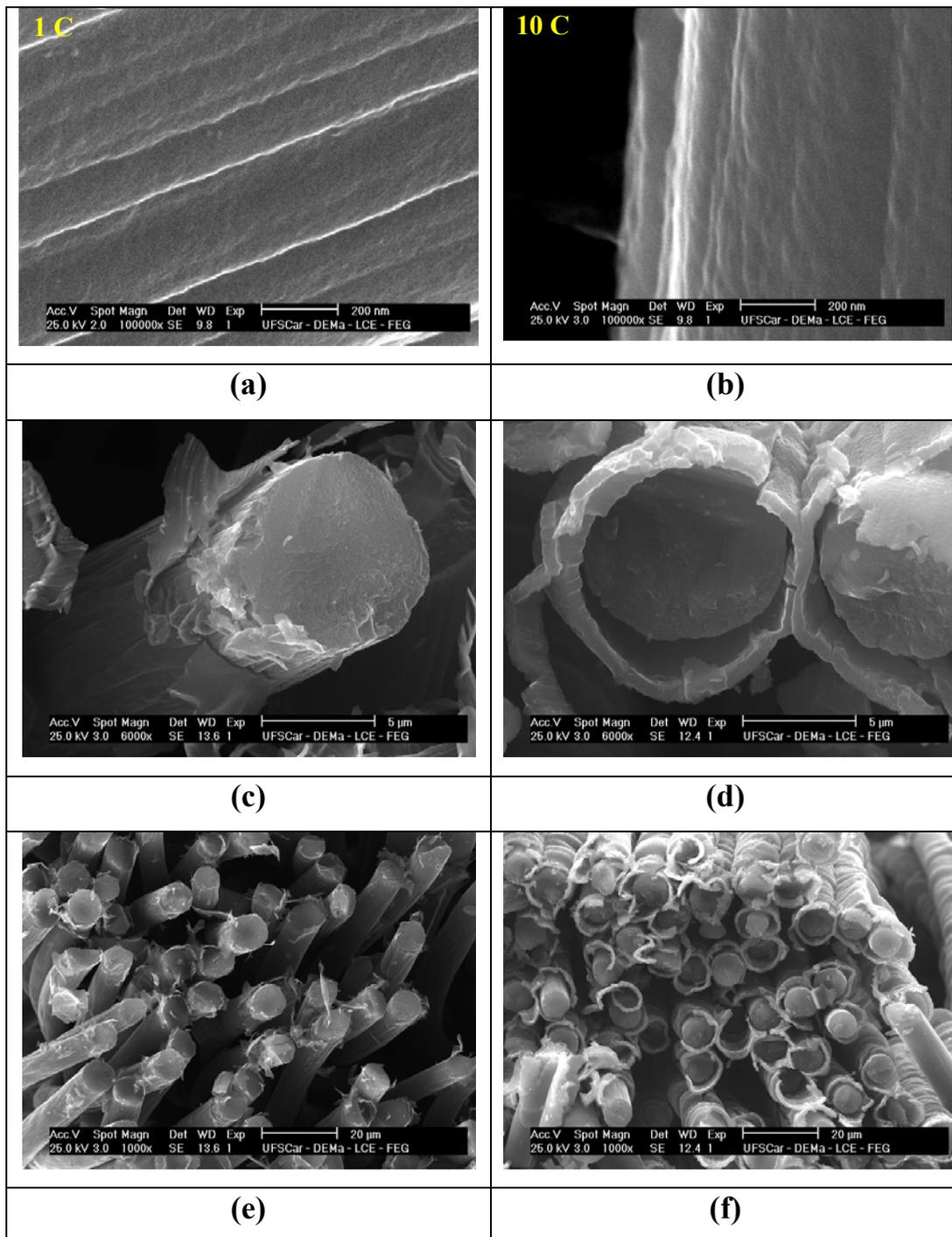


FIGURA 3.6 – Micrografias de MEV dos compósitos Fibra C/ Ppi, produzidos com cargas de 1 e 10 C. (a–b) superfície da fibra; (c–f) corte transversal de um feixe de fibras.

Estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE - foram realizados a fim de caracterizar os diferentes processos que ocorrem nas fases e interfaces do sistema Fibra C/ Ppi/ solução, associados às respectivas resistências (R) e capacitâncias (C). Os resultados foram tratados a partir da simulação dos espectros de impedância com um circuito elétrico equivalente, através do método dos mínimos quadrados não lineares (NLLS) desenvolvido por BOUKAMP (1986).

A representação gráfica no plano complexo de impedância (Z' vs. Z'' , ou diagrama de Nyquist), juntamente com os gráficos de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$ ou ângulo de fase vs. $\log f$) serão os utilizados por serem os mais relevantes para a interpretação dos fenômenos que se quer discutir. Conforme relatado por OSAKA *et al.* (1991), o comportamento básico dos polímeros condutores pode ser compreendido pela análise de três regiões distintas de um espectro: a região de altas frequências, onde geralmente define-se um semi-círculo (elementos RC em paralelo); a de frequências intermediárias, definida por uma relação linear de 45° entre Z' e Z'' (difusão semi-infinita); e a região de baixas frequências, definida por uma linha vertical (difusão finita). Estas regiões corresponderiam, respectivamente, a um processo de transferência de carga na interface polímero/eletrólito, a um controle difusional através do polímero, e a uma limitação da difusão de espécies iônicas no polímero imposta pela barreira do substrato. Entretanto, o comportamento em sistemas reais nem sempre é tão bem definido e dependerá do número de fases e interfaces possíveis, da espessura dos filmes etc.

Os diagramas de Nyquist para os eletrodos de Fibra C/ Ppi, com o polímero crescido a distintas cargas, estão apresentados na Fig. 3.7. Comparando-se esses espectros, observa-se que os filmes poliméricos com maior massa são os que possuem os menores valores de impedância imaginária (Fig. 3.7a). Isto pode estar associado a uma maior capacidade na interface polímero/eletrólito, já que $C = 1 / 2\pi f Z''$ e, portanto, a uma maior área em contato com a solução para os

polímeros mais espessos. Uma análise rápida dos diagramas de Bode (ângulo de fase) obtidos para os compósitos (vide Fig. 3.7 b) mostram uma constante de tempo relaxando entre -60° e -70° a baixas frequências, o que denota um caráter capacitivo diferente para cada material.

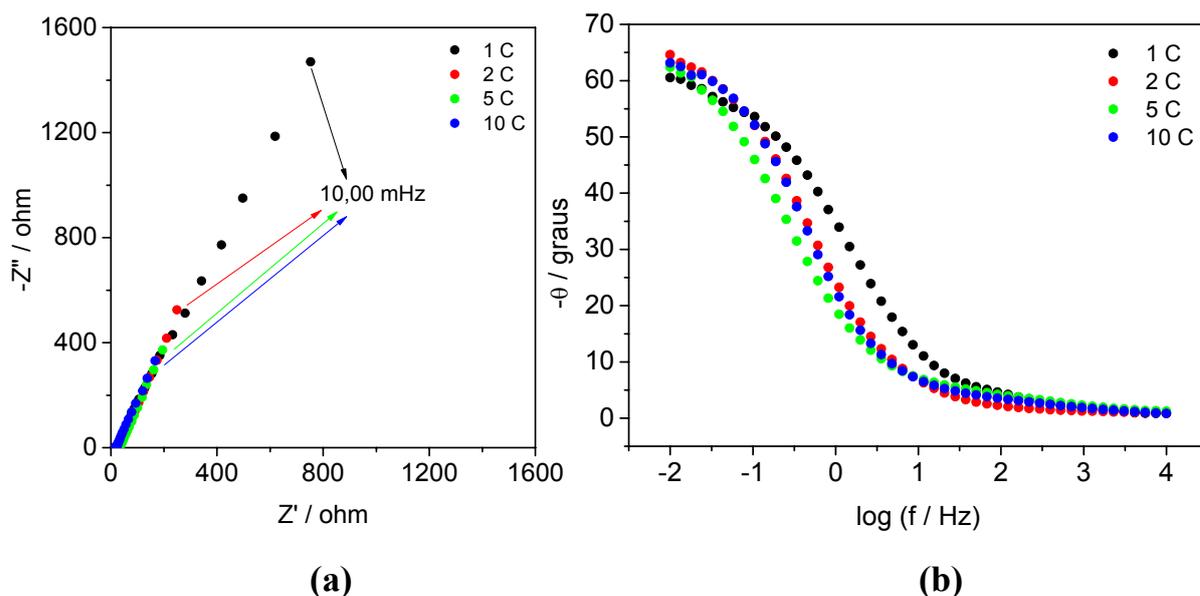


FIGURA 3.7 – Espectros de impedância dos eletrodos Fibra C/ Ppi obtidos a 0,4 V em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} : (a) diagramas de Nyquist, (b) diagramas de Bode (ângulo de fase).

O circuito proposto para o ajuste aos dados experimentais foi $(R_1(Q_1[R_{tc}Q_2]))$ (vide Fig. 3.8). Neste circuito, R_1 representa a resistência ôhmica do eletrólito, Q_1 a capacitância da dupla camada elétrica (interface fibra de C / polímero), R_{tc} a resistência ao processo de transferência de carga para os processos redox do Ppi e Q_2 a capacitância do material polimérico (interface polímero / eletrólito). Q_1 e Q_2 são entendidos como elementos de fase constante (CPEs). Um elemento de fase constante é utilizado no lugar de um capacitor puro, pois um circuito RC nem sempre é suficiente para a descrição apropriada da resposta a.c. de um eletrodo (RAMMELT e REINHARD, 1990). Um 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 $Z_{Q(\omega)} = Q^{-1} (j\omega)^{-n}$, onde ω é a frequência angular, j é a unidade imaginária e n varia de 0 a 1, tendo dimensões de $\Omega^{-1} s^{-n}$. Se $n = 0$, Q torna-se uma resistência $R = Q^{-1}$; se $n = 1$, Q torna-se uma capacitância $C = Q$; para $n = 0,5$, a impedância corresponde à de uma difusão W , conhecida como impedância de Warburg.

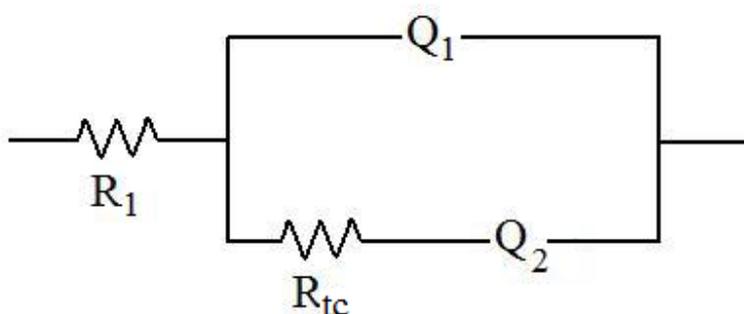


FIGURA 3.8 – Circuito elétrico equivalente ajustado aos resultados de EIE dos eletrodos Fibra C/ Ppi/ solução.

A Tabela 3.2 mostra os valores ajustados de cada parâmetro dos eletrodos estudados. Entretanto, deve-se ressaltar que estes valores não foram normalizados pela área dos eletrodos. Desta maneira, os valores de resistência diminuem com o aumento da área, enquanto que o contrário ocorre com os valores de capacitância. Analisando os valores do ajuste, pode-se perceber um aumento nos valores de Q_1 e Q_2 com o aumento de carga (ou de massa) dos filmes de Ppi, e valores aproximadamente constantes de R_{tc} . Maiores valores do CPE são indicativos de uma maior área de contato nas interfaces fibra de carbono/polímero e polímero/eletrólito, gerado por um aumento de massa (carga) do material eletrodepositado. As maiores capacitâncias foram atribuídas às cargas acumuladas na interface polímero/eletrólito (associadas à transferência de carga para o Ppi seguida de migração dos contra-íons do eletrólito para prover um balanço de cargas), e as menores capacitâncias atribuídas à separação de cargas através da interface fibra de C/polímero. Com isso, pode-se preconizar que a dificuldade de acesso do eletrólito ao interior dos filmes de Ppi mais espessos é o que limita seus desempenhos em dispositivos de armazenamento de energia. Já os eletrodos de Fibra C/ Ppi (1 C), apesar de apresentarem capacitâncias ligeiramente menores em relação às dos demais eletrodos, mostram maior eficiência de estocagem de carga por unidade de massa do material ativo.

Por outro lado, não se observou uma tendência inequívoca para os valores de R_{tc} , o que sugere que a condutividade do Ppi é basicamente a mesma, independentemente da quantidade de polímero produzido sobre o substrato. Além disso, a resistência da solução eletrolítica, R_1 , não deveria variar; os valores apresentados na Tabela 3.3 indicam isto, dentro do erro experimental.

TABELA 3.2 – Valores dos parâmetros elétricos do circuito da Fig. 3.8 ajustados aos espectros de impedância obtidos a $E = 0,4$ V, para eletrodos de Fibra C/ Ppi/ solução, com diferentes cargas de crescimento para o polipirrol.

Elementos	Fibra de C / Ppi			
	1 C	2 C	5 C	10 C
R_1/Ω	13,1	27,6	24,6	18,5
$Q_1/\Omega^{-1} s^{-n}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
N	0,52	0,63	0,49	0,36
R_{tc}/Ω	27,2	18,0	12,8	28,7
$Q_2/\Omega^{-1} s^{-n}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$
N	0,81	0,73	0,70	0,72
$Chi^2/10^{-4}$	0,81	1,9	9,9	12,1

As características elétricas dos eletrodos de Fibra C/ Ppi (crescido a 1 C) também foram analisadas após 30 ciclos voltamétricos a 1 mV s^{-1} em carbonato de propileno, para analisar os efeitos de conformação e relaxação da estrutura polimérica sobre seus valores de impedância. Na Fig. 3.9 estão representados os diagramas de plano complexo (Diagrama de Nyquist) para os eletrodos de Fibra C/ Ppi (1 C), polarizados a 0,4 V (vs. ECS), antes e após os 30 ciclos voltamétricos. Observa-se uma diminuição acentuada nos valores de impedância após as ciclagens, o que pode estar associado à maior molhabilidade do filme polimérico após os ciclos voltamétricos, devido à maior relaxação das suas cadeias poliméricas sugerindo a formação de caminhos preferenciais e facilitadores da difusão dos contra-íons do eletrólito para o interior do filme.

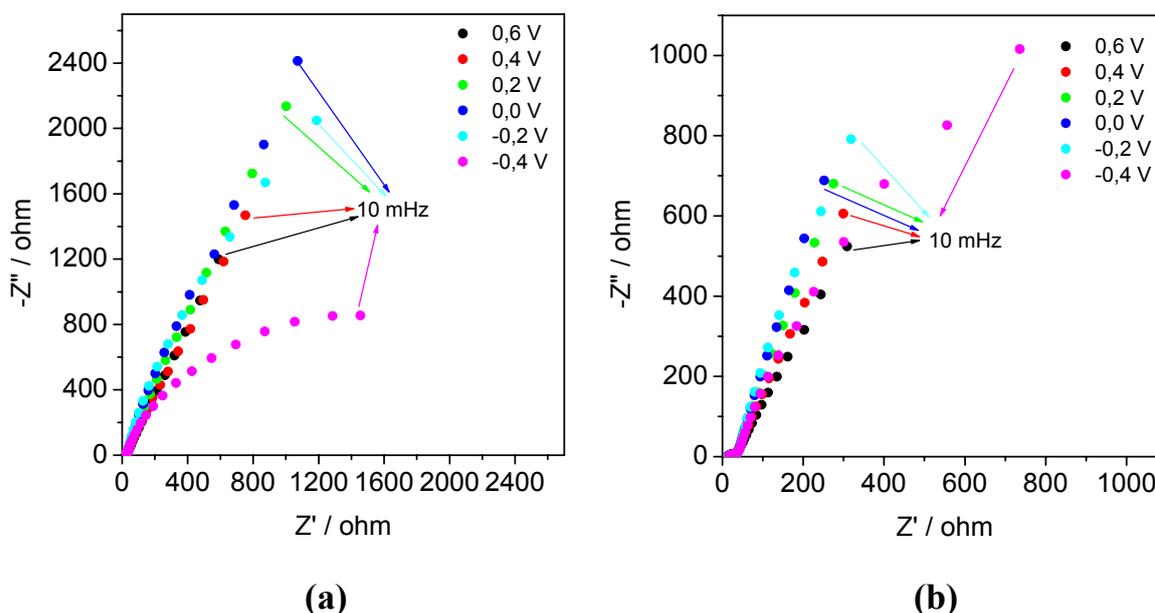


FIGURA 3.9 – Espectros de impedância a 0,4 V dos eletrodos FC/Ppi obtidos, (a) antes da voltametria cíclica e (b) após de 30 ciclos voltamétricos, em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} .

Para melhor compreensão dos fenômenos de migração dos contra-íons para a compensação de carga na estrutura polimérica, os eletrodos foram submetidos às medidas de EIE em uma faixa de potencial de -0,4 a 0,6 V (vs. ECS) em intervalos de 0,2 V. Os resultados foram igualmente tratados a partir da simulação com o circuito elétrico equivalente representado na Fig. 3.8. Vale ressaltar que, analogamente aos casos anteriores, os valores não foram normalizados pela área dos eletrodos. Os parâmetros de ajuste estão agrupados na Tabela 3.3. Analisando-se os valores obtidos, nota-se um aumento nos valores de Q_2 com o aumento do potencial. Isto é consistente com o entendimento que o deslocamento do potencial para valores mais positivos favorece a oxidação das cadeias poliméricas (gerando *polarons* e *bipolarons*), cujas cargas são imediatamente compensadas pela migração dos contra-íons do eletrólito. Isto geralmente acarreta na variação de volume e conseqüentemente de área molhada do

polipirrol, explicando o aumento de capacitância com o aumento do potencial. Entretanto, quando os filmes poliméricos são submetidos a sucessivos ciclos voltamétricos, o efeito da relaxação e contração das cadeias poliméricas devido à entrada e saída dos contra-íons é facilitada pela descompactação dos filmes gerados por oxidação eletroquímica (OTERO e BOYANO, 2006). A rápida compensação de carga nas regiões mais internas e profundas das cadeias poliméricas é observada pelo efeito do aumento dos valores de CPE que indicam um aumento de área de contato na interface polímero/eletrólito. O aumento do número de sítios ativos disponíveis ao processo redox, em decorrência do aumento do tempo de imersão do polímero no eletrólito durante os ciclos voltamétricos, é entendido como um rearranjo na conformação das cadeias seguida de uma descompactação. 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. Esta hipótese pode ser confirmada pela análise dos gráficos da Fig. 3.10, onde é possível observar o efeito da “eletrossolvatação” ocorrida durante a completa oxidação do filme polimérico e a presença de uma grande corrente capacitiva mantida após o pico de oxidação devido à formação da dupla camada elétrica polímero/solução. É notório o aumento destas correntes capacitivas com o tempo de imersão no eletrólito (vide Fig. 3.10a), que atinge um patamar de carga acumulada após 30 ciclos voltamétricos. Nestes casos, os filmes finos de Ppi são favorecidos. Além disso, o aumento da capacitância dos filmes poliméricos ocorre a potenciais maiores que -0,4 V, pois é quando começa a ocorrer a oxidação das cadeias poliméricas e um aumento na área da interface polímero/solução, o que é muito mais pronunciado após 30 ciclos voltamétricos (vide Fig. 3.10b).

Analisando ainda a Tabela 3.3, nota-se que os valores obtidos para a resistência da solução (R_1), consistentemente, não variaram nem com o potencial

nem com os sucessivos ciclos voltamétricos. O mesmo comportamento foi observado para o elemento capacitivo Q_1 , já que uma mesma quantidade de Ppi (crescido sempre a 1 C) definiu a interface fibra/polímero.

TABELA 3.3 – Valores dos parâmetros elétricos do circuito da Fig. 3.8 ajustados aos espectros de impedância obtidos a vários potenciais, para eletrodos de Fibra C/ Ppi (1 C)/ solução, antes e após 30 ciclos voltamétricos.

	Fibra de C / Ppi (1C)					
Elementos	-0,4 V	-0,2 V	0,0 V	0,2 V	0,4 V	0,6 V
R₁/Ω	14,5	15,3	15,1	14,9	14,6	14,8
Q₁/Ω⁻¹ sⁿ	2,2 10 ⁻³	1,5 10 ⁻³	1,3 10 ⁻³	1,3 10 ⁻³	1,7 10 ⁻³	2,0 10 ⁻³
n	0,48	0,59	0,63	0,64	0,58	0,62
R_{tc}/Ω	25,9	23,0	23,4	22,0	21,0	22,2
Q₂/Ω⁻¹ sⁿ	1,2 10 ⁻³	2,6 10 ⁻³	2,1 10 ⁻³	2,3 10 ⁻³	2,8 10 ⁻³	4,0 10 ⁻³
n	0,99	0,95	0,91	0,86	0,82	0,80
Chi²/10⁻⁴	49,1	6,4	1,6	0,9	0,67	2,3
Após 30 ciclos voltamétricos						
R₁/Ω	16,3	15,3	13,9	13,7	13,1	12,9
Q₁/Ω⁻¹ sⁿ	2,2 10 ⁻³	1,9 10 ⁻³	1,6 10 ⁻³	1,7 10 ⁻³	2,0 10 ⁻³	2,4 10 ⁻³
n	0,50	0,51	0,55	0,55	0,53	0,5
R_{tc}/Ω	27,6	26,4	26,0	25,7	27,2	28,9
Q₂/Ω⁻¹ sⁿ	5,6 10 ⁻³	1,2 10 ⁻²	1,2 10 ⁻²	1,3 10 ⁻²	1,1 10 ⁻²	1,2 10 ⁻²
n	0,90	0,91	0,86	0,85	0,81	0,80
Chi²/10⁻⁴	20,3	9,6	2,7	1,4	0,89	4,5

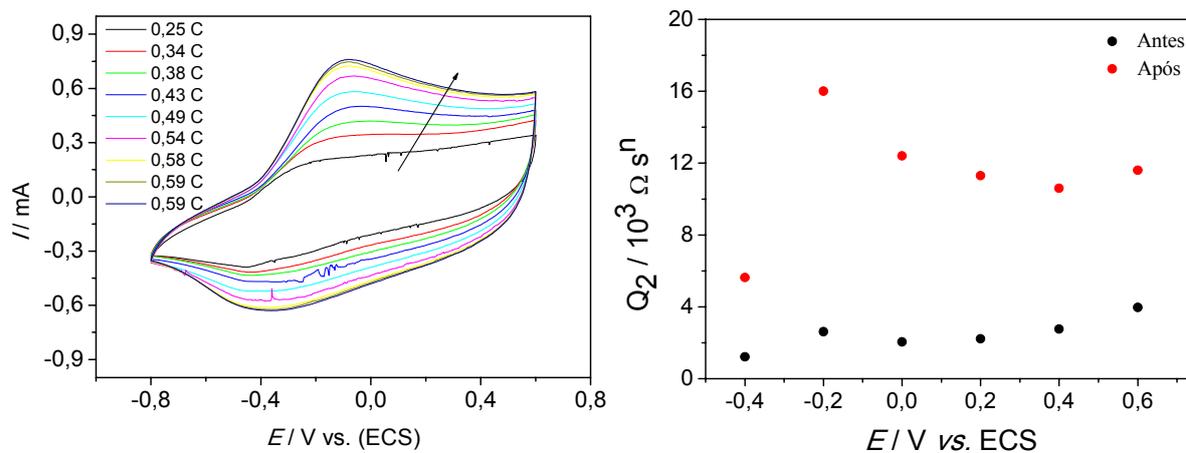


FIGURA 3.10 – (a) Ciclagem voltamétrica a 1 mV s^{-1} dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1C) em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Q_2 como função do potencial para o eletrodo Fibra C/ Ppi (1 C) antes e após 30 ciclos voltamétricos.

3.3 – OBTENÇÃO DOS ELETRODOS BICAMADA DE POLIPIRROL E POLI(DMcT) SOBRE FIBRA DE C

Nos últimos anos, uma série de compostos contendo grupos S-S tais como o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) vem despertando o interesse como um novo material para dispositivos de armazenamento de energia, devido a sua alta capacidade teórica dada pelo processo redox ($RS-SR + 2e^- \rightleftharpoons 2RS$). Por outro lado, o seu uso é restrito a temperatura ambiente, principalmente por apresentar problemas como pouca condutividade elétrica, cinética lenta dos processos redox e produtos de redução solúveis em eletrólitos orgânicos. Para contornar estes problemas, propõe-se neste trabalho a obtenção de eletrodos do tipo “bicamada” de poli(DMcT) e polipirrol visando: 1- promover uma interação entre os dois polímeros, o que poderia causar aumento de condutividade do poli(DMcT) e aumento da velocidade dos processos redox, viabilizando assim o seu uso a temperatura ambiente (vide ítem 1.4 – Introdução) e; 2- minimizar a perda de material ativo do poli(DMcT) para o eletrólito durante a redução do polímero, depositando sobre ele uma camada externa de Ppi com espessura e morfologia otimizadas (Li *et al.*, 2003).

A obtenção dos filmes bicamada de poli(DMcT) e polipirrol foi realizada segundo os procedimentos 2.5.2 e 2.5.3, levando em conta os preceitos expostos acima. Os eletrodos bicamada foram então obtidos por eletrodeposição de poli(DMcT) sobre a fibra de carbono e sobre este o polipirrol foi crescido como uma barreira à difusão dos produtos solúveis gerados durante a submissão deste eletrodo aos testes de carga e descarga. Para tal barreira foi escolhido o filme de polipirrol crescido a carga de 1 C, por apresentar a melhor resposta eletroquímica quando comparada às de outras cargas de crescimento do polipirrol (vide seção 3.2).

Primeiramente, estudou-se a obtenção voltamétrica dos filmes de poli(DMcT) sobre fibra de carbono. O perfil I vs. E , obtido durante a eletropolimerização do poli(DMcT) por voltametria cíclica em meio de acetonitrila, está mostrado na Fig. 3.11a. Observam-se dois picos de oxidação (I e II) e um de redução (III). O pico (I) corresponde à oxidação de S^- a S^{\bullet} . Estes radicais se acoplam para formar dímeros (ou oligômeros com menor massa molar) que são solúveis, permanecendo em solução. Já na região (II) ocorre a oxidação de SH a S^{\bullet} , acompanhada de desprotonação e desencadeamento de novos acoplamentos (S-S) dos dímeros solúveis para formação de oligômeros de alta massa molar que depositam no substrato (SOTOMURA *et al.*, 1992). Durante a varredura de potencial no sentido negativo, o produto da deposição pode ser completamente removido da superfície do eletrodo por redução (pico III), uma vez que há formação de dímeros solúveis (vide Fig. 3.11b). Em alguns casos a quantidade de carga utilizada na redução do filme polimérico pode ser inferior àquela necessária, devido à ocorrência de um processo paralelo, atribuído à redução química do poli(DMcT) (NAOI *et al.* 1995). Analisando o crescimento do poli(DMcT) sobre a fibra de carbono, também pode-se constatar que o crescimento máximo do filme polimérico limita-se a 30 ciclos voltamétricos, devido às características isolantes do poli(DMcT) (vide Fig. 3.11a).

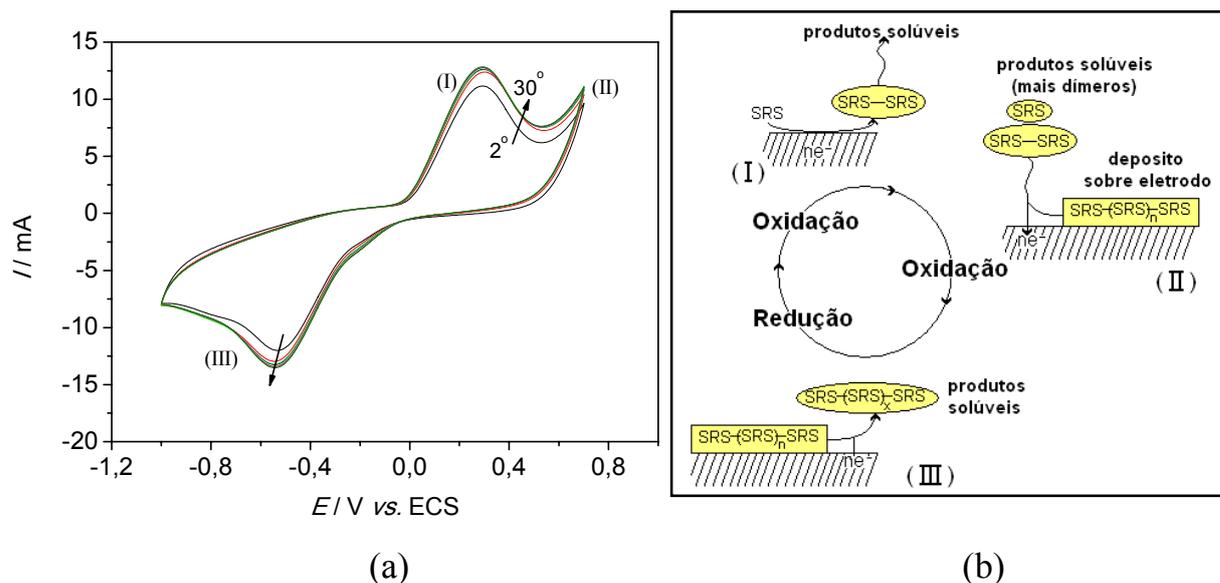


FIGURA 3.11 – (a) Voltametria cíclica de crescimento do poli(DMcT) sobre Fibra de C em solução de acetonitrila contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ DMcT e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 , a 100 mV s^{-1} . (b) Modelo proposto para explicar os processos redox do DMcT durante a voltametria cíclica.

Na Fig. 3.12 estão mostradas as micrografias de MEV dos filmes de poli(DMcT) obtidos por voltametria cíclica, onde pode-se observar uma morfologia compacta e lisa do filme polimérico, com distribuição uniforme sobre a fibra de carbono. Conforme já demonstrado em estudos anteriores (DAVOGLIO, 2005), crescimentos desordenados e espessos de um filme não condutor, como é o caso do poli(DMcT), podem comprometer as propriedades elétricas dos eletrodos e assim comprometendo o seu desempenho. A análise morfológica do filme polimérico observada nas micrografias de MEV são indícios de que a metodologia proposta para a deposição do poli(DMcT) leva a filmes mais ordenados, aderentes e adequados à eletrodeposição de Ppi sobre eles. Além disso, os espectros de EDS obtidos para os eletrodos Fibra C/ Poli(DMcT) indicam a presença dos elementos carbono, nitrogênio e enxofre que caracterizam a presença do poli(DMcT), tanto

em áreas pontuais como abrangentes, confirmando um recobrimento uniforme do filme polimérico (vide Fig. 3.13).

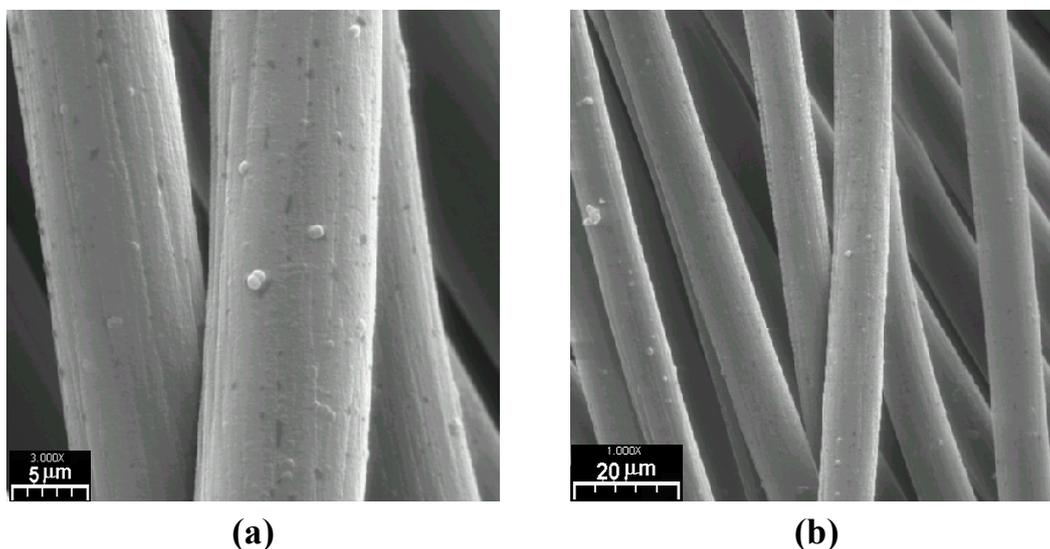


FIGURA 3.12 – Micrografias de MEV de poli(DMcT) eletrodepositado sobre Fibra de C.

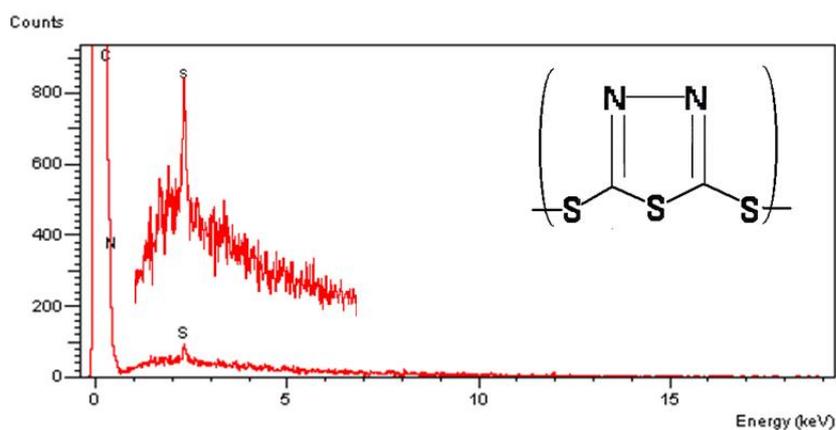


FIGURA 3.13 – Espectro de EDS para determinação de elementos do eletrodo Fibra C/ poli(DMcT).

Assim, foram obtidos os eletrodos bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi, utilizando-se cargas de 1 C e 2 C para crescer o filme de polipirrol.

Os perfis de crescimento dos filmes de poli(DMcT) e de polipirrol sobre Fibra C/ poli(DMcT) estão mostrados na Fig. 3.14. Durante a formação do composto bicamada, pode-se observar um decréscimo inicial da corrente provavelmente devido à formação da dupla camada elétrica na interface Poli(DMcT)/ Ppi, com formação de adutos N-S (NAOI *et al.*, 1991), e posterior aumento da corrente devido ao espessamento do filme de polipirrol (vide Fig. 3.14b).

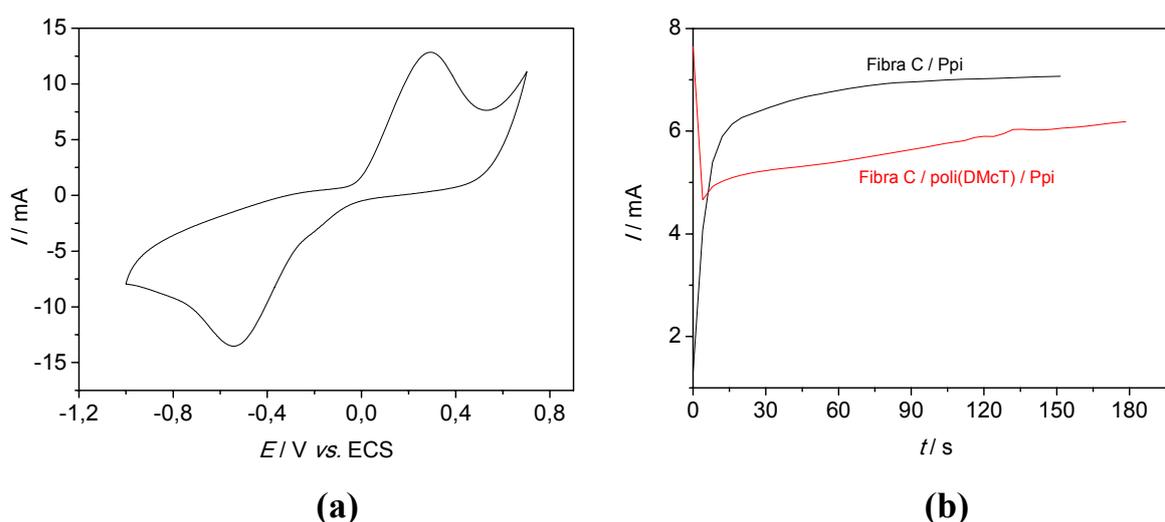


FIGURA 3.14 – Perfis de crescimento dos polímeros poli(DMcT) e Ppi para a produção do composto Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi: (a) perfil do filme poli(DMcT) após 30 ciclos voltamétricos, a 100 mV s^{-1} ; (b) cronoamperograma dos filmes de Ppi crescidos até 1 C, conforme proc. 2.5.2.

Os eletrodos bicamada Fibra C/poli(DMcT)/ Ppi foram caracterizados por voltametria cíclica, a 10 mV s^{-1} em carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} , na ausência dos monômeros. Na Fig. 3.15 está apresentado o perfil voltamétrico do eletrodo bicamada, que se assemelha ao perfil obtido para o

eletrodo de polipirrol crescido a 1 C sobre a fibra de carbono. A menor carga anódica (Q_a) observada no voltamograma do eletrodo Fibra C/ Poli(DMcT)/ Ppi (1 C), de aproximadamente 23 mC, em relação ao valor obtido para o eletrodo Fibra C/ Ppi (1 C), de 39 mC, deve-se provavelmente à existência de conglomerados de poli(DMcT) que não formam o complexo (N-S) entre o polipirrol e poli(DMcT), e que funcionariam como um obstáculo à alta condutividade do compósito. Estes resultados estão de acordo aos obtidos para a polianilina e poli(DMcT) (TATSUMA *et al.*, 1995; KIM e CHUNG, 1998; CANOBRE, 2004).

Para a confirmação das hipóteses acima e melhor entendimento dos efeitos do filme de poli(DMcT) na queda das cargas anódicas em relação ao filme de polipirrol depositado sobre a fibra de carbono, estudou-se a morfologia dos filmes produzidos. A morfologia do filme bicamada sobre fibra de carbono foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto que a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foi usada para confirmação da presença dos elementos do poli(DMcT), principalmente enxofre, como parte integrante do eletrodo bicamada.

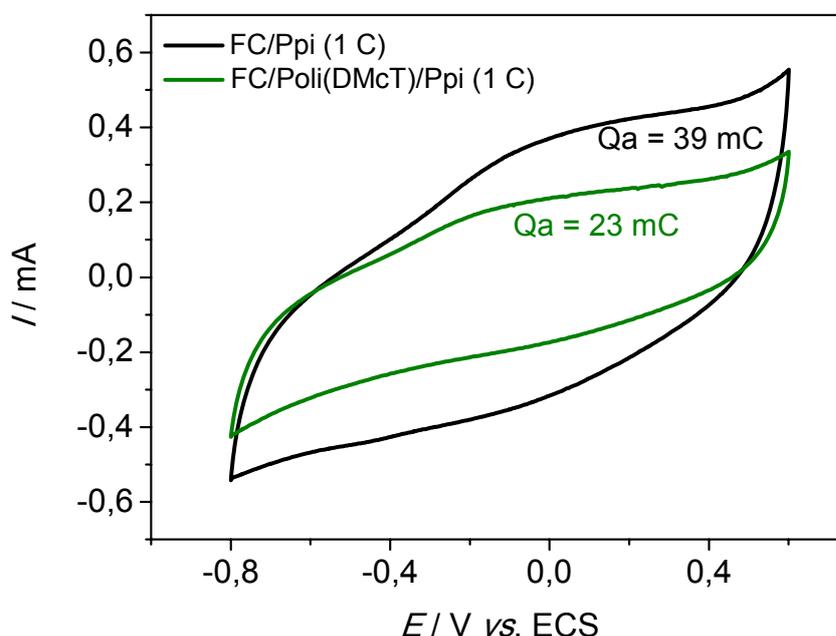


FIGURA 3.15 – Voltamogramas a 10 mV s^{-1} dos eletrodos Fibra C/ Ppi e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} .

As micrografias do eletrodo bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) encontram-se na Figura 3.16, de onde é possível observar uma morfologia lisa do filme externo de Ppi distribuído homogeneamente sobre o substrato. A morfologia dos eletrodos bicamada mostrou-se similar à dos filmes de polipirrol crescidos a 1 C sobre fibra de carbono, a não ser pela presença de algumas regiões globulares de diâmetro de aproximadamente 500 nm, atribuídas aos aglomerados supostos acima de poli(DMcT) que posteriormente foi recoberto por polipirrol. Este tipo de morfologia é a requerida para eletrodos a serem aplicados como catodos de baterias secundárias, uma vez que sucessivos ciclos de oxi-redução serão impostos a esses eletrodos e um crescimento desordenado de Ppi entre as fibras de carbono poderia comprometer a estabilidade mecânica destes eletrodos e a compensação de carga no interior dos filmes poliméricos.

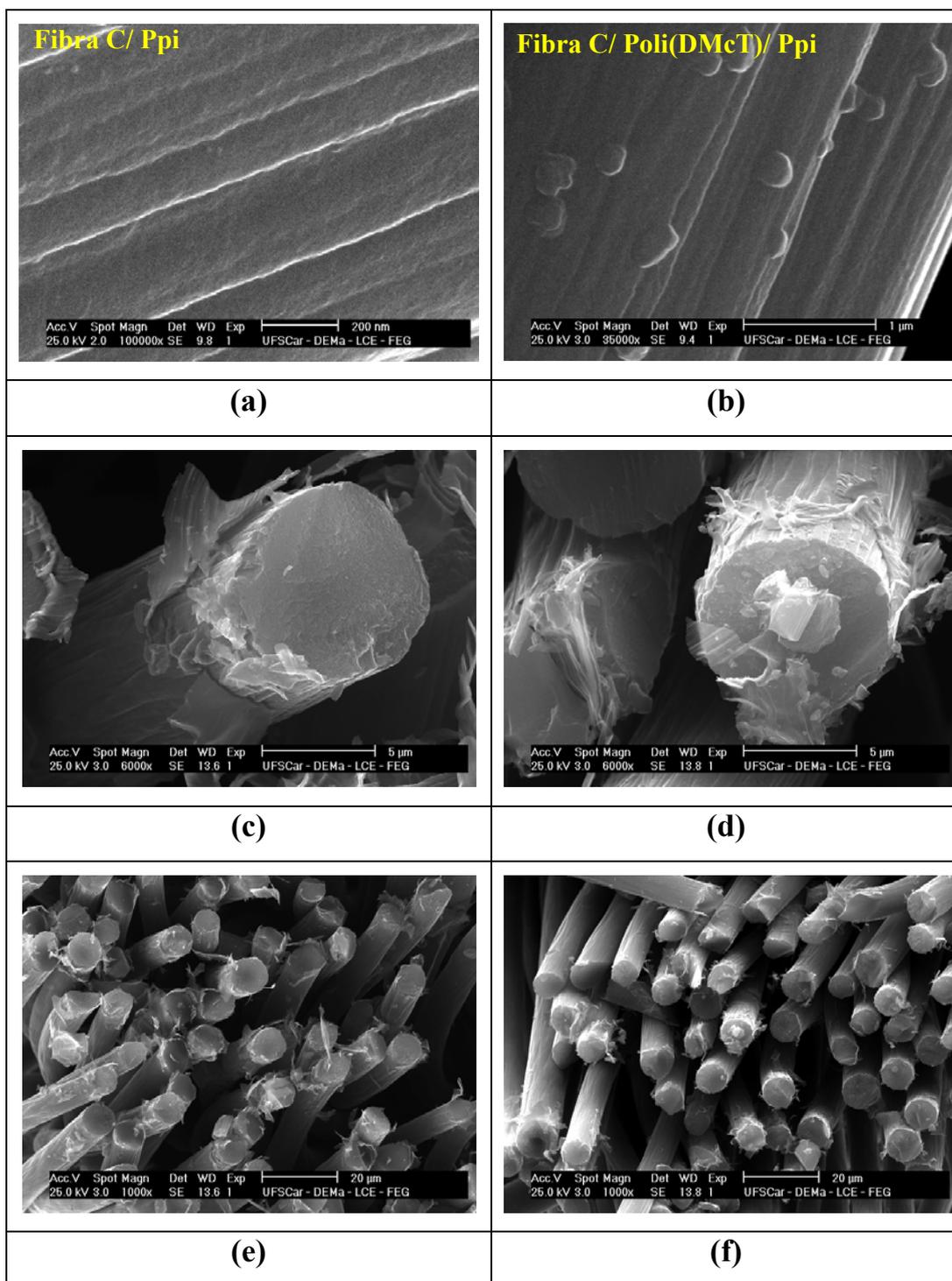
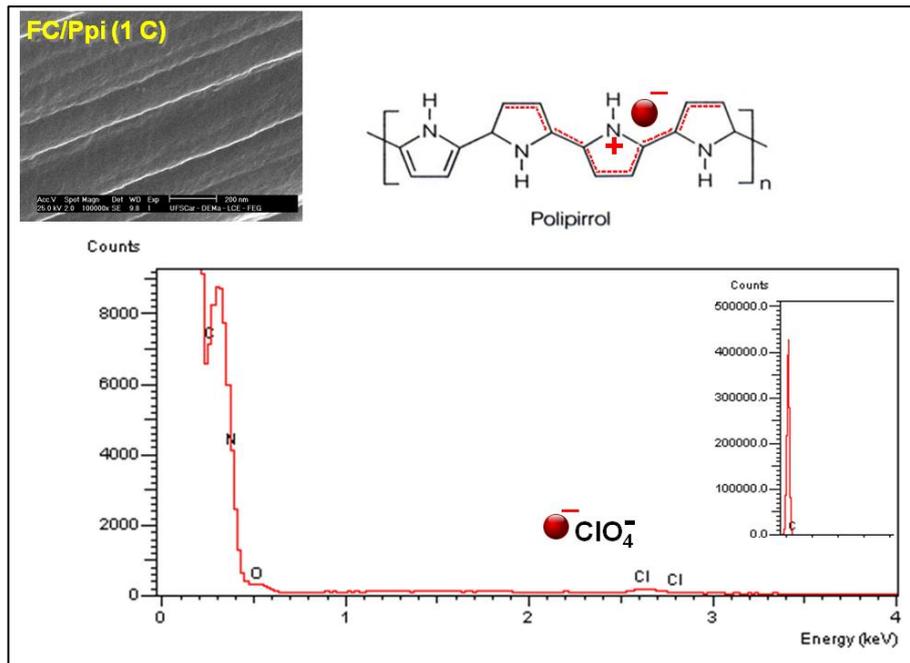


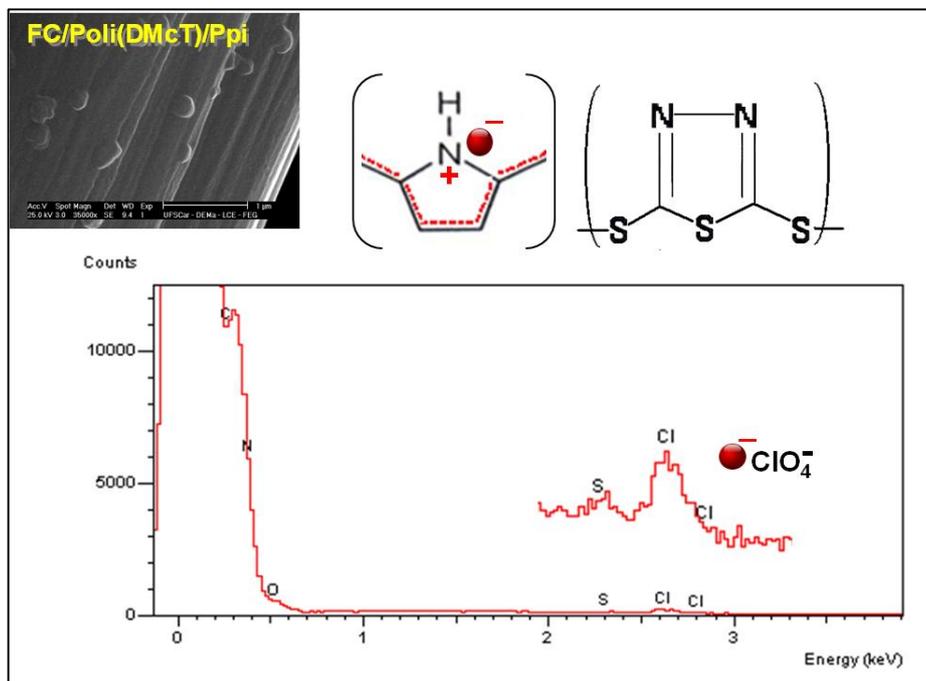
FIGURA 3.16 – Micrografias de MEV dos compostos Fibra C/ Ppi (1 C) (a, c, e), e bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) (b, d, f).

Os espectros de EDS dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) indicam a presença dos elementos carbono e nitrogênio que caracterizam os filmes poliméricos, tanto em áreas pontuais como abrangentes, confirmando um recobrimento uniforme dos filmes de polipirrol e poli(DMcT). Ademais, detectou-se a presença de enxofre (do poliDMcT) no eletrodo bicamada, e de cloro, atribuída à incorporação do ânion perclorato do eletrólito no polipirrol oxidado (vide Fig. 3.17).

A partir dos dados expostos até aqui, pode-se inferir que o método empregado para se obter filmes bicamada mostrou-se adequado e eficiente na incorporação do poli(DMcT).



(a)



(b)

FIGURA 3.17 – Espectros de EDS para determinação de elementos nos filmes de (a) polipirrol e (b) poli(DMcT)/Ppi (1 C).

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas tanto para o filme de poli(DMcT) quanto para o bicamada poli(DMcT)/Ppi.

A Fig. 3.18 mostra um diagrama de Nyquist obtido para o filme de poli(DMcT) sobre a fibra de C, polarizado a -0,4 V (vs. ECS). Pode-se observar a presença de um semicírculo que tem início em regiões de alta frequência e se estende a regiões de baixa frequência, característico de materiais resistivos. Já o filme bicamada apresenta um comportamento capacitivo, isto é, o espectro inteiro é deslocado a valores de impedância menores e os valores de R_{tc} (resistência à transferência de carga) se aproximam de zero. Os valores de R_{tc} obtidos para o poli(DMcT), fazendo-se uma extrapolação do semi-círculo ao valor de impedância real a baixas frequências, são maiores do que aqueles para o filme bicamada. Quando o filme bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi é polarizado a -0,4 V, o valor de R_{tc} é de aproximadamente 20 Ω , muito menor que 9,7 $10^2 \Omega$ do filme de poli(DMcT) e aproximadamente igual ao do polipirrol (28 Ω). Estes resultados indicam que há um efeito eletrocatalítico do polipirrol sobre as reações redox do DMcT; conforme relatado na literatura, isto ocorre provavelmente devido à formação de adutos entre o nitrogênio do polipirrol e o grupo tiol do DMcT (NAOI *et al.*, 1991), tornando assim viável a aplicação do DMcT em dispositivos de armazenamento de energia em condições normais de uso.

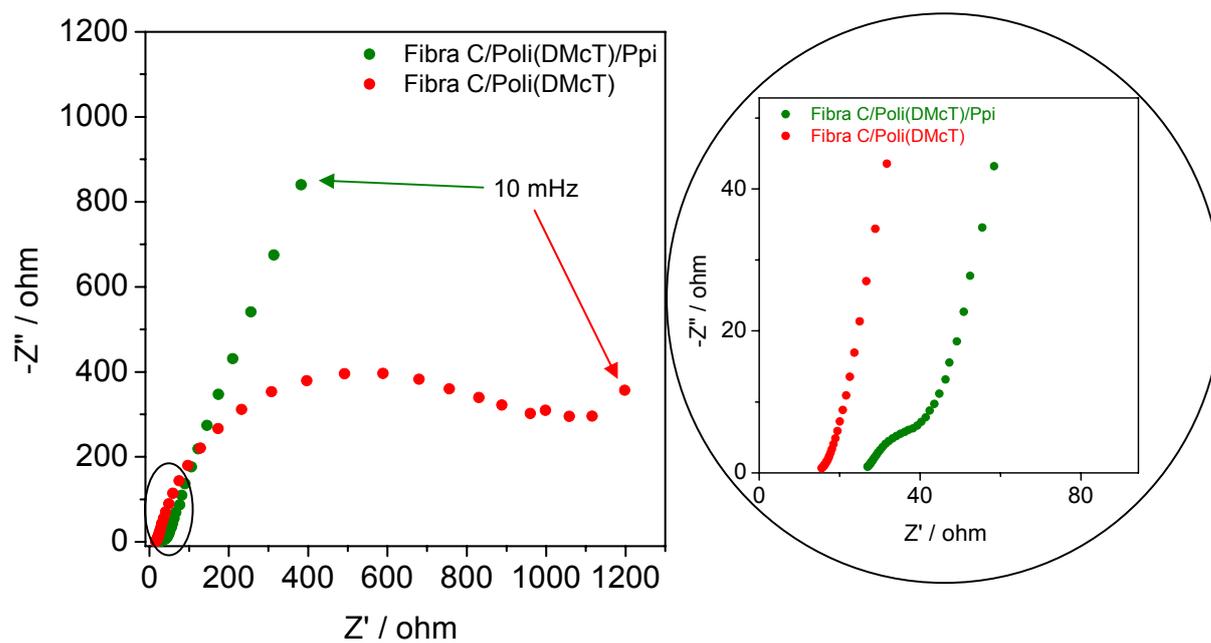


Figura 3.18 – Diagramas de Nyquist dos eletrodos Fibra de C / poli(DMcT) e Fibra de C/ poli(DMcT)/ Ppi polarizados a -0.4 V (vs. ECS) em eletrólito de carbonato de propileno LiClO_4 1 mol L^{-1} .

3.4 – MEDIDAS DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS FIBRA C/ PPI E FIBRA C/ POLI(DMcT)/ PPI

Os testes de estabilidade dos eletrodos Fibra C/ Ppi e bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi foram realizados com o objetivo de verificar a manutenção de carga, quando submetidos a sucessivos ciclos voltamétricos (1000 ciclos) em eletrólito de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} .

As respostas eletroquímicas destes testes de estabilidade obtidas para os eletrodos de polipirrol com carga de crescimento de 1 C e 10 C, e para os eletrodos bicamada de poli(DMcT)/ Ppi (1 C) foram analisadas tanto pelos perfis I vs. E como pela perda da carga inicial (anódica + catódica) ao longo dos sucessivos ciclos voltamétricos.

A Fig. 3.19 apresenta parte desses testes para os eletrodos de Fibra C/ Ppi. Na Fig. 3.19a são mostrados os perfis voltamétricos obtidos para os eletrodos de Fibra C/ Ppi (1 C), onde pode-se observar uma carga inicial de 130 mC que decresce para 113 mC após 1000 ciclos voltamétricos realizados as 100 mV s^{-1} , o que corresponde a uma perda de carga de aproximadamente 13 %. Estes resultados de estabilidade atestam a influência do substrato de fibra de carbono na manutenção da carga dos filmes poliméricos finos durante longos ciclos de carga e descarga, promovendo um excelente desempenho do eletrodo, principalmente quando comparado com filmes mais espessos de polipirrol. Estes, por sua vez, apresentaram um decréscimo de 36 % da carga inicial, conforme esquema comparativo da Fig. 3.19b. Assim, pode-se supor que a fibra de carbono ancora melhor os filmes mais finos, diminuindo o processo de degradação das cadeias poliméricas pela fadiga mecânica gerada a partir da variação de volume durante a oxi-redução e a entrada e saída de contra-íons da matriz polimérica.

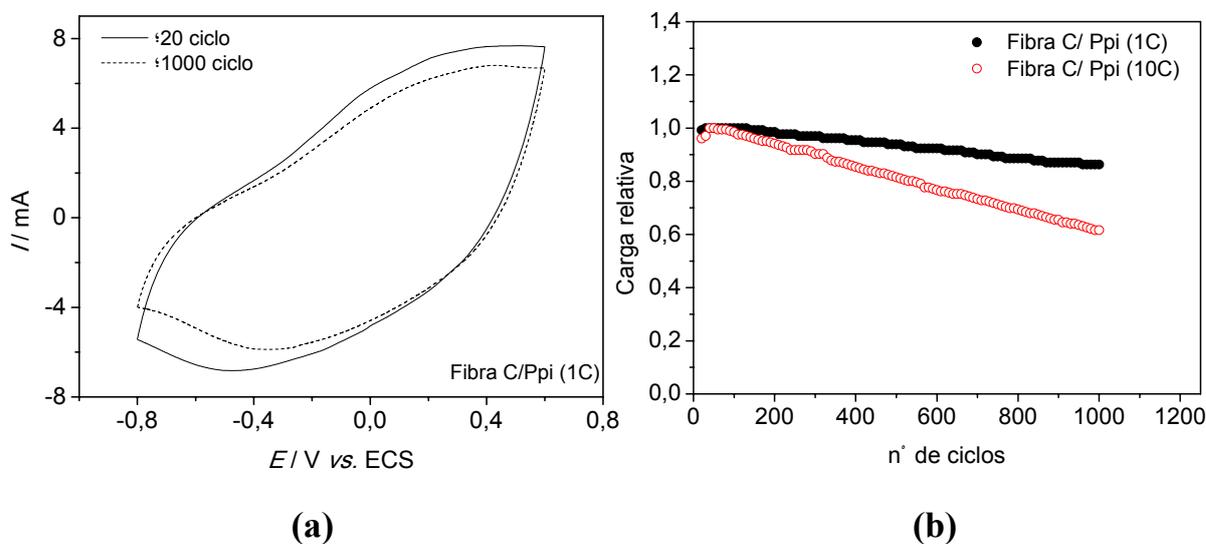


FIGURA 3.19 – (a) Perfis voltamétricos a 100 mV s^{-1} do eletrodo Fibra C/ Ppi (1 C) obtidos em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Manutenção da carga inicial dos filmes de Ppi (crescidos a diferentes cargas) em função do número de ciclos voltamétricos.

Por sua vez, os testes de estabilidade de um eletrodo bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) estão representados na Fig. 3.20. As respostas eletroquímicas obtidas para este eletrodo mostraram uma tendência muito parecida à do eletrodo Fibra C/ Ppi (1 C), pois o decréscimo em relação à carga inicial foi de 17%. Vale ressaltar que os filmes de poli(DMcT) possuem uma pobre manutenção de carga em eletrólitos líquidos, uma vez que durante a redução deste polímero são gerados produtos solúveis que podem difundir para a solução, ocasionando uma perda significativa de carga, como já discutido anteriormente. Assim, a proposta para a preparação de um eletrodo bicamada foi justamente a colocação do filme de polipirrol como uma barreira a esta dissolução para manter a carga do material eletroativo. Como pode-se observar pelos resultados, o método mostrou-se muito eficiente neste propósito. Além disso, como no caso anterior, os perfis iniciais foram mantidos inalterados demonstrando que o filme bicamada mantém-se ativo

após os sucessíveis ciclos voltamétricos. A comparação da manutenção de carga com os sucessivos ciclos voltamétricos, entre os eletrodos de Fibra C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi, mostrada na Fig. 3.20**b**, evidencia o bom desempenho de ambos os eletrodos em relação a seu tempo de uso prolongado.

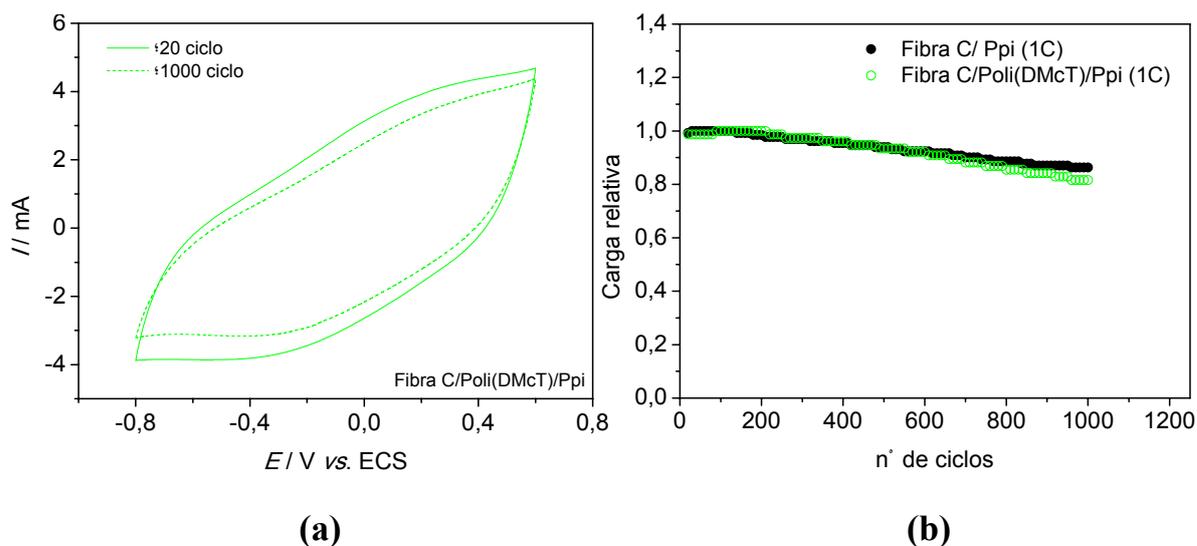


FIGURA 3.20 – (a) Perfis voltamétricos a 100 mV s^{-1} do eletrodo Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) obtidos em solução de carbonato de propileno contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Manutenção da carga inicial de compostos de Ppi em função do número de ciclos voltamétricos.

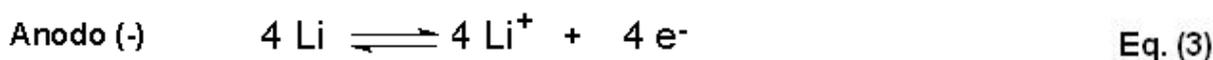
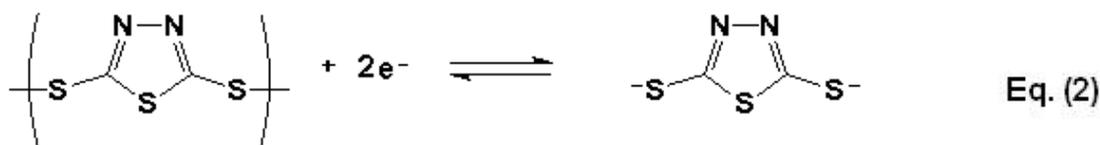
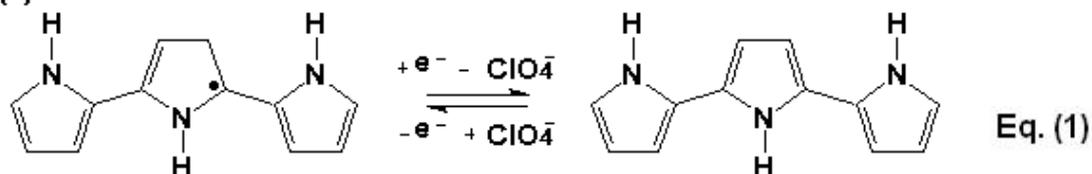
Finalmente, as análises dos resultados dos testes de estabilidade eletroquímica possibilitaram identificar os eletrodos com melhores propriedades e estabilidade para a realização dos testes de carga e descarga, novamente indicando os filmes poliméricos mais finos para este propósito.

3.5 – TESTES DE CARGA E DESCARGA

Os testes de carga e descarga têm fundamental importância para a obtenção de parâmetros característicos de eletrodos de baterias, tais como: capacidade específica (mA h g^{-1}), energia específica (W h kg^{-1}) e eficiência coulômbica (razão entre as capacidades de carga e descarga). Os eletrodos submetidos a estes testes neste trabalho foram descarregados até 2,0 V e carregados até 4,0 V, pois a potenciais maiores o carbonato de propileno se decompõe (TAKEHARA e KANAMURA, 1993). A escolha dos eletrodos foi feita com base nas análises das morfologias e das respostas voltamétricas e elétricas obtidas para cada eletrodo. Foram realizados testes de carga e descarga em eletrodos de polipirrol (1 C e 2 C) depositado sobre fibra de carbono e bicamada de polipirrol (1 C) sobre Fibra de C / poli(DMcT). Os eletrodos foram submetidos a 100 ciclos de carga e descarga e a capacidade específica foi calculada segundo a equação: $C = (I.t)/m$, onde I é a corrente de carga ou descarga (1 mA), e m é a massa de material ativo eletrodepositado sobre a fibra de carbono, calculada pela diferença de massa do eletrodo antes e após a deposição.

O mecanismo envolvido durante os testes de carga e descarga do compósito polimérico consiste nas reduções dos polímeros durante a descarga e nas oxidações durante a carga. Os processos de redução/oxidação do compósito polimérico envolvem um mecanismo de compensação de cargas que ocorre através da entrada/saída dos íons ClO_4^- provenientes do eletrólito, na matriz polimérica. As eqs. (1) e (2) representam as reações envolvidas nos processos de carga e descarga dos eletrodos obtidos a partir de filmes de poli(DMcT) e polipirrol, depositados via eletroquímica sobre fibra de carbono, em uma bateria recarregável de lítio. A eq. (3) representa as reações no anodo.

Catodo (+)



Os valores iniciais encontrados para a capacidade específica de descarga do eletrodo Fibra C/ Ppi (1 e 2 C) foram de ~ 81 e 57 mA h g^{-1} após 35 ciclos de carga e descarga, atingindo um patamar de ~ 130 e 110 mA h g^{-1} com eficiência coulômbica de aproximadamente 100% (vide Fig. 3.21). Estes resultados mostram uma boa reversibilidade das reações redox desses eletrodos durante o processo de carga e descarga. Entretanto, o aumento dos valores de capacidade específica observado na Fig. 3.21b durante os primeiros ciclos de carga e descarga mostram que os filmes poliméricos não se encontram totalmente ativados durante os primeiros ciclos. À medida que aumenta o tempo de imersão do polímero no eletrólito durante a ciclagem, aumenta-se também o número de sítios redox disponíveis no polímero, tornando-o totalmente ativo. Este comportamento já havia sido observado anteriormente durante a caracterização voltamétrica dos polímeros. Isto pode ser explicado pela propriedade de relaxação da cadeia polimérica durante os processos redox, entendida como um rearranjo na conformação das cadeias, segundo um efeito eletrosolvomecânico. 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. Assim, a mudança reversa de conformação com a expulsão de contra-íons e fechamento dos canais ocorreria durante a polarização catódica (OTERO *et al.* 1996). O esquema apresentado na Fig. 3.22 dá uma idéia deste processo de relaxação que ocorre durante os ciclos de carga e descarga em um catodo polimérico.

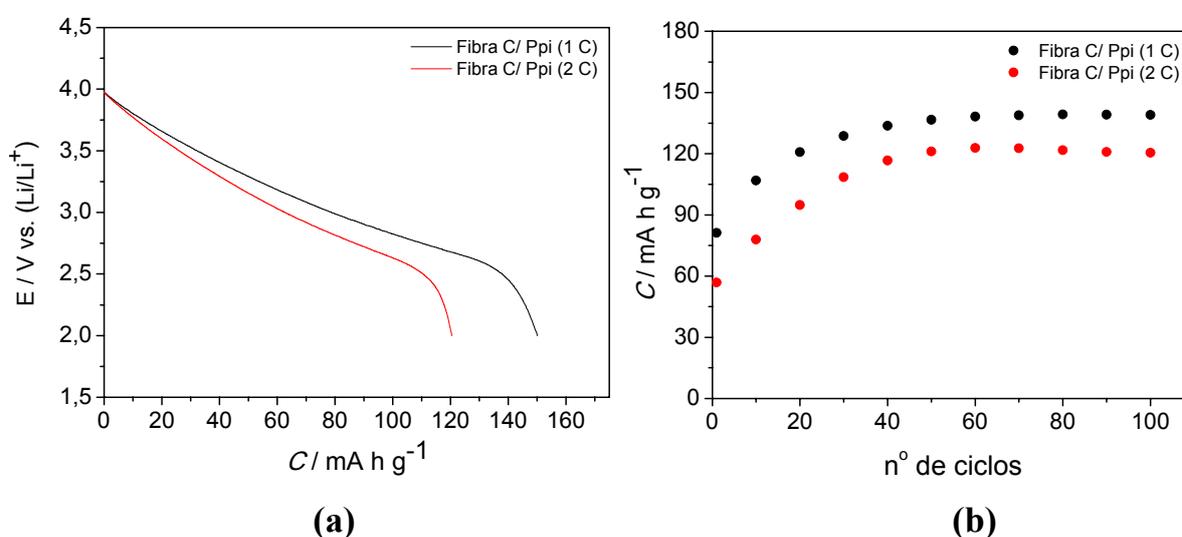


FIGURA 3.21 – (a) Potencial em função da capacidade específica experimental dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 e 2 C). (b) Capacidade de descarga em função do número de ciclos dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 e 2 C), em solução de carbonato de propileno com $LiClO_4$ 1 mol L^{-1} .

Entretanto, alguns pontos chamam a atenção nestas medidas: primeiro, os altos valores de capacidade específica de 130 e 110 $mA h g^{-1}$ dos filmes de Ppi obtidos com cargas de crescimento de 1 e 2 C, em relação ao valor máximo de capacidade específica teórica de 91, 2 $mA h g^{-1}$. O segundo ponto diz respeito à característica da curva de descarga, onde se esperava encontrar um patamar em um determinado potencial redox do filme polimérico ($\sim 2,7$ V vs. Li/Li^+). Entretanto,

observa-se um decaimento linear da carga com o potencial, mesmo na faixa de potencial onde o polímero é oxidado. Estas duas observações dão suporte à idéia que parte da carga total medida é proveniente da capacitância interfacial do eletrodo (Q_C) e que, portanto, pode-se separar o valor máximo de capacitância (Q_T) em dois componentes: $Q_T = Q_C + Q_F$, onde Q_F é a carga faradaica. Assumindo que o valor de Q_F seja a capacidade teórica do polipirrol ($91,2 \text{ mA h g}^{-1}$), torna-se claro que Q_C contribui com 36% do total da capacidade. Por outro lado, Q_C pode explicar o aspecto linear de decaimento da curva de descarga com o potencial, pois como o polipirrol pode ser carregado indefinidamente, a carga capacitiva da interface polímero/eletrólito também aumenta e a curva então comporta-se como um descarregamento de um capacitor (MERMILLIOD *et al.*, 1986 e DIONE *et al.*, 2007). Além disso, os filmes de polipirrol de 1 μm por serem finos e bem distribuídos sobre as fibras de carbono, conferem a este material boas propriedades elétricas, conforme analisado nos espectros de EIE e consistentes com o esperado pela análise prévia de sua morfologia e razão carga/massa.

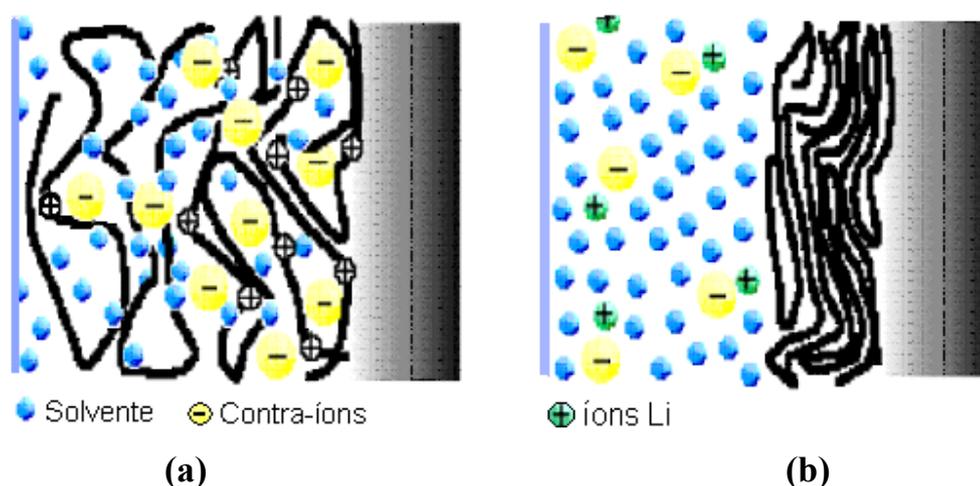


FIGURA 3.22 – Propriedade de relaxação da cadeia polimérica durante os processos de oxidação (a) e redução (b) do catodo polimérico em uma bateria de lítio (OTERO *et al.* 1996).

Os resultados obtidos com os testes de carga e descarga apontam que os eletrodos produzidos de polipirrol apresentam valores de capacidade consideráveis ao se comparar com alguns valores encontrados na literatura (vide Tab. 3.4). Apresentam também razoável estabilidade eletroquímica, suportando um número considerável de ciclos de carga e descarga.

TABELA 3.4 - Capacidades específicas experimentais para alguns eletrodos de polipirrol de trabalhos descritos na literatura.

Material Ativo	nº de Ciclos	Capacidade Específica Experimental / mA h g ⁻¹	Referência
Ppi(ClO ₄ ⁻)	25	46	(KAIBARA, 2003)
Ppi(ClO ₄ ⁻)	75	45	(SPILA <i>et al.</i> , 1996)
Ppi(ClO ₄ ⁻)	50	90	(COFFEY <i>et al.</i> , 1995)
Ppi(ClO ₄ ⁻)	1	99,6	(DIONE <i>et al.</i> , 2007)
Ppi(ClO ₄ ⁻)	45	140	(MERMILLIOD <i>et al.</i> , 1986)
Ppi(ClO ₄ ⁻)	100	130	este trabalho

A capacidade específica de descarga experimental do eletrodo bicamada Fibra C/ Poli(DMcT)/ Ppi (1 C) após 35 ciclos de carga e descarga foi de ~ 300 mA h g⁻¹ e sua eficiência coulômbica de aproximadamente 100% (vide Fig. 3.23). Este resultado mostra uma boa reversibilidade das reações redox desse eletrodo durante o processo de carga e descarga. O efeito do aumento de capacidade específica durante os primeiros ciclos é igualmente observado neste eletrodo. A capacidade específica de 300 mA h g⁻¹, obtida para este eletrodo, indica a existência de um efeito sinérgico entre poli(DMcT) e polipirrol, uma vez que a capacidade específica experimental obtida para o polipirrol dopado com ClO₄⁻ foi

130 mA h g⁻¹ e para o poli(DMcT) a temperatura ambiente é de aproximadamente 30 mA h g⁻¹ (Li *et al.*, 2003).

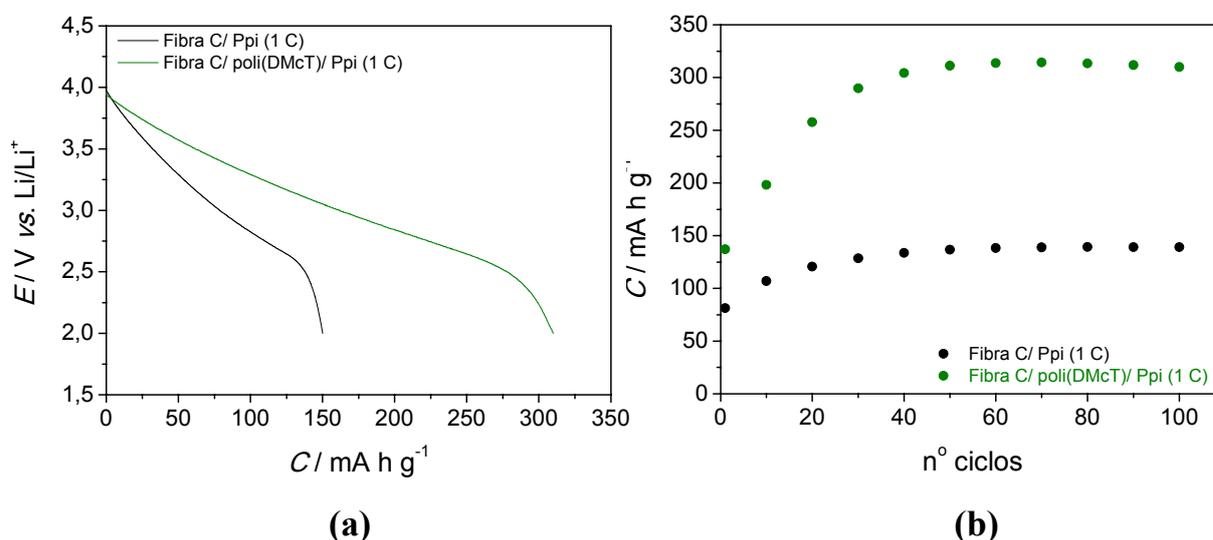


FIGURA 3.23 – (a) Potencial em função da capacidade específica experimental dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C). (b) Capacidade de descarga em função do número de ciclos dos mesmos eletrodos, em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L⁻¹.

A manutenção de carga observada durante os teste de carga e descarga e a eficiência coulômbica, mantidas durante os ciclos, mais uma vez comprovam a eficiência da camada externa de polipirrol como um filme barreira à difusão dos produtos solúveis gerado a partir do poli(DMcT) durante a redução. Comparando com estudos realizados por Li *et al.* (2003), um filme de poli(DMcT) revestido por polipirrol apresentou uma capacidade de descarga inicial de 250 mA h g⁻¹ e após o terceiro ciclo sofreu um decréscimo acentuado devido à dissolução do DMcT no eletrólito líquido. Esta dissolução foi explicada por um recobrimento irregular de Ppi gerado pela deposição química. Além disso, o maior valor de capacidade do composto em relação àqueles dos filmes de polipirrol e poli(DMcT) puros,

demonstra um aumento na cinética das reações redox do poli(DMcT) durante os processos de carga e descarga, sugerindo que o polipirrol, analogamente a outros materiais (polianilina e poli-toluideno) (vide Tab. 3.5), também apresenta um efeito eletrocatalítico sobre as reações redox do poli(DMcT) (YE e BÉLANGER, 1994 e YE e BÉLANGER, 1996).

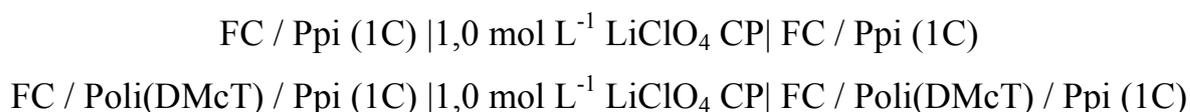
Tabela 3.5 - Capacidades específicas experimentais para alguns eletrodos compósitos de poli(DMcT) de trabalhos descritos na literatura.

Material Ativo	nº de Ciclos	Capacidade Específica Experimental / mA h g ⁻¹	Referência
Poli(DMcT)/Ppi	1	250	(LI <i>et al.</i> , 2003)
Pani(DMcT)	90	168	(CANOBRE 2006)
Poli(DMcT)/PDOT	1	205	(KIYA <i>et al.</i> , 2007)
Poli(DMcT)/Ppi	100	300	este trabalho

Desta forma, pode-se dizer que os eletrodos de polipirrol e poli(DMcT), quando submetidos a testes de carga e descarga, apresentaram-se promissores para aplicação como catodos em baterias secundárias de lítio devido às suas altas capacidades (~ 300 mA h g⁻¹), boa reversibilidade das reações redox e altas eficiências coulômbicas.

3.6 – TESTES DE CARGA E DESCARGA COMO SUPERCAPACITORES

Para analisar o desempenho dos eletrodos de polipirrol e bicamada de poli(DMcT)/Ppi como capacitores eletroquímicos (supercapacitores), uma célula semelhante a de uma bateria foi montada. Os processos de redução/oxidação do compósito polimérico envolvem um mecanismo de compensação de cargas que ocorre através da entrada/saída dos íons ClO_4^- provenientes do eletrólito na matriz polimérica. Diferentemente da configuração utilizada nos testes para baterias, dois eletrodos poliméricos foram dispostos como catodo e anodo nos testes como capacitores. A configuração foi a de um capacitor eletroquímico do tipo (I), isto é, dois eletrodos idênticos em ambos os lados:



Os eletrodos foram descarregados até -0,6 V (*vs.* ECS) e carregados até 0,5 V (*vs.* ECS). A escolha dos compósitos foi feita, novamente, com base nas análises das morfologias e das respostas voltamétricas e pelo excelente desempenho nos testes de carga e descarga como catodo de baterias. Os eletrodos foram submetidos a 100 ciclos de carga e descarga e a capacidade específica foi calculada segundo a equação:

$$C = I \left(\frac{dt}{dE} \right) / m \approx I \left(\frac{\Delta t}{\Delta E} \right) / m$$

onde C é a capacitância específica, ΔE é o intervalo de potencial para um intervalo de tempo Δt e I a corrente aplicada nos eletrodos e m a massa polimérica dos eletrodos.

Na Fig. 3.24 estão mostrados os perfis de descarga do eletrodo Fibra C/ Ppi (1 C) no intervalo que foi determinado pela análise dos potenciais de oxidação e redução observados nos voltamogramas (vide Fig. 3.4). Este compósito apresentou um comportamento bem próximo de capacitor ideal de dupla camada elétrica; as capacitâncias calculadas em relação a estas respostas estão representadas na Fig. 3.24b, de onde pode-se notar uma diminuição dos valores de capacidade com o aumento da corrente. Esta diminuição provavelmente se deve a problemas cinéticos de difusão dos contra-íons e compensação de carga nas cadeias poliméricas, que podem comprometer o desempenho dos eletrodos quando submetidos a processos que demandam relaxação rápida (por exemplo, respostas a altas correntes), como discutido anteriormente.

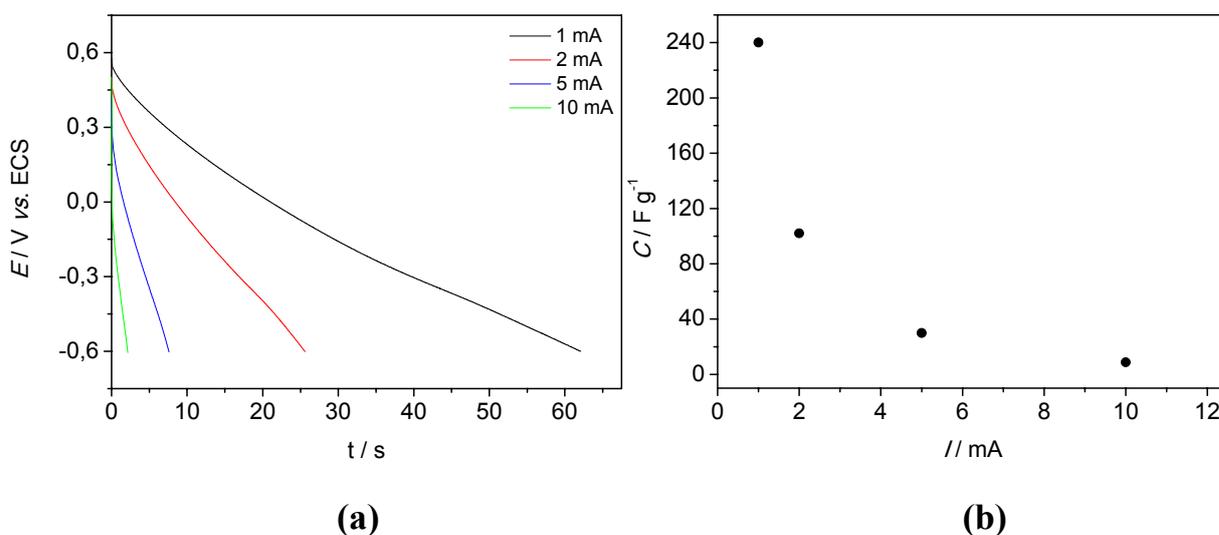


FIGURA 3.24 – (a) Potencial em função do tempo de descarga e (b) capacitância de descarga em função da corrente, para o capacitor do tipo I (Fibra C/ Ppi (1 C)), em solução de carbonato de propileno com LiClO_4 1 mol L^{-1} .

A eficiência coulômbica calculada a partir dos testes de carga e descarga ($\eta = (\Delta t_d / \Delta t_c) \times 100\%$, onde Δt_d e Δt_c é o tempo de carga e descarga,

respectivamente) do eletrodo de Fibra C/ Ppi (1 C) foi de cerca de 98% após sucessivos ciclos. O valor da capacitância específica deste material, de aproximadamente 240 F g^{-1} , indica um bom resultado quando comparado a algumas capacitâncias de sistemas semelhantes relatados na literatura (vide Tab. 3.6). Além disso, a potência específica ($P = I\Delta E/m$, onde I é a corrente, ΔE é o intervalo de potencial e m é a massa polimérica dos eletrodos) de $4,8 \text{ kW kg}^{-1}$, calculada a partir da corrente de descarga de 1 mA , confirma o excelente desempenho dos eletrodos de Fibra C/ Ppi (1 C) quando aplicados como supercapacitores eletroquímicos.

Igualmente aos eletrodos finos de polipirrol obtidos sobre a fibra de carbono, os eletrodos bicamada de Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) também apresentaram excelentes resultados quando submetidos aos testes como supercapacitores (vide Fig. 3.25). O perfil de descarga mostrou-se semelhante ao do polipirrol e com uma capacitância de aproximadamente 500 F g^{-1} , dando indícios que tanto o polipirrol como o poli(DMcT) encontram-se ativos no processo de carga e descarga dos eletrodos. Além disso, pode-se verificar o excelente desempenho deste compósito polimérico bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) e Fibra de C/ Ppi (1 C) quando submetido a vários ciclos de carga e descarga: ao fim de 100 ciclos, os valores de capacitância permaneceram próximos a 500 F g^{-1} e 240 F g^{-1} respectivamente (vide Fig. 3.25b). A potência específica do eletrodo bicamada Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) de $5,5 \text{ kW kg}^{-1}$ também atesta o excelente desempenho destes eletrodos como supercapacitores eletroquímicos.

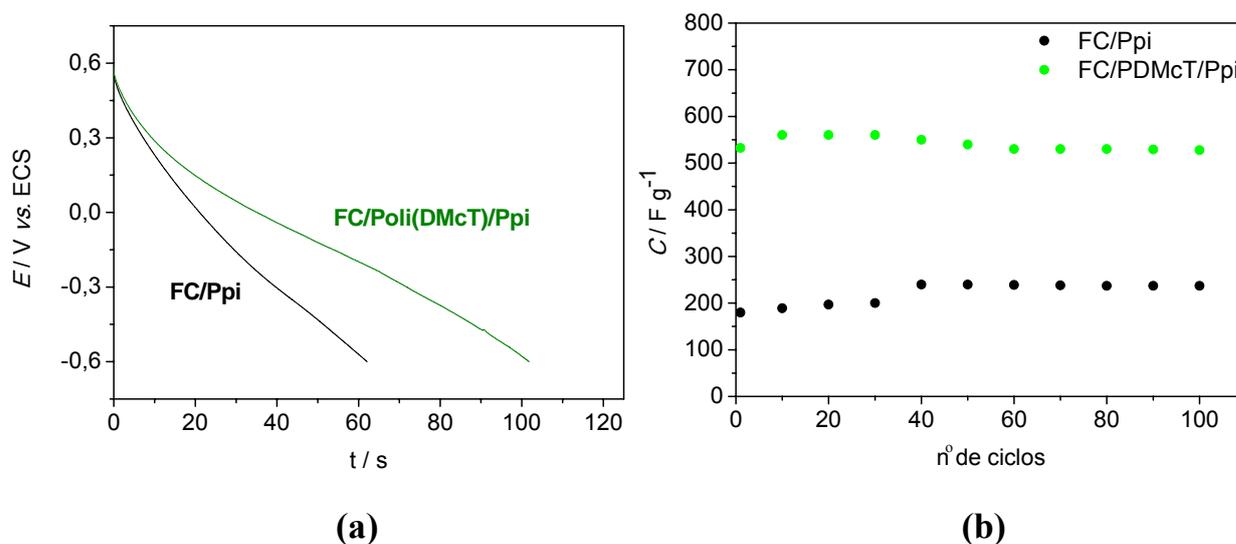


FIGURA 3.25 – (a) Potencial em função do tempo de descarga e (b) capacitância de descarga em função do número de ciclos para capacitores do tipo I (Fibra de C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C), em solução de carbonato de propileno com $LiClO_4$ 1 mol L^{-1} . Corrente de descarga = 1 mA.

TABELA 3.6 – Valores de capacitância específica de diferentes compósitos de Ppi arranjados como capacitores eletroquímicos Tipo I.

Material Ativo	Capacitância Específica Experimental / $F g^{-1}$	Referência
FC / Ppi	250	(PARK <i>et al.</i> , 2002)
C (ativado) / Ppi	300	(KIM <i>et al.</i> , 2006)
ITO/Ppi	200	(HUSSAIN <i>et al.</i> , 1995)
FC/Ppi	240	este trabalho
FC/poli(DMcT)/Ppi	500	este trabalho

CAPÍTULO 4

Conclusões

4 - CONCLUSÕES

Neste trabalho de doutorado foram realizados inúmeros experimentos que foram discutidos e interpretados, com o objetivo principal de desenvolver eletrodos poliméricos para aplicação como catodos de baterias de lítio e capacitores eletroquímicos. Faz-se agora um apanhado de suas principais contribuições.

A utilização de um substrato de alta área superficial como a fibra de carbono na eletrodeposição dos filmes poliméricos foi de extrema importância para a obtenção de filmes com boas propriedades mecânicas, o que pôde ser comprovado pela alta manutenção de carga dos eletrodos após serem submetidos a 1000 ciclos voltamétricos.

Pôde-se depositar sobre fibra de carbono, potenciostaticamente, filmes de polipirrol com diferentes cargas de crescimento (1, 2, 5 e 10 C). Estudos de voltametria cíclica realizados com eles permitiram concluir que a espessura do filme de Ppi exerce um papel fundamental no desempenho deste material quando submetido a processos rápidos de carga e descarga. Rápida difusão dos contra-íons, maior molhabilidade e fácil balanço de carga foram observados para os filmes de Ppi de menor espessura. Além disso, sua morfologia lisa, aderente e bem distribuída sobre a fibra de carbono parece ser adequada a seu uso em dispositivos de armazenamento de energia.

O sucesso na otimização de uma metodologia que levasse à construção de eletrodos poliméricos do tipo bicamada foi um dos pontos altos deste trabalho. Os eletrodos bicamada do tipo Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1C) resultaram em boa estabilidade mecânica e eletroquímica, comprovando a eficiência do filme de polipirrol como uma barreira à difusão dos produtos solúveis gerados durante a

redução do poli(DMcT) para o eletrólito, com a conseqüente e indesejável perda de massa ativa do eletrodo. Ademais, estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram a existência de uma possível interação sinérgica entre os polímeros, uma vez que a resistência à transferência de carga do filme de poli(DMcT) diminuiu consideravelmente com a obtenção do eletrodo bicamada, o que favorece os processos de transferência de carga associados a este material.

Os testes de carga e descarga utilizando os eletrodos Fibra C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) como material catódico de uma bateria resultaram em valores de capacidade específica semelhantes ou superiores aos encontradas na literatura. Acredita-se que a alta área superficial do substrato e a molhabilidade dos filmes poliméricos contribuam para estes resultados. A alta capacidade específica de armazenamento de energia dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C), respectivamente de 130 mA h g⁻¹ e 300 mA h g⁻¹, juntamente com suas altas eficiências coulômbicas (~ 100%) atestam estes materiais como possíveis candidatos a catodos de baterias recarregáveis de lítio.

Os testes dos eletrodos Fibra C/ Ppi (1 C) e Fibra C/ poli(DMcT)/ Ppi (1 C) como capacitores eletroquímicos do tipo I resultaram em capacitâncias de 240 e 500 F g⁻¹, respectivamente, sendo estes valores superiores aos encontrados na literatura com sistemas semelhantes. Este resultado, aliado à alta estabilidade observada dos dispositivos, após aos sucessivos ciclos de carga e descarga, indicam que os eletrodos poliméricos desenvolvidos neste trabalho são também materiais viáveis para aplicação em supercapacitores.

CAPÍTULO 5

Referências Bibliográficas

5. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIRRE, M.J.; RETAMAL, B.A.; URETA-ZAÑARTU, M.S.; ZAGAL, J.H.; CÓRDOVA, R.; SCHREBLER, R.; BIAGGIO, S.R. "Effects of alkaline cations on polyaniline electrochemical synthesis". *J. Electroanal. Chem.*, **328**: 349, 1992.

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.

APPEL, G.; SCHMEIBER, D.; BAUER, J.; BAUER, M.; EGELHAAF, H.J.; OELKRUG, D. "The formation of oligomers in the electrolyte upon polymerization of pyrrole". *Synthetic Metals*, **99**: 69, 1999.

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.

BEDAS, J.L.; STREET, G.B. "Polaron, bipolaron, and solitons in conducting polymers". *Acc. Chem. Rev.*, **18**: 309, 1985.

BOUKAMP, B.A. "A nonlinear least-squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems". *Solid State Ionics*, **20**: 31, 1986.

CANOBRE, C. S. Preparação e Caracterização de Eletrodos Modificados de Polianilina/ Fibra de Carbono. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado, 127 p.

CANOBRE, C. S. Preparação e Caracterização de Compósitos de Polianilina (DMcT-Cu(II)) / Fibra de Carbono como Catodo em Baterias Secundárias. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 139 p.

- CANOBRE, C. S.; DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. “Performance of a polyaniline(DMcT)/carbon fiber composite as cathode for rechargeable lithium batteries”. *J. Power Sources*, **154**: 281, 2006.
- CHANG, C-M.; HUANG, H-J. “Impedance analysis of the transport of counter ions at polypyrrole-Nafion composite electrodes”. *Analytica Chimica Acta*, **300**: 15, 1995.
- CHEN, W. C.; WEN, T.; TENG, C. H. “Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor”. *Electrochim. Acta*, **48**: 641, 2003.
- CHUI, H. T.; LIN, J. S. “Electrochemical deposition of polypyrrole on carbon fibres for improved adhesion to the epoxy resin matrix”. *J. Materials Science*, **27**: 319, 1992.
- 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.
- CONWAY, B.E. “Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage”. *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 1539, 1991.
- CAMPOMANES, R.; BITTENCOURT, E.; CAMPOS, J. S. C. “Study of conductivity of polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composites obtained photochemically”. *Synth. Met.*, **102**: 1230, 1999.
- CREED, S.; GREEN, S. J.; PENNINGTON, I.; ROSSEINSKY, D. R. “Towards electrochemical analgesia: acetylsalicylate delivered from polypyrrole by electroreduction”. *J. C. S. Chem. Comm.*, **19**: 2291, 1994.
- DALL’OLIO, A.; DASCOLA, Y.; VARACCA, V.; BOCCHI, V. C. R. *Acad. Sci. Ser. C.*, **267**: 433, 1968.
- DALMOLIN, C. *Preparação e Caracterização de Eletrodos de Polímeros Condutores Sobre Carbono Vítreo Reticulado (RVC) Para Aplicação em Baterias Secundárias*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2006. Tese doutorado, 129 p.
- 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, 127 p.

DIAZ, A. F. “Electropolymerization reactions of aromatic-compounds”. *J. Electrochem. Soc.*, **130**(3): C119, 1983.

DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. “Electrochemical polymerization of pyrrole”. *J. C. S. Chem. Comm.*, **14**: 635, 1979.

DIONE, G.; DIENG, M. M.; AARON, J. J.; CACHET, H.; CACHET, H. “New composite electrodes made of polypyrrole and graphite: Construction, optimization and characterization”. *J. Power Sources*, **170**: 441, 2007.

DU PASQUIER, A.; ORSINI, F.; GOZDZ, A. S.; TARASCON, J. M.; “Electrochemical behaviour of Ppy-LiMn₂O₄ composite cathodes in the 4-V region”. *J. Power Sources*, **81-82**: 607, 1999.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”. *Carbon*, **39**: 937, 2001.

FRACKOWIAK, E.; JUREWIEZ, K.; DELPEUX, S.; BÉGUIM, F. “Nanotubular materials for supercapacitors”. *J. Power Sources*, **97-98**: 822, 2001.

FUSALBA, F.; GOUÉREC, P.; VILLERS, D.; BÉLANGER, D. “Electrochemical characterization of polyaniline in nonaqueous electrolyte and its evaluation as electrode material for electrochemical supercapacitors”. *J. Electrochem. Soc.*, **148**(1): A1, 2001.

GARDINI, C. P. *Adv. Heterocyclic Chem.*, **15**: 67, 1973.

GARNIER, F.; TOURILLON, G.; GAZARD, M. & DUBOIS, J. E. “Organic polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material”. *J. Electroanal. Chem.*, **148**: 299, 1983.

GENIES, E.M.; BIDAN, G.; DIAZ, A.F. “Spectroelectrochemical study of polypyrrole films”. *J. Electroanal. Chem.*, **149** (1-2): 101, 1983.

- GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. “Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos”. *Quim. Nova*, **22**(3): 358, 1999.
- HASHMI, S. A.; UPADHYAYA, H. M. “Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte”. *Solid State Ionics*, **152-153**: 883, 2002.
- HE, B. L.; ZHOU, Y. K.; ZHOU, W. J.; DONG, B.; LI, H. L. “Preparation and characterization of ruthenium-doped polypyrrole composites for supercapacitor”. *Mater. Sci. Eng. A*, **374**: 322, 2004.
- HEEGER, A. J. “Charge storage in conducting polymers: solitons, polarons, and bipolarons”. *Polym. J.*, **17**: 201, 1985.
- HIGGINS, M. J.; McGOVERN, S. T.; WALLACE, G. G. “Visualizing dynamic actuation of ultrathin polypyrrole films”. *Langmuir*, **25**: 3627, 2009.
- HU, C. C.; CHU, C. H. “Electrochemical and textural characterization of iridium-doped polyaniline films for electrochemical capacitors”. *Mater. Chem. Phys.*, **65**: 329, 2000.
- HU, C. C.; LIN, X. X. “Ideally capacitive behavior and X-ray photoelectron spectroscopy characterization of polypyrrole”. *J. Electrochem. Soc.*, **149**(8): A1049, 2002.
- 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.
- HUSSAIN, A. M. P.; KUMAR, A. “Enhanced electrochemical stability of all-polymer redox supercapacitors with modified polypyrrole electrodes”. *J. Power Sources*, **161**: 1486, 2006.
- HWANG, K. S.; LEE, C. W.; YOON, R. H.; SON, Y. S.; “ Fabrication and characterization of a composite cathode of sulfonated polyaniline and ramsdelite-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.; WOOD, G. A. "Physical and chemical properties of polypyrrole carbon fiber interphases formed by aqueous electrosynthesis" *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**: 1761, 1996.
- KAIBARA, P.S.O. Preparação e Caracterização de Compósito de Polipirrol (LiMn₂O₄) / Fibra de Carbono para Catodos em Baterias Secundárias. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Dissertação de mestrado, 114 p.
- KHOMENKO, V.; FRANCKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. "Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations". *Electrochim. Acta*, **50**: 2499, 2005.
- KIYA, Y.; IWATA, A.; SARUKAWA, T.; HENDERSON, J. C.; ABRUNA, H. D. "Poly[dithio-2,5-(1,3,4-thiadiazole)] (PDMcT)poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) composite cathode for high-energy lithium/lithium-ion rechargeable batteries". *J. Power Sources*, **173**: 522, 2007.
- KILLIAN, J. G.; COFFEY, B. M.; GAO, F.; POEHLER, T. O.; SEARSON, P. C. "Polypyrrole composite electrodes in a all-polymer battery system", *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 936, 1996.
- KIM, J. J.; CHUNG, I. J. "Annealing effect on the electrochemical property of polyaniline complexed with various acids". *Synth. Met.*, **97**: 127, 1998.
- KIM, J. H.; LEE, Y. S.; SHARMA, A. K.; LIU, C. G.; "Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors". *Electrochim. Acta*, **52**: 1727, 2006.
- KOBAYASHI, T.; YONEYAMA, H. & TAMURA, H. "Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **177**(1-2): 281, 1984.
- KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. "Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations". *Electrochim. Acta*, **50**: 2499, 2005.

- KOTZ, R.; CARLEN, M. “Principles and applications of electrochemical capacitors”. *Electrochim. Acta*, **45**: 2483, 2000.
- KUMAR, D.; SHARMA, R. C. “Advances in conductive polymers”. *Eur. Polym. J.*, **34**(8): 1053, 1998.
- 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.
- LEE, B. J.; SIVAKKUMAR, S. R.; KO, J. M.; HUY, K. J.; JO, S. M.; KIM, D. Y. “Carbon nanofibre/hydrous RuO₂ nanocomposite electrodes for supercapacitors”. *J. Power Sources*, **168**: 546, 2007.
- LI, N.; LEE, J. Y.; ONG, L. H. “A polyaniline and Nafion® composite films as a rechargeable battery”. *J. Appl. Electrochem.*, **22**: 512, 1992.
- LI, J.; ZHAN, H.; ZHOU, Y. “Synthesis and electrochemical properties of polypyrrole-coated poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole)”. *Electrochem. Commun.*, **22**: 512, 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.
- LIU T.; PELL, W. G.; CONWAY B. E. “Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes”. *Electrochim. Acta*, **42**: 3541, 1997.
- MAIA, D. J.; De PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. “Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras”. *Quim. Nova*, **23**(2): 204, 2000.
- MALINAUSKAS, A. “Chemical deposition of conducting polymers”. *Polymer*, **42**: 3957, 2001.

- MARTINI, M.; DE PAOLI, M. A. "Effect of the cations and anions on the photocurrent of dodecylsulphate doped polypyrrole films". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73**: 235, 2002.
- MELO, C. P. "Polímeros condutores". *Ciência Hoje*, **6**(34): 39, 1997.
- MOMMA, T.; NISHIMURA, K.; OSAKA, T.; KONDO, N.; NAKAMURA, S. "Electrochemical properties of a polypyrrole / polystyrenesulfonate composite film and its application to rechargeable lithium battery cathodes". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 2326, 1994.
- MERMILLIOD, N.; TANGUY, J.; PETIOT, F. "A study of chemically synthesized polypyrrole as electrode material for battery applications". *J. Electrochem. Soc.*, **133**: 1073, 1986.
- NAOI, K.; OURA, Y.; IWAMIZU, Y.; OYAMA, N.; "Electrochemistry of disulfide compounds". *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 354, 1995.
- NAOI, K.; MENDA, M.; OOIKE, H.; OYAMA, N. "An enhanced redox process of disulfide compounds at polyaniline film electrode" *J. Electroanal. Chem.*, **318**: 395, 1991.
- NISHIZAWA, M.; MUKAI, K.; KUWABATA, S.; MARTIN, C. R. & YONEYAMA, H. "Template synthesis of polypyrrole-coated spinel LiMn_2O_4 nanotubes and their properties as cathode active materials for lithium batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **144**: 1923, 1997.
- NOVÁK, P.; MULLER, K.; SANTHANAM, K. S. V. & HAAS, O. "Electrochemically active polymers for rechargeable batteries". *Chem. Rev.*, **97**: 207, 1997.
- OLIVEIRA, Z. T.; SANTOS, M. C. "Relative stability of polarons and bipolarons in emeraldine oligomers: a quantum chemical study". *Solid State Commun.*, **114**: 49, 2000.
- OTERO, T. F.; BOYANO, I. "Characterization of polypyrrole degradation by the conformational relaxation model". *Electrochim. Acta*, **51**: 6238, 2006.
- OTERO, T. F.; CANTERO, I. "Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, **81-82**: 838, 1999.

- OTERO, T. F.; OLAZÁBAL, V. "Electrogeneration of polypyrrole in presence of polyvinylsulphonate. Kinetic study". *Electrochim. Acta*, **41**: 213, 1996.
- OTERO, T. F.; RODRIGUEZ, J. "Parallel kinetic studies of the electrogeneration of conducting polymers: mixed materials, composition and properties control". *Electrochim. Acta*, **39(2)**: 245, 1994.
- OTERO, T. F.; RODRIGUEZ, J. "Polypyrrole electrogeneration at different potentials in acetonitrile and acetonitrile / water solutions". *Synth. Met.*, **55-57**: 1418, 1993.
- 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.
- OSAKA, T.; NAKAJIMA, T.; SHIOTA, K.; MOMMA, T. "Electroactive polyaniline film deposited from nonaqueous media". *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 2853, 1991.
- 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
- PICART, S.; GENIÈS, E. "Electrochemical study of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole in acetonitrile". *J. Electroanal. Chem.*, **408**: 53, 1996.
- PINGOIS-LANDUREAU, E.; NICOLAU, Y. F.; DELAMAR, M. "XPS study of layer-by-layer deposited polypyrrole thin films". *Synth. Metals*, **72**: 111, 1995.
- PRON, A.; RANNOU, P. "Processable conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors". *Prog. Polym.*, **27**: 135, 2002.

- PROSINI, P.P.; CAPIGLIA, C.; SAITO, Y.; FUJIEDA, T.; VELLONE, R.; SHIKANO, M. & SAKAI, T. "A new composite for high-performance lithium-polymer battery". *J. Power Sources*, **99**: 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.
- RAMANI, M.; HARAN, B. S.; WHITE, R. E.; POPOV, B. N.; ARSOV, L. "Studies on activated carbon capacitor materials loaded with different amounts of ruthenium oxide". *J. Power Sources*, **93**: 209, 2001.
- 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**: 1045, 1990.
- RUDGE, A.; DAVEY, J.; RAISTRICK, I.; GOTTESFELD, S.; FERRARIS, J.P. "Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors". *J. Power Sources*, **47**: 89, 1994.
- RUDGE, A.; DAVEY, J.; RAISTRICK, I.; GOTTESFELD, S.; FERRARIS, J.P. "A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors". *Electrochim. Acta*, **39**: 273, 1994.
- 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.
- SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H.; BRÉDAS, J. L. "Electronic structure of conjugated polymers consequences of electron-lattice coupling". *Phys. Reports*, **319**: 231, 1999.
- SARANGAPANI, S.; LESSNER, P.; FORCHIONE, J.; GRIFFITH, A.; LACONTI, A. B. "Advanced double-layer capacitors". *J. Power Sources*, **29**: 305, 1990.
- SCHMEIBER, B.; BARTL, A.; L.; DUNSCH, L.; NAARMANN, H.; GÖPEL, W. "Electronic and magnetic properties of polypyrrole films depending on their

- one-dimensional and two-dimensional microstructures”. *Synth. Met.*, **93**: 43, 1998.
- SHARMA, R. K.; RASTOGI, A. C.; DESU, S. B. “Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor”. *Electrochem. Commun.* **10**: 268, 2008.
- SHIMIDZU, T.; OHTANI, A.; IYODA, T.; HONDA, K. “A novel type of polymer battery using a polypyrrole-polyanion composite anode” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **5**: 327, 1987.
- SHIRAKAWA, H. “The discovery of polyacetylene film. The dawning of conducting polymers”. *Synth. Met.*, **125**: 3, 2002.
- SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MAC DIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, J. A.; “Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, (CH)X”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16**: 578, 1977.
- 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.
- SKAARUP, S.; WEST, K.; GUNARATNE, L. M. W. K.; VIDANAPATHIRANA, K. P.; CAREEM, M. A. “Determination of ionic carriers in polypyrrole”. *Solid State Ionics*, **136-137**: 577, 2000.
- SOTOMURA, T.; TATSUMA, T. & OYAMA, N. “An organosulfur polymer cathode with a high current capability for rechargeable batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 3152, 1996.
- SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. “Soliton excitations in polyacetylene”. *Phys. Rev. B*, **22**(4): 2099, 1979.
- TAKEHARA, Z. & KANAMURA, K. “Historical development of rechargeable lithium batteries in Japan”. *Electrochim. Acta*, **38**: 1169, 1993.
- TAMM, J., ALUMAA, A., HALLIK, A., SAMMELSELG, V. “Redox properties of polypyrrole bilayers”. *Electrochim. Acta*, **42**: 4105, 2001.

- TARANÉKAR, P., FAN, X., ADVINCULA, R. “Distinct surface morphologies of electropolymerized polymethylsiloxane network polypyrrole and comonomer films”. *Langmuir*, **18**: 7943, 2002.
- TSAKOVA, V., MILCHEV, A. “Electrochemical formation and stability of polyaniline films”. *Electrochim. Acta*, **36**: 1579, 1991.
- 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**: L182, 1995.
- VAN MULLEKOM, H. A. M.; VEKEMANS, J.A.J.M.; HAVINGA, E.E.; MEIJER, E. W. “Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers”. *Mater. Sci. Eng. A*, **32**: 1, 2001.
- VILLAREAL, I.; MORALES, E.; OTERO, T. F.; ACOSTA, J. L. “Electropolymerization kinetics of pyrrole in aqueous solution on graphite felt electrodes”. *Synth. Met.*, **123**: 487, 2001.
- WAMPLER, W. A.; WEI, C.; RAJESHWAR, K. “Electrocomposites of polypyrrole and carbon black”. *J. Electrochem. Soc.*, **141**: L13, 1994.
- WANG, J.; WANG, C. Y.; TOO, C. O.; WALLACE, G. G.; “Highly-flexible battery incorporating polypyrrole cathode and carbon nanotubes anode”. *J. Power Sources*, **161**: 1458, 2006.
- 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.
- YAKUSHI, K.; LAUHLAN, L. J.; CLARKE, T. C.; STREET, G.B. “Optical study of polypyrrole perchlorate”. *J. Chem. Phys.*, **79**(10): 4774, 1983.
- 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**(39): 15848, 1996.
- YU, L.; WANG, X.; LI, J.; JING, X. & WANG, F. “The electrochemical reversibility of the polyaniline/ organodisulfide composite cathode containing an organothiol”. *J. Electrochem. Soc.*, **146**(9): 3230-3233, 1999a.
- 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, 1999b.
- ZHANG, Q-W. ZHOU, X. YANG, H-S. “Capacitance properties of composite electrodes prepared by electrochemical polymerization of pyrrole on carbon foam in aqueous solution”. *J. Power Sources*, **125**: 141, 2004.
- 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. Electrochem. Soc.*, **261**: 147, 1989.
- ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. “Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais”. *Quím. Nova*, **16**(6): 560, 1993.