

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

“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
DE POLIPIRROL (LiMn_2O_4) / FIBRA DE CARBONO
PARA CATODOS EM BATERIAS SECUNDÁRIAS”

PATRÍCIA SILVESTRE DE OLIVEIRA KAIBARA*

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

Orientadora: Profa. Dra. Sonia R. Biaggio

* Bolsista CNPq e FAPESP

São Carlos - SP

2003

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

K13pc

Kaibara, Patrícia Silvestre de Oliveira.

Preparação e caracterização de compósitos de polipirrol (LiMn₂O₄) / Fibra de carbono para catodos em baterias secundárias / Patrícia Silvestre de Oliveira Kaibara. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

114 p.

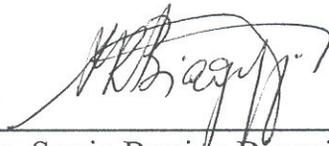
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Baterias secundárias. 2. Polímeros condutores. 3. Compósitos poliméricos. 4. Polipirrol. 5. Óxido de manganês. 6. Fibra de carbono. I. Título.

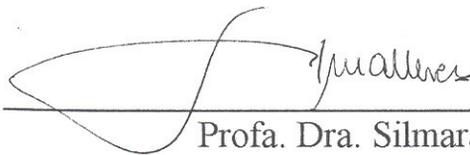
CDD: 621.312424 (20^a)

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

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o exame de dissertação de mestrado da candidata **Patrícia Silvestre de Oliveira Kaibara** realizado em 19 de agosto de 2003:*



Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



Profa. Dra. Silmara das Neves



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Aos meus queridos Evandro e Felipe pelo crescimento como pessoa e pela felicidade imensa que me proporcionam como companheira e mãe...

Aos meus pais e aos meus sogros que de tantas maneiras, talvez nem por eles imaginado, possibilitaram a realização deste trabalho...

“Se chegássemos ao fim da linha, o espírito humano definharia e morreria. Mas não creio que um dia sossegaremos: aumentaremos em complexidade, se não em profundidade, e seremos sempre o centro de um horizonte de possibilidades em expansão.” (Stephen Hawking)

“A melhor maneira de ter uma boa idéia é ter várias idéias.” (Linus Pauling)

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos professores do grupo LaPE, Prof. Dr. Nerilso Bocchi, Profa. Dra. Sonia Biaggio e Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade.

À professora Sonia, especialmente, pela confiança, incentivo e discussões científicas na orientação deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de eletroquímica do CMDMC/LIEC e do Laboratório de Polímeros, pelas facilidades concedidas.

Aos amigos do LaPE: Alexandre, Carla, Deolinda, Elaine, Eivelton, Fábio, Laís, Leonardo, Michelli, Nilson, Rogério, Sheila, Adilson, Rosângela, Edison pelo convívio sadio e pela amizade; aos novos ingressantes do grupo Karina, Adriana, Juliana, Kallyni e Luiz Henrique pelas novas amizades. Em especial, aos colegas do crescente grupo de polímeros, Sheila, Rogério e Carla pelas discussões e apoio, sempre prontos para auxiliar na destilação do pirrol, entre outros ... ao colega Fábio, pela atenção e apoio, principalmente na etapa final deste trabalho na realização dos testes de carga e descarga e pelas discussões a respeito do óxido de manganês.

Aos meus pais Adriana e Silvestre, meus irmãos, meus sogros Roseli e Paulo, e ao Evandro como principais incentivadores e pela preciosidade que representam em minha vida.

Às agências de financiamento CNPq e FAPESP pelas bolsas, e a última pelo apoio financeiro concedido.

RESUMO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPIRROL(LiMn₂O₄) / FIBRA DE CARBONO PARA CATODOS EM BATERIAS SECUNDÁRIAS. Compósitos de polipirrol (Ppy) e LiMn₂O₄ foram sintetizados cronoamperometricamente a 0,8 V (vs. ECS) em solução de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / acetonitrila e 2% de H₂O, contendo 0,1 mol.L⁻¹ do monômero pirrol, em substratos de fibra de carbono (FC). Determinou-se que a concentração ótima de óxido no eletrólito de eletrossíntese foi de 0,12 g.L⁻¹. Uma prévia agitação ultrassônica do óxido no eletrólito, somada à agitação mecânica do mesmo durante a eletrossíntese favoreceu a dispersão do óxido e conseqüentemente a qualidade do depósito. Outros compósitos foram eletrossintetizados para comparação: Ppy somente; Ppy e poliânion PSS (poliestirenosulfonato de sódio); e um último, contendo Li_{1,05}Mn₂O₄ além dos dois polímeros. Testes de estabilidade eletroquímica foram realizados via sucessivos ciclos de voltametria cíclica para todos os filmes no eletrólito de eletrossíntese, na ausência do monômero e água, e também em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno. A caracterização morfológica dos compósitos foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura, concomitantemente à análise de elementos através da espectroscopia de energia dispersiva; a caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica. A capacidade de descarga obtida para o compósito contendo Ppy e Li_{1,05}Mn₂O₄ foi 80 mA.h.g⁻¹, cerca de 100 % maior que a do filme de Ppy somente. O valor da capacidade para o compósito contendo Ppy e PSS foi semelhante ao do primeiro, entretanto foram necessários o dobro do número de ciclos de carga/descarga para que se definisse um valor constante de capacidade não sendo, portanto, um comportamento interessante para catodos de baterias; já a capacidade obtida para o compósito contendo Ppy, Li_{1,05}Mn₂O₄ e PSS foi inferior às anteriores, não havendo a estimada contribuição dos dois dopantes juntos na matriz polimérica. Sendo assim, o compósito Ppy/Li_{1,05}Mn₂O₄/FC foi o que apresentou as melhores características para uma bateria de íons lítio, indicando que os sítios do óxido mantiveram-se acessíveis para a intercalação dos íons lítio e o polímero funcionou como material ativo e rede condutora para o óxido semiconductor.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROL(LiMn₂O₄)/ CARBON FIBER COMPOSITES AS CATHODES IN RECHARGEABLE BATTERIES. Composites of polypyrrol (Ppy) and LiMn₂O₄ were synthesized chronoamperometrically at 0.8 V (vs. ECS) in 0.1 mol.L⁻¹ LiClO₄ / acetonitrile (2% H₂O added) electrolyte containing 0.1 mol.L⁻¹ of the pyrrol monomer, on carbon fiber (CF) substrates. The optimum concentration of the oxide in the electrolyte was found as 0.12 g.L⁻¹. Both the previous ultrasonic dispersion of the oxide and the electrolyte mechanic stirring during the synthesis led to the best composite properties. For comparison, other composites were also prepared: Ppy/CF; Ppy(PSS)/CF and Ppy(PSS)/LiMn₂O₄/CF. Electrochemical stability tests were performed by cyclic voltammetry for all composites, in the electrosynthesis electrolyte without the monomer and water as well as in 0.1 mol.L⁻¹ LiClO₄ / propylene carbonate. The morphology, coupled with elemental analysis, and the electrical properties of all composites were obtained, respectively, by SEM/EDS and impedance spectroscopy. The discharge capacity obtained for the Ppy/LiMn₂O₄/CF composite was 80 mA.h.g⁻¹, about 100% higher than the one for the Ppy/CF composite. The capacity value found for Ppy(PSS)/CF was similar, but the charge/discharge runs presented a slow profile to reach the maximum steady value, which is not interesting for cathode in rechargeable batteries. On the other hand, the Ppy(PSS)/LiMn₂O₄/CF composite showed the smaller capacity value. Therefore, among all the analyzed composites, the one containing Ppy and LiMn₂O₄ presented the best performance to be used as cathodes in lithium ion batteries.

LISTA DE ABREVIATURAS

A^* → área geométrica

AN → Acetonitrila

C → capacitância

C_{dl} → capacitância da dupla camada elétrica

C_{LF} → capacitância do filme obtida na região de baixas frequências

C/n → Corrente utilizada para carregar ou descarregar o eletrodo em n horas (considerando a capacidade específica teórica do eletrodo)

CP → Carbonato de Propileno

dx^* → x% das partículas que atravessaram o laser possuem diâmetro menor que o indicado

ECS → Eletrodo de Calomelanos Saturado

EDX → Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

EIE → Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

E_i → potencial inicial

E_f → potencial final

eq. → equação

f → frequência

FC → fibra de carbono

i → densidade de corrente

j → número complexo

MEV → Microscopia Eletrônica de Varredura

NaPSS → Poliestirenosulfonato de sódio

Ppy → polipirrol

PSS^- → ânion Poliestirenosulfonato

R_{ct} → resistência à transferência de carga

R_s → resistência da solução

R_{Ω} → resistência ôhmica

v → velocidade de varredura

Z' → impedância real

Z'' → impedância imaginária

θ → ângulo de fase

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1– Capacidades específicas de descarga de alguns catodos de baterias secundárias.

..... 19

TABELA 3.1– Valores de R_s , R_{ct} e C_{LF} obtidos para os diferentes compósitos em KCl 0,1 mol.L⁻¹: (a) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, (b) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e (c) Ppy(ClO₄⁻)/FC.

..... 57

TABELA 3.2– Valores de R_s e R_{ct} obtidos para os diferentes compósitos em CP 0,1 mol.L⁻¹: (a) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, (b) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e (c) Ppy(ClO₄⁻)/FC.

..... 60

TABELA 3.3 – Capacidades específicas de descarga dos diferentes compósitos.

..... 78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Valores de densidade de energia para algumas baterias secundárias disponíveis no mercado.	2
FIGURA 1.2 – Desenho esquemático da dopagem do poliacetileno.	4
FIGURA 1.3 – Escala de condutividade para diferentes materiais.	4
Figura 1.4 – Estruturas para o polipirrol: a) polímero neutro, forma aromática; b) pólaron e c) bipólaron, formas quinóides.	6
FIGURA 1.5 – Esquema simplificado da polimerização do pirrol	9
FIGURA 1.6 – Mecanismo de polimerização do pirrol: a) formas ressonantes, b) acoplamento radical-radical e c) propagação da cadeia.	10
FIGURA 1.7 – Esquema do crescimento de polipirrol sobre um substrato.	10
FIGURA 1.8 – Representação da cadeia polimérica do NaPSS.	12
FIGURA 1.9 – Redução e oxidação do composto de polipirrol(PSS ⁻), mostrando a entrada e saída de cátions M ⁺ de sua estrutura.	13
FIGURA 1.10 – Representação da estrutura tipo espinélio para o LiMn ₂ O ₄	15
FIGURA 1.11 – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo: (a) Ppy(ClO ₄ ⁻), (b) LiMn ₂ O ₄ e (c) Ppy(PSS ⁻).	20
FIGURA 1.12 – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo Ppy/LiMn ₂ O ₄	21

FIGURA 1.13 – Vetor em função das coordenadas X e Y.	23
FIGURA 1.14– Vetor em função de ângulos e magnitude.	23
FIGURA 1.15 – Vetor em termos de coordenadas real (I') e imaginária (I'').	23
FIGURA 1.16 – Representação esquemática de um diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo, onde R_s = resistência da solução, R_{ct} = resistência à transferência de carga e R_l = resistência limite.	26
FIGURA 1.17 – Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples.	27
FIGURA 2.1 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho.	28
FIGURA 2.2 – Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado.	29
FIGURA 2.3 – Representação esquemática do contra-eletrodo.	30
FIGURA 2.4 – Representação esquemática da célula eletroquímica. ET: eletrodo de trabalho; CE: contra-eletrodo; ER: eletrodo de referência.	30
FIGURA 3.1 - Perfil voltamétrico de um eletrodo de fibra de carbono ($A^* \cong 2 \text{ cm}^2$), obtido em solução aquosa de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$	35
FIGURA 3.2 - Perfil voltamétrico de um eletrodo de fibra de carbono ($A^* \cong 2 \text{ cm}^2$), obtido em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ /acetonitrila + 2% de H_2O , $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$	36

SUMÁRIO

Prólogo	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Aspectos gerais sobre eletrodos modificados para baterias	1
1.1.1. Polímeros condutores	3
1.1.1.1. Natureza da propagação de carga em polímeros condutores	5
1.1.1.2. Uso de polímeros condutores como eletrodos em baterias	6
1.1.1.3. Particularidades do polipirrol	8
1.1.1.4. Compósitos de polipirrol/PSS	11
1.1.2. Aspectos gerais sobre os óxidos de intercalação	13
1.1.2.1. Particularidades do LiMn_2O_4	14
1.1.3. Compósitos de polímeros condutores com óxidos	16
1.2. Introdução conceitual sobre Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	22
2. MATERIAIS E MÉTODOS	28
2.1. Eletrodos e eletrólitos	28
2.1.1. Eletrodo de trabalho	28
2.1.2. Eletrodo de referência	29
2.1.3. Contra-eletrodo	29
2.1.4. Célula eletroquímica	30
2.1.5. Soluções eletrolíticas	31
2.2. Equipamentos e metodologias experimentais	32
2.2.1. Equipamentos	32
2.2.2. Caracterização eletroquímica do substrato	32
2.2.3. Eletrossíntese dos compósitos de polipirrol/ fibra de carbono	33
2.2.4. Testes de estabilidade eletroquímica	33
2.2.5. Caracterização física dos filmes poliméricos	34
2.2.6. Medidas dos parâmetros elétricos por EIE	34

2.2.7. Testes de carga e descarga	34
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1. Caracterizações eletroquímica e física do substrato	35
3.2. Eletrossíntese e caracterização dos diferentes compósitos de PPy/FC	37
3.3. Estudo das propriedades elétricas dos diferentes compósitos de PPy/FC	54
3.3.1. Medidas de EIE em solução aquosa de KCl	55
3.3.2. Medidas de EIE em eletrólito não-aquoso	57
3.3.3. Testes de carga e descarga dos diferentes compósitos de PPy/FC	69
4. CONCLUSÕES	81
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÊNDICE 1 Cronoamperograma e micrografia de MEV do $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$	88
APÊNDICE 2 Teste de estabilidade do compósito Ppy/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ em CP	90
APÊNDICE 3 Micrografia do compósito Ppy(ClO_4^-)/FC	92
APÊNDICE 4 Teste de estabilidade do compósito Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-$)/FC em AN	94
APÊNDICE 5 Teste de estabilidade do compósito Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-$)/FC em CP	96
APÊNDICE 6 Micrografias de MEV para o compósito Ppy/ $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ e Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-$)/FC	98
APÊNDICE 7 Cronoamperograma e teste de estabilidade do compósito Ppy(PSS^-)/FC em AN	101
APÊNDICE 8 Cronoamperograma e teste de estabilidade do compósito Ppy(PSS^-)/FC em CP	103
APÊNDICE 9 Micrografias de MEV para o compósito Ppy(PSS^-)/FC	105
APÊNDICE 10 Gráficos de impedância para o compósito Ppy(ClO_4^-)/FC	107
APÊNDICE 11 Gráficos de impedância para o compósito Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$)/FC	109

APÊNDICE 12 Gráficos de impedância para o compósito Ppy(Li _{1,05} Mn ₂ O ₄ /PSS ⁻)/FC	111
APÊNDICE 13 Gráficos de impedância para o compósito Ppy(PSS ⁻)/FC	113
ANEXO I Micrografia de um cristal de óxido recoberto por um filme Ppy	
ANEXO II Gráficos de impedância para o eletrodo LiMn ₂ O ₄ durante o curso da desintercalação.	

FIGURA 3.3 – Micrografia de MEV correspondente ao substrato fibra de carbono (aumento de 3000 X).

..... 36

FIGURA 3.4 - Cronoamperogramas referentes às eletrossínteses de alguns compósitos; $E = 0,8 \text{ V}$ por 2500 s, em $\text{LiClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do monômero pirrol + 2% de H_2O .

..... 38

FIGURA 3.5 - Micrografias de MEV dos compósitos: a) $\text{Ppy}(\text{ClO}_4^-)/\text{FC}$ (no detalhe, região onde o filme rompeu-se sendo possível a visualização da fibra de carbono) e b) $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4[2 \text{ g.L}^{-1}])_{\text{agitação}}/\text{FC}$.

..... 39

FIGURA 3.6 - Cronoamperogramas referentes às eletrossínteses dos compósitos de $\text{Ppy}(\text{óxido})/\text{FC}$ para diferentes concentrações de óxido ($E = 0,8 \text{ V}$ por 2500 s, em $\text{LiClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do monômero pirrol + 2% de H_2O), mais o teste branco somente com o óxido.

..... 40

Figura 3.7 – Micrografias de MEV: (a) $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{FC}$ (no Apêndice 1, Fig. 2, encontra-se a micrografia do mesmo com aumento de 3000 X), (b) compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4[0,25 \text{ g.L}^{-1}])_{\text{agitação}}/\text{FC}$ e (c) $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4[0,12 \text{ g.L}^{-1}])_{\text{agitação}}/\text{FC}$.

..... 41

FIGURA 3.8 - Fotografia do compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4 [0,25 \text{ g.L}^{-1}])_{\text{agitação}}/\text{FC}$.

..... 42

FIGURA 3.9 - Teste de estabilidade para o compósito

$\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4[0,12 \text{ g.L}^{-1}])/\text{FC}$ em solução de $\text{LiClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila:

(a) sem pré-polarização catódica e (b) com pré-polarização catódica; ($A^* \cong 2 \text{ cm}^2$).

..... 42

Figura 3.10 - Perfis voltamétricos obtidos para o eletrodo de $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em LiClO_4

1 mol.L^{-1} dissolvido em uma mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (m/m);

$v = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$; $m = 0,00040 \text{ g}$ de massa ativa; $A^* \cong 0,3 \text{ cm}^2$.

..... 44

FIGURA 3.11- Perfis voltamétricos obtidos para o eletrodo de $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sobre FC a diferentes velocidades de varredura em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila ($E_i = -1,0 \text{ V}$ a $E_f = +0,1 \text{ V}$, $A^* \cong 2 \text{ cm}^2$).

..... 44

FIGURA 3.12- Micrografia de MEV: (a) substrato FC contendo a mistura m:m:m (0,80 $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$: 0,10 carvão ativo: 0,10 PVDF) e (b) $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sem qualquer aditivo.

..... 45

FIGURA 3.13 – Cronoamperogramas referentes às eletrossínteses de diferentes compósitos, obtidos em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / acetonitrila + 2% de H_2O ($E = 0,8 \text{ V vs. ECS}$ por 2500 s).

..... 47

FIGURA 3.14 - Perfis voltamétricos para o compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4[0,12 \text{ g.L}^{-1}]/\text{PSS}^-)$ /FC em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila, sob diferentes condições ($E_i = -1,0 \text{ V}$ e $E_f = +1,0 \text{ V vs ECS}$, $\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$).

..... 48

FIGURA 3.15 - Perfil voltamétrico obtido para o compósito $\text{Ppy}(\text{PSS}^-)$ /FC em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila ($E_i = -1,0 \text{ V}$ e $E_f = +1,0 \text{ V vs ECS}$, $\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 ciclo).

..... 48

FIGURA 3.16 - Micrografia de MEV referente ao compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4)$ /FC (aumento de 5000 X) e as respectivas análises de elementos.

..... 50

FIGURA 3.17 - Micrografia de MEV referente ao compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-)$ /FC (aumento de 5000 X) e as respectivas análises de elementos.

..... 51

FIGURA 3.18 – Micrografias de MEV de: (a) compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4)$ /FC e (b) compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-)$ /FC (aumento de 60 X).

..... 52

FIGURA 3.19 – Micrografias de MEV do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em que utilizou-se agitação prévia ultrassônica por 1800 s (aumentos de 1000X e 3000X).

..... 53

FIGURA 3.20 – Diagrama de Nyquist para: a) Fibra de carbono, b) compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, polarizados a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em KCl 0,1 mol.L⁻¹.

..... 55

FIGURA 3.21 – Diagrama de Nyquist para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em KCl 0,1 mol.L⁻¹.

..... 56

FIGURA 3.22 – Diagrama de Nyquist para o compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em KCl 0,1 mol.L⁻¹.

..... 56

FIGURA 3.23 – Diagrama de Nyquist para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

..... 58

FIGURA 3.24 – Diagrama de Nyquist para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

..... 58

FIGURA 3.25 – Diagrama de Nyquist para o compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

..... 59

FIGURA 3.26 – Diagramas de Nyquist para o compósito Ppy(ClO ₄ ⁻)/FC em LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / carbonato de propileno.	62
FIGURA 3.27 – Resistência à transferência de carga em função do potencial para o compósito Ppy(ClO ₄ ⁻)/FC em LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / carbonato de propileno.	63
FIGURA 3.28 – Diagramas de Nyquist para o compósito Ppy(Li _{1,05} Mn ₂ O ₄)/FC em LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / carbonato de propileno.	63
FIGURA 3.29 – Resistência à transferência de carga em função do potencial para o compósito Ppy(Li _{1,05} Mn ₂ O ₄)/FC em LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / carbonato de propileno.	64
FIGURA 3.30 – Diagramas de Nyquist para o compósito Ppy(Li _{1,05} Mn ₂ O ₄ /PSS ⁻)/FC em LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / carbonato de propileno.	65
FIGURA 3.31 – Resistência à transferência de carga em função do potencial para o compósito Ppy(Li _{1,05} Mn ₂ O ₄ /PSS ⁻)/FC em LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / carbonato de propileno.	65
FIGURA 3.32 – Diagramas de Nyquist para o compósito Ppy(PSS ⁻)/FC em LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / carbonato de propileno.	66
Figura 3.33 – Resistência à transferência de carga em função do potencial para o compósito Ppy(PSS ⁻)/FC em LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / carbonato de propileno.	68

FIGURA 3.34 - Perfis voltamétricos dos compósitos: Ppy(ClO₄⁻)/FC, Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e Ppy(PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno, $v= 0,4 \text{ mV.s}^{-1}$.

70

FIGURA 3.35 - Perfis voltamétricos do compósito: Ppy(ClO₄⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno, $v= 0,4 \text{ mV.s}^{-1}$, antes e após os ciclos de carga/descarga.

71

FIGURA 3.36 – Representação esquemática de mudança de volume reversível associada à comutação eletroquímica do polipirrol.

71

FIGURA 3.37 - Perfis voltamétricos do compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno em diferentes velocidades de varredura, após os ciclos de carga/descarga.

72

FIGURA 3.38 – Testes de carga/descarga para o compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno ($i= 50 \mu\text{A cm}^{-2}$).

73

FIGURA 3.39 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC.

74

FIGURA 3.40 – Esquema proposto para o processo de carga/descarga do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC.

75

Figura 3.41 – Testes de carga/descarga para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno ($i= 50 \mu\text{A cm}^{-2}$).

75

FIGURA 3.42 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC.

..... 76

FIGURA 3.43 – Esquema proposto para o processo de carga/descarga do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC.

..... 77

FIGURA 3.44 – Testes de carga/descarga do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno (i= 50 μA cm⁻²).

..... 77

FIGURA 3.45 – Testes de carga/descarga para o compósito Ppy(PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno (i= 50 μA cm⁻²).

..... 78

FIGURA 3.46 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o compósito: (a) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e (b) Ppy(PSS⁻)/FC.

..... 79

FIGURA 3.47 - Perfis voltamétricos do compósito: Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno, v= 0,4 mV.s⁻¹, antes e após os ciclos de carga/descarga.

..... 80

FIGURA 3.48 - Perfis voltamétricos do compósito: Ppy(PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno, v= 0,4 mV.s⁻¹, antes e após os ciclos de carga/descarga.

..... 80

PRÓLOGO

“As promissoras e crescentes aplicações dos polímeros condutores (...) talvez possam promover a Eletroquímica da idade do bronze, tipicamente utilizando metais, para a era dos polímeros”

INZELT *et al.* (2000)

Segundo SCROSATI (citado por OTERO & CANTERO, 1999), as baterias chamadas “rocking-chair” são um dos mais promissores dispositivos de armazenagem de energia para os próximos anos. Em sua conformação, diferentes materiais podem ser empregados como eletrodos, onde em geral devem ser tanto condutores ou porosos de modo a permitir a troca iônica e, se possível, ter alta densidade de carga com baixo peso.

Como material do eletrodo positivo (catodo na descarga) geralmente são aplicáveis óxidos de metal e polímeros condutores, sendo estes últimos, tanto condutores eletrônicos quanto iônicos. Devido ao fato de que os processos de dopagem eletroquímica para o polímero são afetados pelo controle cinético de difusão, limita-se seriamente a ciclabilidade de uma célula com base polimérica (NEVES & POLO FONSECA, 2002). Desta maneira, o desenvolvimento de *compósitos*, do latim ‘*com*’ significa ‘*junto*’ e ‘*psoit*’, ‘*pôr ou aplicar*’, ou seja, ‘*pôr junto ou combinar partes separadas*’ (BHATTACHARYA & DE, 1996), são interessantes para combinar propriedades que são difíceis de se alcançar separadamente com componentes individuais.

Assim, o tema específico do presente trabalho é o estudo de um compósito de polipirrol e $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sobre fibra de carbono como catodo em baterias secundárias. Com relação ao substrato, poucos trabalhos têm sido feitos utilizando-se fibra de carbono como suporte eletrônico do material ativo da bateria. Este substrato leva à formação de filmes poliméricos com sub-estrutura eletronicamente condutora, bom suporte mecânico, uma área superficial grande para contato com o eletrólito, alta densidade de carga e baixa impedância (KILLIAN *et al.*,

1996) e (RUDGE *et al.*, 1994). Além disso, são materiais mais leves levando a uma redução do peso final da bateria (LEVY E FIORINO, 1995).

Desta maneira, essa dissertação está subdividida nos seguintes capítulos:

O Capítulo 1 traz uma visão geral do que se vem estudando sobre polímeros condutores e óxidos de intercalação, sobretudo com potencial aplicação em catodos de baterias recarregáveis. No entanto, pouco tem sido relatado sobre estes dois materiais juntos na forma de compósitos. O polipirrol será a matriz polimérica e o óxido tipo espinélio será o $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$, extensamente estudado e produzido neste laboratório.

O Capítulo 2 descreve todo o aparato experimental e metodologia utilizados para a eletrossíntese dos filmes de Ppy e compósitos Ppy -óxido;

O Capítulo 3 contém os resultados obtidos, apresentados na forma de gráficos, espectros, tabelas e micrografias, juntamente com uma interpretação e discussão dos mesmos;

E, por fim, o Capítulo 4, que contém um resumo das principais conclusões obtidas através deste trabalho.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE ELETRODOS MODIFICADOS PARA BATERIAS

O interesse de muitos grupos de pesquisa no mundo em desenvolver baterias com altas densidades de energia e de potência específica, alta ciclabilidade e grande retenção de carga, com alto desempenho e segurança é tão crescente quanto o consumo de bens eletro-eletrônicos. Os equipamentos dessa natureza estão cada vez mais sofisticados 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). Desta maneira, exigem suprimento de energia elétrica através de baterias, que por sua vez precisam ser portáteis, de massa e tamanho reduzidos, recarregáveis e de longa durabilidade, além das características já citadas. Assim, os sistemas de armazenamento de energia passaram a ter um papel cada vez mais importante em nosso cotidiano.

Baterias são armazenadores de energia onde há conversão de uma dada quantidade de energia, liberada por reações químicas espontâneas, em trabalho elétrico. Elas podem ser primárias (não recarregáveis) ou secundárias (recarregáveis centenas ou milhares de vezes). Particularmente, as baterias secundárias de lítio são muito atrativas pois sua densidade de energia é maior do que aquelas de outros materiais utilizados em baterias secundárias (vide dados da Fig. 1.1).

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 $3,86 \times 10^3 \text{ mA.h.g}^{-1}$. O estudo de baterias

recarregáveis de lítio de alta energia iniciou-se em meados dos anos 60, para utilização militar, mas restringiu-se, por duas décadas, a sistemas não aquosos utilizando lítio metálico como anodo (WILL, 1996). No entanto, havia grande perigo de ocorrerem explosões e incêndios, uma vez que no anodo, durante os ciclos de carga, os íons lítio eletrodepositavam-se na forma de material esponjoso, aumentando gradativamente o volume do eletrodo e, conseqüentemente, a pressão interna, provocando rompimento do vaso da bateria e facilitando a entrada de umidade.

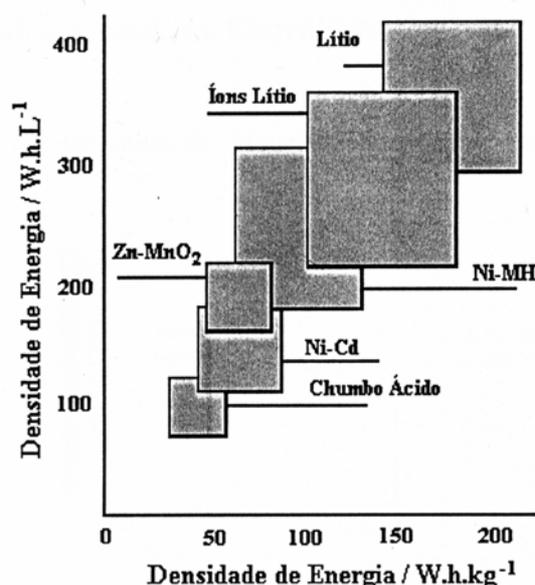


FIGURA 1.1 - Valores de densidade de energia para algumas baterias secundárias disponíveis no mercado (BRODD, 1999).

A substituição do anodo de lítio metálico por compostos capazes de intercalar reversivelmente íons lítio tornou-as mais eficientes, seguras e de fácil manuseio. Foi assim que, em 1990, a Sony Corporation S/A lançou no mercado japonês a primeira bateria comercial recarregável de íons lítio (“rocking chair”), fabricada com íons lítio inseridos em catodos de óxido de cobalto e anodos de grafite (YODA & KAORU, 1999). A partir deste evento, muitos pesquisadores direcionaram suas atenções para esta que foi considerada a bateria do futuro, impulsionando o desenvolvimento de novos materiais eletródicos e eletrolíticos.

Muitos materiais catódicos e anódicos têm sido amplamente investigados para as baterias de íons lítio, tais como *polímeros condutores*, ligas metálicas ou mesmo os *óxidos de intercalação*. Os óxidos dos metais da primeira série de

transição litiados têm sido especialmente atraentes como eletrodo positivo (catodo na descarga), pois são fortemente oxidantes (BROUSSELY, 1999). Por outro lado, grafite ou compostos tubulares (nanotubos) são os materiais mais usados como eletrodo negativo (anodo na descarga).

A grande disponibilidade de materiais de intercalação, capazes de intercambiar 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 & KANAMURA, 1993). Por outro lado, os polímeros condutores despertaram um grande interesse na comunidade científica a partir dos anos oitenta, 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.

1.1.1. Polímeros condutores

Há duas décadas, polímeros eram principalmente usados como isolantes de corrente elétrica, por isso propriedades condutoras para estes materiais eram totalmente indesejáveis (INZELT *et al.*, 2000). Entretanto, sabia-se da existência de uma condutividade residual nestes materiais a qual era atribuída ao deslocamento de prótons. Assim, uma tendência oposta ao tradicionalismo no campo dos polímeros já vinha estudando a utilização da condutividade iônica nos sistemas poliméricos.

As intensas pesquisas das propriedades termodinâmicas e cinéticas de polímeros condutores iônicos levaram, mais recentemente, ao uso dos eletrólitos poliméricos e polieletrólitos em sistemas eletroquímicos como fontes de energia, sensores e no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos totalmente em estado sólido (INZELT *et al.*, 2000). Mas foi em 1970 que surgiu uma nova classe de polímeros com alta condutividade eletrônica, os polímeros eletronicamente condutores ou mais comumente ICP's (*Intrinsically Conductive Polymers*), em estado parcialmente oxidados, dopagem tipo-p, ou menos freqüentemente reduzidos, dopagem tipo-n. A então casualidade deste ano, transformou o poliacetileno não condutor ($\sigma=10^{-7}$ S.m⁻¹) para a forma dopada com iodo com condutividade próxima a dos metais ($\sigma= 38.10^2$ S.m⁻¹), vide Figuras 1.2 e 1.3.

Apesar do poliacetileno reagir com o oxigênio e com outros oxidantes da atmosfera levando a sua decomposição e perda de atividade eletroquímica, esta experiência impulsionou os estudos com outros polímeros como o polipirrol, politiofeno, poli(para-fenileno) e a polianilina (MATTOSO, 1996). Estes novos materiais com interessantes propriedades têm atraído toda a comunidade científica incluindo químicos sintéticos e de polímeros, cientistas de materiais, químicos orgânicos, químicos analíticos, tanto quanto físicos teóricos e experimentais. Desta maneira, a curiosidade intelectual desses cientistas que procuram entender melhor estes sistemas, principalmente os mecanismos de transferência de carga e processos de transporte de carga, que ocorrem durante as reações redox dos materiais condutores poliméricos, impulsionam cada vez mais as pesquisas na área. Eletroquímicos têm tido um papel significativo na preparação e caracterização destes novos materiais, pois as técnicas eletroquímicas são especialmente apropriadas para controlar a síntese destes compostos e para ajustar um estado de oxidação específico.

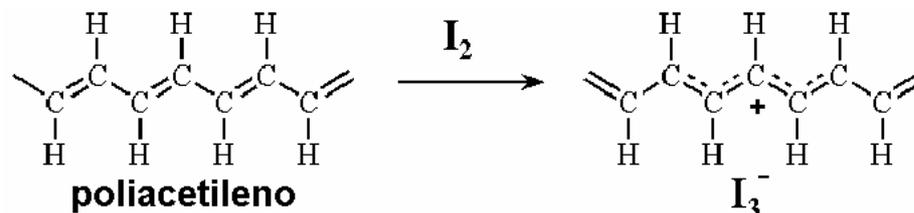


FIGURA 1.2 – Desenho esquemático da dopagem do poliacetileno.
(<http://www.pol.chalmers.se/Pages/nobellect/sld004.htm> 09/11/02 11:48)

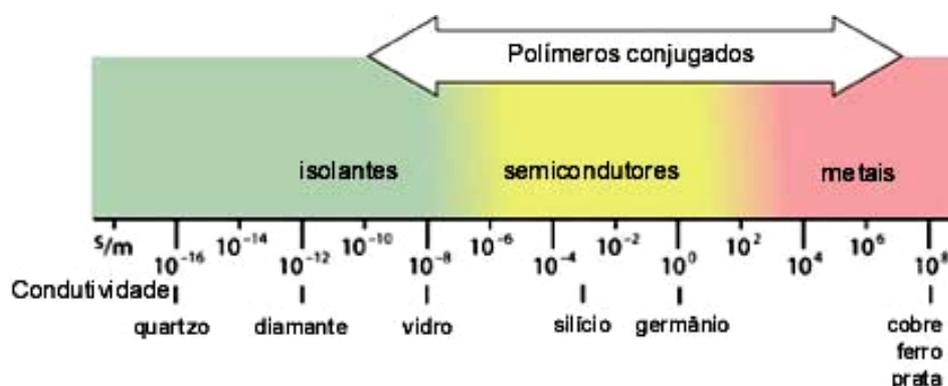


FIGURA 1.3 – Escala de condutividade para diferentes materiais.
(<http://www.sobiografias.hpg.ig.com.br/AlanJHee.html> 09/11/02 15:41)

É importante ressaltar as promissoras e crescentes aplicações dos polímeros condutores no campo de armazenamento de energia, eletrocatalise, eletroquímica orgânica, bioeletroquímica, fotoeletroquímica, eletroanálises, sensores, janelas eletrocromáticas, tecnologias de microsistemas, dispositivos eletrônicos, blindagem de microondas, proteção a corrosão entre outros.

1.1.1.1. Natureza da propagação de carga em polímeros condutores

Depois de vinte anos do descobrimento dos ICP's a natureza fundamental de propagação de carga é entendida, isto é, observou-se que o transporte de elétrons pode ocorrer via mecanismo de *electron hopping* entre sítios redox vizinhos em polímeros redox, além daquele por movimento de elétrons deslocalizados através de sistemas conjugados como no caso da polianilina e do polipirrol (INZELT *et al.*, 2000). Neste último caso, a capacidade de condução de corrente elétrica se deve à presença de elétrons π das insaturações conjugadas das cadeias hidrocarbônicas. Estes elétrons podem ser facilmente removidos ou adicionados através de reações de óxido-redução reversíveis, passando de isolantes a condutores, sem a destruição das ligações necessárias à estabilidade da macromolécula (ANDRADE, 1998); (ZOPPI & De PAOLI, 1993). Conseqüentemente, a formação de cargas positivas ou negativas deslocalizadas são neutralizadas pela incorporação de ânions ou cátions chamados dopantes (ZOPPI & De PAOLI, 1993). Desta maneira, a condução elétrica dos polímeros condutores não depende do preenchimento de bandas utilizando-se elétrons, como é o caso dos metais. Para isto utilizam-se transportadores de carga como os sólitons, pólarons e bipólarons (MELO, 1987).

Estes conceitos surgiram com uma nova teoria na qual defeitos estruturais durante a polimerização gerariam radicais não dopados (ou sólitons). No caso de certos polímeros como o polipirrol, a remoção de um elétron da cadeia levaria à formação de um pólaron (juntamente ocorreria uma distorção da forma aromática para quinóide). A remoção de um segundo elétron geraria um bipólaron (Figura 1.4).

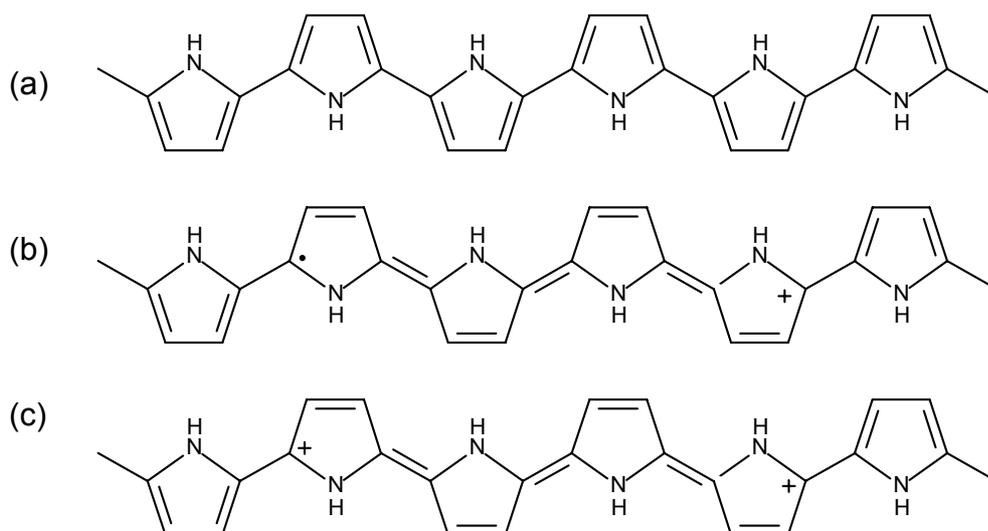


Figura 1.4 – Estruturas para o polipirrol: a) polímero neutro, forma aromática; b) pólaron e c) bipólaron, formas quinóides.

Além destes, outros mecanismos de condução como *electron hopping* de alcance variável e flutuação induzida de tunelamento têm sido considerados (INZELT *et al.*, 2000). Devido sua diversidade e complexidade, estes sistemas são conhecidos exatamente por suas mudanças químicas (dimerização, entrecruzamento de cadeias, formação de pares iônicos, entre outros) e propriedades poliméricas (movimento de cadeias ou segmentários, mudanças na morfologia, relaxação lenta). Muita pesquisa ainda é necessária para se encontrar um entendimento detalhado de todos os processos relacionados com as propriedades dinâmicas e estáticas de muitas interações moleculares presentes na rede polimérica.

1.1.1.2. Uso de polímeros condutores como eletrodos em baterias

Atualmente, alguns polímeros orgânicos condutores estão sendo usados como eletrodos em baterias (LIU *et al.*, 1990), demonstrando 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 & KANAMURA, 1993).

O poliacetileno, um dos polímeros condutores amplamente estudados, tem sua atividade eletroquímica diminuída durante sua ciclagem de carga e

descarga (TAKEHARA & KANAMURA, 1993). Muitos dos polímeros condutores comportam-se de maneira similar. Grande parte das pesquisas em baterias recarregáveis de lítio, usando polímeros condutores, concentra-se na utilização de polianilina **-Pani-** e polipirrol **-Ppy-** como materiais catódicos. A eletropolimerização da anilina em solução aquosa ocorre com alguma decomposição da polianilina, causada pela reação do polímero preparado com a água. Recentemente, métodos eletroquímicos usando solventes não-aquosos têm sido investigados para impedir a decomposição da polianilina durante a eletropolimerização e, portanto, aperfeiçoar o catodo de Pani. A polianilina preparada em solução de acetonitrila mostra a maior capacidade de carga em altas densidades de corrente (TAKEHARA & KANAMURA, 1993).

Considerando os fatores descritos acima, a faixa de aplicação dos dispositivos contendo eletrodos poliméricos é apreciavelmente limitada. De fato, esses dispositivos encontram maiores aplicações nos sistemas pequenos em microeletrônica. No entanto, a utilização de dispositivos com esses materiais representa um importante avanço, não somente sob o ponto de vista tecnológico, mas, particularmente, devido à redução da poluição ambiental por metais pesados provenientes da utilização das pilhas secas mais comuns.

As baterias secundárias de lítio utilizando polímeros, quando comparadas com aquelas de materiais convencionais, apresentam 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 alta densidade de energia. Entre os polímeros condutores, o polipirrol **-Ppy-** tem sido frequentemente usado como eletrodo positivo devido sua fácil dopagem com ânions ou cátions e 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 de Ppy, a qual tem uma voltagem de 3 V e uma eficiência coulômbica de 90 – 100%. Killian *et al.* (1996) fabricaram uma bateria polimérica através das reações redox de polímeros condutores como catodo e anodo, juntamente com um eletrólito polimérico condutor iônico. O sistema apresenta capacidade de carga específica de 22 mA.h.g⁻¹ baseada na massa eletroativa do catodo.

Embora as atividades de pesquisas desenvolvidas por Sony Corp. levaram à comercialização das baterias de lítio incorporando eletrólitos líquidos na década passada, a possibilidade de curto interno, vazamentos, e produção de produtos das reações combustíveis na superfície do eletrodo existente nos eletrólitos líquidos é eliminada pela presença de um eletrólito polimérico. Os eletrólitos poliméricos exibem condutividades da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} S.cm⁻¹ a temperatura ambiente. Além disso, permitem também boa ciclabilidade, boa estabilidade térmica e mecânica para suportar a temperatura e a pressão interna durante a operação da bateria. Filmes finos de polímeros podem ser facilmente feitos e uma alta energia específica (baixa massa) e alta potência específica (menos volume) das baterias podem ser esperadas para o uso em aparelhos elétricos (DIAS *et al.*, 2000).

1.1.1.3. Particularidades do polipirrol

Depois de descobertas as propriedades condutoras do polipirrol em 1979, as pesquisas relacionadas a este material intensificaram-se (SUTTON & VAUGHAN, 1996) principalmente pelo seu vasto potencial em aplicações tecnológicas. O polipirrol é o polímero condutor mais frequentemente utilizado em aplicações industriais por possuir boas propriedades condutoras e possibilidade de formar homopolímeros ou compósitos com propriedades mecânicas ótimas (NALWA, 1997). Pode ser usado para blindagem eletromagnética com comportamento anti-radar; em plásticos com comportamento anti-estático; em sensores capazes de detectar espécies gasosas e até mesmo em baterias poliméricas recarregáveis de lítio funcionando como catodo.

Polipirróis podem ser formados em solução pelo uso de um oxidante químico, polimerização química, ou por oxidação em um substrato condutor, polimerização eletroquímica ou eletropolimerização. Na primeira, o polímero é gerado na presença de vários agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio em ácido acético, cloreto férrico, ácido nítrico entre outros. Além disso, alguns desses polímeros podem ser dopados com bromo ou iodo, por exemplo, para aumentar a estabilidade da condutividade (NALWA, 1997). A eletropolimerização é um processo considerado de fácil execução, rápido e limpo, contudo as condições de síntese devem ser bem controladas pois influenciam diretamente nas propriedades dos polímeros sintetizados. Isto é, variáveis como eletrólito, sais dopantes, temperatura,

natureza e forma do substrato, geometria da célula e condições elétricas de síntese (NALWA, 1997) afetam muito o produto polimérico final.

A eletrossíntese dos polímeros condutores pode ser efetuada sob diferentes formas de perturbação anódica. Pode ser aplicada uma corrente constante, um potencial constante, uma ciclagem contínua de potenciais ou mesmo pulsos potencioestáticos (TSAKOVA & MILCHEV, 1999). A varredura linear de potenciais permite acompanhar, durante todo o processo de síntese, as características $E \times i$ do material eletrogerado, além de possibilitar a obtenção de filmes com maiores reprodutibilidades (AGUIRRE, 1992). Os polímeros condutores são depositados sob a forma de filmes finos pela oxidação anódica do monômero sobre distintos tipos de materiais inertes, o que facilita a caracterização *in situ* dos mesmos através de técnicas espectroscópicas.

Um esquema simplificado da polimerização do pirrol encontra-se na Figura 1.5, mostrando a presença de um contraíon (A^-) para o balanço de carga do polímero formado. Este é usualmente incorporado nos planos de polipirrol, onde ocorrem predominantemente ligações α - α (por isso a polimerização é conhecida pelo mecanismo de acoplamento radical-radical) (WALLACE *et al.*, 1997).

Na Figura 1.6 encontra-se um mecanismo mais detalhado da formação do polipirrol: o primeiro passo (oxidação do monômero) é lento; o acoplamento radical-radical, a desprotonação e a subsequente oxidação são rápidos. O crescimento da cadeia vai ocorrendo até que sua carga seja tal que um contraíon é incorporado. Eventualmente, o limite de solubilidade é excedido e o polímero precipita na superfície do eletrodo (vide Figura 1.7). A própria camada inicial de polipirrol depositada torna-se um reagente que determina o curso do restante do processo de polimerização.

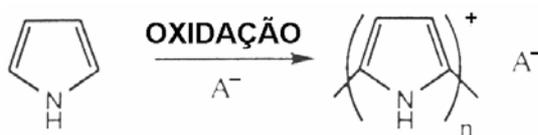


FIGURA 1.5 – Esquema simplificado da polimerização do pirrol (WALLACE *et al.*, 1997).

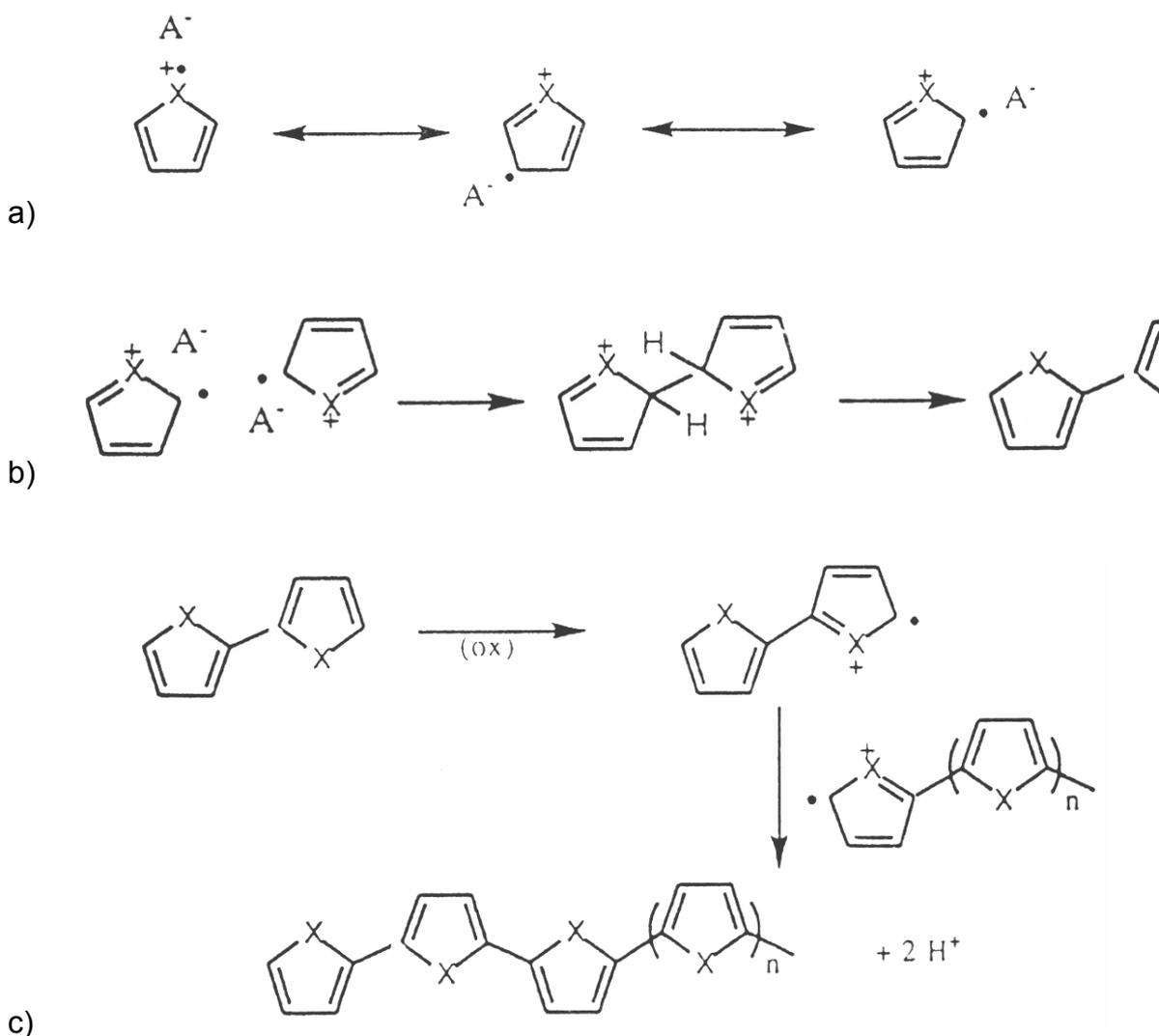


FIGURA 1.6 – Mecanismo de polimerização do pirrol: a) formas ressonantes, b) acoplamento radical-radical e c) propagação da cadeia (WALLACE *et al.*, 1997).

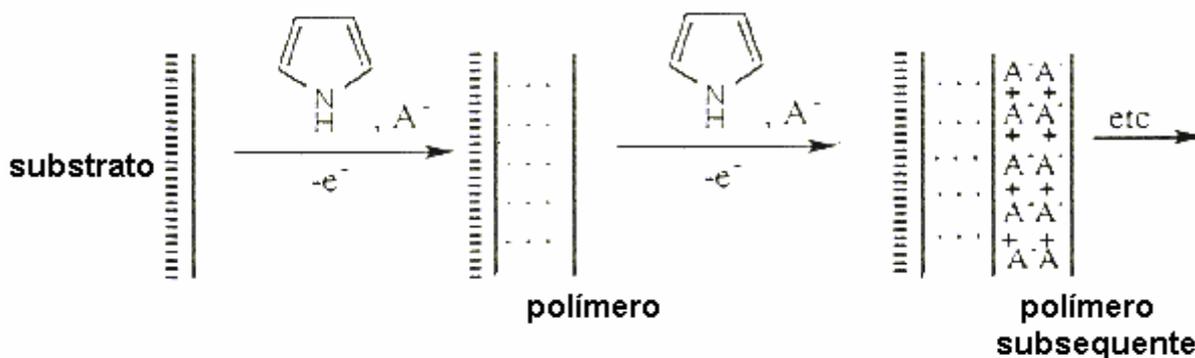


FIGURA 1.7 – Esquema do crescimento de polipirrol sobre um substrato (WALLACE *et al.*, 1997).

1.1.1.4. Compósitos de polipirrol / PSS

A maioria das classes de polímeros condutores pode ser alternada entre um estado eletricamente neutro e um estado oxidado (dopagem tipo-p) e muitos poucos polímeros podem ser eletroquimicamente reduzidos (dopagem tipo-n). Desta forma, os polímeros que em princípio poderiam ser utilizados como material anódico, como por exemplo o poliacetileno e o politiofeno, apresentam baixa capacidade de carga e pouca estabilidade química. Assim, com o intuito de se conseguir materiais adequados a esse tipo de dopagem, a utilização de ânions como o poliestirenosulfonato (PSS⁻) e o polivinilsulfonato (PVS⁻) vem sendo também bastante discutida na literatura. A incorporação de um dopante polimérico aniônico grande resulta na pseudo-dopagem do tipo n, uma vez que o ânion grande não pode ser extraído da matriz polimérica durante a redução do polímero e a neutralidade de carga é mantida pela inserção do cátion (KILLIAN *et al.*, 1996). Isto provoca um deslocamento do potencial de oxidação do polímero em questão para valores mais negativos, aumentando portanto o intervalo de voltagem entre este material (polímero / poliânion) e o polímero dopado através da dopagem tipo-p, referido como catodo de uma bateria polimérica. No entanto, MOMMA *et al.* (1994) propuseram 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 com dopagem tipo-p, 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 (dopagem tipo-p) eletrogerado em solução de ácido perclórico como catodo, o compósito polipirrol / poliestirenosulfonato apresentou maior voltagem e maior densidade de energia. 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. SHIMIDZU *et al.* (1987) já haviam denominado tal compósito como uma “membrana de carga controlável” com

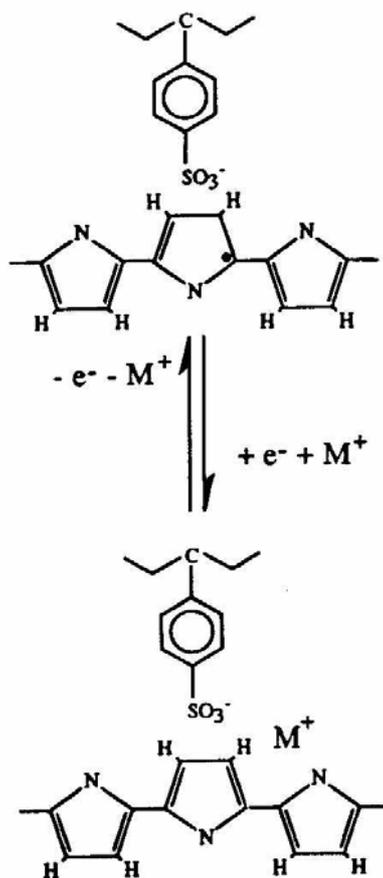


FIGURA 1.9 – Redução e oxidação do composto de polipirrol(PSS⁻) (KILLIAN *et al.*, 1996), mostrando a entrada e saída de cátions M⁺ de sua estrutura.

1.1.2. Aspectos gerais sobre os óxidos de intercalação

Dentre os óxidos mais utilizados em baterias recarregáveis, aqueles que fornecem as mais altas energias específicas são: os óxidos de estrutura espinélio inversa (LiNiVO₄ e LiCoVO₄) que apresentam potenciais na faixa de 3,5 V a 4,5 V vs. Li/Li⁺, os óxidos de estrutura lamelar (LiNiO₂ e LiCoO₂) que apresentam potenciais na faixa de 3,5 V a 4,2 V vs. Li/Li⁺ e o óxido de estrutura espinélio LiMn₂O₄ com potenciais na faixa de 3,0 V a 4,2 V vs. Li/Li⁺ (KOKSBANG, 1996).

O LiNiO₂ possui como principais vantagens elevada capacidade específica e menor custo em comparação ao material isoestrutural LiCoO₂, porém uma eventual sobrecarga de um eletrodo de LiNiO₂ pode ocasionar problemas aos usuários devido à instabilidade térmica do óxido delitiado, NiO₂. Ademais, a obtenção do LiNiO₂ com atividade eletroquímica é difícil, sendo necessárias condições fortemente oxidantes e muitas etapas durante sua preparação. O LiCoO₂,

apesar de apresentar alto desempenho e propriedades eletroquímicas favoráveis, é ambientalmente menos ecológico, além de ambos os óxidos possuírem elevados custos e permitirem a inserção de menos de 1 mol de íons lítio por mol de fórmula unitária (KOKSBANG,1996). Compostos do tipo $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ têm sido muito investigados estrutural e cristalograficamente em substituição aos anteriormente mencionados por apresentarem características sinérgicas pertinentes a ambos, como custo, facilidade de obtenção e estabilidade química (MONTORO *et al.*, 1999) e (ROSOLEN *et al.*, 2001).

Por outro lado, a utilização do espinélio LiMn_2O_4 é potencializada pela abundância de manganês, baixo custo, facilidade de obtenção, bem como pelo fato de não ser tóxico e permitir a inserção de 2 mols de íons lítio (por mol de fórmula unitária), o que é de interesse em baterias de lítio a 3 V e 4 V vs. Li/Li^+ (GUYOMARD & TARASCON, 1994) e (THACKERAY *et al.*, 1992).

1.1.2.1. Particularidades do LiMn_2O_4

Espinélios são compostos de fórmula geral AB_2X_4 pertencentes ao grupo espacial $Fd3m$, onde os íons oxigênio estão arrançados em um empacotamento cúbico compacto e os cátions A e B ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. A estrutura do espinélio LiMn_2O_4 (Figura 1.10) é atraente para reações de inserção e desinserção de íons lítio porque apresenta túneis tridimensionais para a difusão desses íons e sua rede com vacâncias e interstícios permite a compensação de cargas através da variação do estado de oxidação de um dos átomos do retículo (manganês), sem alteração da estrutura da rede.

Esse óxido do tipo espinélio pode ser comumente obtido a partir de diferentes formas alotrópicas do dióxido de manganês e de um sal (ou hidróxido) de lítio, por diferentes técnicas, entre elas: reação em estado sólido, método sol gel, sputtering, spray-drying, reação de complexação, etc. (THACKERAY *et al.*, 1997). Algumas formas alotrópicas do dióxido de manganês possuem maiores atividades eletroquímicas e facilidades de conversão em espinélio (ZACHAU-CHRISTIANSEN *et al.*, 1994) e (THACKERAY *et al.*, 1992).

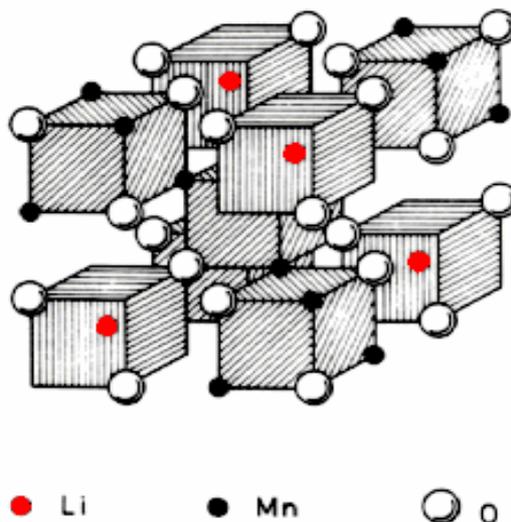


FIGURA 1.10 – Representação da estrutura tipo espinélio para o LiMn_2O_4 (MIURA *et al.*, 1996).

A principal desvantagem do espinélio como catodo de bateria está na perda de capacidade específica durante sucessivos processos de carga e descarga dos eletrodos (ciclagem) e na auto-descarga durante o armazenamento dos eletrodos nos eletrólitos, especialmente a altas temperaturas ($> 40\text{ }^\circ\text{C}$, caso típico durante o funcionamento de equipamentos eletrônicos (ANTONINI *et al.*, 1998) e (GAO *et al.*, 1996).

Para entender melhor esta queda na capacidade dos eletrodos de espinélio é importante ter em conta os processos de inserção/extração de íons lítio que ocorrem no interior do espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) durante os ciclos de carga e descarga. A estrutura deste espinélio apresenta espaços intersticiais tridimensionais por onde os íons lítios são difundidos. Quando $0 < x < 1$, o processo de extração dos íons lítio do interior da estrutura do espinélio ocorre a um potencial de 4 V vs. Li/Li^+ . Nestas condições, a ciclagem do eletrodo é considerada satisfatória porque a estrutura cúbica compacta formada pelos íons oxigênio do espinélio expande e contrai de forma isotrópica durante os processos de inserção e extração dos íons lítio. Já para $1 < x < 2$, os íons lítio são inseridos na estrutura do espinélio através de uma reação que envolve duas fases e que ocorre a um potencial constante de $2,96\text{ V vs. Li/Li}^+$. Esta reação está associada com o início de uma distorção anisotrópica da estrutura cúbica resultante da transformação de uma simetria cúbica compacta formada pelos os íons oxigênio do espinélio para uma

simetria tetragonal no estado descarregado da bateria, denominada de distorção Jahn-Teller (SUN *et al.*, 2000); (OHZUKU *et al.*, 1991); (LEVI *et al.*, 2000) e (THACKERAY *et al.*, 1998). Assim, a simetria cúbica do LiMn_2O_4 (grupo espacial $Fd3m$) com os íons lítio ocupando os sítios tetraédricos passa para uma simetria tetragonal do $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (grupo espacial $F4_1/ddm$), na qual os íons lítio ocupam os sítios octaédricos. Esta mudança de simetria leva a um aumento de 16% no parâmetro de célula unitária c/a e a uma desestabilização estrutural do eletrodo. Com isso, a ciclagem do eletrodo de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ com $1 < x < 2$ não é adequada, ocorrendo uma queda de sua capacidade específica a medida que os ciclos de carga e descarga são aplicados.

Além dessa distorção, outros fenômenos são apontados como responsáveis pela acentuada queda de capacidade dos eletrodos de LiMn_2O_4 , dentre os quais pode-se citar: degradação do eletrólito na região de altos potenciais, isto é, acima de 4,4 V vs. Li/Li^+ (GUYOMARD & TARASCON, 1995) e (KANAMURA, (1999); dissolução do catodo de espinélio $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ como MnO (JANG *et al.*, 1996) e CHO & THACKERAY (1999), ou ocasionada pela reação de desproporcionamento de $2\text{Mn}^{3+}_{(s)} \rightarrow \text{Mn}^{4+}_{(s)} + \text{Mn}^{2+}_{(siv)}$ (GUMMOW *et al.*, 1994) e (THACKERAY *et al.*, 1998); instabilidade da estrutura delitiada (final da carga), por exemplo pela perda de oxigênio (GUMMOW *et al.*, 1994). Todos estes fatores parecem afetar, em diferentes proporções, o desempenho das baterias “rocking chair” e amplas modificações estão atualmente em estudo para sua melhor utilização.

1.1.3. Compósitos de polímeros condutores com óxidos

Mais recentemente, tem havido no meio científico um grande interesse em aliar as vantagens dos polímeros condutores com as dos óxidos dos metais de transição, surgindo então alguns compósitos desses dois materiais com propriedades interessantes para uso como eletrodos em baterias de íons lítio.

Inicialmente, a questão da baixa condutividade elétrica dos óxidos para a intercalação de íons lítio foi contornada pela adição de carbono (como negro de fumo), porém isto resulta em perda de massa e área ativas do material para o processo redox, além da redução da densidade aparente (GEMEAY *et al.*, 1995) pela adição de material sem nenhuma atividade eletroquímica. JANG *et al.* (1996) mostraram perdas de capacidade severas em catodos de LiMn_2O_4 com baixos

teores de carbono. Por outro lado, estudos com somente polímeros condutores como eletrodos para baterias mostraram que a capacidade de carga/descarga desses materiais é limitada pela quantidade máxima de ânions incorporados na matriz polimérica, insuficiente portanto para a construção de baterias de íons lítio de alta densidade de energia (YONEYAMA *et al.*, 1991). Assim, a exploração dos compósitos do tipo óxido/polímero condutor tem como objetivo geral aproveitar o efeito sinérgico entre os dois materiais, isto é, o polímero minimiza o problema da baixa condutividade dos óxidos metálicos, enquanto que o óxido adsorvido à matriz polimérica age como um dopante, melhorando a reação de carga/descarga do polímero condutor (KUWABATA *et al.*, 1994 e 1999). Além disso, o polímero condutor serve como matriz condutora e aglutinante ao mesmo tempo, e suas reações redox contribuem à capacidade total do eletrodo, resultando numa melhora da densidade de energia da bateria quando comparada à do óxido no qual aditivos eletroquimicamente inativos são utilizados.

Alguns estudos relatam uma melhora no desempenho de baterias de íons lítio contendo eletrodos do tipo compósitos óxido/polímero condutor com relação às baterias de íons lítio convencionais. KUWABATA *et al.* (1999) prepararam quimicamente (isto é, oxidação do monômero pirrol em solução aquosa) compósitos de $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Ppy}$ e de $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Pani}$ misturando os pós de ambos os constituintes em condições adequadas. No entanto, o catodo para a bateria foi preparado por prensagem do compósito sobre grades de Ni ou por “casting” (evaporação da solução do material) sobre uma placa de Ni. Este método de preparação do catodo apresenta algumas desvantagens com relação à processabilidade, por não ser flexível, e à estabilidade mecânica do material ativo. GEMEAY *et al.* (1995) também prepararam por via química compósitos de polipirrol com diferentes formas alotrópicas de dióxido de manganês ($\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$ e LiMn_2O_4). Entretanto, utilizaram solução aquosa ácida misturada ao óxido no banho de polimerização, coletando o material resultante na forma de pó após filtração e secagem prensando-os como pastilhas. Testes de carga e descarga desses materiais confirmaram que o polímero responde bem como material ativo e como rede condutora para o óxido semiconductor. Além disso, o compósito contendo LiMn_2O_4 apresentou maior valor de capacidade específica ($152,2 \text{ mA.h.g}^{-1}$) em relação aos compósitos dos outros óxidos embora tenha apresentado um perfil de descarga com dois platôs de potencial, o que não é desejável em baterias de lítio secundárias. Entretanto,

KUWABATA *et al.* (1999), estudando um eletrodo preparado da mesma maneira porém na ausência de aglutinante, demonstraram a existência de apenas um platô de potencial na região de 4 V indicando que o Ppy funciona bem como matriz condutora para a reação redox $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x\text{Li}^+ + xe^-$ (Eq. 1). A Tabela 1.1 apresenta alguns valores de capacidade específica para alguns materiais mais usados como catodos em baterias secundárias.

Outros autores também prepararam, sempre via química em solução, compósitos de Ppy e V_2O_5 (KUWABATA *et al.*, 2000) ou de Ppy e LiMn_2O_4 (DU PASQUIER *et al.*, 1999); (NISHIZAWA *et al.*, 1997) e mesmo de Pani e R-MnO_2 (HWANG *et al.*, 1999) ou de poli(etilenoglicol) e V_2O_5 (PROSINI *et al.*, 2001). Na maioria desses trabalhos, o objetivo é fazer um recobrimento das partículas de óxido com o polímero condutor com o intuito de melhorar os tão conhecidos problemas de diminuição da capacidade com as ciclagens e auto-descarga dos espinélios de LiMn_2O_4 e do V_2O_5 a temperaturas mais elevadas (55° C, que é aproximadamente a temperatura de operação em diferentes dispositivos). As capacidades de descarga experimentais para a maioria desses compósitos encontra-se na faixa de 60 a 120 mA.h.g⁻¹ após um mínimo de 100 ciclos. Estudos mais recentes de compósitos de uma polianilina sulfonada e V_2O_5 utilizando a técnica de Raman Ressonante (HUGUENIN *et al.*, 2001), mostraram de uma forma inequívoca a participação do polímero no processo redox do compósito, mesmo com a resposta eletroquímica deste mascarada pela resposta do óxido. Nas Figuras 1.11a - 1.11b (WINTER *et al.*, 1998) e 1.11c (conforme sugerido por ZHONG *et al.* (1989)), encontram-se esquemas do comportamento redox dos materiais para catodo: $\text{Ppy}(\text{ClO}_4^-)$, LiMn_2O_4 e $\text{Ppy}(\text{PSS}^-)$, respectivamente, durante o processo de carga e descarga.

TABELA 1.1– Capacidades específicas de descarga de alguns catodos de baterias secundárias.

material ativo	capacidade teórica/mA.h.g⁻¹	capacidade experimental /mA.h.g⁻¹
Li _{1,05} Mn ₂ O ₄	-	100-110 (AMARAL, 2001)
LiMn ₂ O ₄	148	100-110 (KOKSBANG <i>et al.</i> , 1996)
LiCoO ₂	274	120-130 (KOKSBANG <i>et al.</i> , 1996)
LiMn ₂ O ₄ /C	-	123,4 (GEMEAY <i>et al.</i> , 1995)
β-MnO ₂ /C	-	102,7 (GEMEAY <i>et al.</i> , 1995)
Ppy	-	54 (PANERO <i>et al.</i> , 1998)
Ppy(BF ₄ ⁻)	89	65 (KOKSBANG <i>et al.</i> , 1996)
Ppy(ClO ₄ ⁻)	-	46 (OLIVEIRA-KAIBARA, 2001)
Ppy(ClO ₄ ⁻)	136	64,5 (KUWABATA <i>et al.</i> , 1999)
Ppy(LiMn ₂ O ₄)	-	123 (KUWABATA <i>et al.</i> , 1999)
Ppy(LiMn ₂ O ₄)	-	152,2 (GEMEAY <i>et al.</i> , 1995)
Ppy(β-MnO ₂)	-	85,9 (GEMEAY <i>et al.</i> , 1995)
Ppy(PSS ⁻)	-	110 (MOMMA <i>et al.</i> , 1994)

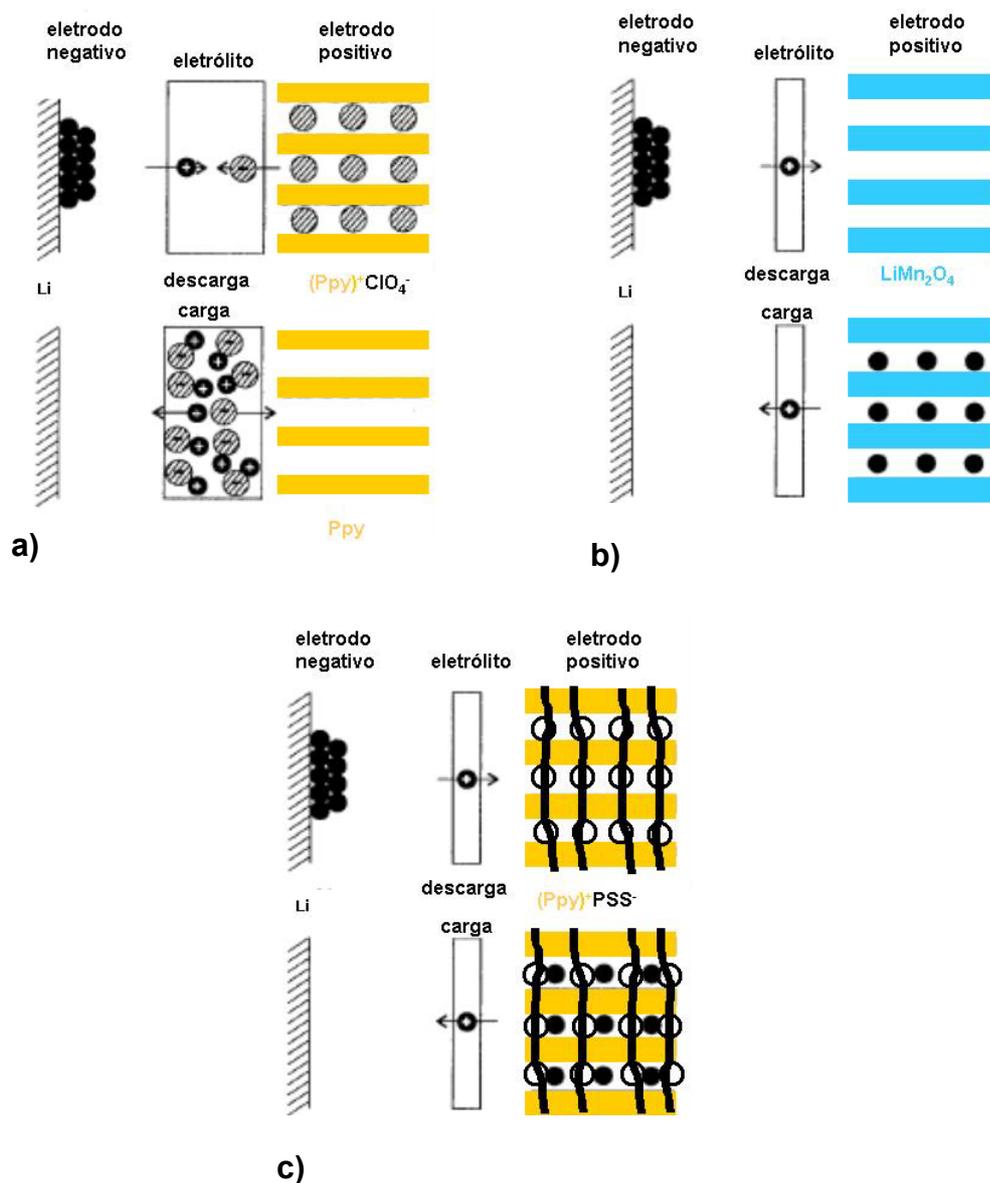


FIGURA 1.11 – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo: (a) Ppy(ClO_4^-), (b) LiMn_2O_4 e (c) Ppy(PSS^-).

O processo de carga/descarga da maioria dos polímeros condutores está associado à inserção/desinserção de ânions (X^-) no eletrodo positivo para a compensação de cargas (Fig. 1.11a). Conseqüentemente, segundo Winter *et al.* (1998), a concentração do eletrólito muda durante as ciclagens pois durante a descarga, há a formação de sal por cátions provenientes do eletrodo negativo e ânions do eletrodo positivo. Desta maneira, seria necessário o reabastecimento contínuo de solvente, suficiente para retirar o sal LiX formado. Isto é desfavorável

para a energia específica e operação da bateria, sendo ainda uma limitação do uso de polímeros eletroativos como o polipirrol e a polianilina, por exemplo. Foi na tentativa de solucionar este inconveniente que Momma *et al.* (1994) utilizaram o poliânion PSS⁻ juntamente com o polipirrol, como já descrito no ítem 1.1.1.4, obtendo uma capacidade específica de cerca de 110 mA.h.g⁻¹.

Em estudos de Kuwabata *et al.* (1999), o composto Ppy(LiMn₂O₄) apresentou capacidade específica superior ao composto LiMn₂O₄/C, porém o desbalanço na concentração do eletrólito durante os testes de carga/descarga persistiu. Entretanto, os próprios autores sugerem que se o desbalanço for de até 8 % do total da capacidade do composto não seria difícil de se desenvolver uma bateria de lítio de alto desempenho. Em um trabalho anterior, Kuwabata e colaboradores (GEMEAY *et al.*,1999) propuseram que este composto se comportaria como ilustrado na Figura 1.12, onde o óxido permaneceria negativamente carregado funcionando, portanto, como um compensador de carga fixo para o polipirrol (como no caso de compostos feitos com o polímero perfluorosulfonato (Nafion)), ou seja, atuando conforme um poliânion. Assim, no processo de descarga do composto íons lítio entrariam na estrutura do polímero para contrabalancear a carga parcial negativa do espínio e também na estrutura do mesmo, segundo a reação já descrita na equação 1.

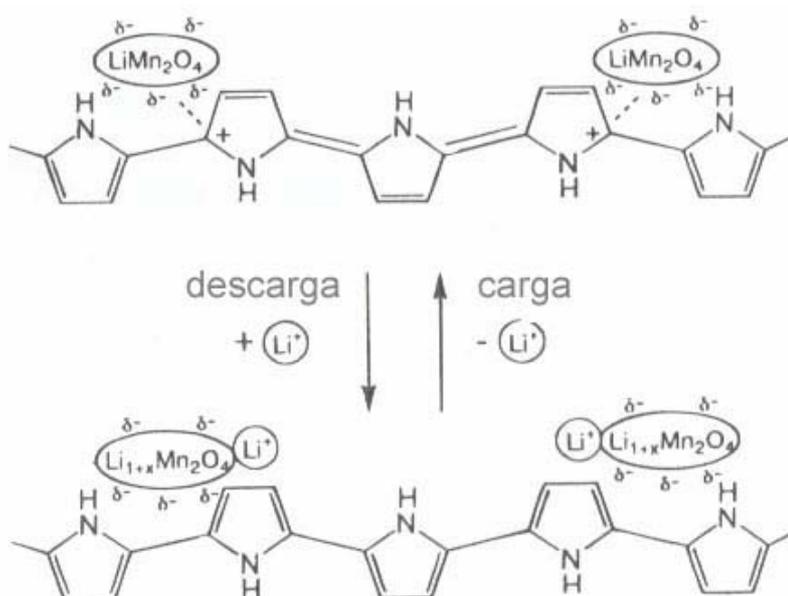


FIGURA 1.12 – Esquema do processo de carga/descarga do eletrodo positivo Ppy/LiMn₂O₄ (GEMEAY *et al.*,1999).

1.2. INTRODUÇÃO CONCEITUAL SOBRE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Quando usada para estudar sistemas eletroquímicos, a EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) é uma poderosa ferramenta podendo fornecer uma variedade de informações a respeito de um determinado sistema (MACDONALD, 1981, 1982, 1987; WALTER, 1986; OLDHAM & MYLAND, 1994; OLIVEIRA-BRETT & BRETT, 1996; EG&G – nota técnica). A técnica pode fornecer informações *cinéticas* (R_{ct} - resistência à transferência de carga, C_{dl} – capacitância da dupla camada elétrica), *do material* (capacitância, constante dielétrica, concentração de defeitos), informações sobre a interface (porosa, lisa etc.) e também *da solução* (R_s – resistência da solução).

Quando comparada às técnicas dc, a EIE apresenta várias vantagens: mínima perturbação no sistema, possibilidade de medição em eletrólito com baixa condutividade, de representação de uma célula eletroquímica por modelo puramente eletrônico e de estudo simultâneo de processos com distintos tempos de relaxação, ou seja, a diferentes constantes de tempo.

Na teoria dc, a resistência R de um sistema linear é definida pela Lei de Ohm:

$$E = R I \quad (1.1)$$

onde E é a diferença de potencial aplicado, I a corrente que flui pelo sistema e a resistência é o elemento que impede a passagem de elétrons num circuito dc. Usando-se a Lei de Ohm, pode-se aplicar um potencial dc a um circuito, medir a corrente resultante e calcular a resistência. Pode-se ainda determinar um dos termos da equação se os outros dois forem conhecidos. Valores de potencial são medidos em *volts* (V), corrente em *ampères* (A), e a resistência em *ohms* (Ω).

Em um circuito ac, onde a frequência é diferente de zero, a equação análoga é:

$$E = Z I \quad (1.2)$$

Como na equação 1.1, E e I são definidos como *potencial* e *corrente*, respectivamente, e Z é a *impedância*, o equivalente ac da resistência. Valores de impedância também são medidos em *ohm* (Ω). No caso de um sistema ac, não somente resistores impedem a passagem de corrente mas também *capacitores* (retardam o sinal) e *indutores* (adiantam o sinal).

Uma perturbação ac de potencial é representada por:

$$E(t) = A \text{ sen } (\omega t) \quad (1.3)$$

Quando o sistema é perturbado pela forma representada acima (eq. 1.3), ele responderá com uma outra onda senoidal, porém defasada por um ângulo θ , isto é:

$$I(t) = A \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad (1.4)$$

onde A é a amplitude máxima, $I(t)$ é a corrente instantânea, ω é a frequência, t é o tempo e θ é o ângulo de defasagem.

A *análise vetorial* é um método conveniente para caracterizar uma função ac, pois pode-se descrever a onda em termos de sua amplitude e fase.

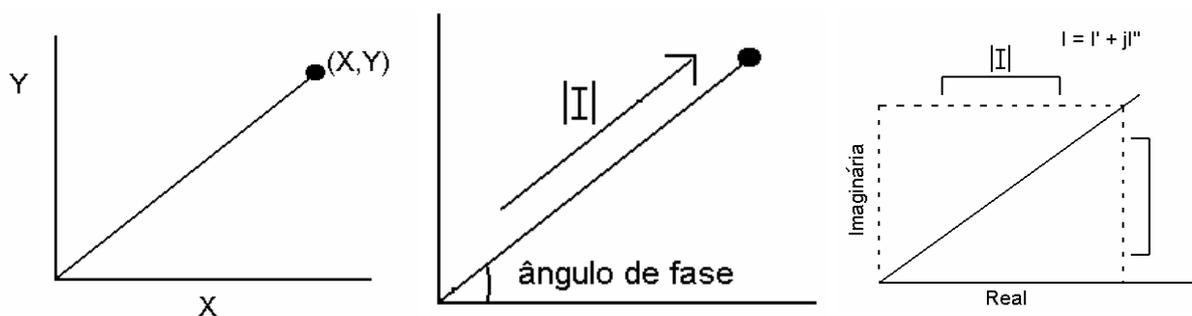


FIGURA 1.13 – Vetor em função das coordenadas X e Y. FIGURA 1.14 – Vetor em função de ângulos e magnitude. FIGURA 1.15 – Vetor em termos de coordenadas real (I') e imaginária (I'').

Na Figura 1.13 o ponto final do vetor pode ser descrito em função de um par de coordenadas (x,y) formada pelas componentes x (em fase) e y (fora de

fase). Na Figura 1.14, o vetor é não ambigüamente definido pelo ângulo de fase (θ) e magnitude de corrente ($[I]$). A Figura 1.15 mostra uma análise mais conveniente para análises numéricas. Os eixos são definidos como real e imaginário. Usando a convenção de números complexos, um vetor de corrente ac pode ser definido como a soma das componentes real e imaginária .

$$I_{total} = I' + I''j \quad (1.5)$$

onde $j = (-1)^{1/2}$. Usando a equação 1.2 pode-se calcular o vetor impedância como o quociente dos vetores potencial e corrente .

$$Z_{total} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (1.6)$$

A expressão de vetor resultante para a impedância ac é a soma das coordenadas real e imaginária, ou seja:

$$Z_{total} = Z' + Z''j \quad (1.7)$$

Por analogia entre as Figuras 1.14 e 1.15, pode-se expressar o módulo da impedância como

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (1.8)$$

e o ângulo de fase como:

$$tg \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (1.9)$$

Contudo, tem-se que a **impedância** pode ser definida como a constante de proporcionalidade entre o potencial e a corrente num *sistema ac*. Pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é a componente real e a capacitância e a indutância são componentes imaginárias e pode descrever a resposta de um circuito a uma corrente alternada ou voltagem em função da frequência.

Esta teoria permite caracterizar o sistema eletroquímico em termos de **circuitos elétricos equivalentes** considerando-se que a interface de um eletrodo sofrendo por uma reação eletroquímica é tipicamente análoga a um circuito eletrônico consistindo de uma combinação específica de resistores e capacitores. As equações de impedância para vários elementos de circuitos elétricos equivalentes demonstram que um **resistor** não tem componente imaginário. O ângulo de fase é zero, ou seja, a corrente está em fase com o potencial. Ambos, corrente e impedância são independentes da frequência.

Por outro lado, a impedância de um **capacitor** não tem componente real. A componente imaginária é uma função da capacitância e da frequência. A corrente através de um capacitor está defasada de 90 graus com o potencial. Como a impedância de um capacitor varia inversamente com a frequência, a altas frequências um capacitor atua como um curto circuito, e a impedância tende a zero. Já o indutor se assemelha ao capacitor puro diferenciando-se somente na defasagem de ângulo que é em direção oposta à do capacitor. Quando a frequência aumenta, a impedância de um indutor aumenta. Ele atua como um curto circuito a baixas frequências e apresenta altos valores de impedância a altas frequências.

Para determinar a impedância total de uma combinação de elementos simples, utilizam-se os valores de impedância de cada componente individualmente. Para dois circuitos simples em série, a impedância total é a soma vetorial dos valores de impedância individual:

$$Z_s = Z_1 + Z_2 \quad (1.10)$$

Em uma representação mais complexa, as partes reais devem ser somadas juntas para formarem a componente real da série e as partes imaginárias devem ser adicionadas para formarem a componente imaginária da combinação, ou seja:

$$Z_s' + jZ_s'' = (Z_1' + Z_2') + j(Z_1'' + Z_2'') \quad (1.11)$$

Os dados de impedância, depois de coletados, podem ser colocados numa variedade de gráficos sendo que cada formato oferece vantagens específicas para as características de interesse de um determinado sistema sob estudo. Os dois

formatos mais comuns são o gráfico de Nyquist (gráfico do plano complexo ou gráfico de Cole-Cole) e o gráfico de Bode.

A Figura 1.16 mostra um gráfico do plano complexo representando um comportamento básico e ideal para um polímero eletroativo (OSAKA *et al.*, 1991). Nessa figura são definidas três regiões: um semi círculo a altas frequências, uma relação linear com uma inclinação de 45° a médias frequências e uma linha vertical a baixas frequências, as quais correspondem, respectivamente, a um processo de transferência de carga, a um condutor difusional e a uma limitação da difusão de espécies iônicas no polímero. Entretanto, nem sempre o comportamento encontrado em sistemas reais pode ser compreendido conforme o esquematizado.

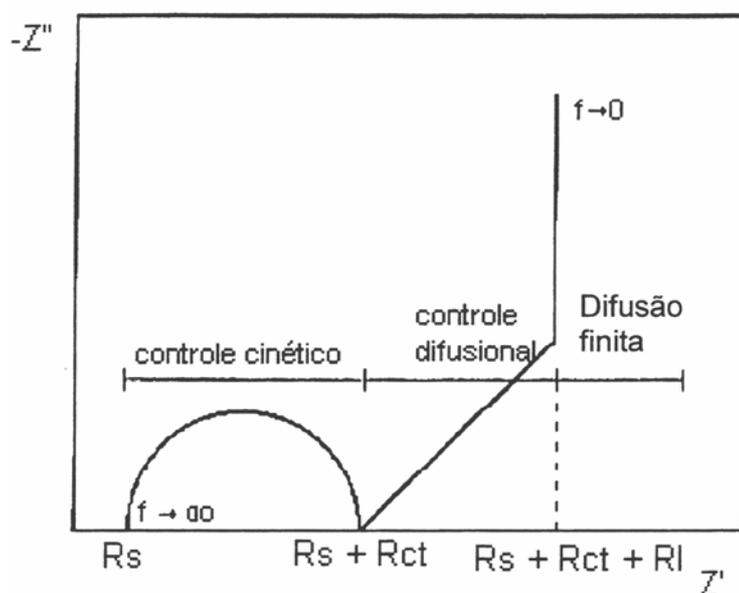


FIGURA 1.16 – Representação esquemática de um diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo, onde R_s = resistência da solução, R_{ct} = resistência à transferência de carga e R_l = resistência limite.

A representação no plano complexo apresenta algumas vantagens: é fácil ver os efeitos da resistência ôhmica (R_Ω) ou R_s e estimá-la, sendo que não se observa variação da forma da curva quando há mudanças em R_Ω ; por outro lado, dá ênfase aos elementos em série, permitindo o cálculo de R_Ω e da resistência de transferência de carga (R_{ct}). Entretanto, este tipo de representação também apresenta desvantagens, pois a frequência não é explícita e quando uma das impedâncias é muito maior que a outra, a escala do gráfico é dominada pela maior, mascarando a menor. De um modo geral, para o polímero no estado oxidado

(condutor), o circuito equivalente pode ser descrito como uma combinação de um resistor e um capacitor em série (RUBINSTEIN & SABATANI, 1987), facilitando a estimativa de parâmetros úteis tais como a resistência e a capacidade do filme polimérico.

Por outro lado, a Figura 1.17 mostra como é representado um gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples. A representação de Bode também apresenta algumas vantagens: é possível interpretar como a impedância depende da frequência; dá-se o mesmo peso para os diferentes intervalos de frequência uma vez que trabalha-se em escala logarítmica; permite o cálculo da R_{Ω} e R_{ct} por meio dos platôs; além disso, quando o coeficiente angular de $\log |Z|$ vs. $\log \omega$ é -1 , $-1/2$ ou $-1/4$ pode-se ter informações a respeito do mecanismo da reação (nos dois últimos, controle difusional). A sua principal desvantagem é que a forma do gráfico varia quando o valor dos elementos variam.

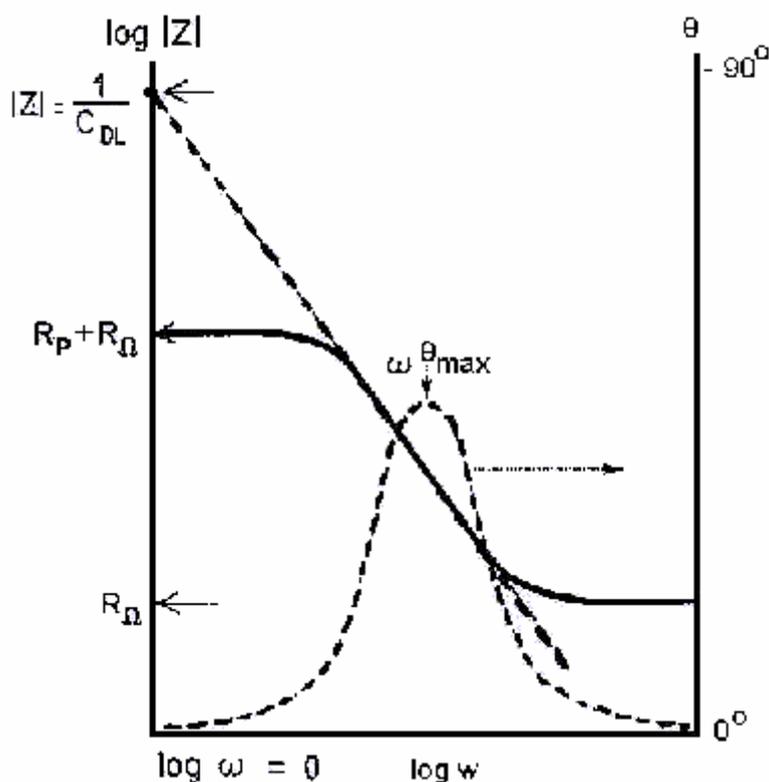


FIGURA 1.17 – Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ELETRODOS E ELETRÓLITOS

2.1.1. Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi a fibra de carbono seca, devidamente tratada (vide abaixo), de aproximadamente 2 cm² de área geométrica aparente, presa entre duas placas de Teflon[®] (10 cm x 1 cm x 2 mm) juntamente com uma lâmina condutora de platina e outra de cobre (Figura 2.1). O conjunto era então envolto com fita Teflon[®] unindo todas as partes.

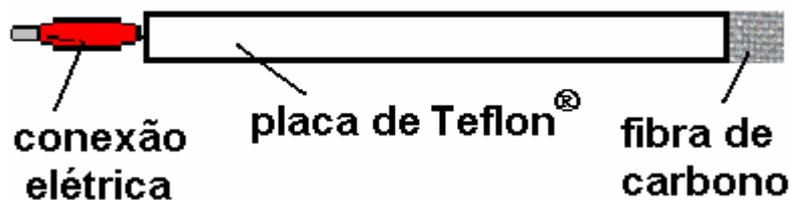


FIGURA 2.1 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho.

Para a utilização mais eficiente da fibra de carbono, livrando-a de possíveis impurezas e favorecendo sua molhabilidade, era necessário um pré-tratamento já descrito por ANDRADE (1998). Este pré-tratamento consistia em submeter uma porção da fibra a um tratamento térmico em mufla (EDG Equipamentos, modelo 1800) a uma temperatura de 450 °C, por uma hora, submergí-la em uma solução aquosa de H₂SO₄ concentrado (Mallinckrodt[®]), título 98,5% e grau de pureza P.A., 50% v/v, previamente aquecida, até no máximo 70 °C (50-70 °C), mexendo periodicamente. Em seguida a fibra era lavada várias vezes com água desionizada (Milli-Q, Millipore[®]) e por fim, deixada em água por no mínimo 24 h antes do uso.

O perfil voltamétrico da fibra de C era checado antes das eletrossínteses; caso houvesse evidência de alguma impureza, a fibra de carbono era submetida novamente ao processo de limpeza descrito acima.

2.1.2. Eletrodo de referência

Utilizou-se nos experimentos como eletrodo de referência o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) com ponta de platina (Figura 2.2). O eletrodo foi confeccionado neste laboratório e sistematicamente checado antes da realização de qualquer medida.

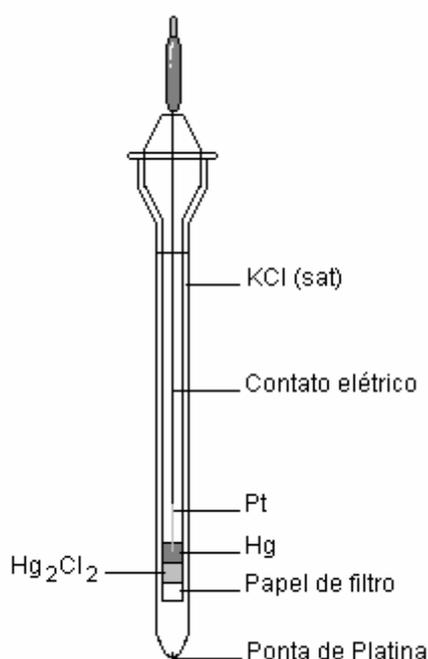


FIGURA 2.2 – Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado.

2.1.3. Contra-eletrodo

O contra-eletrodo (Figura 2.3) utilizado nos experimentos foi uma placa de grafite (3 cm x 1 cm x 2 mm) Carbomec[®] CM-10, possibilitando prático processo de limpeza após o uso: lixamento da superfície com lixa d'água 400 e lavagem com água desionizada (Milli-Q Millipore[®]). Em estudos anteriores (OLIVEIRA-KAIBARA,

2001), por vezes era observado após os processos de polimerização que o então contra-eletródo, de fio de platina, contaminava-se demasiadamente. Desta forma, a limpeza da platina por exposição a uma chama redutora era, muitas vezes, insuficiente, sendo necessário um ataque químico (1 H₂SO₄: 1 H₂O₂) para efetivá-la.



FIGURA 2.3 – Representação esquemática do contra-eletródo.

2.1.4. Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para a síntese e caracterização dos filmes de polipirrol e dos compósitos Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e Ppy(PSS⁻)/FC era composta por um corpo de vidro, de um único compartimento, com capacidade para aproximadamente 50 mL de solução eletrolítica e por uma tampa com entradas para três eletrodos e sistema borbulhador de gás inerte, conforme esquema na Figura 2.4.

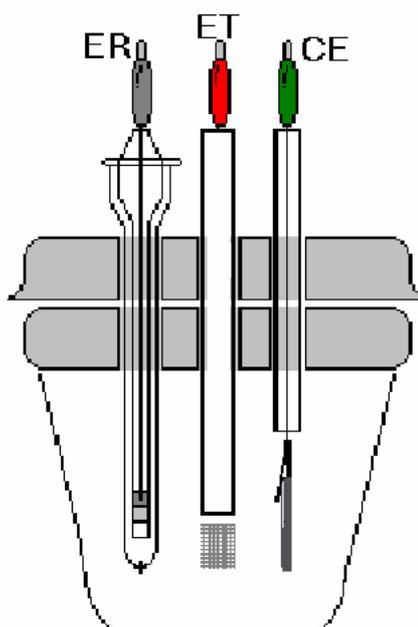


FIGURA 2.4 – Representação esquemática da célula eletroquímica. ET: eletrodo de trabalho; CE: contra-eletródo; ER: eletrodo de referência.

2.1.5. Soluções eletrolíticas

O eletrólito usado na eletropolimerização do monômero pirrol (0,1 mol L⁻¹) foi uma solução de LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ / acetonitrila contendo 2% de H₂O. Um estudo realizado por OTERO & RODRIGUEZ (1993) revelou que obtinham-se maiores valores de carga nos polímeros de polipirrol, quando eletrossintetizados em soluções de acetonitrila contendo certa quantidade de água (a porcentagem ótima foi de 2%), se comparada com soluções contendo somente acetonitrila. No caso da eletrossíntese do compósito de polipirrol contendo o óxido Li_{1,05}Mn₂O₄ uma massa pré-determinada do mesmo (vide item 3.2) era adicionada ao eletrólito; já quando continha o dopante poliestireno sulfonato de sódio (PSS), o mesmo era primeiramente solubilizado no pequeno volume de água do eletrólito, visto sua baixa solubilidade em meio orgânico, para depois ser misturado ao restante do eletrólito. A quantidade deste ânion polimérico foi de 1% em massa com relação à massa do monômero pirrol.

Os eletrólitos usados nos testes de estabilidade eletroquímica foram LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ / acetonitrila e LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ / carbonato de propileno. Para estudar as propriedades elétricas do compósito através de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizou-se o LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ / carbonato de propileno e um eletrólito teste de KCl 0,1 mol L⁻¹. Para os testes de carga/descarga o eletrólito foi uma solução 1 mol L⁻¹ de LiClO₄ (Aldrich[®], pureza 99,9 %) em carbonato de propileno anidro (Aldrich[®], pureza 99,7 %) seco previamente em peneira molecular (Sphinx[®]; tipo Z; grau 4A-8).

Para a preparação das soluções anteriores utilizou-se perclorato de lítio (Acros Organics[®]), poliestireno sulfonato de sódio de peso atômico 70.000 (Aldrich[®]), acetonitrila (HPLC) e carbonato de propileno (Backer[®]). O espinélio Li_{1,05}Mn₂O₄ já era produzido neste laboratório para outros estudos e foi obtido pela reação em estado sólido entre o dióxido de manganês eletrolítico e o hidróxido de lítio (Riedel[®] PA), mantendo-se a razão molar Mn/Li em 2,00/1,05 (AMARAL, 2001). Em estudo de Amaral (2002), o diâmetro das partículas foi determinado obtendo-se para d₁₀^{*}, d₅₀^{*} e d₉₀^{*}, respectivamente, 0,17 μm, 1,27 μm e 9,36 μm (d_x^{*}).

O monômero pirrol 99% (Acros Organics[®]) foi previamente purificado por destilação sob pressão reduzida a uma temperatura de aproximadamente 60°C.

O destilado foi então transferido para um frasco de vidro escuro e armazenado sob refrigeração. As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada e desionizada em um sistema Milli-Q (Millipore®).

Em todos os experimentos, com exceção dos testes de estabilidade e impedância eletroquímica, as soluções eletrolíticas foram desaeradas com N₂ (Air Liquid®) e mantidas a temperatura de 23 ± 1 °C. A presença de oxigênio dissolvido no eletrólito pode apresentar problemas como reação com radicais intermediários que são reduzidos no eletrodo auxiliar formando hidróxido durante o processo de polimerização (WALLACE *et al.*, 1997).

2.2. EQUIPAMENTOS E METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

2.2.1. Equipamentos

As eletrossínteses dos filmes de Ppy, os testes de estabilidade eletroquímica e os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos em um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 Autolab - Echochemie, interfaceado a um microcomputador para aquisição e registro de dados.

A caracterização física foi feita em um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo DSM 960 ou em um Stereoscan 440 e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX) no equipamento da marca Link eXLII.

Os testes de carga e descarga foram realizados em uma GLOVE BOX – LABCONCO (modelo 50600) com umidade controlada (< 10 ppm de H₂O) pela passagem de argônio (procedência Air Liquid, pureza de 99,999 %).

2.2.2. Caracterização eletroquímica do substrato

Os perfis voltamétricos da fibra de carbono foram obtidos por Voltametria Cíclica (Varredura Linear de Potenciais) e realizados para a caracterização do substrato antes de cada eletrossíntese. Assim, os eletrodos eram ciclados dentro de um intervalo de potenciais previamente determinado, de modo que as regiões correspondentes à decomposição do eletrólito aquoso eram evitadas. Para o eletrodo de fibra de carbono, os limites de potenciais foram iguais a -0,4 V e 0,8 V, conforme metodologia estabelecida neste laboratório (CANOBRE, 2001).

A velocidade de varredura (v) das voltametrias cíclicas era de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e realizada durante 10 ciclos para que fosse obtido um perfil voltamétrico característico e estável para a fibra de carbono (OLIVEIRA-KAIBARA, 2001). Após este procedimento, iniciavam-se as eletrossínteses de polipirrol.

2.2.3. Eletrossíntese dos compósitos de polipirrol / fibra de carbono

Os filmes de polímero condutor foram sintetizados eletroquimicamente pelo método potenciostático (ou cronoamperométrico) aplicando-se um potencial de $0,8 \text{ V}$ (vs. ECS) por um tempo de 2500 s (OLIVEIRA-KAIBARA *et al.*, 2002). É importante ressaltar que estas condições otimizadas em estudos anteriores não incluíam a *agitação do eletrólito* e considerando que os novos compósitos são constituídos por um precursor totalmente insolúvel, o $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$, e outro parcialmente solúvel, o PSS, no eletrólito de síntese, esta condição esteve presente em todas as eletrossínteses. Desta maneira, estabeleceu-se que *previamente* à eletrossíntese, o eletrólito contendo o óxido deveria ser agitado ultrassonicamente por 300 s para a dispersão do mesmo e apesar da agitação mecânica ($\sim 400 \text{ rpm}$) isolada não ter causado bons efeitos de dispersão, foi utilizada *durante* a eletrossíntese para possibilitar a manutenção da suspensão no decorrer do experimento. Para os eletrólitos contendo PSS além do óxido, depois de sua dissolução em água (vide ítem 2.1.5) era misturado ao restante do eletrólito e assim prosseguiram as agitações da mesma maneira.

2.2.4. Testes de estabilidade eletroquímica

Os filmes poliméricos crescidos foram submetidos a testes de estabilidade eletroquímica, ciclados em eletrólitos sem o monômero. Realizaram-se 200 ciclos voltamétricos para a verificação do comportamento do filme polimérico quanto a sua capacidade de armazenagem de carga. A velocidade de varredura foi $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e os limites de potenciais catódico e anódico foram de $-0,4 \text{ V}$ a $0,8 \text{ V}$ ou $-0,4 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ECS.

2.2.5. Caracterização física dos filmes poliméricos

A observação da morfologia dos filmes foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) realizada como análise complementar. As micrografias foram realizadas com aumentos de 1000, 3000 e 5000 vezes.

2.2.6. Medidas dos parâmetros elétricos por EIE

Com relação aos estudos de impedância em sistemas envolvendo os polímeros condutores, diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura (PARK *et al.*, 2002) (LÁNG, UJVÁRI e INZELT, 2001) (REN & PICKUP, 1995) (KILLIAN *et al.*, 1996), diversificando as tentativas em se estabelecer uma relação entre o sistema estudado e circuitos equivalentes relativamente simples, constituídos por componentes resistivos, capacitivos ou difusionais.

Neste trabalho, as análises para a resposta em frequência dos compósitos poliméricos sobre fibra de carbono foram realizadas com filmes recém preparados. As respostas em frequência foram medidas sob condições potencioestáticas em potenciais d.c., preliminarmente, iguais a 0,0 V, 0,4 V e 0,8 V, e posteriormente, a cada 200 mV no intervalo de – 0,6 V a 0,6 V. Precedendo a medida, o eletrodo permanecia polarizado por um tempo de 600 s, antes de submetê-lo à perturbação a.c., para a garantia de um perfeito estado estacionário. As análises foram tomadas em um intervalo de frequências que variava de 10 mHz a 10 kHz, aplicando-se um potencial de perturbação a.c. de 10 mV (rms).

2.2.7. Testes de carga e descarga

Os ensaios de carga e descarga foram realizados como testes preliminares simulando uma bateria secundária. Como anodo, utilizou-se o lítio metálico e como catodo os diferentes compósitos de Ppy (todos os compósitos foram previamente secos a vácuo a 50 °C por 12 horas). O intervalo de potenciais de corte foi de 2,5 V (eventualmente, 2,0 V ou 2,2 V) a 4,0 V vs. Li/Li⁺ e a densidade de corrente foi 0,1 mA cm⁻² (CANOBRE, 2001) e 0,4 mA cm⁻² para comparação. Para cada filme foram realizados no mínimo 20 ciclos de carga e descarga.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICA E FÍSICA DO SUBSTRATO

Em estudos anteriores realizados neste laboratório (ANDRADE, 1998), a caracterização eletroquímica do substrato fibra de carbono era realizada em solução aquosa ácida e um perfil voltamétrico capacitivo (Figura 3.1) confirmava a eficiência do procedimento de limpeza de sua superfície (vide item 2.1.1), tornando-a livre de impurezas e contaminantes, pois estes, adsorvidos na fibra poderiam gerar pequenos picos redox no perfil voltamétrico. Assim, neste trabalho, após reproduzido um perfil voltamétrico nas mesmas condições, realizou-o em meio eletrolítico predominantemente orgânico obtendo-se o perfil voltamétrico da Figura 3.2, que apresenta comportamento característico de material relativamente resistivo (isto é, $I \propto E$ com coeficiente angular positivo). Esta característica, por sua vez, não impede seu uso como substrato no crescimento de filmes de polímeros condutores (ANDRADE, 1998). Na Figura 3.3 encontra-se a micrografia referente ao substrato de fibra de carbono, onde pode-se observar sua constituição com microfibras regulares, bastante homogêneas e de grande área superficial.

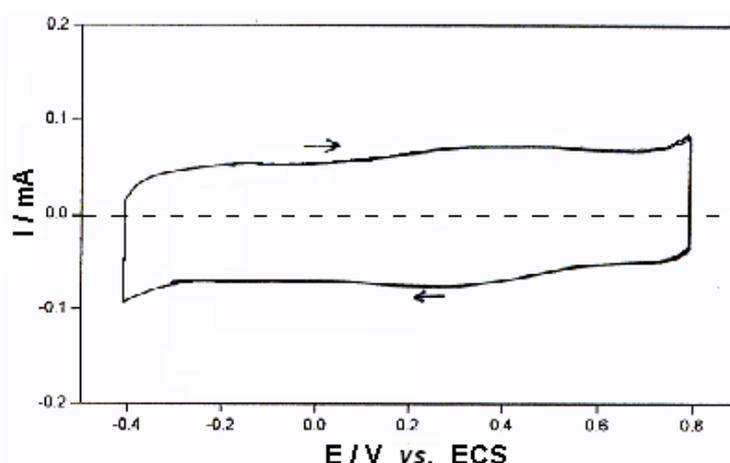


FIGURA 3.1 - Perfil voltamétrico de um eletrodo de fibra de carbono ($A^* \cong 2 \text{ cm}^2$), obtido em solução aquosa de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

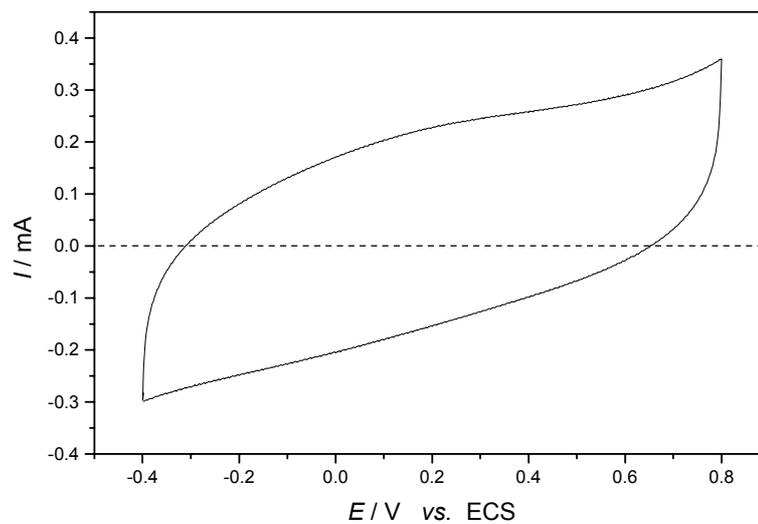


FIGURA 3.2 - Perfil voltamétrico de um eletrodo de fibra de carbono ($A^* \cong 2 \text{ cm}^2$), obtido em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ /acetonitrila + 2% de H_2O , $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

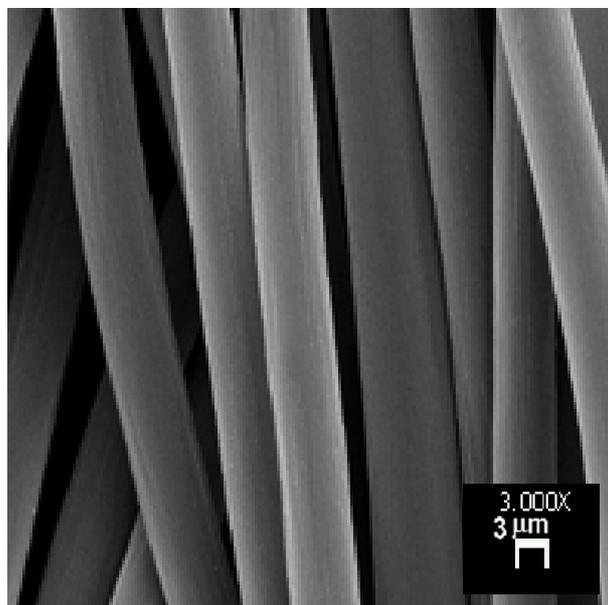


FIGURA 3.3 – Micrografia de MEV correspondente ao substrato fibra de carbono (aumento de 3000 X).

3.2. ELETROSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS DIFERENTES COMPÓSITOS DE Ppy/FC

Para a eletrossíntese dos compósitos de Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC foi necessário um estudo para quantificar-se a massa de óxido que deveria ser utilizada. Assim, em testes iniciais, utilizou-se 2 g.L⁻¹ de óxido no eletrólito e variou-se o método de dispersão do mesmo na solução: **a) pré-agitação ultrassônica** do óxido por 300 s, antecedendo a eletrossíntese, e **b)** o procedimento de pré-agitação foi mantido, porém, agitando-se o óxido juntamente com o monômero pirrol. Na Figura 3.4 encontram-se os cronoamperogramas referentes a estes crescimentos, juntamente com o cronoamperograma de um filme de polipirrol somente (sem agitação), e outro em que a concentração de óxido era menor (1 g.L⁻¹). Observou-se que, em geral, a presença do óxido durante a eletropolimerização favorece a obtenção de carga anódica, sendo muito superior quando comparada à do filme de polipirrol somente e que por sua vez, a diminuição da concentração do óxido praticamente não alterou este comportamento. Além disso, verificou-se que a *agitação ultrassônica* isolada do óxido ou em conjunto com o monômero não trouxe diferenças significativas neste sentido.

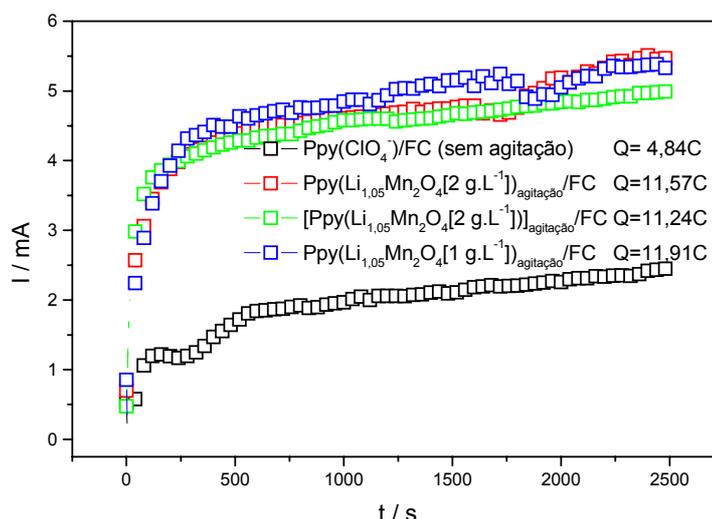


FIGURA 3.4 - Cronoamperogramas referentes às eletrossínteses dos compósitos: Ppy(ClO₄⁻)/FC (sem qualquer agitação) (□), Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)_{agitação}/FC (método a) (◻), [Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)]_{agitação}/FC (método b) (◻) e Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄[1 g.L⁻¹])_{agitação}/FC (◻) ; E= 0,8 V por 2500 s, em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / acetonitrila contendo 0,1 mol.L⁻¹ do monômero pirrol + 2% de H₂O.

Nas figuras 3.5a e 3.5b encontram-se, respectivamente, as micrografias dos compósitos Ppy(ClO_4^-)/FC e Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [2 g.L⁻¹])_{agitação}/FC verificando-se uma extrema mudança no recobrimento da fibra: no primeiro tem-se um filme fino e compacto; já o segundo apresenta morfologia globular presente na maior parte das fibras.

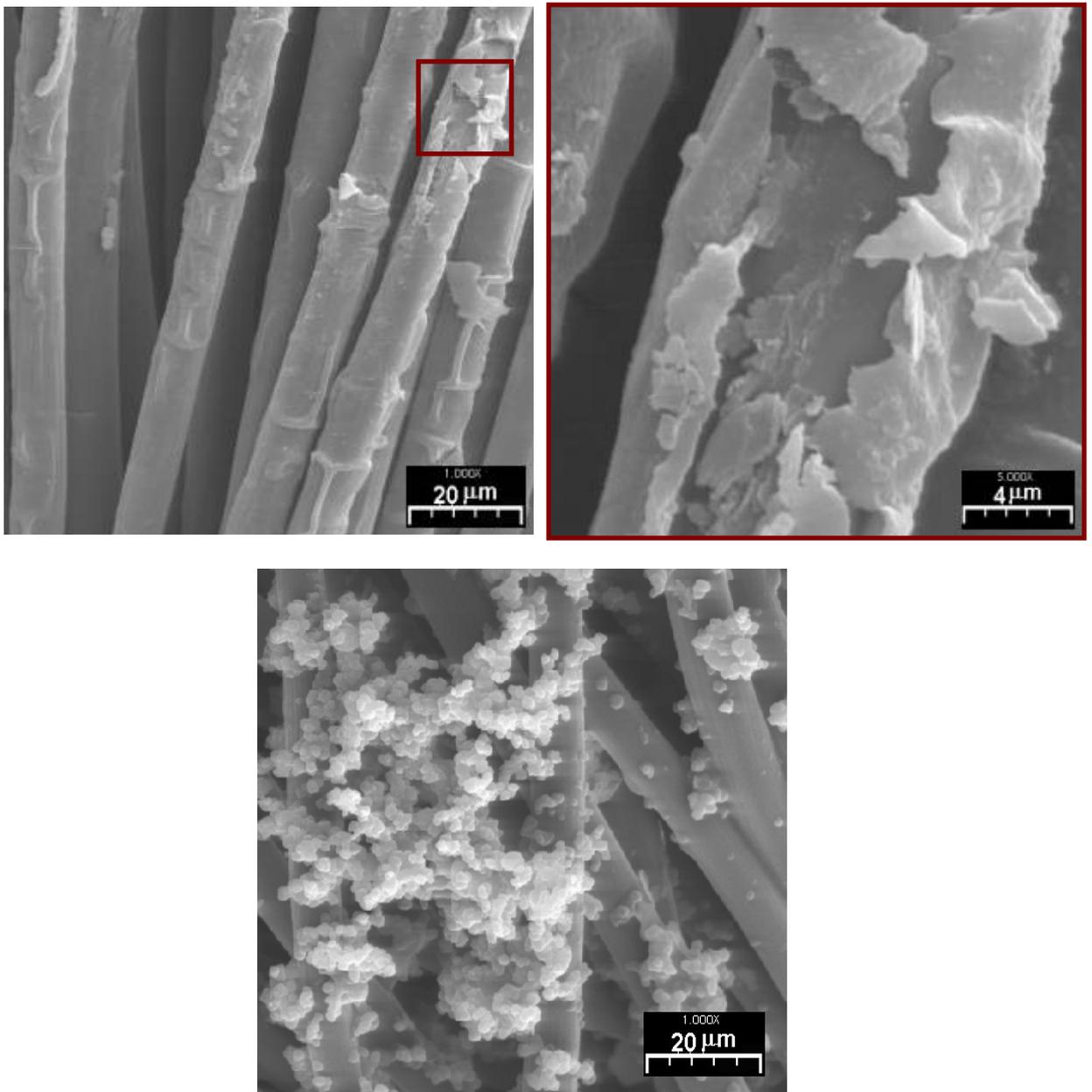


FIGURA 3.5 - Micrografias de MEV dos compósitos: a) Ppy(ClO_4^-)/FC (no detalhe, região onde o filme rompeu-se sendo possível a visualização da fibra de carbono) e b) Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [2 g.L⁻¹])_{agitação}/FC.

A observação que, após a eletrossíntese, muito óxido remanescente permanecia em solução e de que os filmes apresentavam-se excessivamente espessos e dendríticos levou a outros testes: neles utilizaram-se menores concentrações de óxido: 1, 0,5, 0,25 e 0,12 g.L⁻¹ e *agitação mecânica* durante o experimento, além da *pré-agitação ultrassônica*. Os perfis I vs. t obtidos durante as respectivas eletrossínteses encontram-se na Figura 3.6.

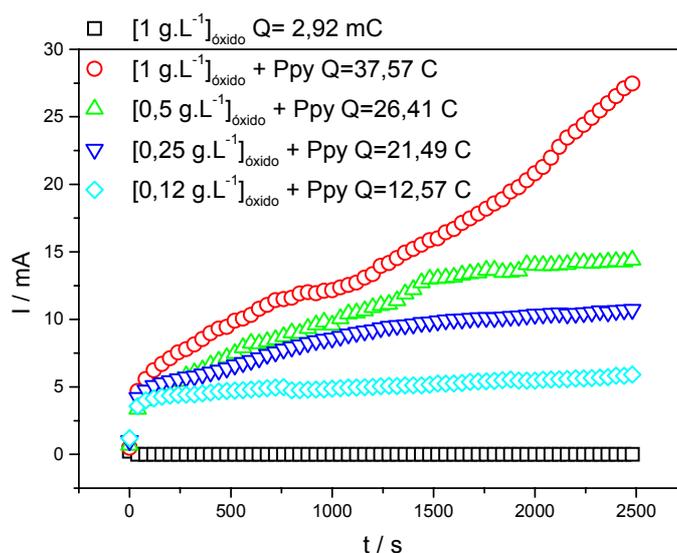


FIGURA 3.6 - Cronoamperogramas referentes às eletrossínteses dos compósitos de Ppy(óxido)/FC para diferentes concentrações de óxido (E= 0,8 V por 2500 s, em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / acetonitrila contendo 0,1 mol.L⁻¹ do monômero pirrol + 2% de H₂O), mais o teste branco somente com o óxido.

Realizou-se também um “branco”, somente com o óxido na ausência de monômero, para comparação (vide micrografia na Fig. 3.7a). Verificou-se, neste caso, que não houve um bom desempenho eletroquímico, verificado pela pequena carga adquirida se comparada às mesmas condições mas em presença do polipirrol, passando de aproximadamente 3 mC para 40 C (no Apêndice 1 encontra-se uma réplica deste cronoamperograma). Isto reforça a idéia da sinergia do monômero com o óxido, ou seja, a presença concomitante dos dois resulta em características que se somam e se beneficiam, superando aquelas de quando isolados.

Contudo, estes perfis revelaram a possibilidade de se diminuir a concentração de óxido no eletrólito com a formação de um filme mais homogêneo (Figs. 3.7b e c), sem que houvesse queda excessiva na carga adquirida durante o crescimento. É importante ressaltar que, nestes casos, mais importante que a magnitude de carga adquirida seria sua estabilidade e além disso, a estabilidade mecânica do compósito formado. Assim, uma freqüente preocupação foi com a formação de dendritas nas laterais da fibra, como pode ser visto na Figura 3.8, por tornarem-se regiões de grande instabilidade mecânica. No entanto, estas foram intensamente minimizadas com a diminuição da concentração de óxido no eletrólito.

Desta forma, estabeleceu-se que a concentração ótima de óxido no eletrólito deveria ser $0,12 \text{ g.L}^{-1}$, ocasionando a formação de um compósito com regiões nodulares proporcionadas pelo óxido, distribuídas de maneira homogênea pela FC, com menos dendritas e com uma carga anódica adquirida na eletrossíntese bastante significativa (Fig. 3.7c).

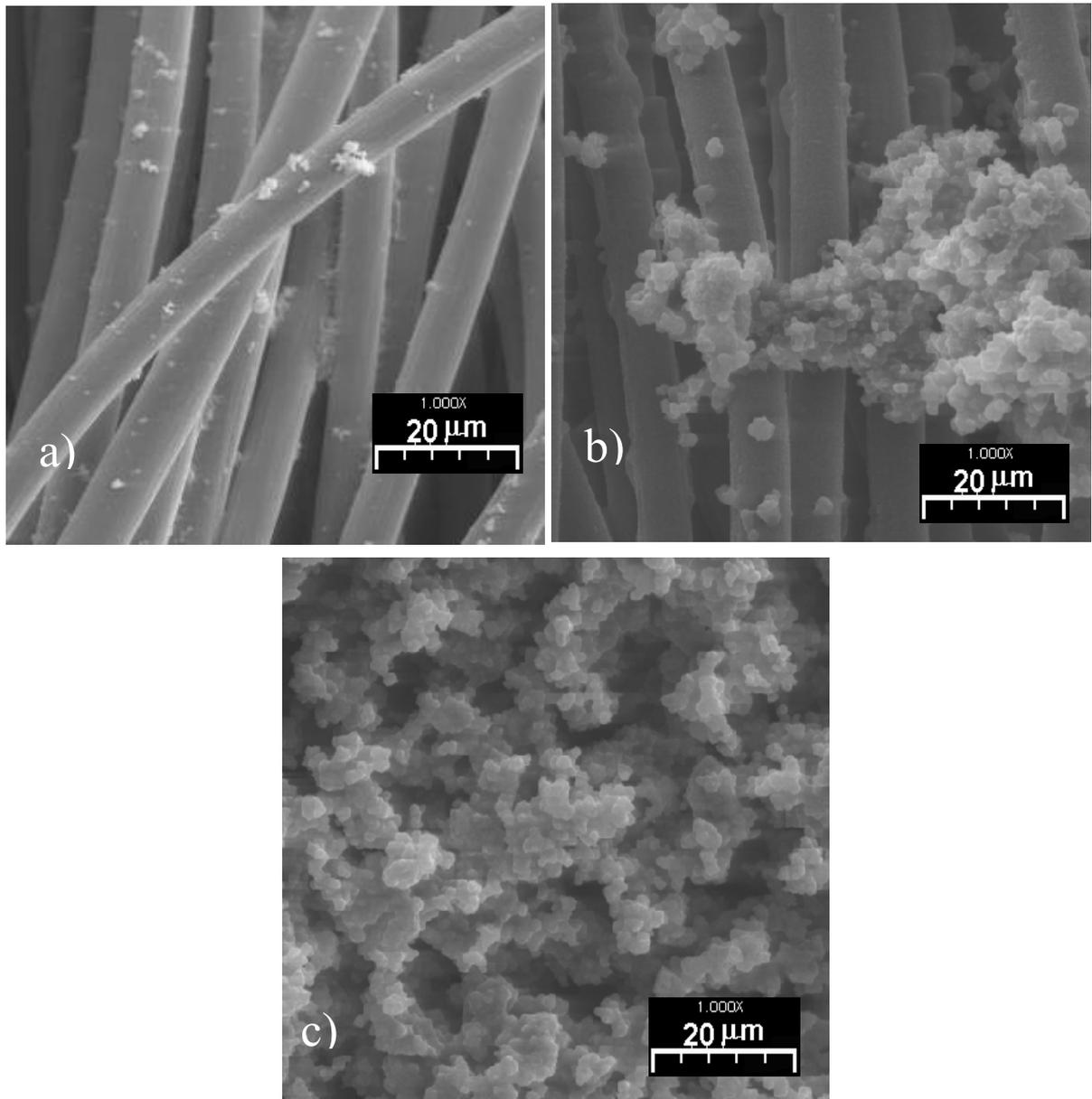


FIGURA 3.7 – Micrografias de MEV: (a) $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{FC}$ (no Apêndice 1, Fig. 2, encontra-se a micrografia do mesmo com aumento de 3000 X), (b) compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4[0,25 \text{ g.L}^{-1}])_{\text{agitação}}/\text{FC}$ e (c) $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4[0,12 \text{ g.L}^{-1}])_{\text{agitação}}/\text{FC}$.



FIGURA 3.8 - Fotografia do compósito $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4 [0,25 \text{ g.L}^{-1}])_{\text{agitação}}/\text{FC}$.

Os testes de estabilidade eletroquímica deste compósito, realizados no eletrólito de eletrossíntese na ausência de monômero e água, encontram-se nas Figuras 3.9a e b onde, respectivamente, não se utilizou e utilizou pré-polarização catódica ($E = -0,4$ V vs. ECS por 3600 s). Essa pré-polarização catódica foi utilizada com o intuito de fazer com que os íons lítio presentes no eletrólito difundissem novamente para a estrutura do espinélio. Isto devido a estimativa de que a polarização anódica por um longo tempo, durante a eletrossíntese, poderia ter expulsado demasiadamente os íons lítio da estrutura do espinélio, sendo assim dificultada sua detecção nos perfis voltamétricos.

Observou-se que os perfis voltamétricos permaneceram resistivos no decorrer das ciclagens, mas esta é uma característica intrínseca do sistema a *altas velocidades* de varredura (vide Apêndice 2), já observada para o compósito Ppy(ClO_4^-)/FC nas mesmas condições (OLIVEIRA-KAIBARA, 2001). Apesar disso, ambos os perfis mantiveram bem a carga anódica quando compararam-se o 5º e o 200º ciclos voltamétricos.

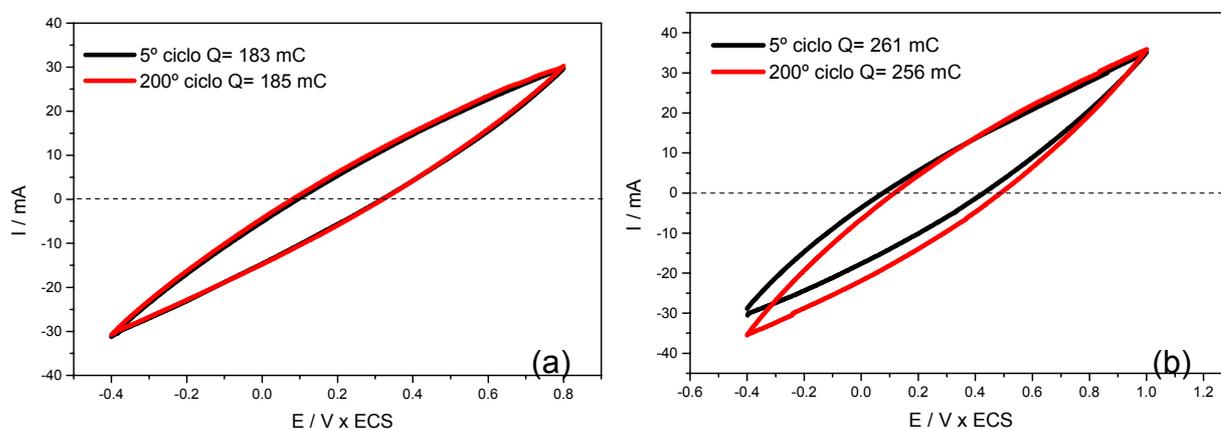


FIGURA 3.9 - Teste de estabilidade para o compósito Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [0,12 g.L⁻¹]) /FC em solução de LiClO_4 0,1 mol.L⁻¹ / acetonitrila: (a) sem pré-polarização catódica e (b) com pré-polarização catódica; ($A^* \cong 2$ cm²).

Esperava-se que neste experimento fossem detectados os picos referentes aos processos redox do manganês, como pode ser visto na Figura 3.10 (AMARAL, 2001). A não observação dos mesmos levou a acreditar-se que a polarização anódica do eletrodo por um longo tempo, durante a eletrossíntese, tivesse causado a saída de todo, ou grande parte, dos íons lítio da estrutura do espinélio, impedindo sua detecção através da voltametria cíclica. Mas, como pode ser visto na Fig. 3.9, a pré-polarização catódica do eletrodo que faria os íons lítio se intercalarem novamente, não provocou mudanças neste sentido. Nem mesmo com o aumento do E_f para 1,0 V verificou-se a presença do(s) pico(s) redox que porventura estaria(m) localizados nesta região.

Considerando as diferentes condições em que foram realizados os testes de AMARAL (2001), como eletrólito, eletrodo de referência, velocidade de varredura e intervalo de potenciais, realizou-se um perfil voltamétrico do $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ somente, sobre FC nas condições do estudo atual (vide Fig. 3.11). Fez-se a seguinte mistura mássica: 0,80 $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$: 0,10 de negro de acetileno VULCAN XC 72-GP 2800 (Cabot[®], USA) como condutor eletrônico: 0,10 de fluoreto de polivinilideno ou PVDF (Aldrich[®]) como aglomerante, conforme já descrito por AMARAL. Esta foi então, dispersa em ciclopentanona (Aldrich[®]) e mantida sob agitação ultrassônica até a obtenção de uma consistência viscosa e homogênea, sendo assim, finamente aplicada sobre a FC com o auxílio de um pincel. Em seguida, o eletrodo permaneceu por 20 minutos em estufa a 130 °C para completa evaporação do solvente. Observa-se claramente nos perfis da Fig. 3.11 que, a baixas velocidades de varredura, os picos referentes aos processos redox do manganês são detectados, embora pouco definidos. Com o aumento da velocidade de varredura observa-se que o perfil vai se tornando resistivo, ao passo que torna os picos cada vez mais indefinidos. Desta maneira, conclui-se a impossibilidade de se detectar tais processos nas condições em que são realizados os testes de estabilidade, visto que se utiliza alta velocidade de varredura (100 mV.s^{-1}) para possibilitar a realização de um grande número de ciclos e avaliar-se a capacidade do compósito em *armazenar* carga.

Para o compósito Ppy/óxido realizou-se teste de estabilidade eletroquímica em solução de LiClO_4 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno (Apêndice 2) obtendo-se o mesmo comportamento dos anteriores. A manutenção de carga foi eficiente durante as ciclagens, mas ficou limitada em cerca de 15 mC.

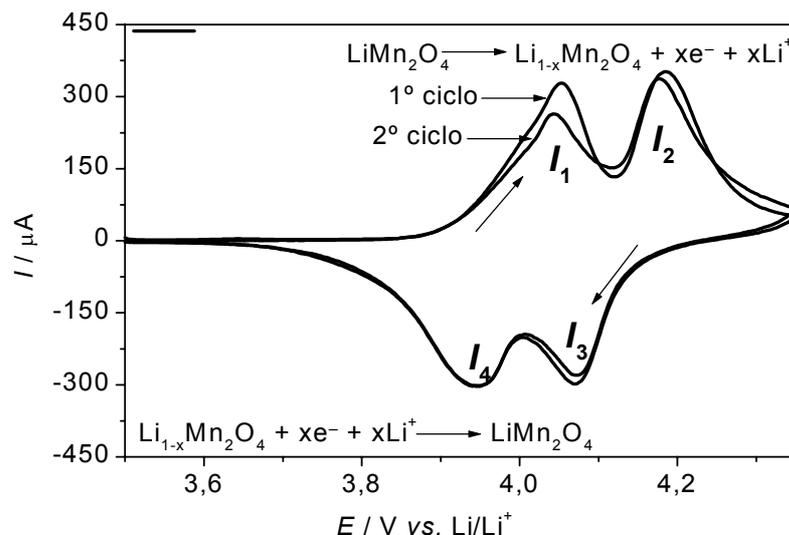


Figura 3.10 - Perfis voltamétricos obtidos para o eletrodo de $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ em LiClO_4 1 mol.L^{-1} dissolvido em uma mistura de EC e DMC na proporção 2:1 (m/m); $v = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$; $m = 0,00040 \text{ g}$ de massa ativa; $A^* \cong 0,3 \text{ cm}^2$ (AMARAL,2001).

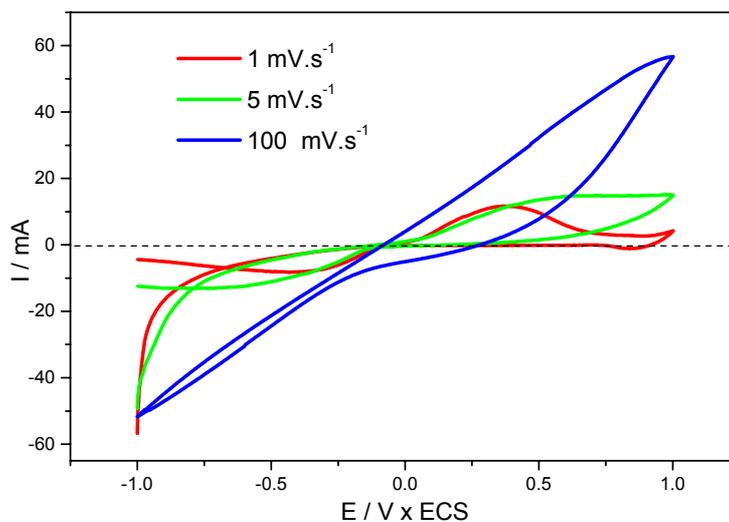


FIGURA 3.11- Perfis voltamétricos obtidos para o eletrodo de $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sobre FC a diferentes velocidades de varredura em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila ($E_i = -1,0 \text{ V}$ a $E_f = +0,1 \text{ V}$, $A^* \cong 2 \text{ cm}^2$).

Na figura 3.12a encontra-se a micrografia deste eletrodo, sendo representativa da morfologia do óxido $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ e na Fig. 3.12b a micrografia do $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sem qualquer aditivo (AMARAL, 2002).

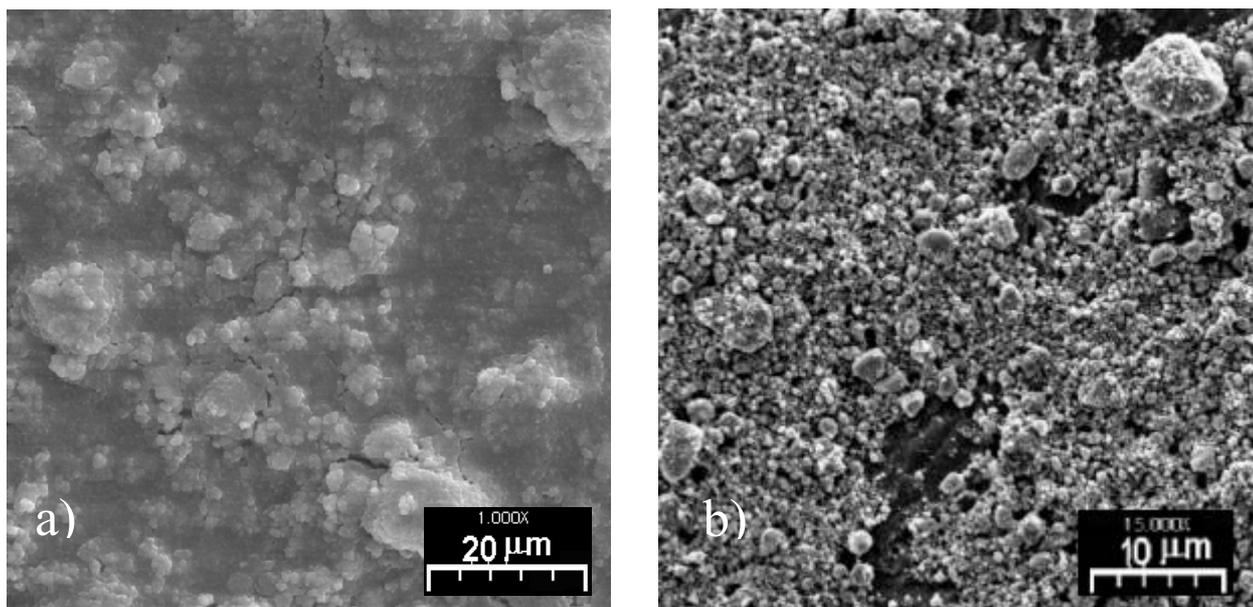


FIGURA 3.12- Micrografia de MEV: (a) substrato FC contendo a mistura m:m:m (0,80 $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$: 0,10 carvão ativo: 0,10 PVDF) e (b) $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sem qualquer aditivo.

Um novo compósito contendo PSS, o então chamado $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-)/\text{FC}$, carga anódica $\sim 18 \text{ C}$, foi preparado conforme procedimento descrito no item 2.1.5. O cronoamperograma de eletrossíntese juntamente com os dos compósitos $\text{Ppy}(\text{ClO}_4^-)/\text{FC}$ (agitando-se o eletrólito, ou não), $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{FC}$ e $\text{Ppy}(\text{PSS}^-)/\text{FC}$, encontra-se na Figura 3.13. Em geral, a medida que “agregou-se” novos dopantes ao compósito houve favorecimento na obtenção de carga anódica do mesmo, sendo seus valores $\sim 5 \text{ C}$; $\sim 11 \text{ C}$; $\sim 13 \text{ C}$; $\sim 13 \text{ C}$ para os respectivos compósitos citados acima. Este comportamento já havia sido observado por KUWABATA *et al.* (1994), na síntese eletroquímica de compósitos de Ppy e diferentes formas de MnO_2 em carbonato de propileno, e em um estudo posterior (GEMEAY *et al.*, 1995) através de síntese química em solução aquosa ácida, obtendo cerca de 85 % de incorporação do óxido contra cerca de 50 % para o primeiro caso.

É interessante comparar-se isoladamente os perfis cronoamperométricos dos compósitos $\text{Ppy}(\text{ClO}_4^-)/\text{FC}$ na ausência e na presença de agitação mecânica do eletrólito (vide micrografias no Apêndice 3), onde observou-se, no último, uma queda na corrente após algum tempo de eletrossíntese. Isto está provavelmente associado ao relatado por INZELT *et al.* (2000) onde em soluções

intensamente agitadas, comumente havia decréscimo no rendimento da produção de polímero pela difusão de cátions radicais e dímeros para longe do eletrodo (em eletropolimerizações deve ser mantida uma concentração relativamente alta de cátions radicais na vizinhança do eletrodo). Observou-se também que este filme, comparado àquele onde não agitou-se o eletrólito (Fig. 3.5a), é muito mais fino embora aparentemente tenha também recoberto a superfície da fibra de maneira homogênea.

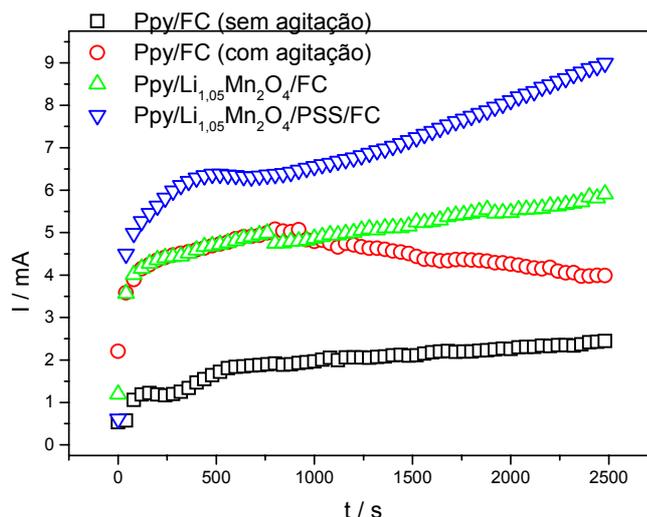


FIGURA 3.13 – Cronoamperogramas referentes às eletrossínteses de diferentes compostos, obtidos em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / acetonitrila + 2% de H_2O ($E = 0,8 \text{ V vs. ECS}$ por 2500 s).

Testes de estabilidade eletroquímica do composto $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-)/\text{FC}$ foram realizados no eletrólito de eletrossíntese na ausência de monômero e água (Apêndice 4); o perfil voltamétrico manteve o comportamento dos anteriores, armazenando a carga anódica satisfatoriamente durante os duzentos ciclos, porém neste caso, a manutenção de carga foi cerca de 90 mC superior quando comparada à do composto $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{FC}$ (Fig. 3.9b). Na Figura 3.14 encontram-se perfis voltamétricos para este composto em um maior intervalo de potenciais ($E_i = -1,0 \text{ V}$ a $E_f = +1,0 \text{ V}$), apenas um ciclo a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pré-polarizando ou não o eletrodo como já descrito. Observou-se que há uma grande modificação quando comparado ao perfil da FC somente.

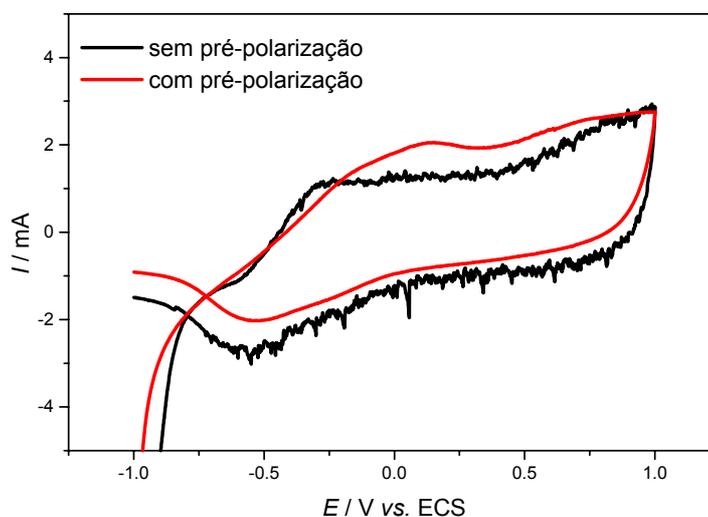


FIGURA 3.14 - Perfis voltamétricos para o composto $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4[0,12 \text{ g.L}^{-1}]/\text{PSS}^-)/\text{FC}$ em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila, sob diferentes condições ($E_i = -1,0 \text{ V}$ e $E_f = +1,0 \text{ V vs ECS}$, $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$).

Entretanto, não se pode afirmar que os picos encontrados nestes perfis são correspondentes aos processos redox do manganês, comparando-se com os observados na Figura 3.11, pois verificou-se um deslocamento do potencial do pico anódico para menores valores. Para melhor entender a influência do PSS^- na matriz polimérica, eletrossintetizou-se o composto $\text{Ppy}(\text{PSS}^-)/\text{FC}$ (vide cronoamperograma no Apêndice 7, Fig. 10). A carga anódica do filme adquirida no crescimento foi $\sim 13 \text{ C}$ e nos testes de estabilidade realizados no eletrólito de eletrossíntese, na ausência de monômero e água, a manutenção de carga anódica foi extremamente eficiente ao longo dos duzentos ciclos voltamétricos ($\sim 270 \text{ mC}$). Em estudos de KOMURA *et al.* (1998) já haviam sido verificadas maiores estabilidade e resistência mecânica do filme formado pela incorporação do polieletrólito na matriz do polipirrol. Nos testes de estabilidade realizados em meio de carbonato de propileno houve, da mesma maneira, eficiente manutenção de carga, sendo 50 e 70 % superior à dos compostos $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-)/\text{FC}$ e $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{FC}$, respectivamente (vide Apêndice 7, Fig. 11 e Apêndice 8 Fig. 12, os respectivos perfis voltamétricos).

Comparando-se o do perfil voltamétrico do compósito Ppy(PSS⁻)/FC (Fig. 3.15) com o do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC (Fig. 3.14) realizados nas mesmas condições, concluiu-se que os picos observados são referentes aos processos de transporte iônico do PSS⁻ (mais detalhes já foram descritos no item 1.1.1.4, referentes aos em estudos de LIEN *et al.* (1991) e REN & PICKUP (1996)). Portanto, o fato de no perfil voltamétrico do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC os picos estarem menos pronunciados pode ser devido à influência do óxido na matriz polimérica. É interessante observar que a pré-polarização catódica (E = -0,4 V vs. ECS por 3600 s), feita com o intuito de favorecer os processos redox do manganês, acabou por deslocar anódicamente o pico referente aos processos do PSS⁻. Considerando que com a polarização catódica há a inserção dos cátions Li⁺ na matriz polimérica, e que segundo estudos de LIEN *et al.* (1991), utilizando microbalança de cristal de quartzo, o pico anódico evidencia a transição do transporte catiônico para aniônico, provavelmente deve ter ocorrido o retardamento dessa transição pela saturação da matriz polimérica com cátions e portanto, há o deslocamento do pico anódico para valores mais positivos. No Apêndice 9 encontram-se micrografias de MEV do Ppy(PSS⁻)/FC, onde a diferente morfologia observada com relação as anteriores pode ser um indicativo de incorporação do contra-íon PSS⁻ na matriz polimérica.

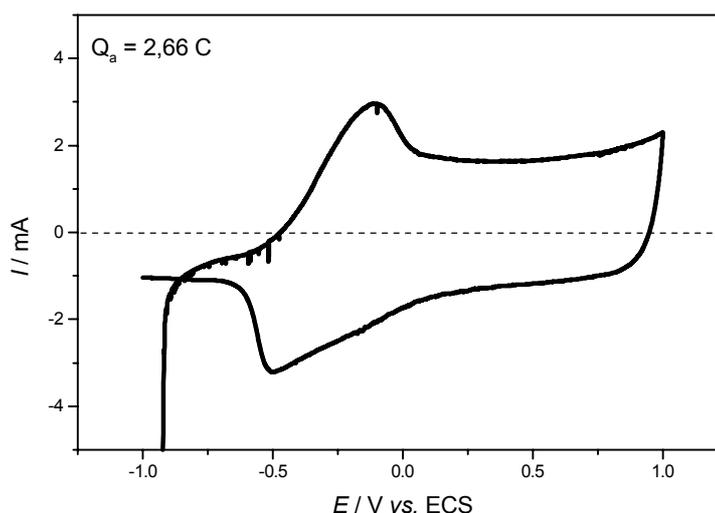


FIGURA 3.15 - Perfil voltamétrico obtido para o compósito Ppy(PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹/ acetonitrila (E_i = -1,0 V e E_f = +1,0 V vs ECS, $\nu = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 1 ciclo).

A seguir encontra-se o estudo da morfologia através das micrografias (MEV) e análise de elementos (EDS) para os compósitos Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC e Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC. A análise conjunta destes dados permite dizer, para o compósito Ppy/Li_{1,05}Mn₂O₄/FC (Figura 3.16), que no ponto (1) sobre a FC detectou-se a presença de $\cong 24\%$ de Cl (proveniente da incorporação do contra-íon ClO₄⁻ advindo do eletrólito) e diminutas quantidades de Mn e N (para este elemento, a detecção fica condicionada à limitação do aparelho). Entretanto, é possível verificar a efetiva formação do Ppy (sem incorporação do Mn) sobre a FC. A análise realizada pontualmente sobre a porção nodular (2) demonstra, qualitativamente, uma análise de elementos similar a anterior, além da presença marcante do Mn. Por estes resultados, considerou-se que há regiões com a formação de polímero recobrando os cristais de óxido. Este recobrimento já havia sido demonstrado por DU PASQUIER *et al.* (1999), embora, naquelas condições, mencionou-se que a aderência do filme de Ppy sobre os cristais de óxido era baixa, atribuindo-a à ausência de ligações covalentes na interface orgânica/inorgânica (vide ANEXO I).

A análise morfológica e de elementos para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/PSS⁻/FC (Figura 3.17) revelou a presença dos mesmos elementos nos pontos 1 (FC) e 2 (porção nodular), porém o elemento S (representativo do ânion PSS⁻) somente foi encontrado no segundo, onde a maior espessura do Ppy favorece a retenção do contra-íon. Nas Figuras 3.18a e b encontram-se as micrografias destes compósitos até aqui apresentadas, com aumentos de 60 x , dando uma visão mais ampla para a verificação da grande mudança de morfologia quando adicionado o dopante PSS. Além destas, no Apêndice 6, apresentam-se outras micrografias com diferentes aumentos. Segundo SUTTON & VAUGHAN (1996), embora os efeitos de muitos parâmetros físicos e químicos têm sido investigados, uma característica que não varia muito através destes estudos é a morfologia que resulta de processos de polimerização eletroquímica. Em geral, os filmes têm estrutura de superfície nodular mais compacta ou morfologia fibrilar aberta.

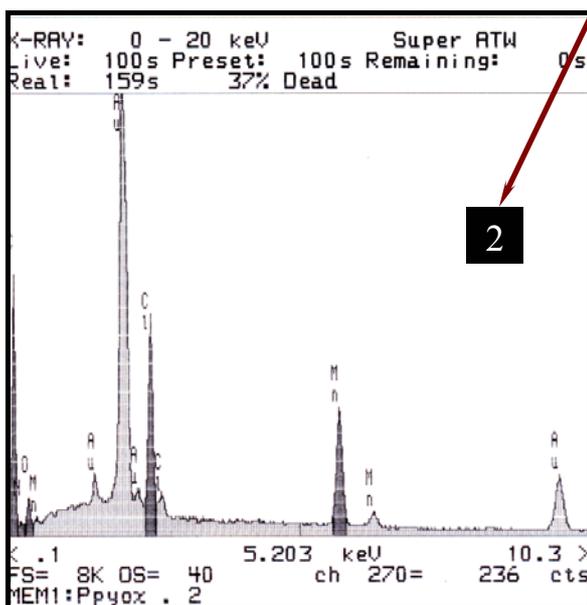
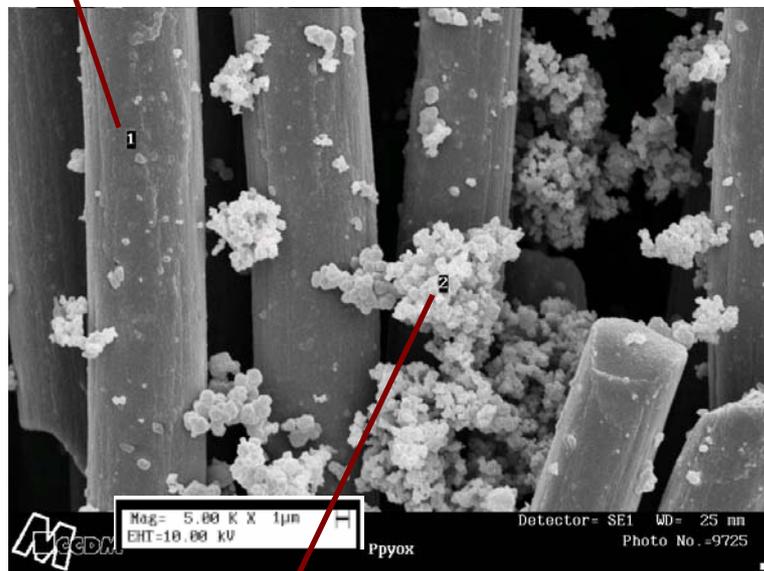
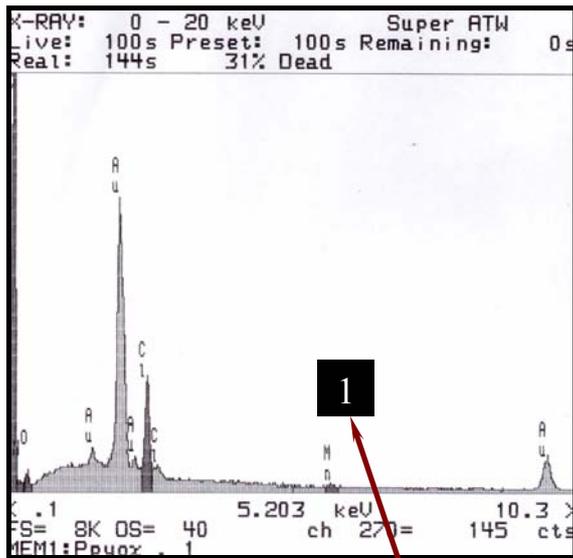


FIGURA 3.16 - Micrografia de MEV referente ao compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC (aumento de 5000 x) e as respectivas análises de elementos.

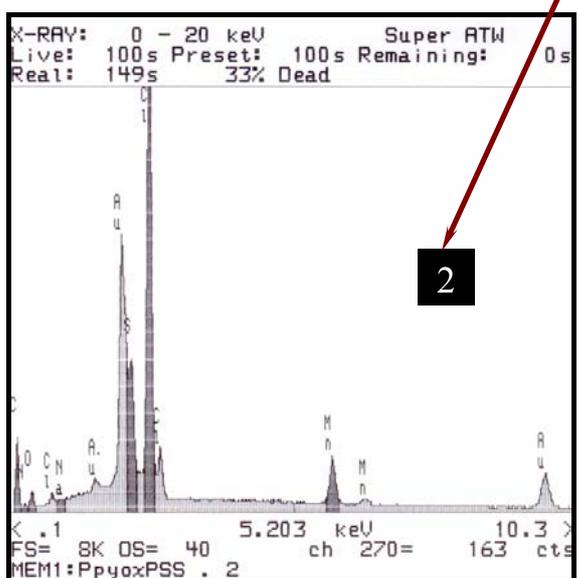
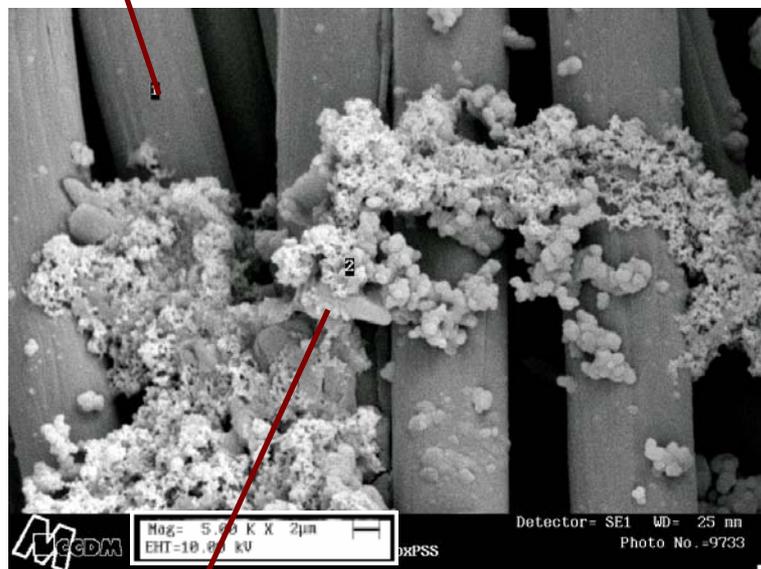
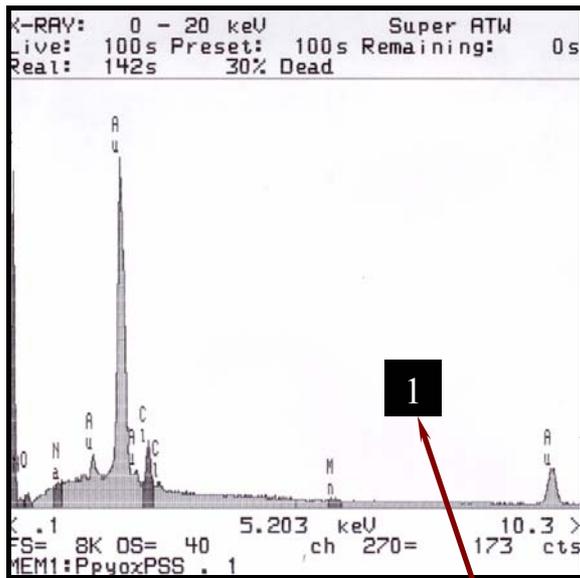
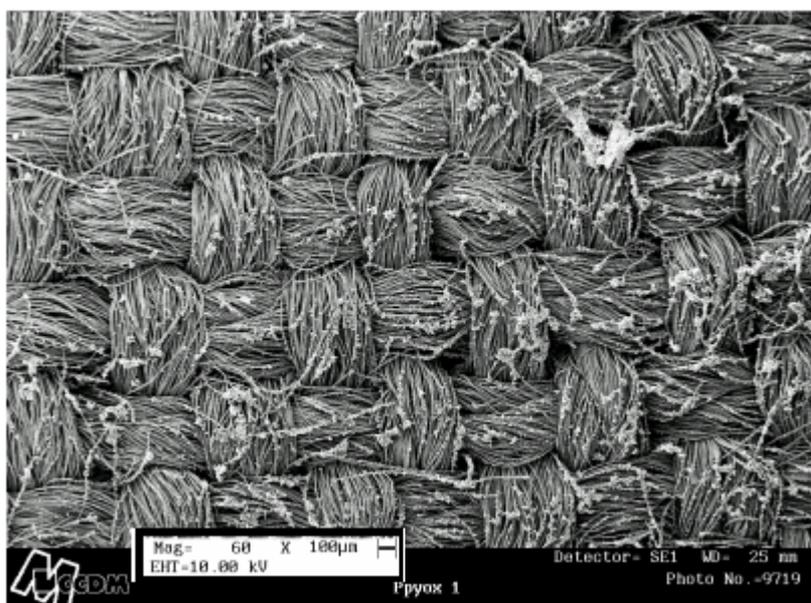
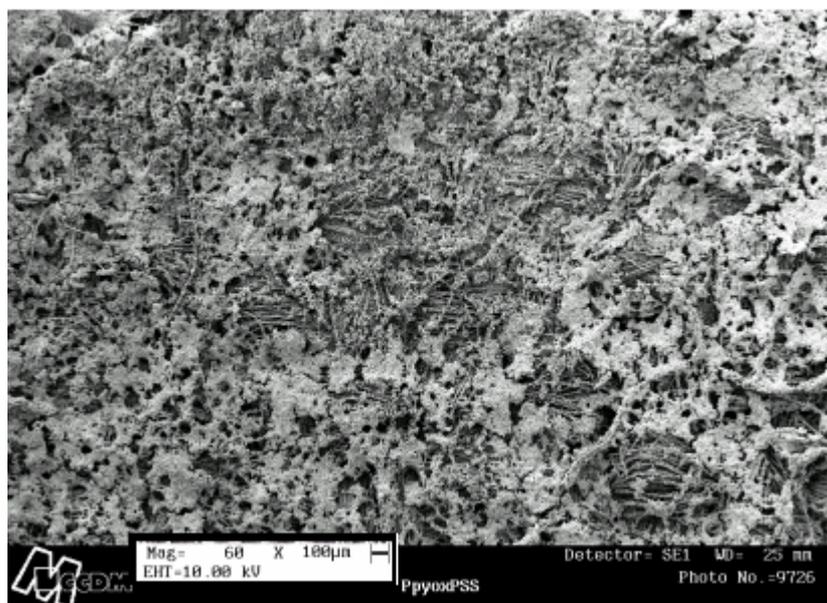


FIGURA 3.17 - Micrografia de MEV referente ao compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC (aumento de 5000 x) e as respectivas análises de elementos.

É importante ressaltar que a prévia agitação ultrassônica do eletrólito foi de 1800 s e não de apenas 300 s como realizado até então. Testes realizados desta maneira para os compósitos contendo óxido e PSS apresentaram incorporação dos dopantes mais efetiva, como pode ser observado pela comparação das Figs. 3.18b e 3.19.



(a)



(b)

FIGURA 3.18 – Micrografias de MEV de: (a) compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC e (b) compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC (aumento de 60 x).

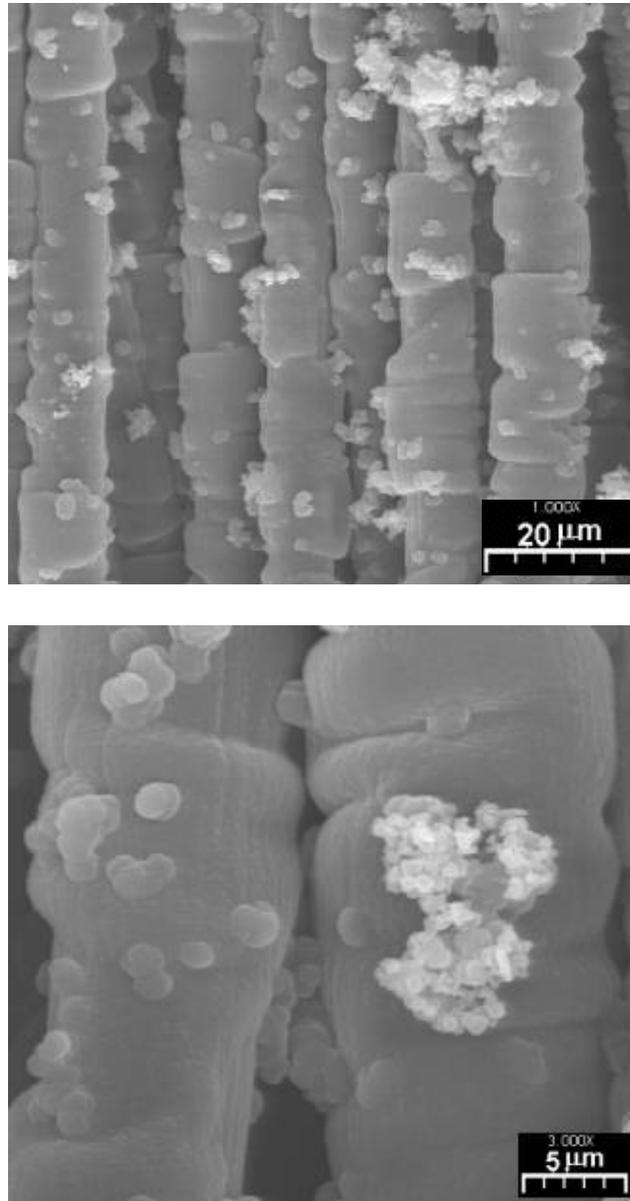


FIGURA 3.19 – Micrografias de MEV do composto $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-)/\text{FC}$ em que utilizou-se agitação prévia ultrassônica por 1800 s (aumentos de 1000 x e 3000 x) .

3.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIFERENTES COMPÓSITOS DE Ppy/FC

Primeiramente, realizaram-se medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os compósitos Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e Ppy(ClO₄⁻)/FC para uma análise preliminar comparativa. A partir dos espectros de EIE, pôde-se calcular os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) desses polímeros, extrapolando-se o semi-círculo da região de altas frequências ao eixo do componente real da impedância (Z'). O monitoramento dos valores de R_{ct} como uma função do potencial d.c. aplicado mostrou que os compósitos mantiveram-se sempre condutores. Nestes potenciais anódicos a interface em questão é do tipo polímero / eletrólito, sendo que nesse caso as respostas em frequência estão diretamente relacionadas ao material polimérico propriamente dito. É sabido que os valores de R_{ct} compreendem uma resistência ao processo de polimerização e não somente à transferência de carga propriamente dita. A essa resistência pode estar relacionada, por exemplo, a difusão de íons para o interior da matriz polimérica, que também responde a baixas frequências.

Os valores de capacitância do filme foram obtidos da região de baixas frequências (C_{LF}) quando o perfil era capacitivo, apresentando uma linha reta perpendicular ao eixo real de impedância, através da relação (ANDRADE *et al.*, 1998):

$$C_{LF} = 1 / (2 \pi f Z'')$$

onde f é a frequência em Hertz e Z'' o componente imaginário da impedância. Para o cálculo de C_{LF} foi escolhido o valor de frequência de 32,4 mHz. A extrapolação dos dados do semi-círculo à frequência infinita leva à determinação de um segundo valor de resistência, o qual pode ser interpretado como sendo a resistência do sistema (eletrólito + polímero), também chamada de resistência ôhmica (R_s). Uma vez que a obtenção dos dados de impedância eletroquímica nos distintos potenciais d.c. envolvem um mesmo eletrólito, uma variação nos valores da resistência do sistema poderia ser atribuída àquela do filme polimérico propriamente dita. Visto que o filme

manteve-se sempre condutor, R_s passa a ser independente do potencial aplicado e é atribuída, neste caso, à resistência da solução.

3.3.1. Medidas de EIE em solução aquosa de KCl

Comparando-se os gráficos de Nyquist obtidos em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para os diferentes compósitos, (vide Figs. 3.20 – 3.22), observa-se um valor de R_s por volta de $10 \ \Omega$ e baixos valores de R_{ct} (entre 1 e $10 \ \Omega$) para todos os casos, indicando que o Ppy é condutor em toda faixa de potenciais analisada ($0,0 - 0,8 \text{ V}$). No entanto, menores valores de R_{ct} foram obtidos para o compósito dopado com PSS^- , sugerindo com isto que a condução iônica através do filme polimérico é facilitada. Além disso, os valores de capacitância a baixas frequências (C_{LF}) se mostraram maiores, indicando que mais sítios ativos ao processo redox estão em contato com o eletrólito (vide Figs. 3.17 e 3.18b).

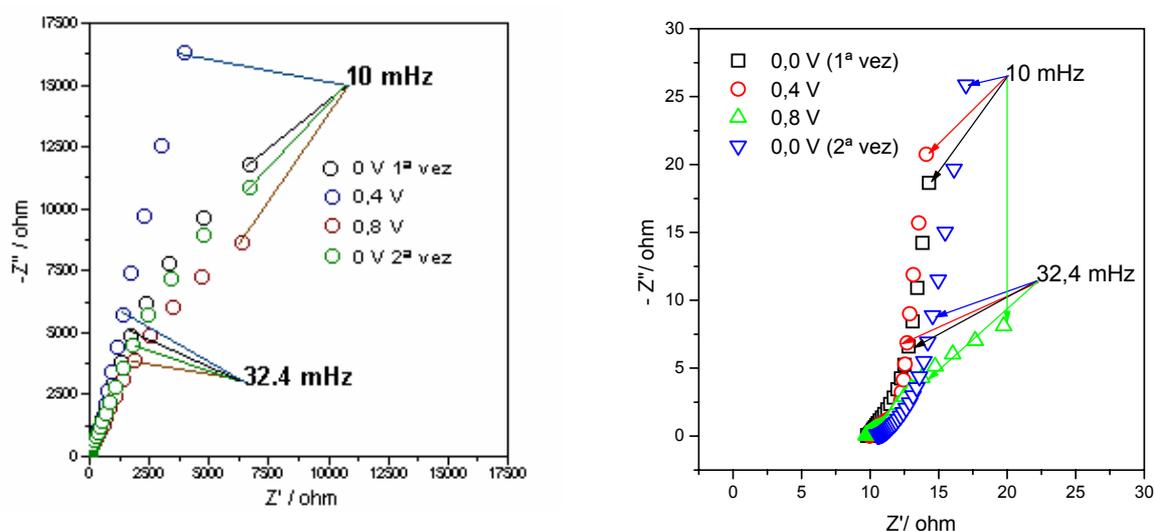


Figura 3.20 – Diagrama de Nyquist para: a) Fibra de carbono b) compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, polarizados a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

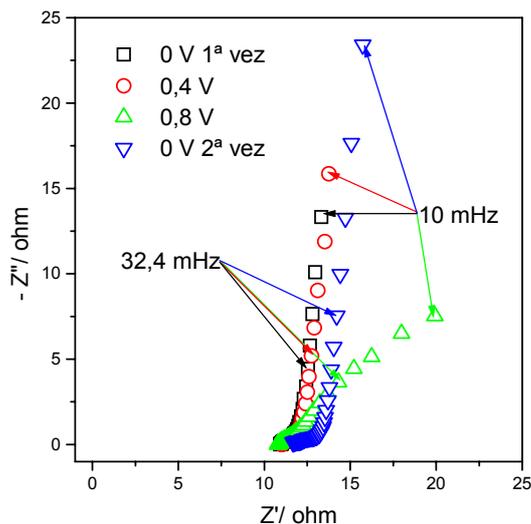


Figura 3.21 – Diagrama de Nyquist para o compósito Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-$)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

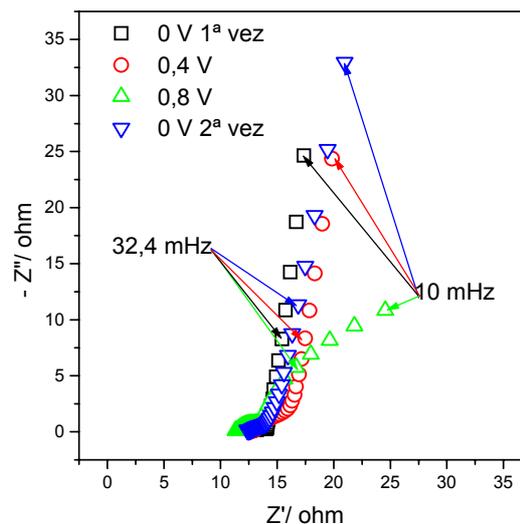


FIGURA 3.22 – Diagrama de Nyquist para o compósito Ppy(ClO_4^-)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os valores dos parâmetros elétricos obtidos para os diferentes compósitos em eletrólito aquoso (KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) foram estimados através do método de ajuste parcial Non Linear Least Square - NLLS (BOUKAMP, 1986) e encontram-se na Tabela 3.1. Uma comparação simples entre os espectros das Figs. 3.20 e 3.22 mostra que as propriedades elétricas dos compósitos são dadas fundamentalmente pela interface Ppy/eletrólito, visto que as impedâncias para os compósitos Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$)/FC e Ppy/FC são basicamente as mesmas e muito menores que aquelas para as interfaces FC/eletrólito e LiMn_2O_4 /eletrólito (vide no Anexo 2 os espectros de impedância de um eletrodo LiMn_2O_4 sobre ouro, realizado em eletrólito LiClO_4 1 mol.L^{-1} / carbonato de propileno (MOHAMEDI *et al.*, 2001), mostrando igualmente valores altos de impedância).

TABELA 3.1– Valores de R_s , R_{ct} e C_{LF} obtidos para os diferentes compósitos em KCl 0,1 mol.L⁻¹: (a) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, (b) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e (c) Ppy(ClO₄⁻)/FC.

(a)

E / V	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	C_{LF} / mF
0	10,1	2,2	744
0,4	10,0	6,4	716
0,8	9,8	1,7	-
0 (2ª medida)	-	-	554

(b)

E / V	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	C_{LF} / mF
0	10,9	$7,7 \times 10^{-2}$	1100
0,4	11,0	1,2	946
0,8	10,8	$1,0 \times 10^{-1}$	-
0 (2ª medida)	11,6	$7,9 \times 10^{-1}$	652

(c)

E / V	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	C_{LF} / mF
0	13,0	1,3	593
0,4	12,9	6,2	590
0,8	11,4	2,7	-
0 (2ª medida)	12,4	3,4	434

3.3.2. Medidas de EIE em eletrólito não-aquoso

Os espectros de impedância medidos em solução de carbonato de propileno (CP) para os vários compósitos (vide Figs. 3.23 - 3.25) mostram grandes variações na resposta em baixas frequências dessas interfaces, quando comparada àquela em meio aquoso. O diferente comportamento observado em CP, isto é, coeficiente angular $\cong 45^\circ$ dos gráficos de Z'' vs. Z' , indica que o controle cinético é predominantemente difusional para os processos redox que serão analisados neste eletrólito.

Os dados dos parâmetros elétricos obtidos para os compósitos em CP estão mostrados na Tabela 3.2. Visto que o comportamento dessas interfaces não é

capacitivo a baixas frequências, os valores de C_{LF} não puderam ser obtidos. Entretanto, os valores de R_s (da ordem de 80Ω) estão coerentes com a maior resistência ôhmica apresentada pelo eletrólito em carbonato de propileno. Os valores de R_{ct} , cerca de uma ordem de grandeza maiores que para o caso do solvente aquoso, indicam que os processos redox, que são acompanhados pelo fluxo dos íons solvatados para a compensação de cargas na matriz polimérica, estariam mais dificultados em carbonato de propileno.

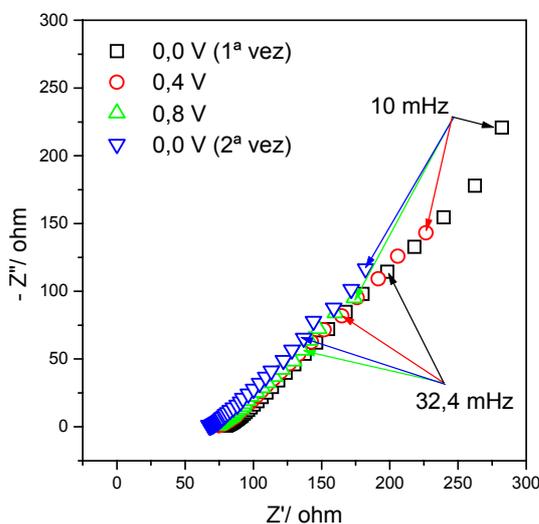


FIGURA 3.23 – Diagrama de Nyquist para o composto $Ppy(Li_{1,05}Mn_2O_4)/FC$, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em $LiClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / carbonato de propileno.

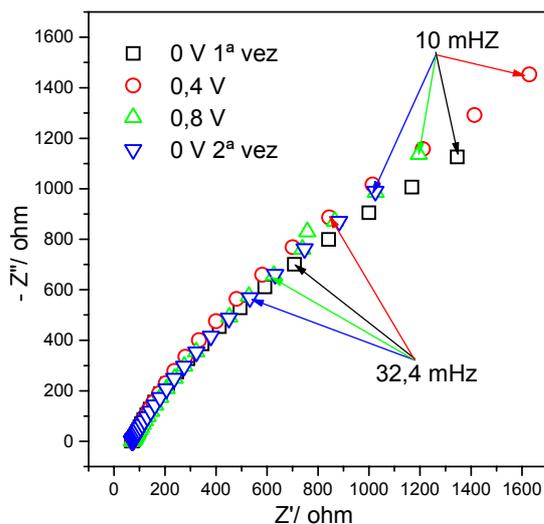


FIGURA 3.24 – Diagrama de Nyquist para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

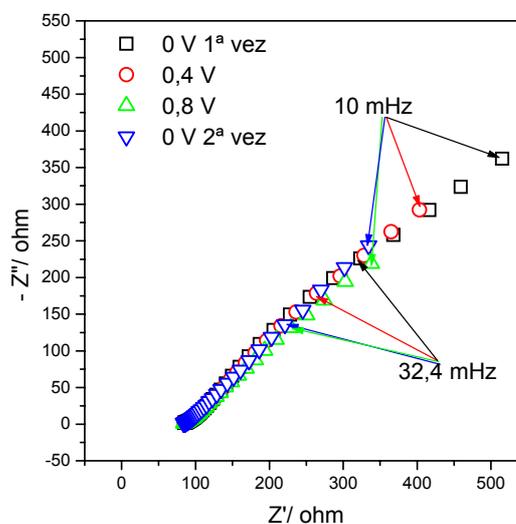


FIGURA 3.25 – Diagrama de Nyquist para o composto Ppy(ClO₄⁻)/FC, polarizado a 0,0 V, 0,4 V, 0,8 V e 0,0 V novamente, em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

TABELA 3.2– Valores de R_s e R_{ct} obtidos para os diferentes compósitos em CP 0,1 mol.L⁻¹: (a) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, (b) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e (c) Ppy(ClO₄⁻)/FC.

(a)

E / V	R_s / Ω	R_{ct} / Ω
0	-	-
0,4	78,5	23,0
0,8	79,1	51,7
0 (2^a medida)	-	-

(b)

E / V	R_s / Ω	R_{ct} / Ω
0	71,7	26,3
0,4	70,6	-
0,8	73,8	-
0 (2^a medida)	73,6	-

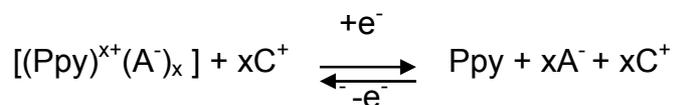
(c)

E / V	R_s / Ω	R_{ct} / Ω
0	83,9	13,7
0,4	83,3	23,6
0,8	82,5	35,7
0 (2^a medida)	83,3	68,3

Considerando que os espectros de impedância para os diferentes compósitos de Ppy/FC limitaram-se a apenas alguns potenciais anódicos, as informações a respeito dos sistemas foram igualmente limitadas, sendo possível a observação do comportamento geral dos mesmos naquelas condições. Desta maneira, os compósitos foram submetidos a outros testes de impedância apenas em meio orgânico de carbonato de propileno e LiClO₄ (eletrólito utilizado para os testes de carga e descarga), polarizados a cada 0,2 V num intervalo de -0,6 V a 0,6 V (vs. ECS).

Na seqüência, encontram-se os gráficos de Nyquist para os compósitos Ppy(ClO₄⁻)/FC, Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e Ppy(PSS⁻)/FC. O espectro para o compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC (vide Fig. 3.26), se comparado ao perfil da Figura anterior, apresentou maior definição dos processos capacitivos ocorridos na

interface polímero/solução não apresentando predominantemente seu caráter difusional. Vale ressaltar que a polarização foi iniciada pelos potenciais mais negativos, sendo possível a transição esperada do polímero segundo a equação:



Assim, de maneira geral observou-se que com o aumento do potencial houve a diminuição tanto dos valores das impedâncias reais (Z') quanto das imaginárias (Z''), indicando que o filme tornou-se mais condutor. Isto também pode ser observado através do gráfico da Fig. 3.27 (R_{ct} vs. E) onde a resistência à transferência de carga não variou significativamente não dificultando portanto, os processos de transporte iônico dos ânions (ClO_4^-) provenientes da solução para a matriz polimérica e vice-versa. VOROTYNTSEV *et al.* (1996) já haviam citado que a resistência à transferência de carga medida não inclui a contribuição de um processo iônico na interface filme/solução.

Os gráficos de Bode para este compósito, bem como o gráfico de Nyquist para o potencial de $-0,6$ V do início e após as medidas nos diversos potenciais encontram-se no Apêndice 10. É importante ressaltar que, especificamente na polarização de $-0,6$ V pela 2ª vez, o tempo de equilíbrio antes da realização da medida foi de 1800s e não 600 s como nos outros potenciais. Os dois primeiros gráficos confirmaram as informações já obtidas através dos gráficos do plano complexo, não obtendo-se um ângulo de fase bem definido; já o último demonstra uma modificação entre a primeira e a última medida, definindo melhor o semi-círculo na região de altas frequências e concomitantemente, havendo a diminuição dos valores das impedâncias reais e imaginárias. Isto provavelmente deve ter ocorrido pela “abertura” gradual da estrutura da matriz polimérica facilitando o transporte iônico, tanto que uma característica peculiar dos polímeros condutores durante diversos ciclos de carga/descarga é o aumento da capacidade até atingir-se um patamar de equilíbrio. Maiores detalhes serão vistos no item 3.4.

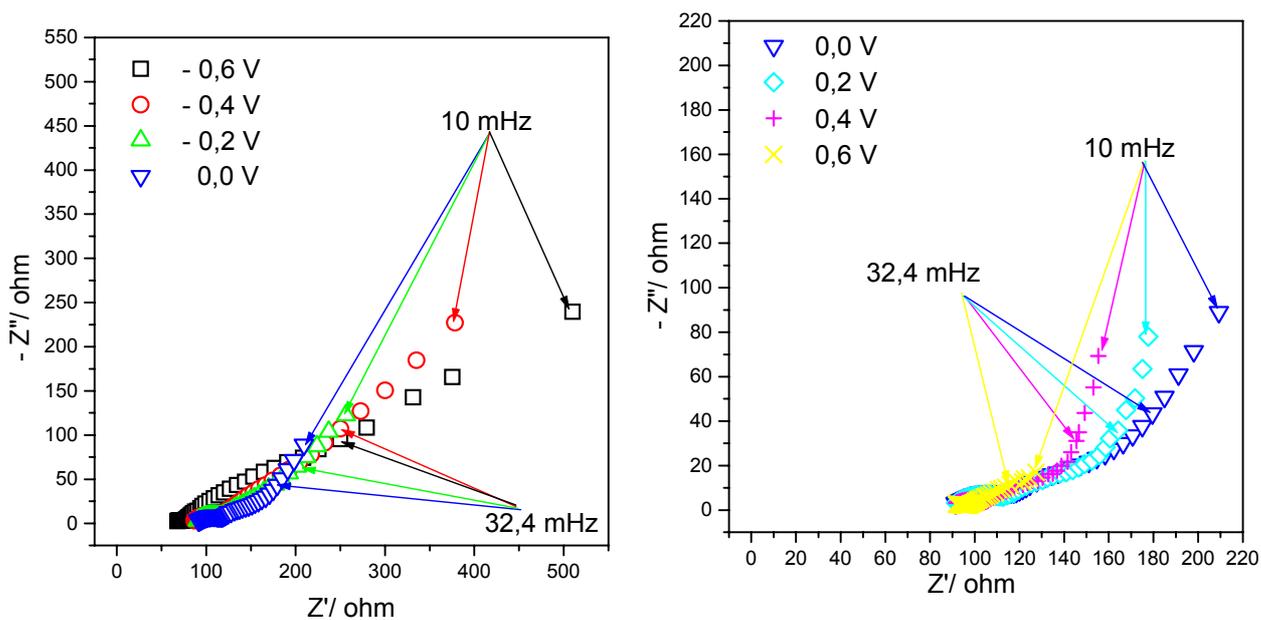


FIGURA 3.26 – Diagramas de Nyquist para o composto Ppy(ClO₄⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

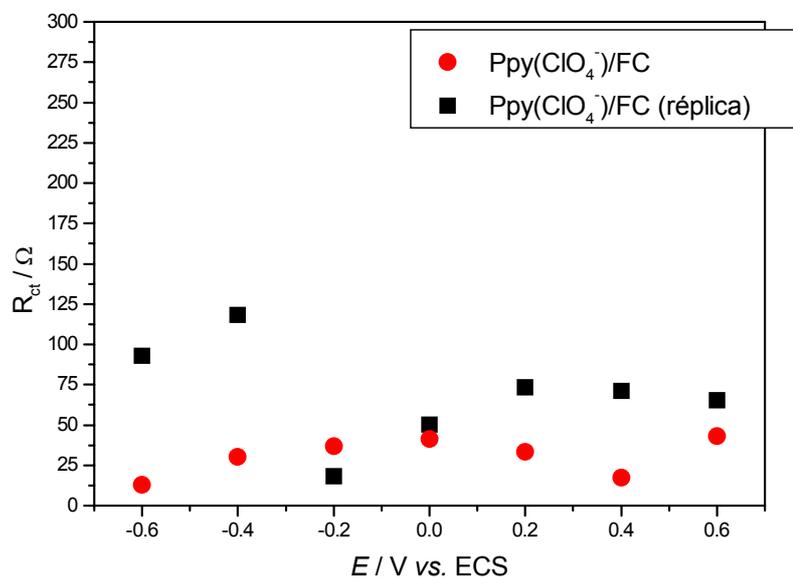


FIGURA 3.27 – Resistência à transferência de carga em função do potencial para o composto Ppy(ClO₄⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

O perfil do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC (Fig. 3.28) quando comparado ao da Fig. 3.24 também apresentou melhor definição da região de transferência de carga (semi-círculo) como no caso do compósito na ausência de óxido. Com exceção dos dois primeiros potenciais catódicos -0,6 V e -0,4 V, com a presença de pequenas dispersões e predominantemente caráter difusional com ângulos de fase próximos a 45° (vide gráficos de Bode no Apêndice 11), em todos os outros as impedâncias mantiveram-se praticamente as mesmas como se houvesse uma maior estabilização da cadeia, o que pode ser verificado pelo gráfico da Fig. 3.29, onde as R_{ct} permaneceram praticamente constantes se comparadas ao caso anterior.

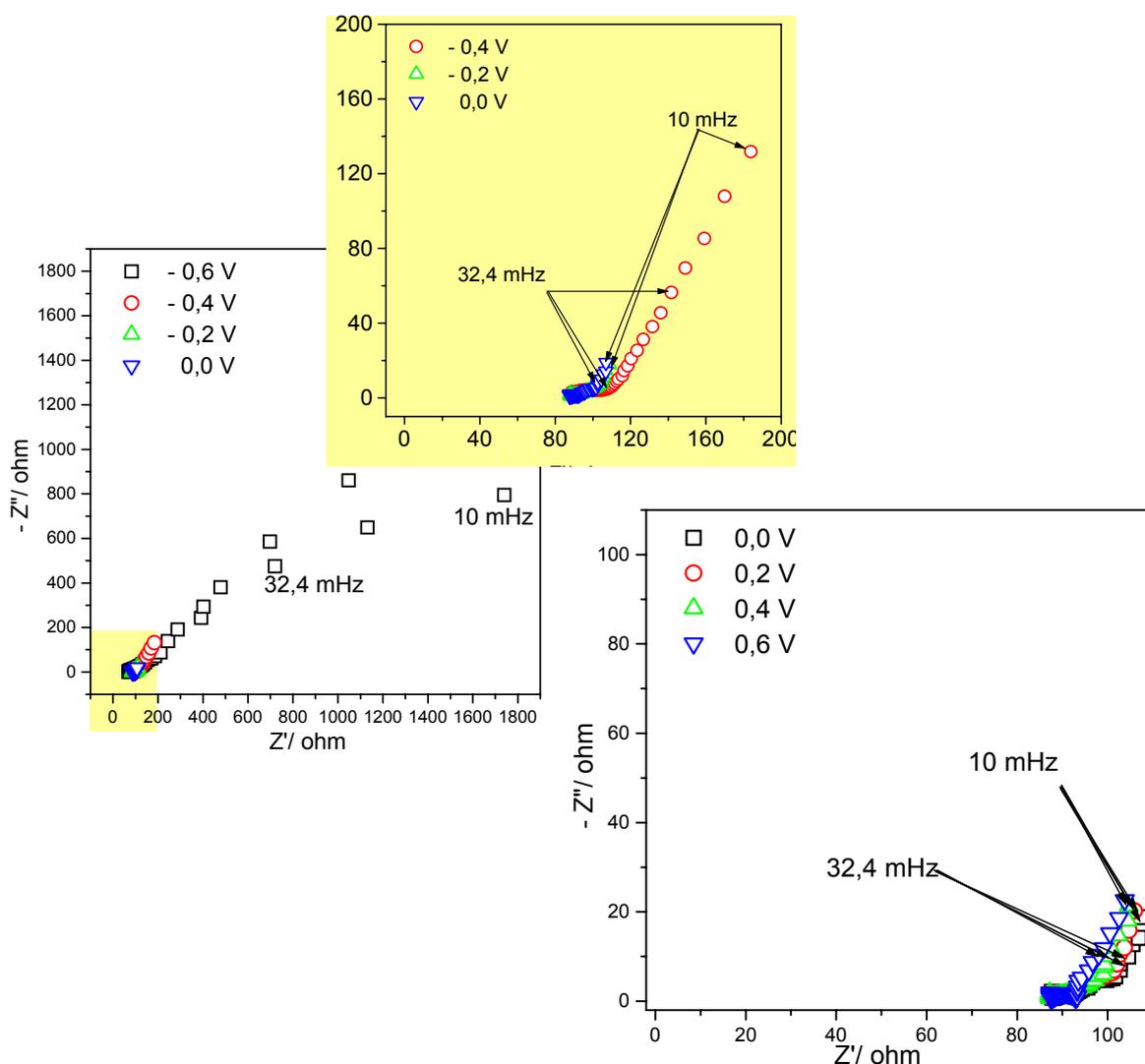


FIGURA 3.28 – Diagramas de Nyquist para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

Em estudos de GEMEAY *et al.* (1999), como já descrito anteriormente, os óxidos imobilizados na cadeia polimérica funcionariam como um poliânion devido à densidade de carga negativa gerada em sua superfície. Assim, na redução do polímero, apenas cátions provenientes do eletrólito entrariam na estrutura polimérica. Esta seria uma possível explicação para este comportamento e provavelmente, dessa maneira, a estrutura manter-se-ia mais aberta para a difusão dos íons lítio.

A comparação do comportamento do compósito a $-0,6$ V, antes e após as medidas, encontram-se na Fig. 15c do Apêndice 11. Houve uma melhor definição do perfil, mas as ordens de grandeza das impedâncias mantiveram-se, reforçando a idéia de maior estabilidade da matriz polimérica. Os valores de $\log |Z|$ dos gráficos de Bode encontram-se sistematicamente deslocados para maiores valores de impedância para o compósito com o óxido, mostrando a influência relativa de ambos os materiais sobre a condutividade do compósito. Estes resultados, juntamente com aqueles de capacidade (Tabela 1.1), reforçam a idéia já apresentada na "Introdução" que o polímero confere boa condutividade e o óxido boa capacidade ao material compósito.

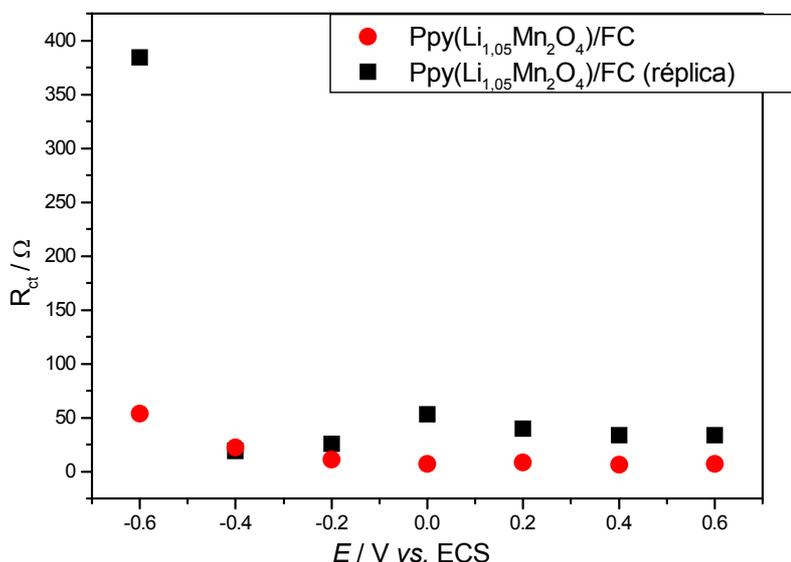


FIGURA 3.29 – Resistência à transferência de carga em função do potencial para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

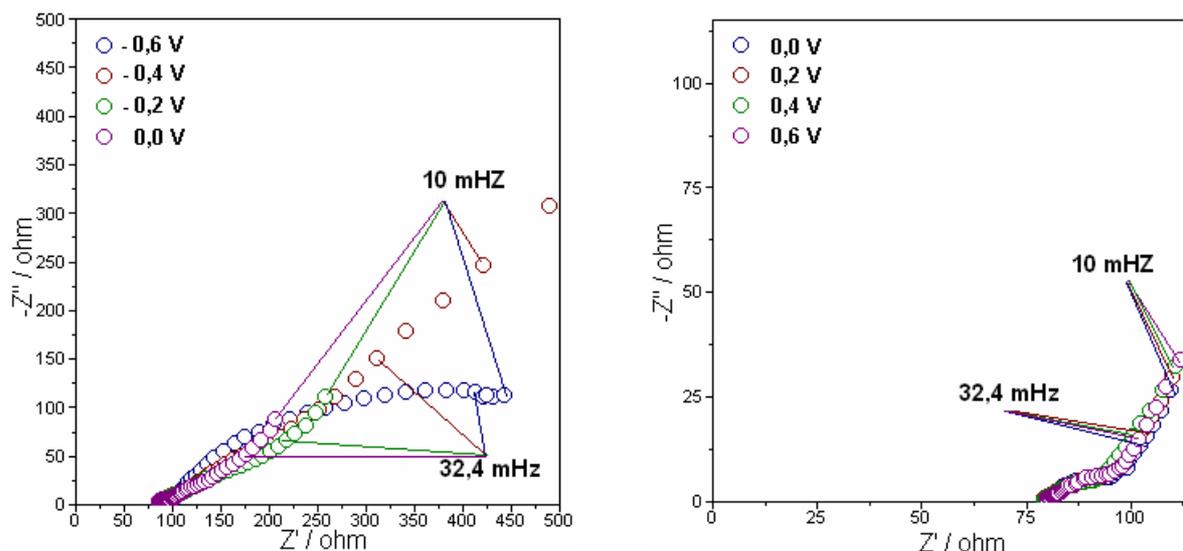


FIGURA 3.30 – Diagramas de Nyquist para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

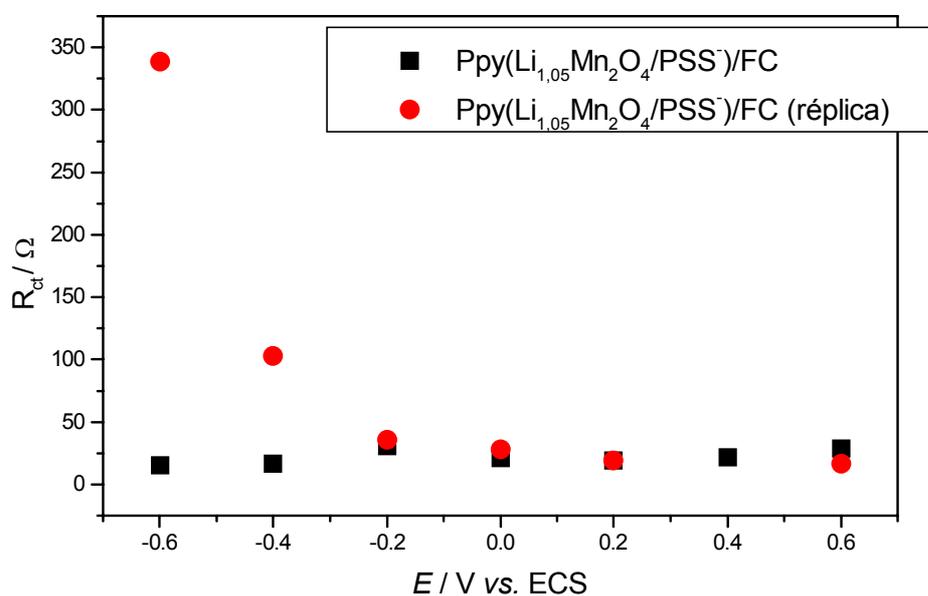
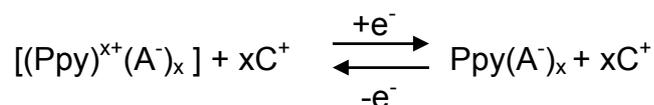


FIGURA 3.31 – Resistência à transferência de carga em função do potencial para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

Por sua vez, o comportamento elétrico do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC foi similar ao do compósito contendo óxido sem o poliânion PSS⁻, como pode ser verificado nas Figs. 3.30 e 3.31 e nos gráficos do Apêndice 12. O perfil a - 0,6 V (ítem c do mesmo Apêndice), quando realizado pela 2ª vez, mostrou-se mais difusional (diferentemente do compósito anterior) como se não tivesse havido “tempo” suficiente para a estrutura do compósito se estabilizar na nova condição.

Como já descrito no ítem 3.1 verificou-se uma melhor incorporação do PSS na matriz polimérica utilizando-se agitação ultrassônica por maior tempo (mudando drasticamente a morfologia do compósito, vide Figs. 3.18b e 3.19). As mudanças, por sua vez, não restringiram-se só a morfologia podendo ser verificada uma redução drástica das impedâncias reais e imaginárias do compósito melhor homogeneizado (Fig. 3.30). Isto pode ser verificado pela comparação com o compósito anterior (Fig. 3.24) comprovando a mais efetiva incorporação do poliânion na matriz polimérica.

Por fim, as análises foram realizadas para o compósito Ppy(PSS⁻)/FC para avaliar apenas o efeito do PSS⁻ na estrutura polimérica (vide Figs. 3.32, 3.33 e Apêndice 13). A reação que descreve o comportamento deste compósito encontra-se abaixo, onde verifica-se que o cátion proveniente do eletrólito entra na matriz polimérica para neutralizar a carga negativa do poliânion durante a redução e sai da matriz durante a oxidação.



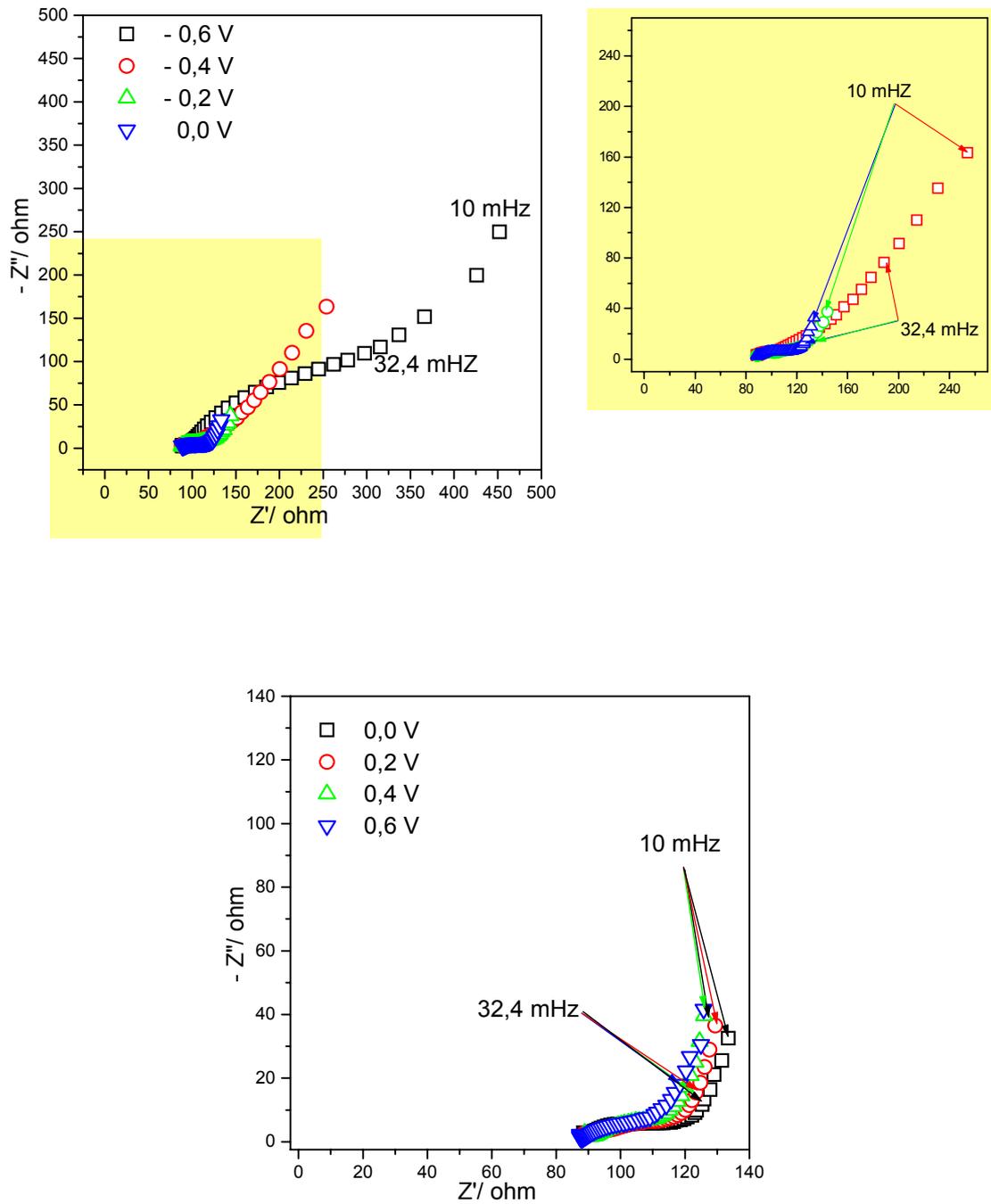


FIGURA 3.32 – Diagramas de Nyquist para o composto Ppy(PSS⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

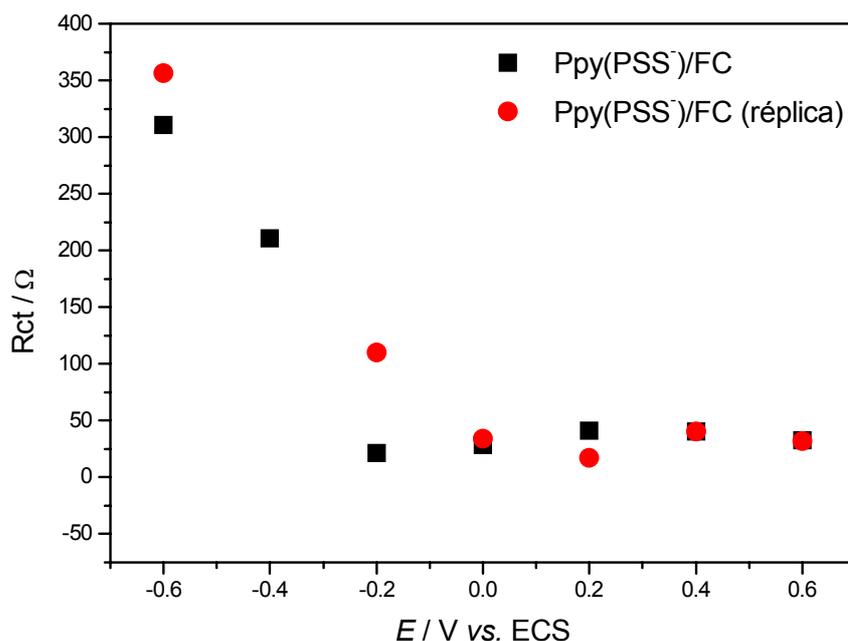


Figura 3.33 – Resistência à transferência de carga em função do potencial para o composto Ppy(PSS⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

Para uma analogia geral do comportamento dos compósitos, considerando o potencial de + 0,4 V, onde as respostas foram menos dispersivas, obteve-se os valores aproximados de Z'' podendo-se inferir que todas as formas de dopagem favoreceram a cinética do processo redox pela diminuição dos valores de R_{ct} quando comparado ao Ppy “puro”. Na seqüência estão descritos os valores aproximados de R_{ct} para o Ppy(ClO₄⁻)/FC (50 Ω), Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC (25 Ω), Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC (25 Ω) e Ppy(PSS⁻)/FC (30 Ω).

3.4. TESTES DE CARGA E DESCARGA DOS DIFERENTES COMPÓSITOS DE Ppy/FC

A energia específica dos polímeros condutores pode ser muito maior do que a de muitos catodos inorgânicos (TAKEHARA & KANAMURA, 1993) mas seria necessário a superação de algumas limitações para seu uso efetivo como catodo de baterias recarregáveis, tais como:

a) *lenta taxa de carga-descarga* devido à lenta difusão do dopante na matriz polimérica;

b) *auto-descarga* em eletrólitos orgânicos. A natureza deste processo ainda não é totalmente entendida, assim, a escolha adequada do solvente é determinante na estabilidade eletroquímica destes eletrodos;

c) *baixas densidades de energia* devido à restrição imposta por baixos níveis de dopagem de muitos polímeros condutores, o que também justifica as principais diferenças na capacidade de seus compósitos. O polipirrol, por exemplo, atinge níveis de dopagem da ordem de apenas 33 %, ou seja, 1 elétron a cada 3 repetições monoméricas.

Desta maneira, os polímeros condutores são submetidos a processos de dopagem ou mistura com outros materiais justamente na tentativa de solucionar tais problemas, buscando o desenvolvimento de novos materiais para catodo.

Previamente aos testes de carga/descarga dos diferentes compósitos de Ppy realizou-se uma voltametria cíclica a baixas velocidades de varredura para cada eletrodo, como pode ser visto na Fig. 3.34. Pode-se observar que os perfis dos compósitos Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e Ppy(PSS⁻)/FC diferenciaram-se do perfil do compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC (considerado aqui como um “branco”). O primeiro assemelhou-se ao perfil do compósito de Ppy(ClO₄⁻)/FC, mas com a presença de um processo redox no sentido da varredura catódica (E ~ 3,1 V vs. Li/Li⁺), provavelmente devido ao processo de redução do óxido (na Fig. 3.11, foi observado um processo de redução do óxido a um potencial equivalente de 2,99 V vs. Li/Li⁺, em meio de acetonitrila). Este processo também pôde ser observado no perfil do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC.

O compósito Ppy(PSS⁻)/FC, por sua vez, foi o que mais se diferenciou dos anteriores tornando-se menos capacitivo e apresentando apenas um pico redox pouco definido (varredura no sentido catódico) entre os potenciais 3,0 e 2,8 V vs.

Li/Li⁺ aproximadamente, o que corresponde a região de -0,5 a -0,3 V vs. ECS. É importante ressaltar que na Fig. 3.15 já havia sido observado comportamento semelhante, porém com a definição do pico anódico reversível ao processo citado acima.

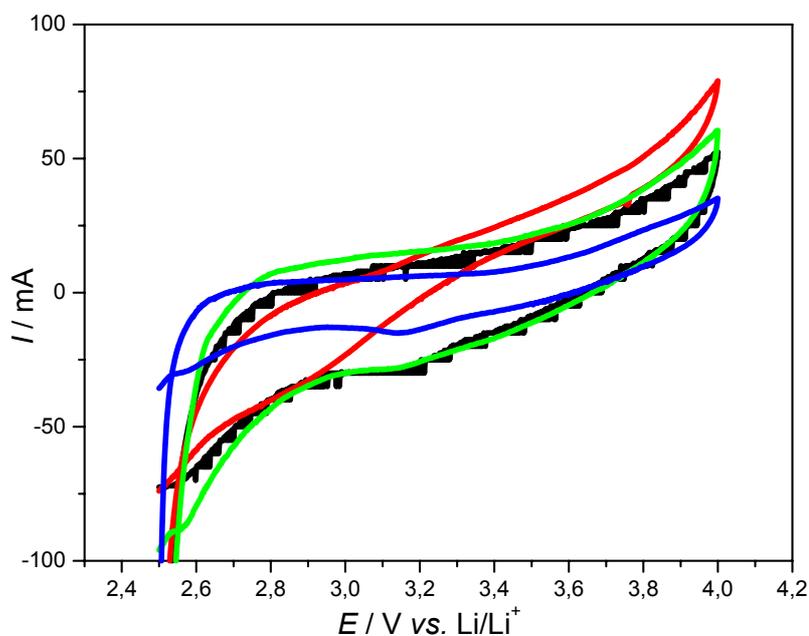


FIGURA 3.34 - Perfis voltamétricos dos compostos: **Ppy(ClO₄⁻)/FC**, **Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC**, **Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC** e **Ppy(PSS⁻)/FC** em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno, $v= 0,4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

No item 3.3 já havia sido ressaltado um comportamento intrínseco dos polímeros condutores, isto é, de que após vários ciclos de carga/descarga a capacidade dos mesmos tendia a aumentar. Isto pode ser claramente verificado pelo perfil voltamétrico realizado para o composto Ppy(ClO₄⁻)/FC antes e após o processo de carga/descarga (vide Fig. 3.35). Dado tal comportamento, isto poderia estar associado a dois fatores: aumento da área ativa ou mudança na composição química do material, sendo portanto o primeiro fator mais razoável considerando-se a conhecida propriedade das cadeias de polipirrol de grande variação de volume durante processos redox. Na Fig. 3.36 encontra-se um esquema representativo do comportamento eletroquímico do polipirrol, que foi modelado usando tratamento de relaxação conformacional. De acordo com

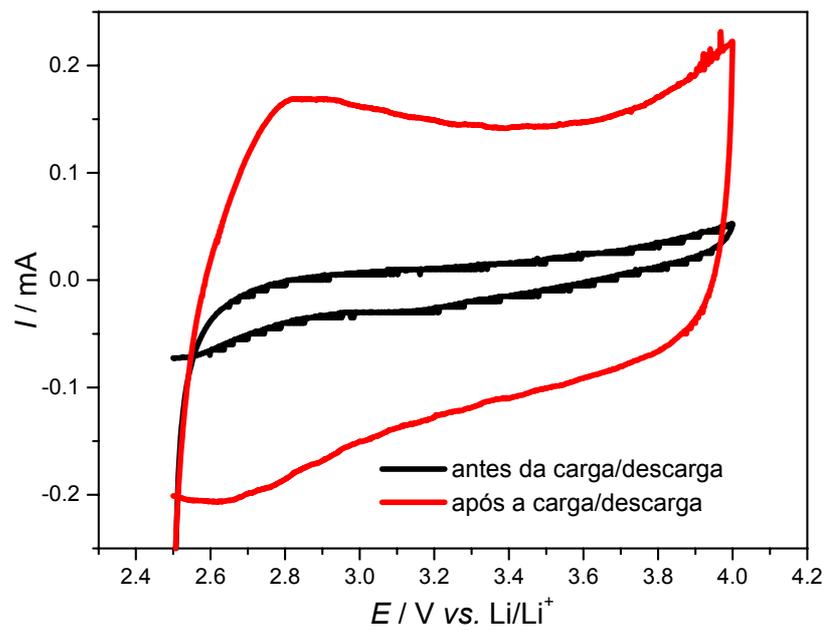


FIGURA 3.35 - Perfis voltamétricos do compósito: Ppy(ClO₄⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno, $v = 0,4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, antes e após os ciclos de carga/descarga.

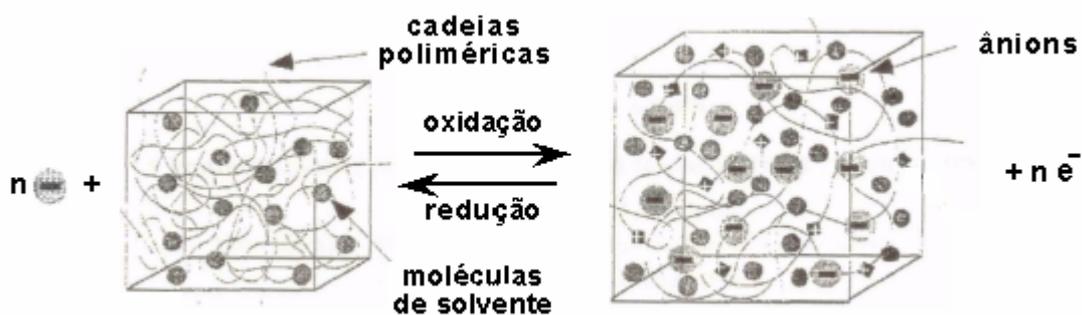


FIGURA 3.36 – Representação esquemática de mudança de volume reversível associada à comutação eletroquímica do polipirrol (OTERO *et al.*, 1997).

OTERO *et al.* (1995), a relaxação seria entendida como um rearranjo na conformação das cadeias, segundo um mecanismo eletrohidromecânico. Tal rearranjo ocorreria durante a polarização anódica do polímero, favorecido pela repulsão elétrica entre as cargas positivas presentes nas cadeias vizinhas, permitindo a abertura de canais e a penetração de contra-íons solvatados. Assim, a mudança reversa de conformação com a expulsão de contra-íons e fechamento dos canais ocorreria durante a polarização catódica. Em outros estudos, OTERO *et al.* (1996) observaram que haveria uma compactação da estrutura polimérica quando filmes de Ppy eram polarizados a elevados potenciais catódicos. Pelas evidências observadas no voltamograma da Fig. 3.35 observa-se o processo inverso, ou seja, a estrutura estaria se abrindo cada vez mais, permitindo um maior contato com o eletrólito e, portanto, resultando em valores crescentes de capacidade.

Na Fig. 3.37 encontram-se outras voltametrias realizadas para este compósito, após os testes de carga/descarga, onde demonstra-se a variação do perfil voltamétrico com a variação da velocidade de varredura. Isto explica os perfis voltamétricos diferentes (sem definição de processos redox) obtidos nos testes de estabilidade relativos a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

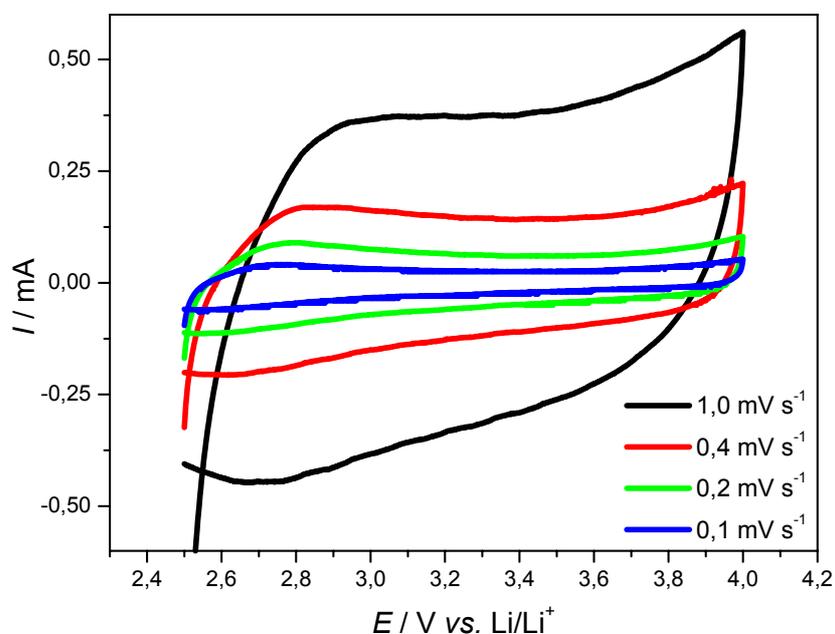


FIGURA 3.37 - Perfis voltamétricos do compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno em diferentes velocidades de varredura, após os ciclos de carga/descarga.

Os testes de carga/descarga dos compósitos foram realizados a densidades de corrente de $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Observou-se um comportamento geral para todos os compósitos onde, na alta densidade de corrente, as capacidades foram muito reduzidas, o que já era esperado por inferir-se que nesta condição os sítios envolvidos nos processos redox seriam apenas os superficiais. Assim, para todos os casos, encontram-se demonstrados nos gráficos de carga/descarga apenas os testes realizados a $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (representando uma taxa de corrente C/5). Entretanto, nos gráficos de capacidade específica em função do número de ciclos estão distinguidos os comportamentos ocorridos nas diferentes densidades de corrente, considerando o “cut off” de 2,35 V. Outra característica em comum foi que o potencial de circuito aberto (OCP) foi em média 3 V vs. Li/Li^+ .

Para o compósito $\text{Ppy}(\text{ClO}_4^-)/\text{FC}$ (vide Fig. 3.38) realizaram-se um total de 25 ciclos de carga e descarga obtendo-se um valor de capacidade específica de $43 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, o que ratifica o valor obtido em trabalho anterior de $46 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (OLIVEIRA-KAIBARA, 2001); na Fig. 3.39 observa-se que a capacidade tornou-se constante após o 21º ciclo de descarga.

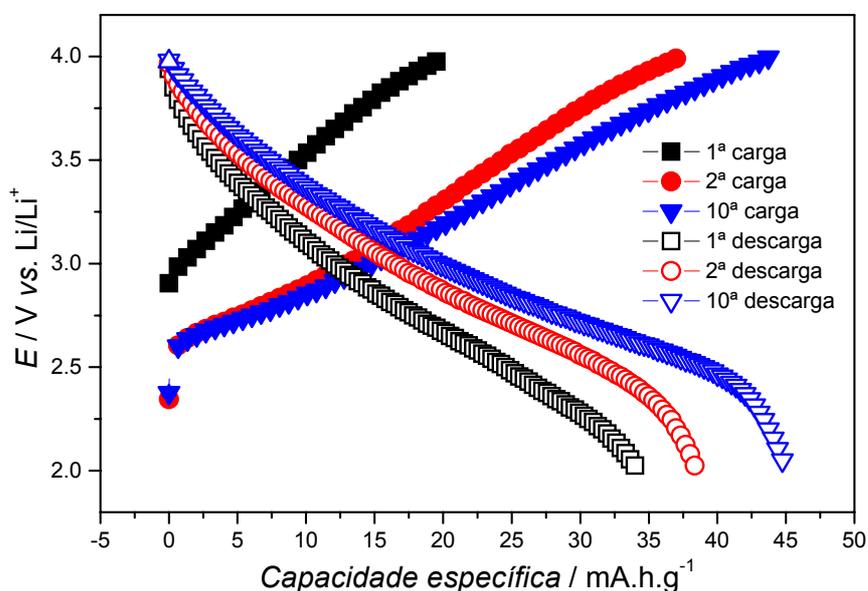


FIGURA 3.38 – Testes de carga/descarga para o compósito $\text{Ppy}(\text{ClO}_4^-)/\text{FC}$ em solução de LiClO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ /carbonato de propileno ($i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

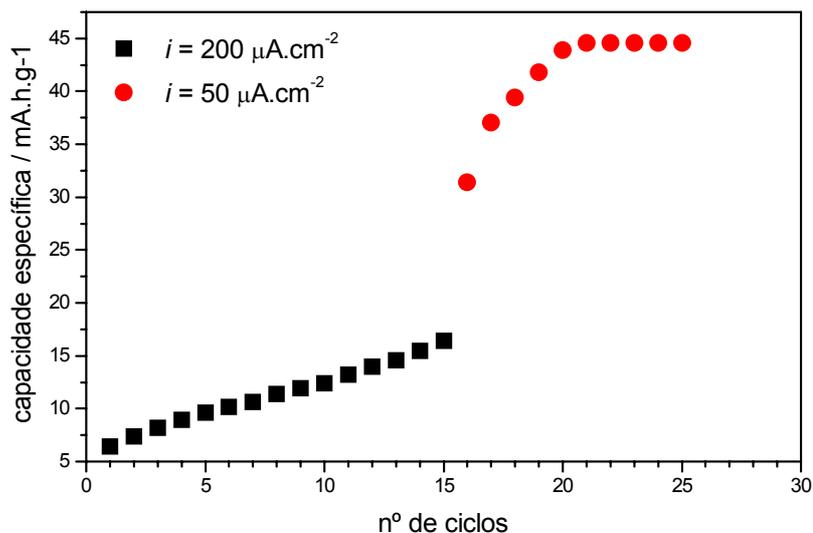


FIGURA 3.39 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o composto Ppy(ClO₄⁻)/FC.

Na Fig. 3.40 encontra-se uma proposta de como seria o processo de carga e descarga para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC. Durante o processo de redução ocorreria a inserção dos íons lítio na estrutura espinélio do óxido, favorecendo as reações de carga/descarga do polímero; este, por sua vez, aumentaria a baixa condutividade eletrônica do óxido. O óxido envolvido pela matriz polimérica comportando-se segundo proposto por GEMEAY *et al.* (1999) (já descrito no item 1.1.3), favoreceria também a entrada de cátions durante a redução do polímero em detrimento da compensação de cargas por contra-íons do eletrólito.

O teste de carga/descarga para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC encontra-se na Fig. 3.41 e a seguir, na Fig. 3.42, o gráfico de capacidade em função do nº de ciclos. A capacidade específica de descarga para este composto foi de 80 mA.h.g⁻¹ a densidade de corrente de 50 µA.cm⁻². Este resultado comprova que a síntese do composto com o óxido ocorreu eficientemente pelo método eletroquímico, indicando que os sítios dentro do óxido estavam acessíveis para intercalação de íons lítio. Considerando-se os valores de capacidade individuais dos dois materiais 100-110 mA.h.g⁻¹ para o Li_{1,05}Mn₂O₄, obtida por AMARAL (2001) em outros estudos deste laboratório, do Ppy(ClO₄⁻)/FC deste estudo (43 mA.h.g⁻¹) e das massas de Ppy (~ 90%) e Li_{1,05}Mn₂O₄ (~ 10%), a maior

capacidade de descarga obtida para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC (80 mA.h.g⁻¹) comparado ao Ppy(ClO₄⁻)/FC resulta de um processo sinérgico entre os mesmos.

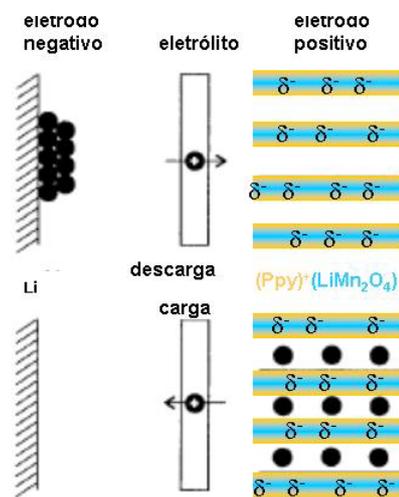


FIGURA 3.40 – Esquema proposto para o processo de carga/descarga do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC.

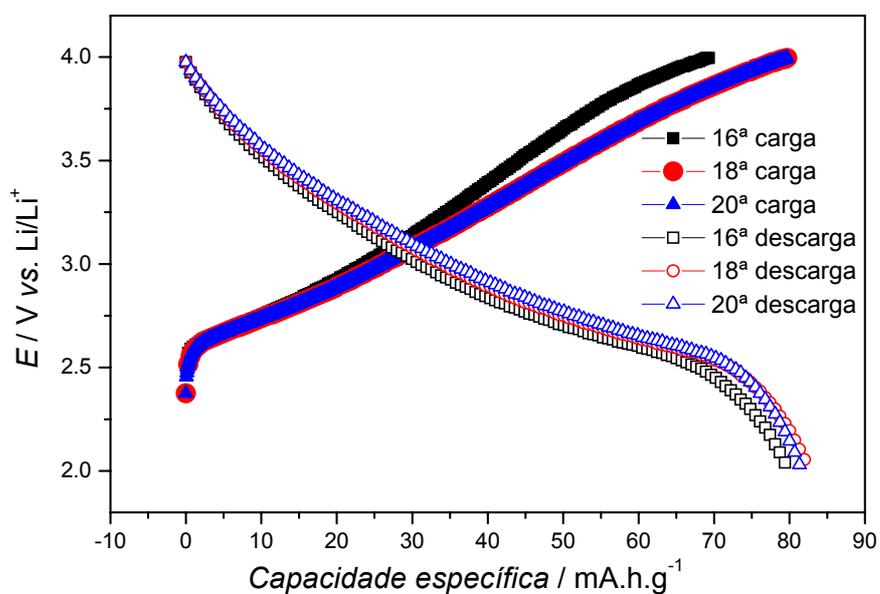


Figura 3.41 – Testes de carga/descarga para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno ($i = 50 \mu A.cm^{-2}$).

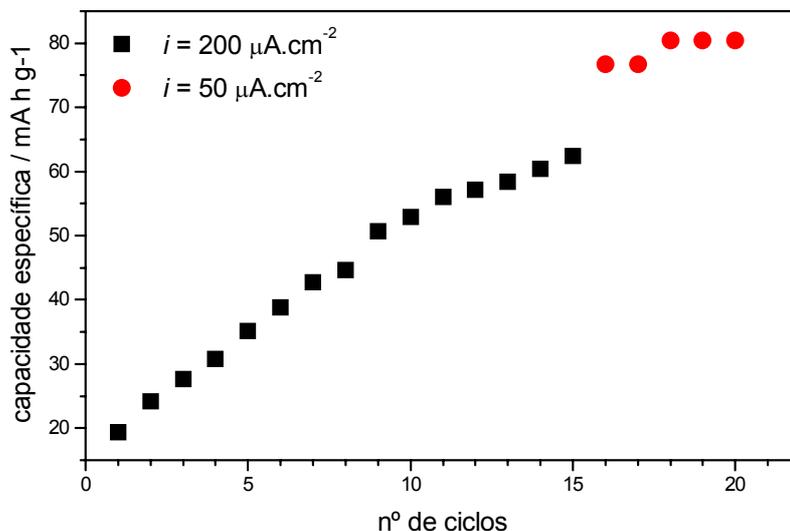


FIGURA 3.42 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC.

Pelos estudos realizados até então, estimava-se que a capacidade do composto contendo PSS e óxido fosse superior à dos materiais já citados, já que ambos favoreceriam diretamente o desempenho do polímero com uma pseudo-dopagem do tipo-n. Assim, o esquema para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC sugerido na Fig. 3.43 considera um efeito sinérgico do óxido e do poliânion. Entretanto, obteve-se uma capacidade de 66 mA.h.g⁻¹ para o mesmo (vide Fig. 3.44) talvez pela dificuldade de difusão dos íons no interior da matriz polimérica. Esta consideração leva em conta o comportamento do composto Ppy(PSS⁻)/FC durante os testes de carga/descarga (vide Fig. 3.45) onde, embora tenha-se obtido uma capacidade de 85 mA.h.g⁻¹, esta ainda continuava aumentando depois de realizados cerca de 50 ciclos de carga/descarga (para os outros testes, este número foi de aproximadamente 20 ciclos).

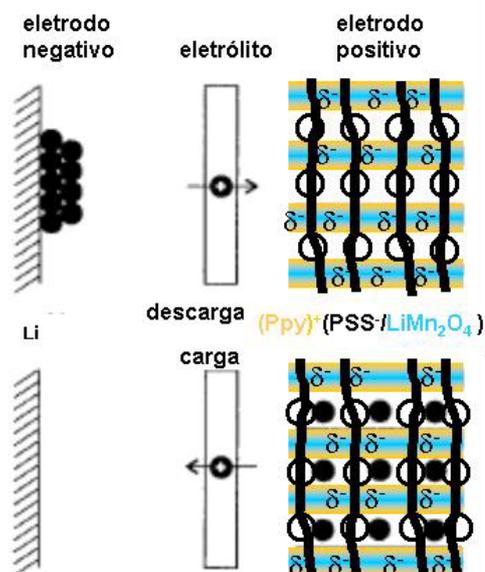


FIGURA 3.43 – Esquema proposto para o processo de carga/descarga do composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC.

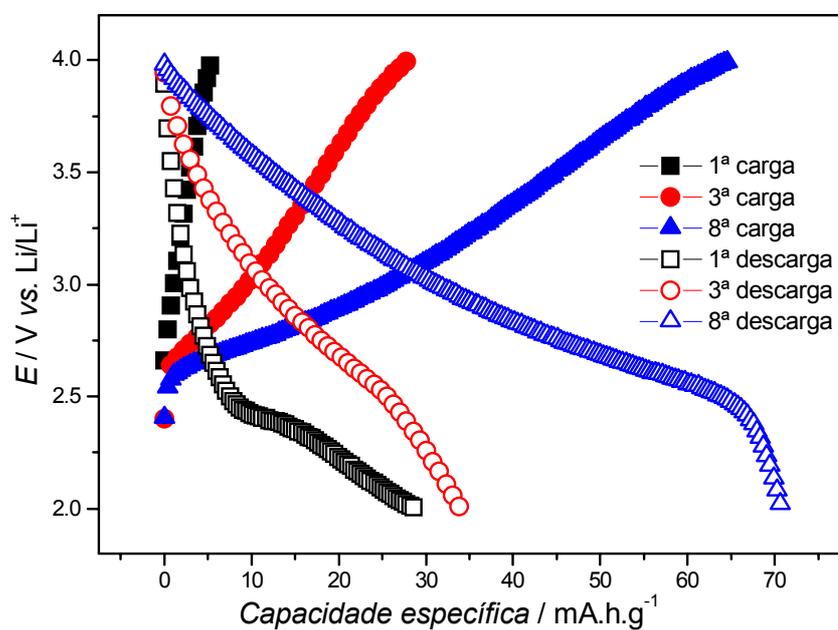


FIGURA 3.44 – Testes de carga/descarga do composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno ($i = 50 \mu A.cm^{-2}$).

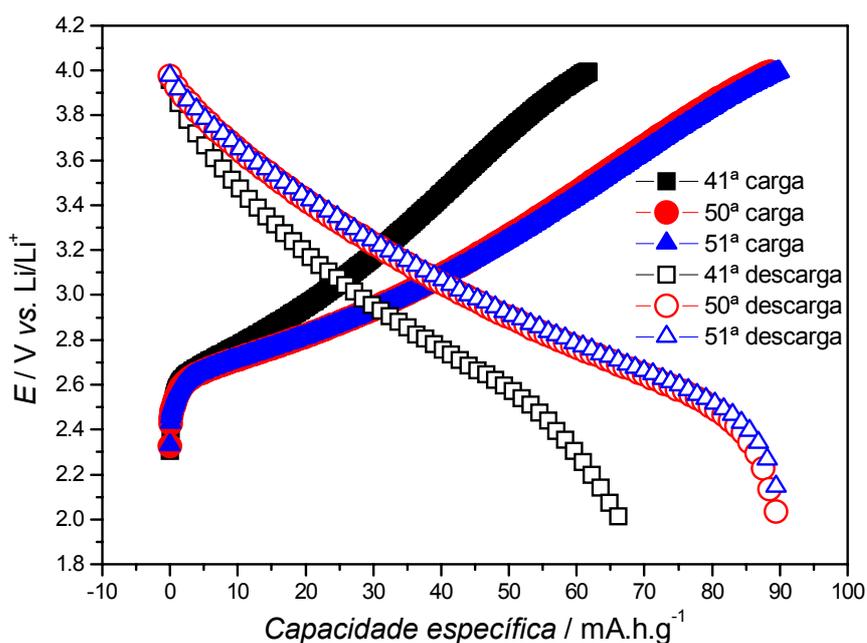
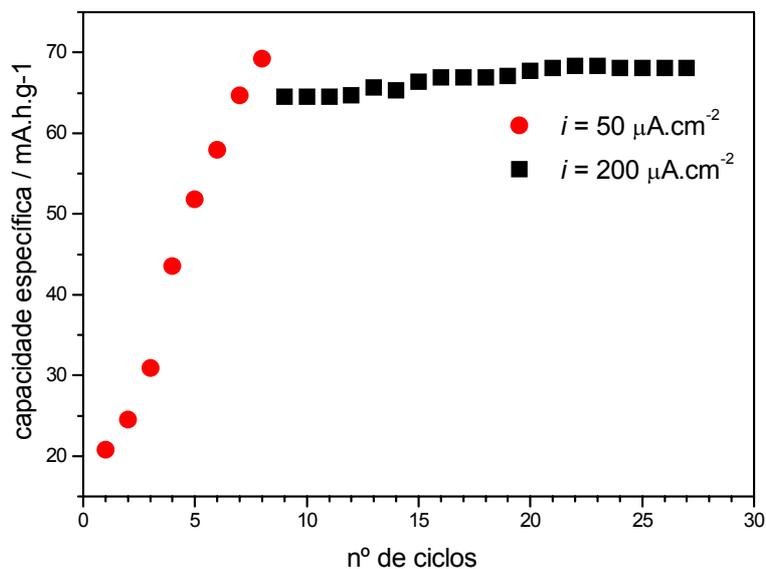


FIGURA 3.45 – Testes de carga/descarga para o composto Ppy(PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno ($i = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

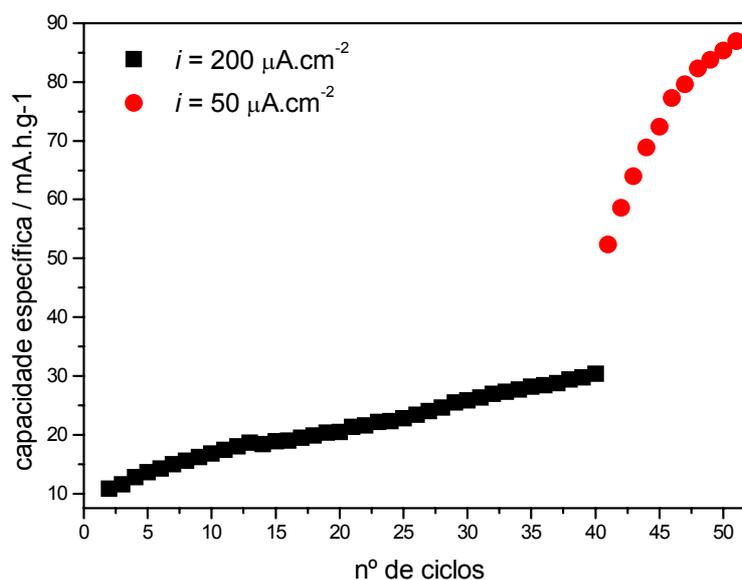
Os gráficos de capacidade em função do número de ciclos dos eletrodos Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC (iniciou-se com a corrente menor) e Ppy(PSS⁻)/FC estão nas Figs. 3.46a e 3.46b, respectivamente. Na mesma seqüência, nas Figs 3.47 e 3.48 encontram-se as voltametrias realizadas antes e após as cargas e descargas onde o comportamento observado foi o mesmo do composto Ppy(ClO₄⁻)/FC. No entanto, os aumentos de corrente após as ciclagens foram ainda maiores, sugerindo que a estrutura polimérica estaria mais aberta para a difusão dos íons. No entanto, para o caso do Ppy(PSS⁻)/FC, a lenta estabilização do valor da capacidade específica pode estar relacionada a um processo mais lento de relaxação da cadeia polimérica quando *somente* o PSS⁻ está presente como dopante. Na Tabela 3.4 encontram-se as capacidades específicas de cada material ativo para comparação.

TABELA 3.3 – Capacidades específicas de descarga dos diferentes compostos.

material ativo	capacidade específica / mA.h.g ⁻¹
Ppy(ClO ₄ ⁻)/FC	43
Ppy(Li _{1,05} Mn ₂ O ₄)/FC	80
Ppy(Li _{1,05} Mn ₂ O ₄ /PSS ⁻)/FC	66
Ppy(PSS ⁻)/FC	85



(a)



(b)

FIGURA 3.46 – Capacidade específica de descarga em função do número de ciclos para o composto: (a) Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e (b) Ppy(PSS⁻)/FC.

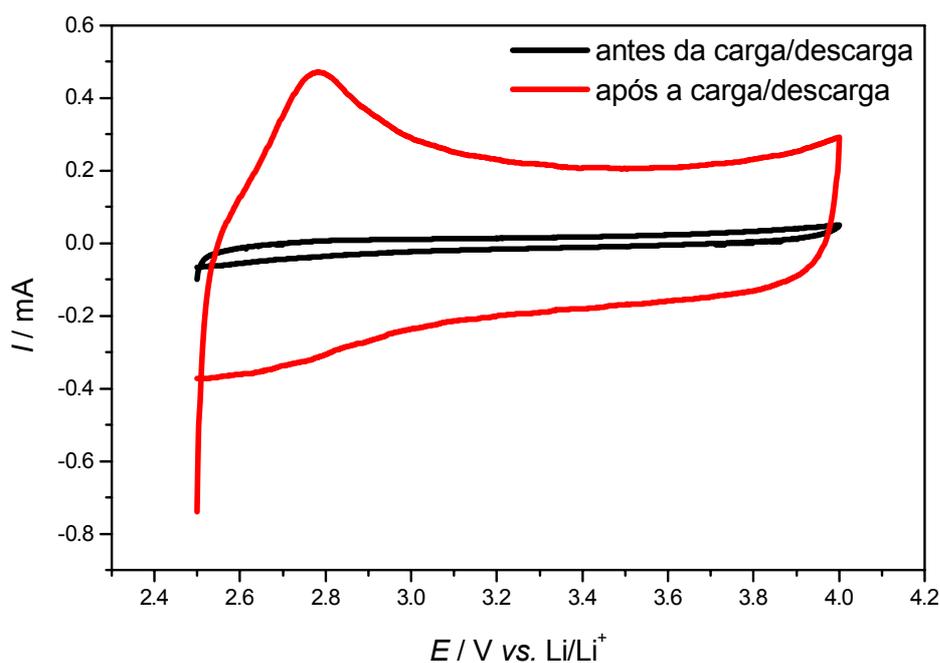


FIGURA 3.47 - Perfis voltamétricos do composto: Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno, $v = 0,4 \text{ mV.s}^{-1}$, antes e após 25 ciclos de carga/descarga.

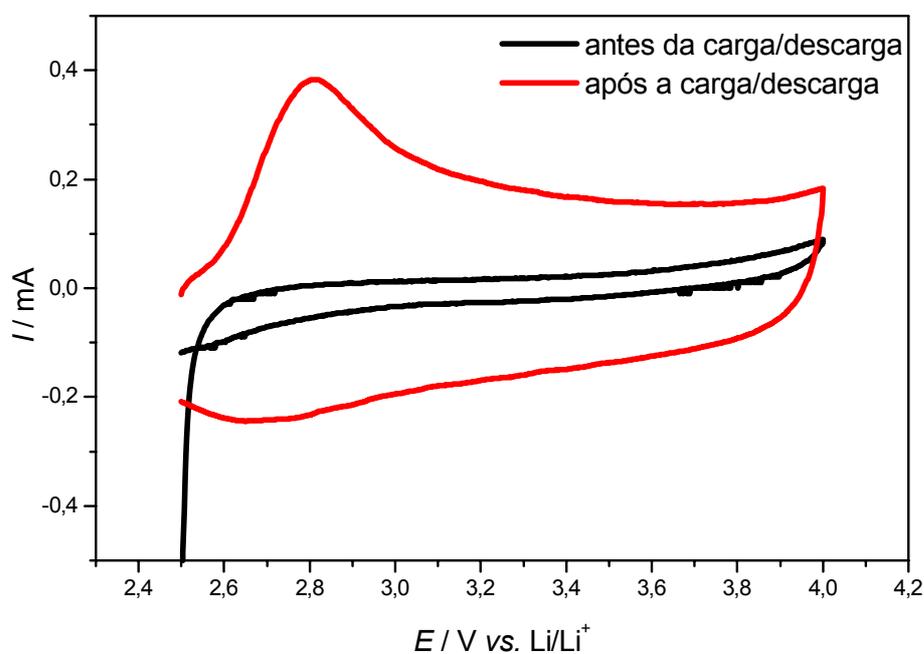


FIGURA 3.48 - Perfis voltamétricos do composto: Ppy(PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 1 mol.L⁻¹/carbonato de propileno, $v = 0,4 \text{ mV.s}^{-1}$, antes e após 50 ciclos de carga/descarga.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Pôde-se estabelecer com sucesso uma metodologia para a síntese, via eletroquímica, dos compósitos Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC e Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC, estabelecendo-se a concentração ótima de óxido de 0,12 g.L⁻¹ no eletrólito. No primeiro, proporcionou a formação de um compósito com regiões nodulares, distribuídas de maneira homogênea pela fibra de carbono, com poucas dendritas e com uma carga anódica adquirida na eletrossíntese superior à do compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC. No caso do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC, a carga anódica adquirida na eletrossíntese foi ainda maior que para o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC.

Os testes de estabilidade no eletrólito de eletrossíntese, sem o monômero, revelaram que o compósito dopado com PSS é capaz de manter a carga anódica cerca de 90 mC maior que o último. Além disso, sua morfologia mostrou-se diferente daquela do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, onde as regiões nodulares mantiveram-se, mas a prévia agitação ultrassônica do eletrólito contendo o poliânion, por um tempo 6 vezes maior, favoreceu sua incorporação na matriz polimérica, passando de uma rede espessa e dispersa para a de um filme com morfologia mais homogênea e compacta. Para melhor entender a influência do PSS na matriz do Ppy, eletrossintetizou-se um novo compósito, o Ppy(PSS⁻)/FC.

Os espectros de impedância eletroquímica realizados em carbonato de propileno mostraram um comportamento similar para os compósitos Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC, Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC e Ppy(PSS⁻)/FC no que se refere a maior estabilização dos processos de transferência de carga quando comparados ao compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC. Entretanto, os compósitos que continham o PSS em sua estrutura demonstraram um caráter mais difusional quando submetidos a uma mudança drástica de potencial, podendo isto indicar maior dificuldade em reacomodar as cadeias poliméricas na nova condição.

Por fim, realizaram-se os testes de carga/descarga destes compósitos, e todas as análises realizadas até então auxiliaram na compreensão dos resultados obtidos. O compósito Ppy(ClO₄⁻)/FC apresentou capacidade específica de descarga

de 43 mA.h.g⁻¹; já o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC apresentou capacidade de aproximadamente 80 mA.h.g⁻¹, o que demonstra que o processo de síntese eletroquímica mostrou-se eficiente tanto na obtenção de um filme fino, de grande estabilidade mecânica e eletroquímica como confirma que o Ppy comportou-se como material ativo e aglutinante para o Li_{1,05}Mn₂O₄. O óxido, por sua vez, favoreceu o Ppy de maneira a estabilizar os processos de transferência de carga no interior da matriz polimérica. Assim, a maior capacidade de descarga obtida para este compósito parece resultar da sinergia dos dois materiais, o que pôde ser estimado por suas massas individuais.

Estimava-se que a capacidade do compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC fosse superior à dos materiais anteriores, já que o PSS e o Li_{1,05}Mn₂O₄ favoreceriam diretamente o desempenho do polímero. Entretanto, obteve-se capacidade de 66 mA.h.g⁻¹ para este compósito, provavelmente pela dificuldade de difusão dos íons (mais precisamente, contra-íons) no interior da matriz polimérica. Estas considerações levam em conta o comportamento nos testes de carga/descarga obtido para o compósito Ppy(PSS⁻)/FC, onde embora a capacidade de descarga tenha sido 85 mA.h.g⁻¹, foram necessários praticamente o dobro de ciclos para definir-se um valor de capacidade se comparado aos outros eletrodos.

Desta maneira, o compósito Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC mostrou ser promissor para uso como catodo em baterias secundárias, melhorando cerca de 100% a capacidade do compósito contendo Ppy somente, assemelhando-se ao comportamento do compósito com um poliânion, porém com a cinética dos processos redox favorecida.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIRRE, M. J. Polianilina: Estudio sobre el efecto de aniones y cationes en mecanismos redox y cinetica de eletropolimerization. Santiago (Chile), Facultad de quimica y Ciencia de los Materiales–USACH, 1992. Tese de doutorado, 182 p.
- AMARAL, F. A. Obtenção, caracterização e avaliação eletroquímica de espinélio de lítio e manganês dopados ou não com íons cobalto, crômio e gálio. São Carlos-SP, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Dissertação, 82 p.
- AMARAL, F. A. ; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. Estudos dos diferentes tipos de moagens nas propriedades estruturais e eletroquímicas do espinélio $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$. *XV Congresso da Sociedade Ibero-americana de Eletroquímica*, ref. 5103P, 2001.
- 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.
- ANDRADE, G.T.; AGUIRRE, M. J.; BIAGGIO, S. R. "Influence of the first scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polianiline films". *Electrochim. Acta*, **44**: 633, 1998.
- ANTONINI, A.; BELLITTO, C.; PASQUALI, M. & PISTOIA, G. "Factors affecting the stabilization of Mn spinel capacity upon storing and cycling at high temperatures". *J. Electrochem. Soc.*, **145**(8): 2726, 1998.
- BATTACHARYA, A.; DE, A. "Conducting composites of polypyrrole and polyaniline A Rewiew". *Prog. Solid St. Chem.*, **141**(24), 1996.
- BOUKAMP, B. A. "A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems". *Solid State Ionics*, **20**: 31, 1986.
- BRODD, R.J. "Recent developments in batteries for portable consumer electronic applications", *The Electrochem. Society Interface*, **20**, 1999.
- BROUSSELY, M.; BIENSAN, B. & SIMOM, B. "Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries". *Electrochim. Acta*, **45**: 3, 1999.
- CANOBRE, S. C. Preparação e Caracterização de Eletrodos Modificados de poli(anilina)/ fibra de carbono. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química–UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado, 127 p.
- CHO, J. & THACKERAY, M.M. "Structural changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling". *J. Electrochem. Soc.*, **146**:3577, 1999.
- DIAS, F.B.; PLOMP, L. & VELDHUIS, J.B.J. "Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries". *J. Power Sources*, **88**:169, 2000.
- DU PASQUIER, A. D.; ORSINI, F.; GOZDZ, A. S.; TARASCON, J.-M.; "Electrochemical behavior of LiMn_2O_4 -PPY composite cathodes in the 4-V region" *J. Power Sources*, **81-82**: 607, 1999.
- <http://www.pol.chalmers.se/Pages/nobellelect/sld004.htm> 09/11/02 11:48.
- <http://www.sobiografias.hpg.ig.com.br/AlanJHee.html> 09/11/02 15:41.

- GAO, Y. & DAHN, J. R. "The high temperature phase diagram of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and its implications". *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 1783, 1996.
- GELFUSO, V. C. *Caracterização magnética do poliestireno sulfonato de sódio e manganês*. São Carlos, Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais - USP, 2001. Dissertação de mestrado, 86 p.
- GEMEAY, A. H.; NISHIYAMA, H.; KUWABATA, S. & YONEYAMA, H.; "Chemical preparation of manganese dioxide/polypyrrole composites and their use as cathode active materials for rechargeable lithium batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12): 4190, 1995.
- GUMMOW, R.J.; de KOCK, A. & THACKERAY, M.M. "Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium manganese oxide (spinel) cells". *Solid State Ionics*, **69**: 59, 1994.
- GUYOMARD, D. & TARASCON, J.M. "High voltage stable liquid electrolytes for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon rocking-chair lithium batteries". *J. Power Sources*, **54**: 92, 1995.
- HUGUENIN, F.; TORRESI, M.R.; BUTTRY, D.A.; DA SILVA, J.E.P. & DE TORRESI, S.I.C. "Electrochemical and Raman studies on a hybrid organic-inorganic nanocomposite of vanadium oxide and a sulfonated polyaniline". *Electrochim. Acta*, **46**: 3555, 2001.
- HWANG, K.S.; LEE, C.W.; YOON, T.H. & SON, Y.S. "Fabrication and characteristics of a composite cathode of sulfonated polyaniline and Ramsdellite- MnO_2 for a new rechargeable lithium polymer battery". *J. Power Sources*, **79**: 225, 1999.
- INZELT, G.; PINERI, M.; SCHULTZE, J. M.; VOROTYNTSEV, M. A.; "Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects" *Electrochim. Acta*, **45**: 2403, 2000.
- JANG, DH.; SHIN, Y.J. & OH, S. M. "Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ coils". *J. Electrochem. Soc.*, **143** : 2204, 1996.
- KANAMURA, K. "Anodic oxidation of nonaqueous electrolytes on cathode materials and current collectors for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **81-82**: 123, 1999.
- KILLIAN, J.G.; COFFEY, B.M.; GAO, F.; POEHLER, T.O. & SEARSON, P.C. "Polypyrrole composite electrodes in all-polymer battery system". *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 936, 1996.
- KUWABATA, S.; KISHIMOTO, A.; TANAKA, T & YONEYAMA, H. "Electrochemical synthesis of composite films of manganese dioxide and polypyrrole and their properties as an active material in lithium secondary batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 10, 1994.
- KUWABATA, S; MASUI, S. & YONEYAMA, H. "Charge-discharge properties of LiMn_2O_4 and polypyrrole as positive electrode materials for 4 V class of rechargeable Li batteries". *Electrochim. Acta*, **44**: 4593, 1999.
- KUWABATA, S.; MASUI, S.; TOMIYORI, H.; YONEYAMA, H.; "Charge-Discharge Properties of Chemically Prepared Composites of V_2O_5 and Polypyrrole as Positive Electrode Materials in Rechargeable Li Batteries." *Electrochim. Acta*, **46**: 91, 2000.
- KOKSBANG, R.; BARKER, J.; SHI, H. & SAÏDI, M.Y. "Cathode materials for lithium rocking chair batteries". *Solid State Ionics*, **84**: 1, 1996.

- LÁNG, G.; UJVÁRI, M.; INZELT, G.; "Possible origin of the deviation from the expected impedance response of polymer film electrodes." *Electrochim. Acta*, **46**: 4159, 2001.
- LEVI M.D; GAMOLSKY, K.; AURBACH, D.; HEIDER, U. & OESTEN, R. "Evidence for slow droplet formation during cubic-to-tetragonal phase transition in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel". *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 25, 2000.
- LEVY, S. C. e FIORINO, M. E. *J. Electrochem. Soc. Interface*, **4**: 25, 1995.
- LIU, M.; VISCO, S.J. & DE JONGLE, L.C. "Electrode kinetics of organodisulfide cathodes for storage batteries". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 750, 1990.
- LIEN, M.; SMYRL, W.H. & MORITA, M. "Cation and anion insertion in separate processes in poly(pyrrole) composite films". *J. Electroanal. Chem.*, **309**: 333, 1991.
- MATTOSO, L.H.C. "Plásticos que Conduzem Eletricidade: Ficção ou Realidade". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **6**, 1996.
- MELO, C. P. "Polímeros Condutores", *Ciência Hoje*, **6**: 32, 1987.
- MOHAMEDI, M., TAKAHASHI, D.; UCHIYAMA, T.; ITOH, T.; NISHIZAWA, M. & UCHIDA, I. "Explicit analysis of impedance spectra related to thin films of spinel LiMn_2O_4 ". *J. Power Sources*, **93**: 93, 2001.
- 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.
- MONTORO, L.A.; ABBATE, M.; ALMEIDA, E.C.; ROSOLEN, J.M. "Electronic structure of the transition metal ions in LiCoO_2 , LiNiO_2 and $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ". *Chem. phys. letters*, **309**: 14, 1999.
- MIURA, K.; YAMADA, A. & TANAKA, M. " Electric states of spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ as a cathode of the rechargeable battery" *Electrochim. Acta*, **41**: 249, 1996.
- NALWA, H. S., "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers" **2**: 416, 1997.
- NEVES, S. & POLO FONSECA, C.; "Influence of template synthesis on the performance of polianiline cathodes" *J. of Power Sources*, **107**: 13, 2002.
- 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. *Chem. Rev.*, **97**: 207, 1997.
- OLIVEIRA-KAIBARA, P.S. "Eletrossíntese e caracterização de compósitos polímero condutor / fibra de carbono". Projeto de iniciação científica FAPESP nº 00 / 01006-2, realizado no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica, UFSCar, São Carlos, 2001.
- OLIVEIRA-KAIBARA, P.S.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. & ROCHA-FILHO, R. C. "Preparação de compósitos de polipirrol ($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$) / fibra de carbono via

- eletroquímica” *Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 565, 2002.
- OTERO, T. F.; RODRIGUEZ, J. “Polypyrrole eletrogenation at diferent potenciales in acetonitrile and acetonitrile/ water solutions”. *Synthetic Metals*, **55-57**: 1418, 1993.
- OTERO, T.F.; GRANDE, H.; RODRIGUEZ, J.; “ A new model for electrochemical oxidation of polypyrrole under conformation relaxation control” *J. Electroanal. Chem.*, 394, 1995.
- OTERO, T.F.; GRANDE, H.; RODRIGUEZ, J.; “Conformational relaxation during polypyrrole oxidation : from experiment to theory” *Electrochim. Acta*, **41**(11/12): 1863, 1996.
- OYAMA, N.; TATSUMA, T.; SATO, T. & SOTOMURA, T. “Dimercaptan – polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density”. *Nature*, **373**: 598, 1995.
- OHZUKU, T.; KATO, J.; SOWAI, K. & HIRAI, T. “Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cells IV. Jahn-Teller deformation of MnO_6 -octahedron in Li_xMnO_2 ”. *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 2556, 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.
- PASQUIER, A. D.; ORSINI, F.; GOZDZ, A. S.; TARASCON, J.-M.; “Electrochemical behavior of $LiMn_2O_4$ -PPY composite cathodes in the 4-V region” *J. Power Sources*, **81-82**: 607, 1999.
- 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.
- REN, X.; PICKUP, P.G. “Impedance measurements of conductivity as a probe of structure in electrochemically deposited polypyrrole films” *J. Electroanal. Chem.*, **396**: 359, 1995.
- ROSOLEN, J.M.; ABBATE, M. “XANES and EXAFS of chemically deintercalated $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ ”. *Solid State Ionics*, **139**: 83, 2001.
- RUBINSTEIN, I. & SABATANI, E. “Electrochemical impedance analysis of polyaniline films on eletrodes”. *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 3078, 1987.
- RUDGE, A., DAVEY, J., RAISTRICK, I. e GOTTFELD, S. *J. Power Sources*, **47**: 89, 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.
- SHIMIDZU, T.; OHTANI, A. ; IYODA, T. & HONDA, K. “Charge-controllable polypyrrole/polyelectrolyte composite membranes. Part II. Effect of incorporated anion size on the electrochemical oxidation-reduction process.” *J. of Electroanal. Chem.*, **224**: 123, 1987.

- SUN, Y.K.; JEON, Y.S. & LEE, H.J. "Overcoming Jahn-Teller distortion for spinel Mn phase". *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**: 7, 2000.
- SUTTON, S. J. & VAUGHAN, A. S. "Morphology and molecular ordering in films of polypyrrole p-toluene sulfonate" *Polymer*, **37**(24): 5367, 1996.
- TAKEHARA, Z. & KANAMURA, K. "Historical development of rechargeable lithium batteries in Japan" *Electrochim. Acta*, **38**: 1169, 1993.
- THACKERAY, M.M. "Manganese oxides for lithium batteries". *Prog. Solid State Chem.*, **25**: 1, 1997.
- THACKERAY, M.M.; de KOCK, A.; ROSSOUW, M.H.; LILES, W.; BITTIHN, D.R.E. & HOGE, D. "Spinel electrodes from the Li-Mn-O system for rechargeable lithium battery applications". *J. Electrochem. Soc.*, **139**: 363, 1992.
- THACKERAY, M.M.; SHAO-HORN, Y.; KAHAIAN, A.J.; KEPLER, K.D.; SKINNER, E.; VAUGHEY, J.T. & HACKNEY, A.J. "Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V) Li/Li_xMn₂O₄ cells". *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1**: 7, 1998.
- TSAKOVA, V. & MILCHEV, A. "Electrochemical formation and stability of polyaniline films" *Electrochim. Acta*, **36**: 1579, 1999.
- VOROTYNTSEV, M. A.; BADIALI, J. P. & LEVI, M. D. "Multi-component diffusion approach to transport across electroactive polymer films with two mobile charge carriers". *Electrochim. Acta*, **41**: 1375, 1996.
- WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P. R.; "Conductive electroactive polymers – Intelligent materials systems" Technomic Publishing Co., Inc., 1997.
- WILL, F.G. "Impact of lithium abundance and cost on electric vehicle battery applications". *J. Power Sources*, **63**: 23, 1996.
- YONEYAMA, H.; Kishimoto, A. & Kuwabata, S. "Charge-discharge properties of polypyrrole films containing manganese dioxide particles". *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 986, 1991.
- ZACHAU-CHRISTIANSEN, B.; WEST, K.; JACOBSEN, T. & SKAARUP, S. "Insertion of lithium in to the manganese dioxide - pyrolusite and ramsdellite". *Solid State Ionics*, **70-71**: 401, 1994.
- ZOPPI, R. A. & De PAOLI, M. A. "Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais". *Quím. Nova*, **16**: 560, 1993.

APÊNDICE 1

**“CRONOAMPEROGRAMA E
MICROGRAFIA DE MEV DO $Li_{1,05}Mn_2O_4/FC$ ”**

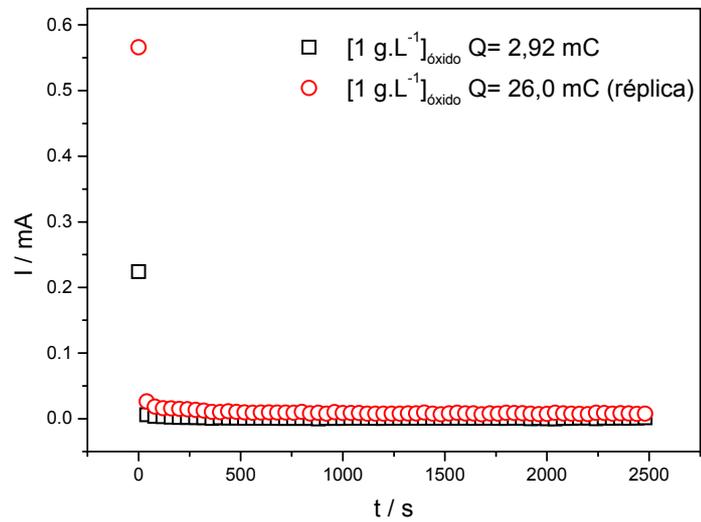


FIGURA 1 - Cronoamperograma referente à preparação do eletrodo $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ em LiClO_4 0,1 mol L^{-1} / acetonitrila contendo 2% de H_2O .

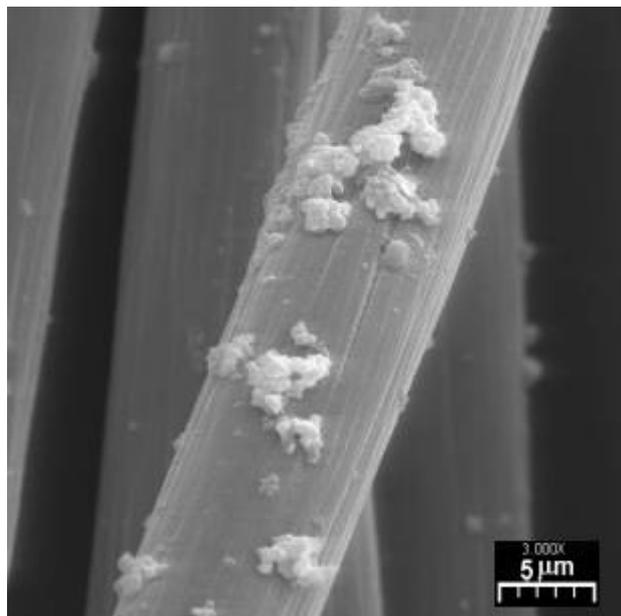


FIGURA 2 – Micrografia de MEV do eletrodo $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{FC}$ (aumento de 3000 x).

APÊNDICE 2

“TESTE DE ESTABILIDADE DO COMPÓSITO Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC EM CP”

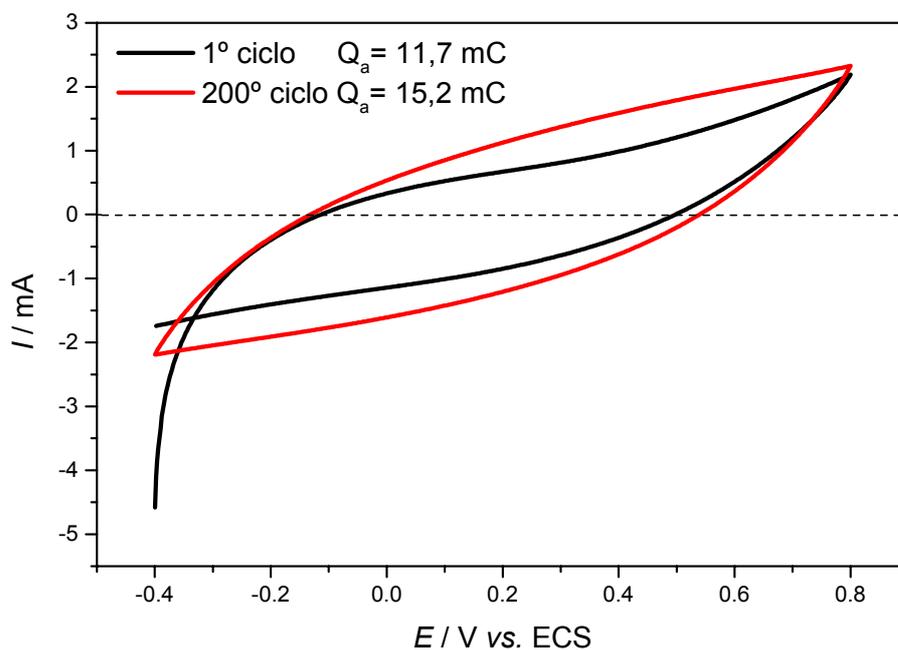


FIGURA 3 - Teste de estabilidade para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄ [0,12 g.L⁻¹])/FC em solução de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

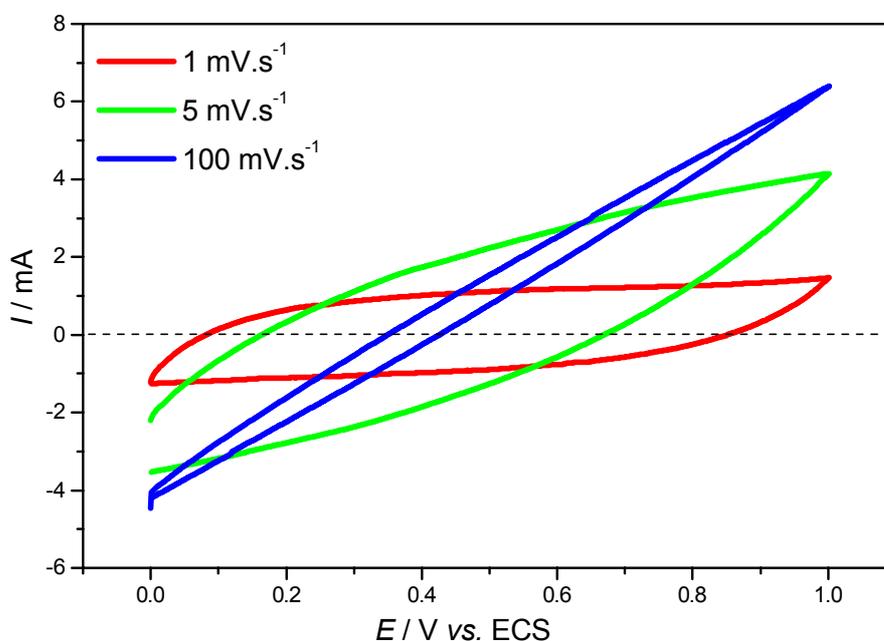


FIGURA 4 - Teste de estabilidade para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄ [0,12 g.L⁻¹])/FC em solução de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno a diferentes velocidades de varredura.

APÊNDICE 3

***“MICROGRAFIA DO COMPÓSITO Ppy(CIO₄⁻)/FC
(agitação mecânica durante a eletrossíntese)”***

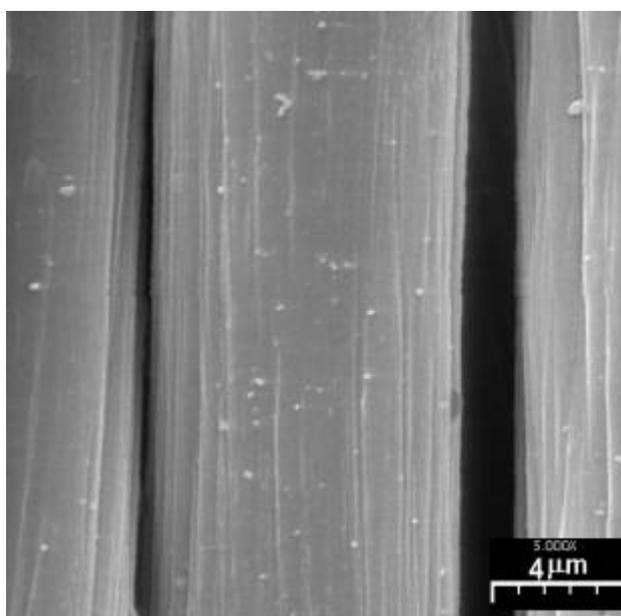
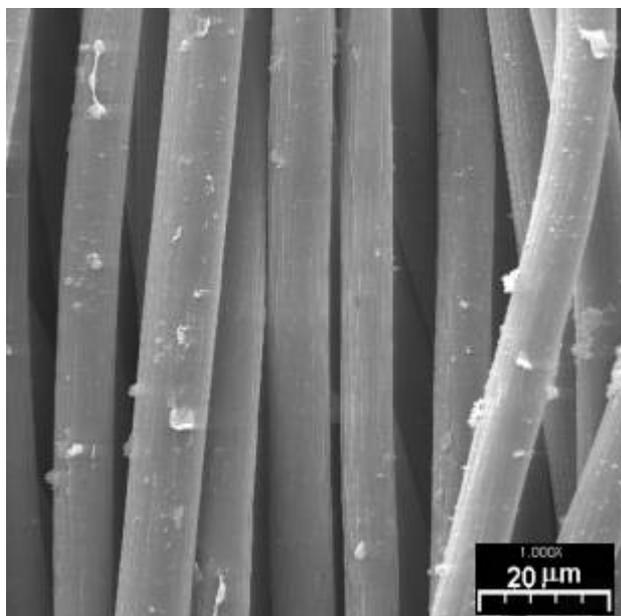


FIGURA 5– Micrografia de MEV do composto $\text{Ppy}(\text{ClO}_4^-)/\text{FC}$, fazendo-se agitação mecânica durante a eletrossíntese.

APÊNDICE 4

**“TESTE DE ESTABILIDADE DO COMPÓSITO
*Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC EM AN”***

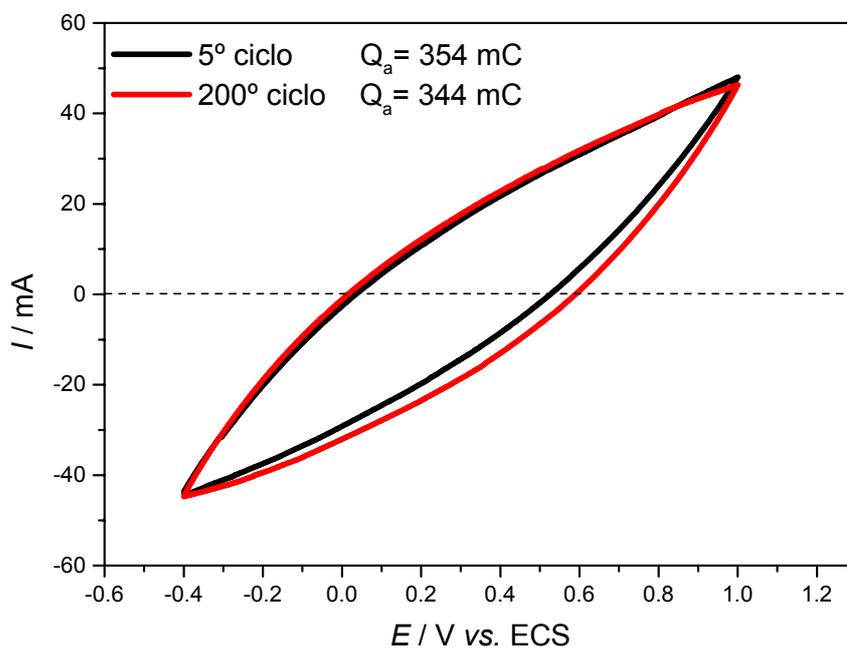


FIGURA 6 - Teste de estabilidade para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / acetonitrila; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

APÊNDICE 5

**“TESTE DE ESTABILIDADE DO COMPÓSITO
*Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC EM CP”***

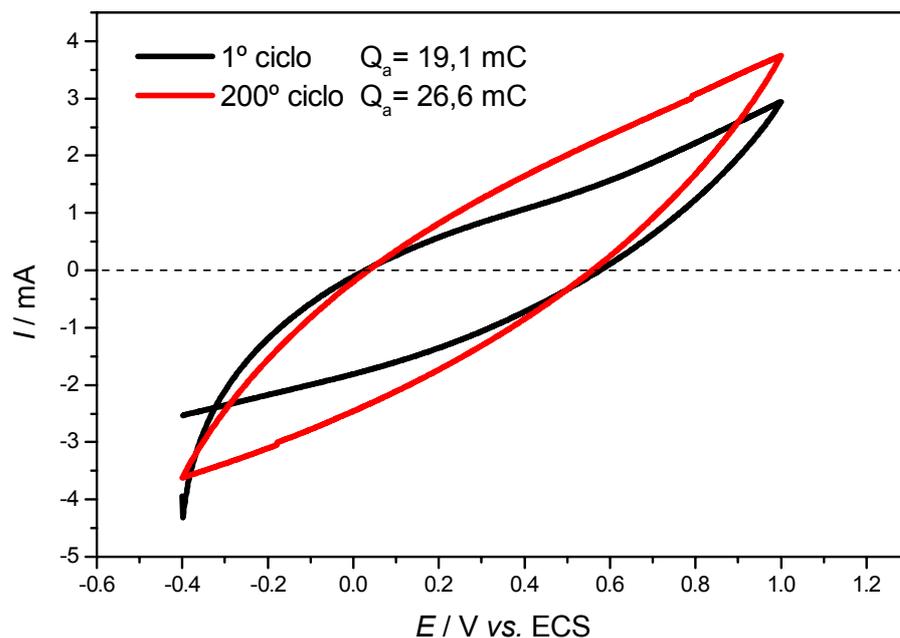


FIGURA 7 - Teste de estabilidade para o composto $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-)/\text{FC}$ em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / carbonato de propileno; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

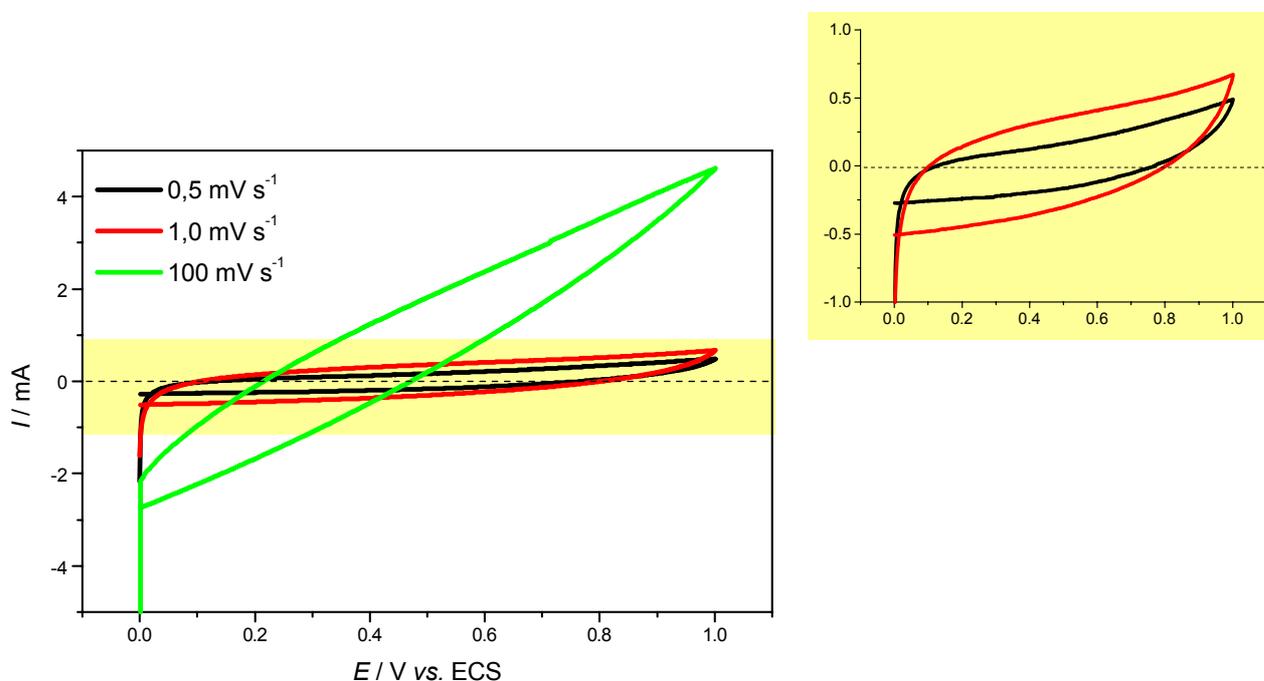
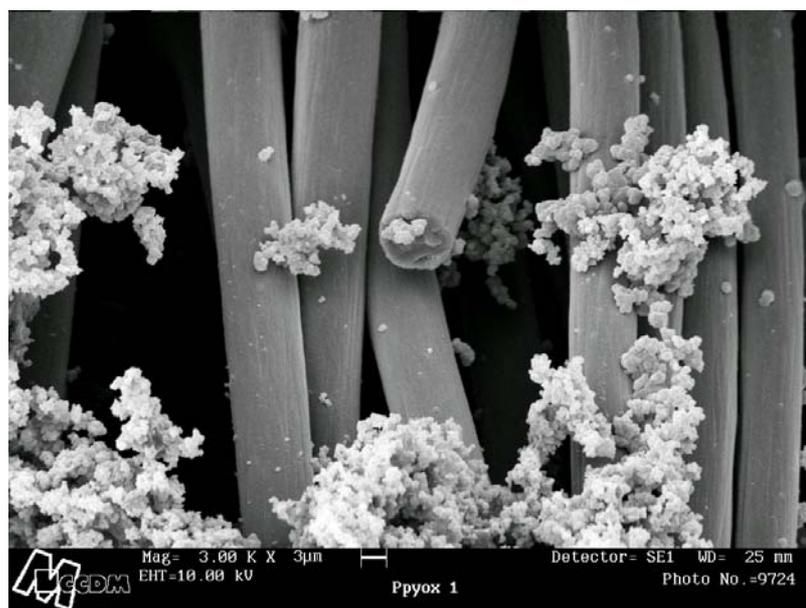


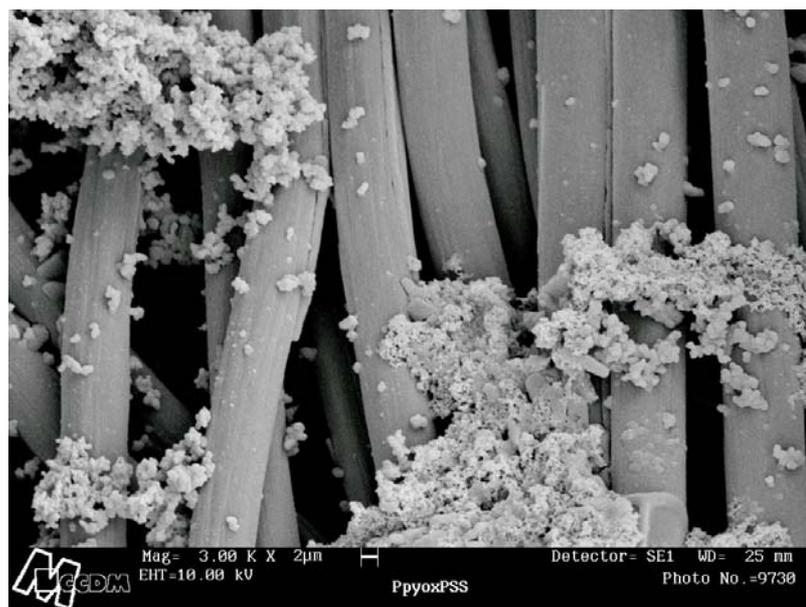
FIGURA 8 - Perfis voltamétricos obtidos para o composto $\text{Ppy}(\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-)/\text{FC}$ em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ /carbonato de propileno a diferentes velocidades de varredura.

APÊNDICE 6

***“MICROGRAFIAS DE MEV PARA O COMPÓSITO
Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC E Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC
(ambos com agitação prévia ultrassônica de 300 segundos
e agitação mecânica durante a eletrossíntese)”***

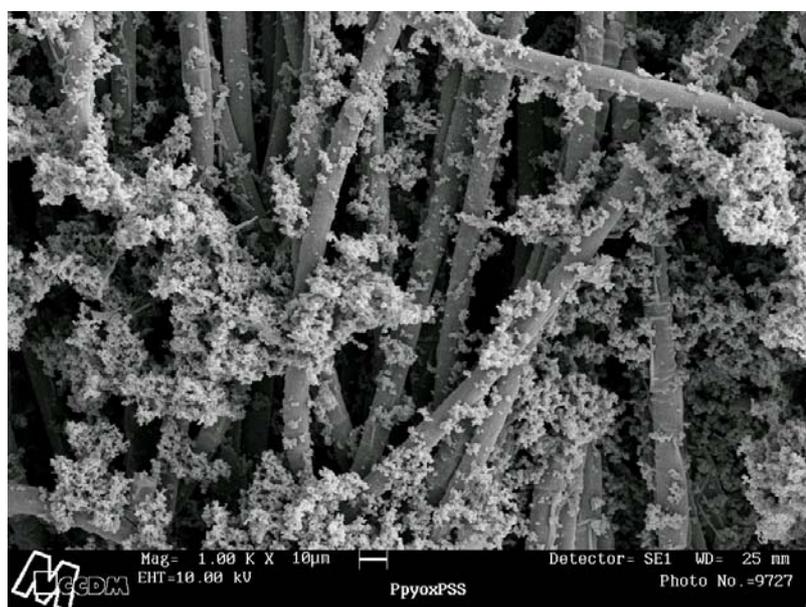


(a)

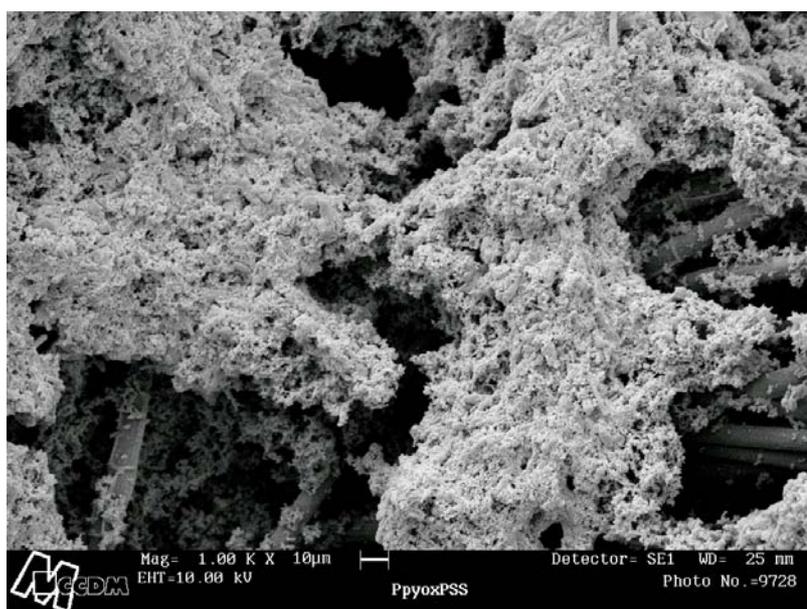


(b)

FIGURA 9– Micrografias de MEV: (a) compósito Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$)/FC; (b), (c) e (d) compósito Ppy($\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{PSS}^-$)/FC. Agitação prévia ultrassônica de 300 segundos e agitação mecânica durante as eletrossínteses.



(c)



(d)

FIGURA 9– Micrografias: (a) compósito Ppy/Li_{1,05}Mn₂O₄/FC (b), (c) e (d) compósito Ppy/Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS/FC (ambos com agitação prévia ultrassônica de 300 segundos e agitação mecânica durante a eletrossíntese).

APÊNDICE 7

***“CRONOAMPEROGRAMA E TESTE
DE ESTABILIDADE DO COMPÓSITO
Ppy(PSS⁻)/FC EM AN ”***

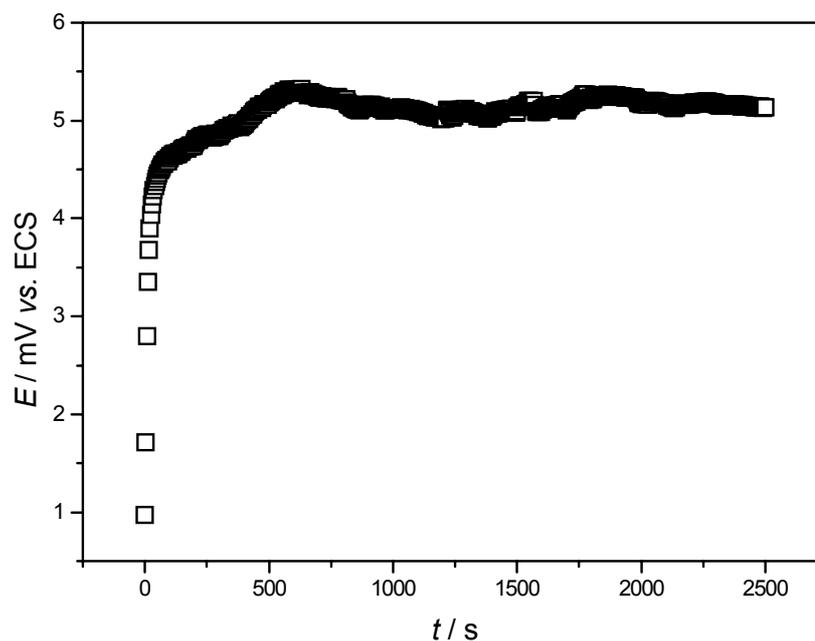


FIGURA 10 - Cronoamperograma referente à eletrossíntese do composto Ppy(PSS⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ / acetonitrila contendo 2% de H₂O.

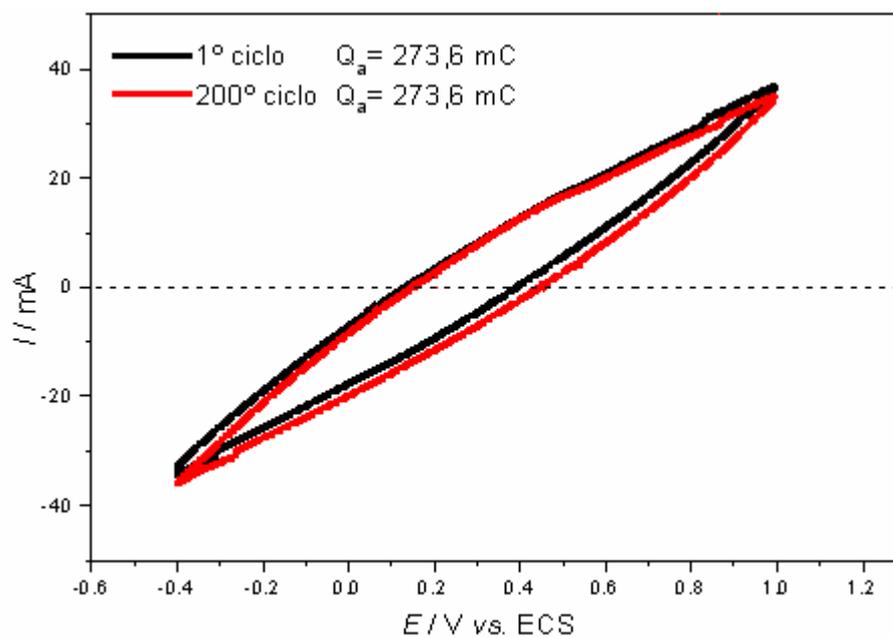


FIGURA 11 - Teste de estabilidade para o composto Ppy(PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / acetonitrila; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

APÊNDICE 8
“TESTE DE ESTABILIDADE DO COMPÓSITO
***Ppy(PSS⁻)/FC EM CP* ”**

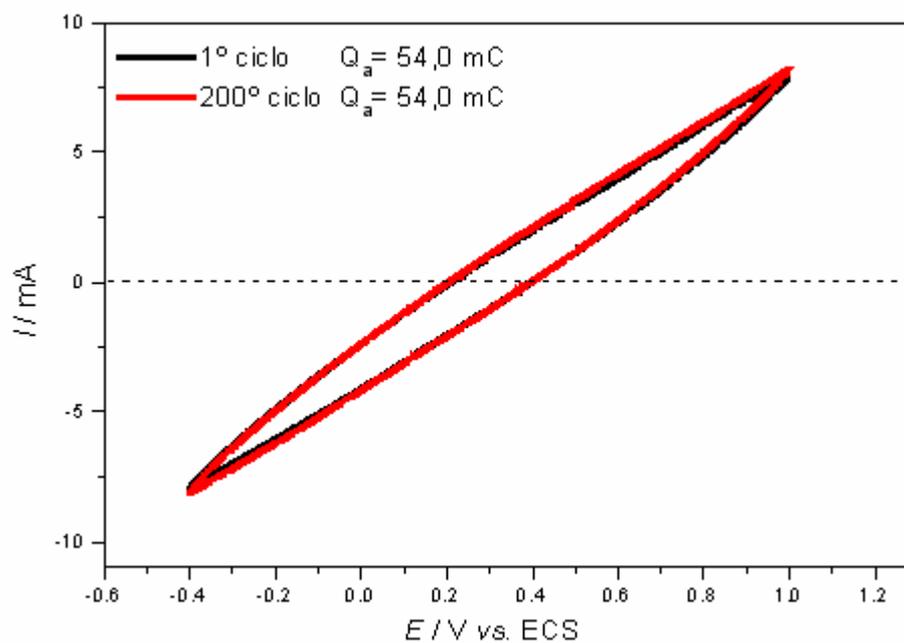


FIGURA 12 - Teste de estabilidade para o compósito Ppy(PSS⁻)/FC em solução de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

APÊNDICE 9

***“MICROGRAFIAS DE MEV PARA
O COMPÓSITO Ppy(PSS)/FC”***

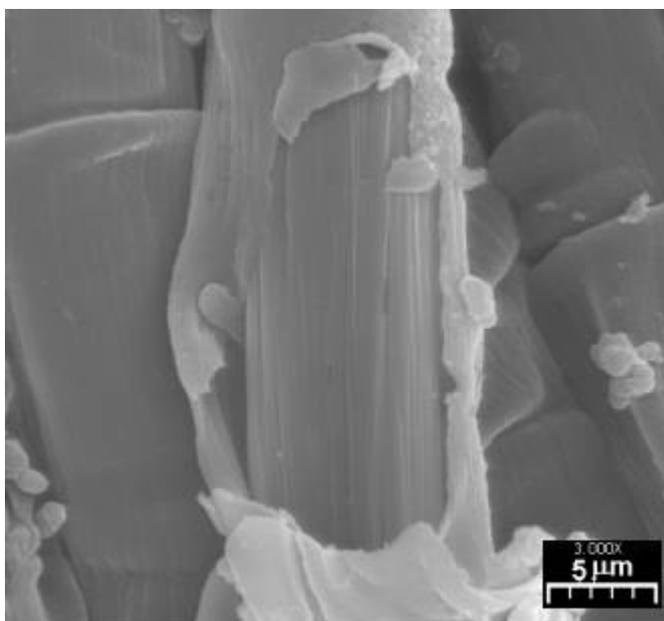
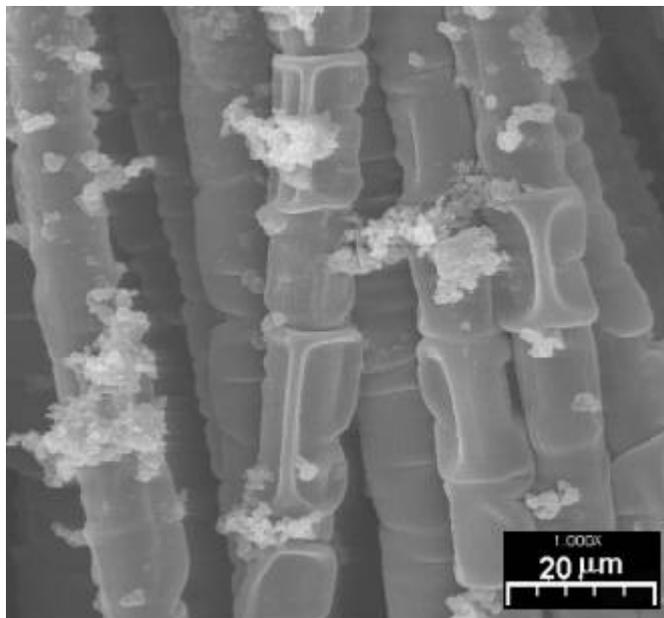


FIGURA 13 – Micrografias de MEV para o composto Ppy(PSS⁻)/FC (aumentos de 1000 x e 3000 x).

APÊNDICE 10

“GRÁFICOS DE IMPEDÂNCIA PARA O COMPÓSITO Ppy(CIO₄⁻)/FC”

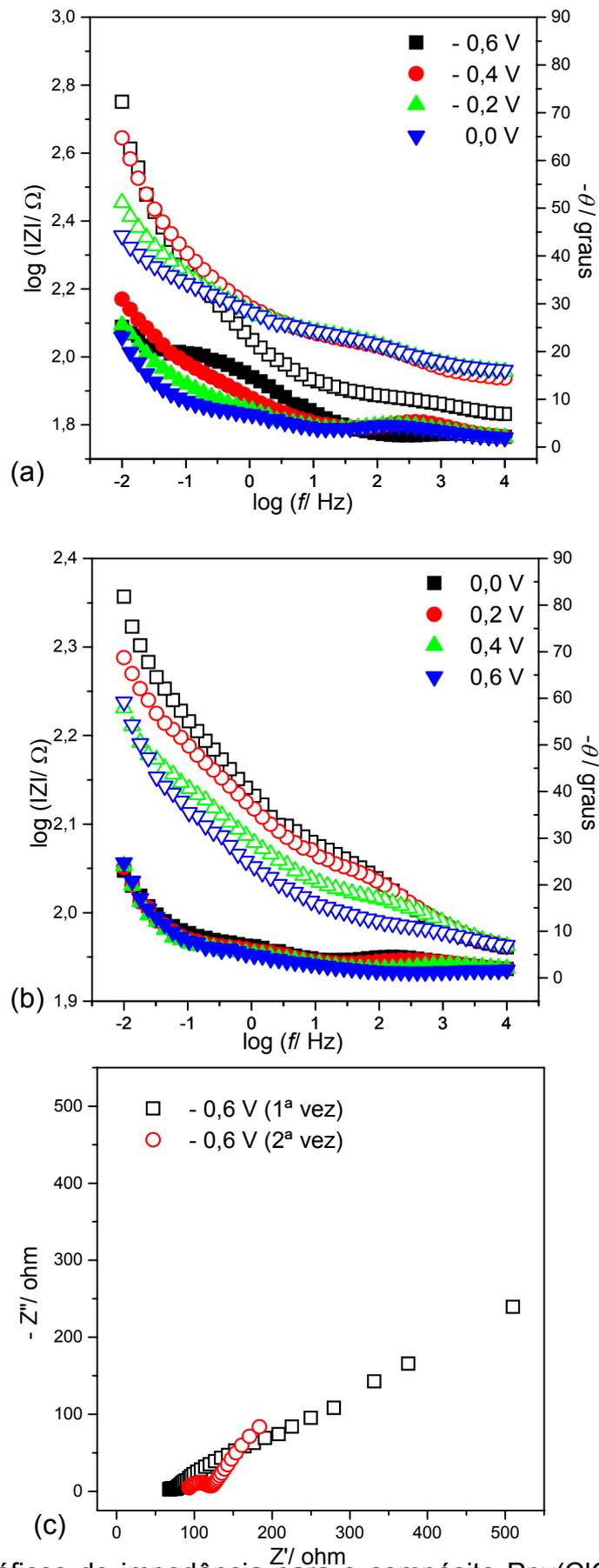


FIGURA 14 – Gráficos de impedância para o composto Ppy(ClO₄⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno: (a) e (b) Bode; (c) Nyquist.

APÊNDICE 11

**“GRÁFICOS DE IMPEDÂNCIA PARA O
COMPÓSITO $Ppy(Li_{1,05}Mn_2O_4)/FC$ ”**

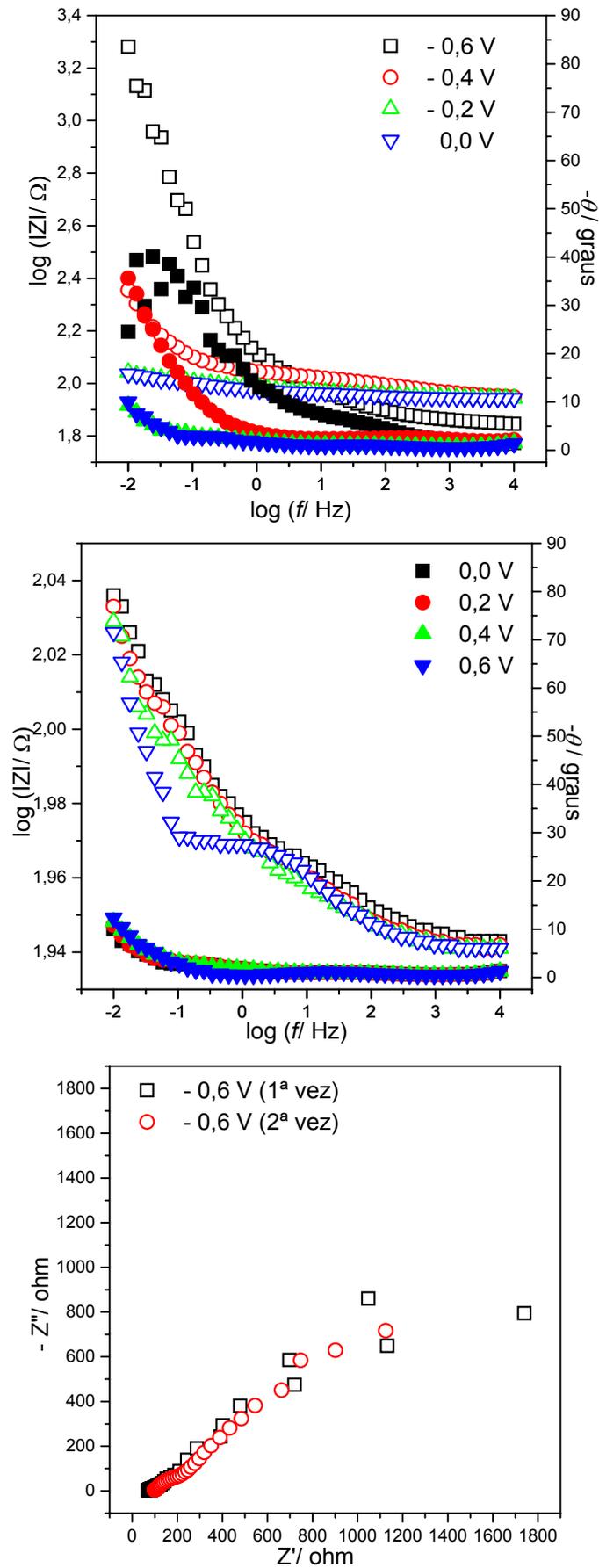


FIGURA 15 – Gráficos de impedância para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹/ carbonato de propileno.

APÊNDICE 12

**“GRÁFICOS DE IMPEDÂNCIA PARA O
COMPÓSITO Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/ PSS⁻)/FC”**

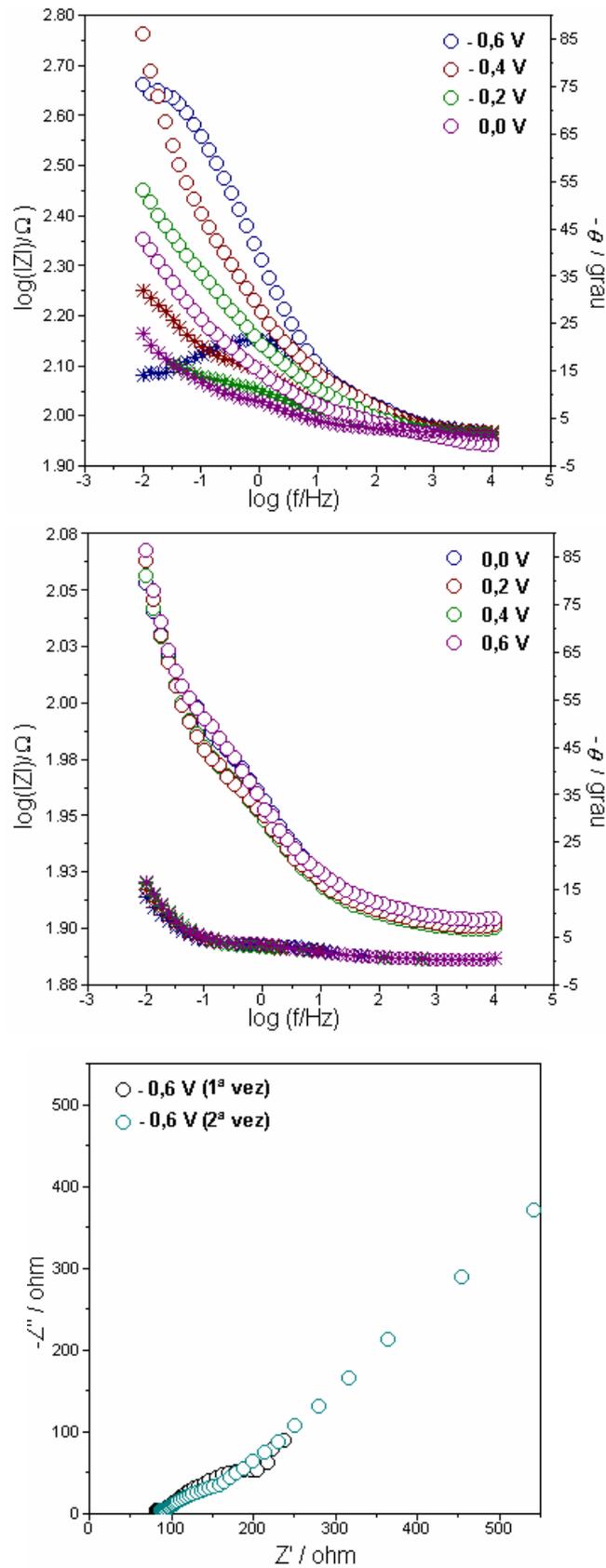


FIGURA 16 – Gráficos de impedância para o composto Ppy(Li_{1,05}Mn₂O₄/PSS⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

APÊNDICE 13

**“GRÁFICOS DE IMPEDÂNCIA PARA O
COMPÓSITO Ppy(PSS⁻)/FC”**

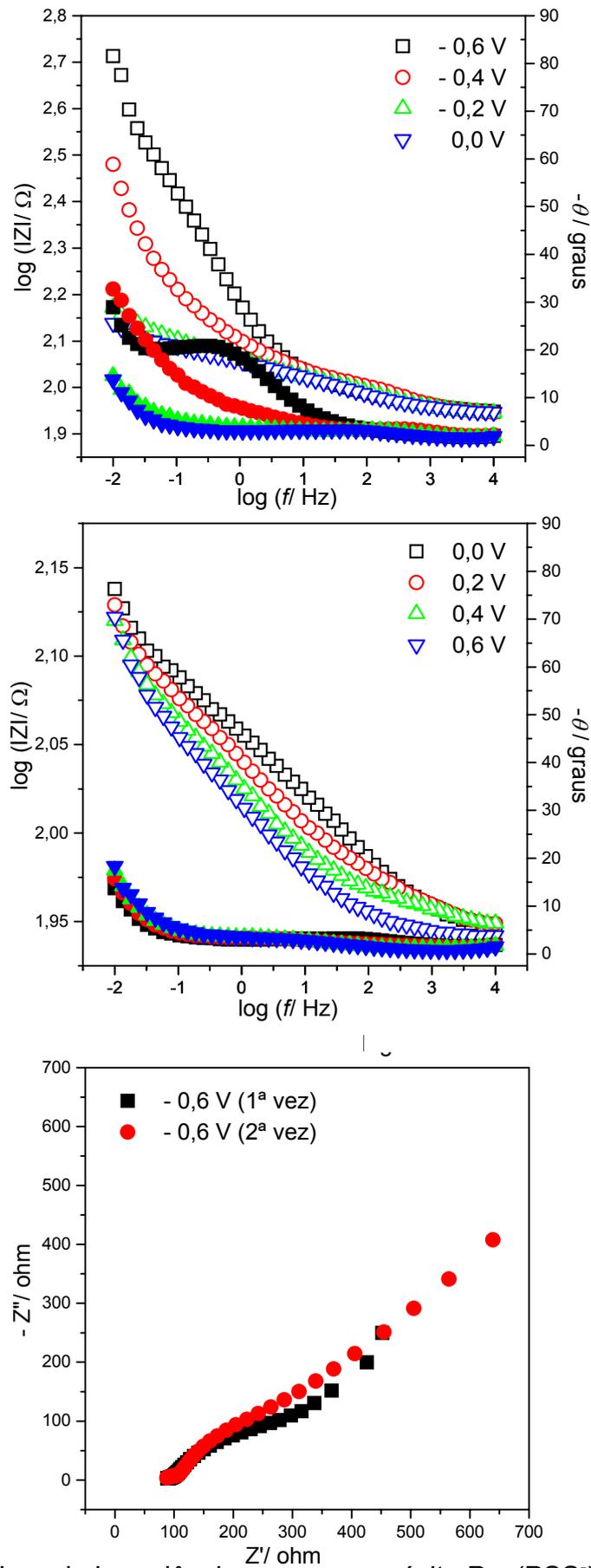


FIGURA 17 – Gráficos de impedância para o composto Ppy(PSS⁻)/FC em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ / carbonato de propileno.

ANEXO 1

***“MICROGRAFIA DE UM CRISTAL DE ÓXIDO
RECOBERTO POR UM FILME Ppy ”***

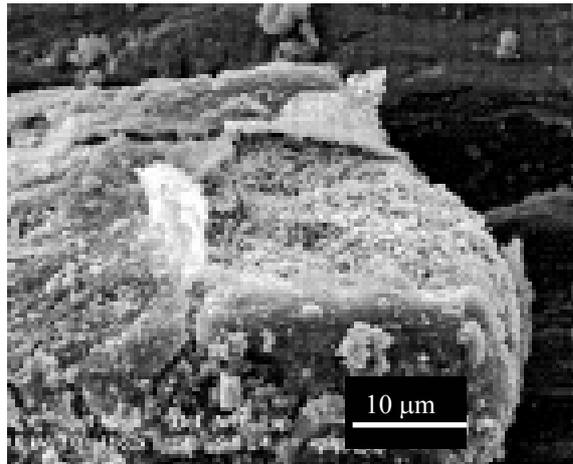
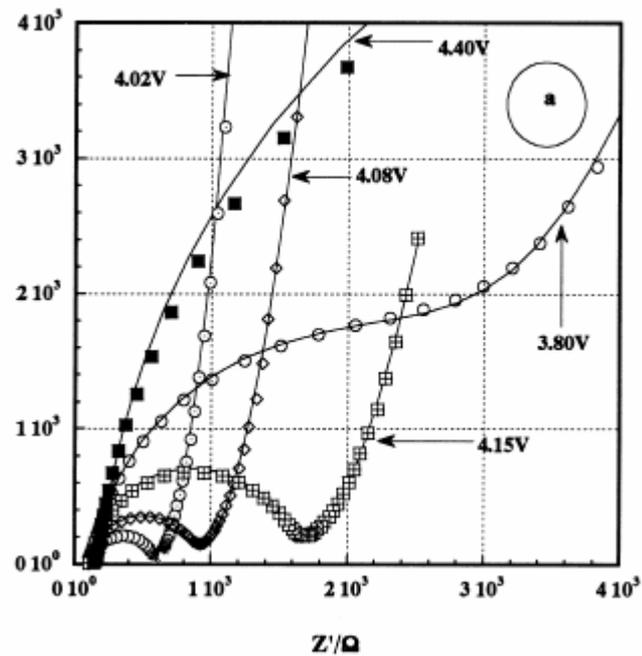


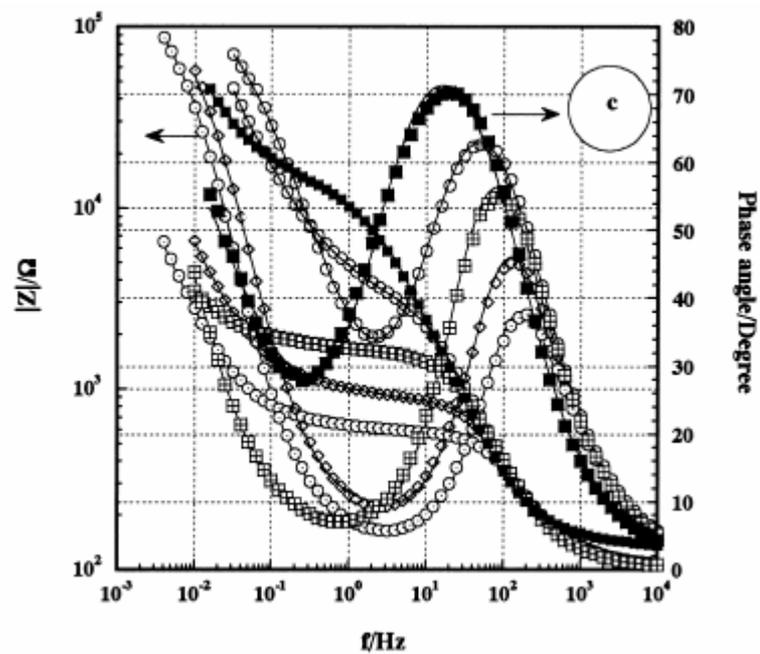
FIGURA 1 – Micrografia de um cristal de óxido recoberto por um filme Ppy (DU PASQUIER, 1999).

ANEXO 2

***“GRÁFICOS DE IMPEDÂNCIA
PARA O LiMn_2O_4 ”***



a)



b)

FIGURA 2 – Gráficos de impedância para o eletrodo LiMn_2O_4 ($0,1 \mu\text{m}$ de espessura e $0,3 \text{ cm}^2$ de área) em vários potenciais durante o curso da desintercalação. O espectro experimental foi representado por pontos e a linha sólida representa sua simulação. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Gráfico de Bode. (MOHAMEDI *et al.*, 2001).