

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

**“PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TESTES DE  
FILMES BICAMADAS DE POLIPIRROL-POLI(DMcT)  
SOBRE FIBRA DE CARBONO PARA ELETRODOS DE  
SUPERCAPACITORES”**

**Yves Aikawa\***

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

**Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio**

**\*Bolsista CNPq**

**São Carlos – SP**

**2013**

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

A291pc

Aikawa, Yves.

Preparação, caracterização e testes de filmes bicamadas de polipirrol-poli(DMCT) sobre fibra de carbono para eletrodos de supercapacitores / Yves Aikawa. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

94 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Eletroquímica. 2. Energia. 3. Polímeros condutores. I. Título.

CDD: 541.37 (20ª)

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

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Yves Aikawa, realizada em 25 de outubro de 2013:*



---

Profª. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



---

Profª. Dra. Sheila Cristina Canobre



---

Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria

“Educação é uma coisa admirável.  
Mas é sempre bom lembrar, de tempos  
em tempos, que nada daquilo que  
realmente vale a pena saber pode ser  
ensinado”

*Oscar Wilde*

Dedico este trabalho a minha mãe  
Julia Harue Aoyama Aikawa, a meu pai Luiz  
Massaki Aikawa e a minha irmã Luciana  
Aikawa pelo amor, apoio e exemplos de  
vida.

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram para a minha formação acadêmica, e sem elas não seria possível completar essa etapa da minha vida. Porém gostaria de deixar registrado minha gratidão:

À Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio pela orientação, paciência, e confiança em mim depositada para a realização deste trabalho;

Aos professores Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho e Dr. Nerilso Bocchi pelos ensinamentos e discussões que contribuíram para o meu crescimento acadêmico;

À Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi por disponibilizar o espectrômetro Raman e mostrar o caminho para dar prosseguimento às medidas e interpretação dos resultados acerca dos dados de espectroscopia;

Ao Dr. Rogério Aparecido Davoglio, Dra. Kallyni Irikura, Dra. Karina de Oliveira Vasconcelos e Alyne Bernardes Veroli pela disposição, ensinamento e amizade durante as diferentes etapas realizadas no LaPE;

Aos meus pais Luiz e Júlia e à minha irmã Luciana pelo amor, amizade e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida;

Aos amigos do LaPE e do DQ pelos bons momentos compartilhados e troca de conhecimento dentro e fora do laboratório;

Às secretárias Cristina, Luciani e Ariane por toda disposição e ajuda ao longo da realização do mestrado;

À todas as amigas feitas em São Carlos;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Massas dos filmes de Ppi eletropolimerizados sobre FC .....	38
TABELA 3.2 – Dados de carga e massa dos filmes de polipirrol crescidos a diferentes cargas sobre fibra de carbono.....	42
TABELA 3.3 – Atribuições vibracionais de bandas do di-DMcT .....	59
TABELA 3.4 – Valores de capacitância específica para alguns eletrodos de Ppi em substratos de diferentes materiais de carbono.....	66
TABELA 3.5 – Atribuições das vibrações dos compósitos FC/poli(DMcT), FC/Ppi e FC/Ppi/poli(DMcT).....	83

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Comparação da condutividade ( $S\text{ cm}^{-1}$ ) dos principais polímeros condutores com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(para-fenileno) e PPI = Polipirrol (MAIA et al., 2000) .....	5
FIGURA 1.2 – Energia total de uma cadeia infinita de trans-poliacetileno em função da diferença do comprimento de ligação simples para ligação dupla, $\Delta r$ (BREDAS e STREET, 1985).....	7
FIGURA 1.3 – Esquema do mecanismo de polimerização do pirrol (DIAZ et al., 1983).....	10
FIGURA 1.4 – Esquema da potência específica e energia específica de dispositivos conversores de energia (KOTZ e CARLEN, 2000).....	16
FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica e respectivos eletrodos: trabalho (ET), referência (ER) e contra eletrodo (CE).....	22
FIGURA 2.2 – Fotografias ilustrando: a) esquema do contato elétrico da fibra de carbono e b) eletrodo com fita de Teflon protegendo o contato elétrico e delimitando a área de trabalho da fibra de carbono .....	23
FIGURA 2.3 – Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado .....	24
FIGURA 2.4 – Fotografias mostrando: a) contra eletrodo de fio de platina e b) contra eletrodo de carbono.....	25



- FIGURA 2.5 – Representação esquemática da cubeta para análises Raman *in situ* e os respectivos eletrodos: trabalho, Pt (CE) e Ag (ER). Figura modificada de CANOBRE (2004) ..... 31
- FIGURA 3.1 – Foto de um pedaço de tecido de FC (a), e micrografias por MEV-FEG mostrando: disposição das fibras de carbono (b); corte transversal das FC com aumento de 1000 x (c); corte transversal das FC com aumento de 3000 x (d) ..... 33
- FIGURA 3.2 – (a) Espectros Raman da FC analisada com feixes monocromáticos de 633 e 785 nm; (b) Representação esquemática dos modos de vibração presentes na FC ..... 34
- FIGURA 3.3 – Voltamograma característico de um eletrodo de fibra de carbono (área geométrica de 4 cm<sup>2</sup>), em solução de acetonitrila contendo LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 2% de H<sub>2</sub>O, a 100 mV s<sup>-1</sup> ..... 36
- FIGURA 3.4 – Cronoamperograma da eletrossíntese de polipirrol sobre FC em solução de acetonitrila contendo 2% de H<sub>2</sub>O e LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a  $E = 0,8$  V ..... 37
- FIGURA 3.5 – (a) foto do compósito FC/Ppi (parte superior com Ppi); micrografias de MEV mostrando (b) a superfície do compósito com aumento de 25000 x e (c) e (d) cortes transversais do compósito com aumento de 8000 x e 1000 x, respectivamente..... 39
- FIGURA 3.6 – (a) voltamogramas de eletrodos FC/Ppi a 1 mV s<sup>-1</sup>, em solução de carbonato de propileno com LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, a diferentes cargas de formação do Ppi; (b) representação esquemática da relaxação da cadeia polimérica durante a oxidação e redução do polipirrol (DAVOGLIO, 2009)..... 41

- FIGURA 3.7 – Carga específica dos filmes poliméricos de polipirrol obtida das curvas voltamétricas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , em função das cargas de crescimento do Ppi. 42
- FIGURA 3.8 – (a) carga específica dos eletrodos poliméricos FC/Ppi em função da velocidade de varredura, em solução de carbonato de propileno /  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) representação esquemática da difusão de íons em Ppi de diferentes espessuras (DAVOGLIO, 2009) ..... 43
- FIGURA 3.9 – (a) perfil voltamétrico a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  do eletrodo FC/Ppi (1C) em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) manutenção da carga inicial do filme FC/Ppi em função do número de ciclos ..... 45
- FIGURA 3.10 – Esquema do processo de crescimento do Ppi durante a eletropolimerização (ZHANG et al., 2013) ..... 45
- FIGURA 3.11 – Espectro Raman de FC/Ppi utilizando radiações de 633 e 785 nm ..... 46
- FIGURA 3.12 – (a) voltamograma cíclico da polimerização de DMcT sobre fibra de carbono em solução de acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e DMcT saturado, a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) Esquema representando os processos que ocorrem durante a voltametria cíclica do poli(DMcT) (NAOI et al., 1995) ..... 48
- FIGURA 3.13 - Cronoamperograma da eletrossíntese de polipirrol sobre FC, e sobre FC/poli(DMcT) (10 ciclos) em carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 50
- FIGURA 3.14 – (a) foto do filme FC/poli(DMcT) crescido por voltametria cíclica por 50 ciclos; micrografias de MEV da superfície do compósito bicamada (b), com cortes transversais (c) e (d)..... 52

- FIGURA 3.15 – Espectros de EDS para determinação de elementos nos filmes:  
 (a) FC/poli(DMcT); (b) FC/poli(DMcT)/Ppi..... 53
- FIGURA 3.16 – Mapeamento dos elementos carbono (cinza), oxigênio (verde), enxofre (vermelho) e cloro (azul) em: (a) compósito FC/DMcT; (b) compósito FC/poli(DMcT)/Ppi..... 55
- FIGURA 3.17 – (a) Espectros Raman FC/poli(DMcT)/Ppi e DMcT utilizando radiações de 785 nm; (b) Representação das estruturas de poli(DMcT) e de di-DMcT..... 57
- FIGURA 3.18 – Espectro de infravermelho do di-DMcT ..... 57
- FIGURA 3.19 – Perfis voltamétricos do compósito FC/poli(DMcT) em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 60
- FIGURA 3.20 – (a) voltamogramas cíclicos a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  dos compósitos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi em função do método de síntese do poli(DMcT); (b) carga específica em função do número de ciclos dos compósitos FC/poli(DMcT)/Ppi, utilizando  $E = -0,8 \text{ V}$  a  $0,69 \text{ V vs. ECS}$  e  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 61
- FIGURA 3.21 – (a) perfis cronopotenciométricos de carga e descarga do eletrodo FC/Ppi a diferentes correntes em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) capacitância específica desse eletrodo em função da corrente aplicada..... 65

- FIGURA 3.22 – Evolução da carga específica durante a descarga de um capacitor simétrico FC/Ppi em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  ..... 67
- FIGURA 3.23 – Representação esquemática da superoxidação do polipirrol em solução de carbonato de propileno (NOVÁK et al., 1991)..... 68
- FIGURA 3.24 – Perfil de carga e descarga para um supercapacitor FC/Ppi do Tipo 1 em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  ..... 71
- FIGURA 3.25 – Evolução da capacitância específica durante a descarga de um capacitor simétrico FC/Ppi (dois eletrodos) em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  ..... 71
- FIGURA 3.26 – Perfis de carga e descarga em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , nos intervalos de potenciais de célula de (0 a 0,5) V, (0 a 1) V e (0 a 2) V dos eletrodos: (a) FC/Ppi e (b) FC/poli(DMcT)/Ppi ..... 74
- FIGURA 3.27 – Evolução da carga específica durante a descarga de um capacitor simétrico em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  nos intervalos de potenciais de célula de (0 a 0,5) V, (0 a 1) V e (0 a 2) V dos eletrodos: (a) FC/Ppi e (b) FC/poli(DMcT)/Ppi..... 75
- FIGURA 3.28 – Evolução da carga específica durante os 100 primeiros ciclos de um capacitor simétrico em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , nos intervalos de potenciais de célula de (0 a 0,5) V, (0 a 1) V e (0 a 2) V dos eletrodos: (a) FC/Ppi e (b) FC/poli(DMcT)/Ppi ..... 76

- FIGURA 3.29 – Espectros Raman do Ppi em acetonitrila: (a) polarizado a -1 V vs. Ag; (b) polarizado a 1 V vs. Ag..... 77
- FIGURA 3.30 – Representação esquemática da forma aromática do polipirrol..... 78
- FIGURA 3.31 – Representação esquemática da forma bipolaron do polipirrol..... 79
- FIGURA 3.32 – Espectros de Raman do Ppi polarizados a: (a) (-0,6; -0,4; -0,2) V vs. Ag e *sintetizado* (0,8 V vs. ECS); (b) (0,6; 0,4; 0,2) V vs. Ag e *sintetizado* (0,8 V vs. ECS)..... 80
- FIGURA 3.33 – Representação esquemática da forma polaron do polipirrol.... 81
- FIGURA 3.34 – Espectros Raman dos compósitos FC/poli(DMcT), FC/Ppi e FC/Ppi/poli(DMcT)..... 82

## RESUMO

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TESTES DE FILMES BICAMADA DE POLIPIRROL-POLI(DMcT) SOBRE FIBRA DE CARBONO PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar filmes bicamadas de polipirrol e poli(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol) – poli(DMcT) – para a utilização em dispositivos de armazenamento de energia. Para isto, compósitos de fibra de carbono (FC) e polipirrol (Ppi) foram obtidos a 0,8 V *vs.* ECS com cargas de 1, 2, 5 e 10 C para verificar as condições experimentais que resultariam em filmes com melhores propriedades morfológicas e eletroquímicas, bem como otimizar uma metodologia para a obtenção dos filmes bicamada FC/poli(DMcT)/Ppi. Análises morfológicas indicaram crescimento homogêneo e globular do polipirrol por toda a superfície de carbono, e testes eletroquímicos do compósito de Ppi atestaram que os filmes mais finos possuem as maiores capacidades específicas. A obtenção de filmes bicamadas foi confirmada por espectroscopias de Infravermelho e de Raman, e sua distribuição pela fibra de carbono pôde ser visualizada fazendo-se mapeamento de elementos através de EDS. Testes galvanostáticos de carga e descarga em sistemas de 2 eletrodos utilizando o mesmo compósito no catodo e anodo (supercapacitor do Tipo 1) mostraram bom desempenho inicial com capacitância específica de aproximadamente 200 F g<sup>-1</sup> para os compósitos FC/Ppi, porém com baixa estabilidade eletroquímica (perda de 72% dessa capacidade específica após 1000 ciclos). Menores janelas de potenciais de célula (0 a 0,5 V, 0 a 1 V e 0 a 2 V) foram empregadas tanto para compósitos FC/Ppi quanto para FC/poli(DMcT)/Ppi, resultando em alta estabilidade eletroquímica durante 5000 ciclos. Finalmente, estudos espectroscópicos foram realizados em ambos os compósitos, apresentando as formas reduzida, polarônica e bipolarônica do Ppi e indicando possíveis interações entre Ppi e poli(DMcT).

## ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND TESTS OF POLYPYRROLE-POLI(DMcT) BILAYERED FILMS ON CARBON FIBER AS SUPERCAPACITOR ELECTRODES. The aim of this work was to synthesize and characterize bilayered films of polypyrrole and poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole) – poly(DMcT) – as possible materials for supercapacitor electrodes. Composites of carbon fiber (CF) and polypyrrole (Ppy) were prepared at 0.8 V *vs.* SCE up to charges of 1, 2, 5 and 10 C in order to verify the experimental conditions to obtain films presenting the best morphological and electrochemical properties, as well as to optimize a methodology to obtain the composite CF/poly(DMcT)/Ppy. Morphological analyses indicated that Ppy is globular and grows homogeneously all over the CF surface, and electrochemical tests of the composites CF/Ppy led to the highest specific capacity for the thinnest (1 C) film. The presence of both polymeric films was confirmed by IR and Raman spectroscopies, and their distribution on the carbon fiber was checked by elemental analyses using Energy Dispersive X-Ray spectroscopy (EDS). Galvanostatic charge-discharge tests on a two-electrode cell having the same composite as cathode and anode (Type 1 supercapacitor) indicated a fair initial capacitance value of 200 F g<sup>-1</sup> for the CF/Ppy (1 C) composite, but presenting low electrochemical stability (capacity loss of 72% after 1000 cycles). When narrower intervals for the cell voltage (0 to 0.5 V, 0 to 1 V and 0 to 2 V) were employed, both composites CF/Ppy and CF/poly(DMcT)/Ppy presented high electrochemical stability during 5000 cycles. Finally, spectroscopic studies indicated the reduced, polaronic and bipolaronic forms of Ppy, and possible interactions between the Ppy and poly(DMcT) molecules.

# SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - CONTEXTO DESTE TRABALHO .....	1
1.2 - VISÃO GERAL SOBRE POLÍMEROS CONDUTORES .....	2
1.3 - POLIPIRROL.....	9
1.4 - SUPERCAPACITORES ELETROQUÍMICOS .....	13
1.4.1 - SUPERCAPACITORES BASEADOS EM POLIPIRROL .....	16
1.4.2 - SUPERCAPACITORES CONTENDO POLI(DMCT) .....	19
<b>2 - MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	22
2.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	22
2.2 - ELETRODOS .....	23
2.2.1 - ELETRODO DE TRABALHO.....	23
2.2.2 - ELETRODO DE REFERÊNCIA.....	24
2.2.3 - CONTRA ELETRODOS .....	25
2.3 - SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	25
2.4 - EQUIPAMENTOS .....	26
2.5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	27
2.5.1 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA FIBRA DE CARBONO .....	27
2.5.2 - ELETROSSÍNTESE DE PPI SOBRE FIBRA DE CARBONO .....	27
2.5.3 - OBTENÇÃO DOS FILMES BICAMADA FC/POLI(DMCT)/PPI .....	27
2.5.4 - MEDIDAS DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA.....	28
2.5.5 - TESTES DE CARGA E DESCARGA PARA CAPACITOR SIMÉTRICO DE FC/PPI .....	29
2.5.6 - TESTES DE CARGA E DESCARGA PARA PROTÓTIPO DE CAPACITOR SIMÉTRICO DE FC/PPI.....	29



2.5.7 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA JANELA DE POTENCIAL NA CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA DURANTE OS TESTES DE CARGA E DESCARGA .....	29
2.5.8 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA .....	30
2.5.9 - ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS).....	30
2.5.10 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E DE RAMAN.....	30
<b>3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
3.1 - ESTUDO DO SUBSTRATO .....	32
3.1.1 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SUBSTRATO .....	32
3.1.2 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA FIBRA DE CARBONO.....	33
3.1.3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO SUBSTRATO .....	35
3.2 - ESTUDO DO POLIPIRROL .....	37
3.2.1 - OBTENÇÃO DO POLIPIRROL SOBRE FC .....	37
3.2.2 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE FC/PPI.....	38
3.2.3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FC/PPI.....	40
3.2.4 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FC/PPI.....	45
3.3 - ESTUDO DOS FILMES BICAMADA FC/POLI(DMCT)/PPI.....	47
3.3.1 - OBTENÇÃO DOS FILMES BICAMADA FC/POLI(DMCT)/PPI .....	47
3.3.2 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL DOS FILMES BICAMADA FC/POLI(DMCT)/PPI.....	50
3.3.3 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FC/POLI(DMCT)/PPI.....	56
3.3.4 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS BICAMADA FC/POLI(DMCT)/PPI.....	59
3.4 - SUPERCAPACITORES .....	62
3.4.1 - SUPERCAPACITORES FC/PPI (SISTEMAS COM 3 ELETRODOS).....	64
3.4.2 - SUPERCAPACITORES FC/PPI (SISTEMAS COM 2 ELETRODOS).....	69
3.4.3 - TESTES DE CARGA E DESCARGA PARA SUPERCAPACITORES FC/PPI E FC/POLI(DMCT)/PPI DO TIPO 1 .....	72
3.5 - ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS .....	76

3.5.1 - ESTUDO DOS ESTADOS POLARON E BIPOLARON DO POLIPIRROL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	76
3.5.2 - ESTUDO DO COMPÓSITO BICAMADA FC/PPI/POLI(DMCT) POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	81
<b>4 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>87</b>

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - CONTEXTO DESTE TRABALHO

Nos últimos anos, o avanço tecnológico impulsionou a produção de aparelhos eletrônicos portáteis cada vez mais leves e com mais funções, gerando a necessidade do desenvolvimento de novos materiais ativos com potencial aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, como os supercapacitores. Estes dispositivos são conhecidos por diferentes nomes como ultra capacitores, supercapacitores, ou capacitores de dupla camada elétrica. São constituídos normalmente de dois eletrodos porosos (que podem ser de carbono, óxidos de metais de transição ou polímeros condutores) separados por um eletrólito. Os materiais dos eletrodos podem ser iguais ou diferentes, no entanto, diferenciam-se dos constituintes de capacitores eletrostáticos por apresentarem processos faradaicos juntamente com os processos capacitivos, o que acarreta em um ganho na capacidade de armazenamento de carga. Para produção destes eletrodos, os polímeros condutores vêm despertando um grande interesse da comunidade científica devido a sua fácil obtenção, alta estabilidade e alta capacitância específica. Entre os diversos polímeros condutores estudados, destaca-se o composto de polipirrol e fibra de carbono por apresentar propriedades como alta condutividade, reações redox rápidas, estabilidade térmica e resistência mecânica.

Aliado ao polipirrol, os compostos mercaptanos contendo dois ou mais grupos SH, como o DMcT (2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol), surgem como materiais promissores para supercapacitores devido à alta capacitância específica teórica decorrente das ligações enxofre – enxofre. Em contrapartida, o poli(DMcT) apresenta reações redox lentas e dissolução em solventes orgânicos quando utilizado como material de armazenamento de energia. Uma alternativa para contornar essas propriedades indesejáveis poderia ser através de eletrodos

bicamadas de poli(DMcT) e polipirrol, dado que o polipirrol catalisa as reações redox do poli(DMcT) além de formar uma barreira física impedindo a remoção dos produtos solúveis gerados pelo polímero contendo enxofre, melhorando a retenção de carga para estocagem de energia, condutividade e transporte de íons.

Portanto, com o grande interesse por materiais de eletrodos tanto para supercapacitores como para baterias secundárias e visto que a interação entre polipirrol e poli(DMcT) resulta em materiais de alta capacidade específica juntamente com ótimas propriedades condutoras e mecânicas, aliado à vasta experiência sobre compósitos de polipirrol, polianilina, poli(DMcT) sobre substratos carbonáceos que o grupo do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) possui, este trabalho teve como principais objetivos:

- (i) investigar e otimizar a obtenção eletroquímica de compósitos do tipo bicamada de polipirrol/poli(DMcT) sobre fibra de carbono, com diferentes espessuras dos filmes poliméricos polipirrol e poli(DMcT);
- (ii) caracterizar a morfologia e a estrutura molecular dos diferentes filmes poliméricos obtidos utilizando as técnicas de MEV, EDS, Infravermelho e Raman;
- (iii) realizar testes de carga e descarga dos eletrodos de melhores propriedades para caracterizá-los como materiais de eletrodo para supercapacitores.

## **1.2 - VISÃO GERAL SOBRE POLÍMEROS CONDUTORES**

Os polímeros orgânicos estão presentes em grande quantidade em nosso cotidiano como o plástico e os elastômeros devido à facilidade de seu processamento, baixo custo e por serem extremamente leves. Essas características impulsionaram a indústria a utilizar os polímeros, que são classificados como isolantes elétricos, no lugar de isolantes feitos à base de papel ou isolantes com enchimentos a óleo ou graxas (DE PAOLI e MENESCAL, 1986). Esse caráter

isolante deve-se ao fato dos polímeros possuírem ligações covalentes que não permitem a mobilidade eletrônica pela cadeia polimérica. Entretanto, por volta dos anos 50, observou-se que a resistência elétrica desses materiais diminuía com a incorporação de cargas condutoras como negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono à matriz polimérica. Esses novos polímeros foram denominados condutores *extrínsecos* (as cargas incorporadas ao polímero geram a condutividade) e desenvolveram-se com o setor eletrônico por apresentarem condutividade da ordem de  $10 \text{ S cm}^{-1}$ , possibilitando sua utilização em blindagens contra radiação eletromagnética e proteção antiestática. Mesmo assim, a ideia de que esses materiais apresentassem propriedades elétricas ainda parecia impossível visto às várias tentativas frustradas para isto (ZOPPI e DE PAOLI, 1993). Mas no início dos anos 70, um aluno do Dr. Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio deu início à descoberta dos polímeros condutores. Ao tentar sintetizar o poliacetileno (um pó preto), o aluno produziu um filme prateado lustroso. Revendo a metodologia empregada, verificou-se que foi adicionado acidentalmente uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Shirakawa continuou os estudos com o poliacetileno e com a colaboração de MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificaram que era possível conseguir um drástico aumento da condutividade do polímero de  $10^{-8}$  a  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$  tratando o filme prateado com iodo. MacDiarmid e cols. descobriram que também era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza do poliacetileno com ácidos e bases de Lewis através de processos de remoção ou adição de elétrons na cadeia polimérica, denominado *dopagem*. Assim, estava destruída a ideia da ausência de condutividade de materiais como o plástico, surgindo então os polímeros condutores *intrínsecos* ou também chamados de *metais sintéticos* ou *metais conjugados*. A surpresa com relação à condutividade do poliacetileno parecia ter cessado, quando na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram com que o poliacetileno apresentasse uma condutividade semelhante

à do cobre metálico a temperatura ambiente ( $10^6 \text{ S cm}^{-1}$ ) utilizando um outro catalisador em sua síntese. Apesar do poliacetileno ser o plástico de maior condutividade obtido até os dias atuais, quando dopado não pode ser fundido ou moldado sem a perda de sua condutividade, além de ser instável ao ar e na presença de várias substâncias comuns. Como resultado destas pesquisas e das restrições do poliacetileno, vários outros polímeros foram e estão sendo estudados como, por exemplo, os listados na Figura 1.1: a polianilina, poli(para-fenileno) e polipirrol (MAIA et al., 2000; FAEZ et al., 2000).

As altas condutividades apresentadas pelos polímeros condutores são decorrentes da presença de agentes oxidantes ou redutores. Esse processo é denominado *dopagem* pela analogia feita com o mecanismo de condução dos semicondutores inorgânicos que também tem esse nome. No entanto, as teorias referentes a esses dois mecanismos são diferentes, sendo que a dopagem dos polímeros condutores é melhor vista como um processo redox: oxidação (dopagem do tipo p) ou redução (dopagem do tipo n), como mostrado nos casos a) e b) (BREDAS e STREET, 1985; HEEGER, 2002):

- a) Processo Químico: o polímero no estado neutro, material isolante, é convertido em um complexo iônico consistindo-se de um cátion (ou ânion) polimérico na presença de um contra íon que é a forma reduzida do agente oxidante utilizado (ou na forma oxidada se o complexo iônico for um ânion).
- b) Processo Eletroquímico: o polímero neutro é convertido em um íon polimérico pelo potencial aplicado e o contra íon do eletrólito é utilizado para neutralizar as cargas geradas. Apesar do processo de dopagem química ser eficiente, normalmente seu controle é difícil quando se tenta obter polímeros que não sejam totalmente dopados, resultando em dopagem não homogênea. Então a dopagem eletroquímica tem sido utilizada para

resolver esse problema, sendo que o nível de dopagem é precisamente determinado pela voltagem.

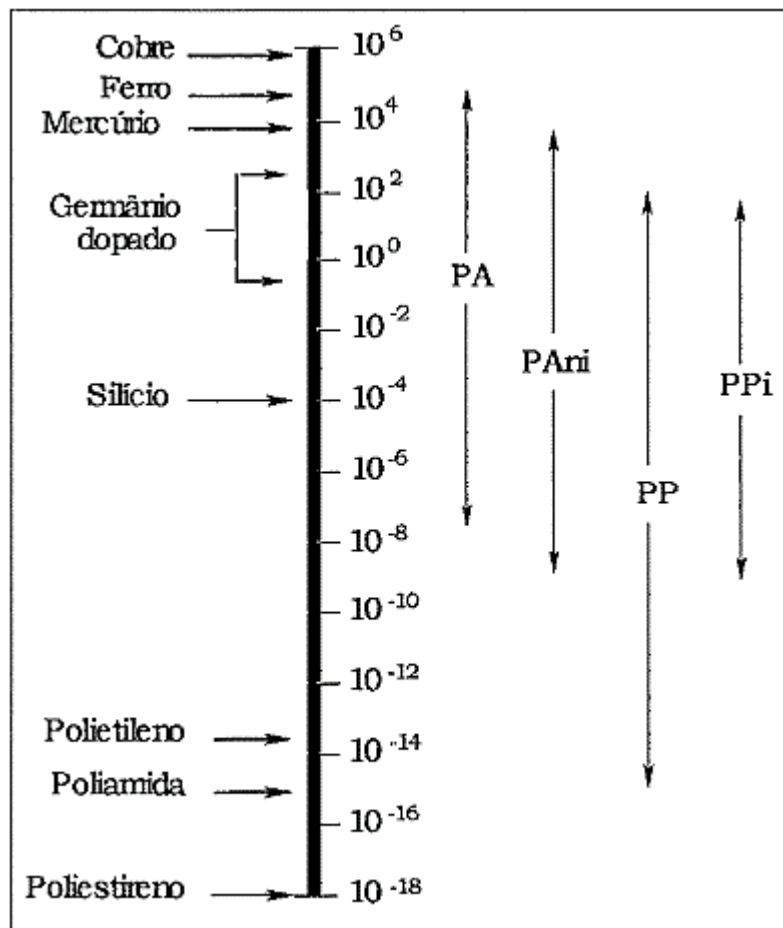


FIGURA 1.1 – Comparação da condutividade ( $S\text{ cm}^{-1}$ ) dos principais polímeros condutores com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(para-fenileno) e PPI = Polipirrol (MAIA et al., 2000).

O mecanismo de condução de eletricidade nos polímeros condutores pode ser entendido através da teoria de bandas, sendo que as propriedades elétricas de todos os materiais são decorrentes de sua estrutura eletrônica. A sobreposição de orbitais atômicos vizinhos gera a formação de orbitais moleculares. E quando há formação de um composto, muitos orbitais moleculares de energias próximas são formados, perdendo sua natureza discreta e sendo

considerados como bandas de energia. O número de elétrons presentes nessas bandas são decorrentes da quantidade de elétrons contidos nos orbitais atômicos envolvidos. Os orbitais moleculares de menor energia mais ocupados por elétrons (HOMO) constituem a banda de valência, enquanto que os orbitais moleculares de maior energia pouco ocupados por elétrons (LUMO) são chamados de banda de condução. Os elétrons promovidos para a banda de condução são aqueles que efetuam a condução elétrica do composto quando submetidos a um campo elétrico, pois estando a uma distância maior dos núcleos possuem fraca atração eletrostática e, portanto, maior deslocalização. Para essa promoção, os elétrons devem atravessar uma banda de energia proibida chamada de “gap”, a qual determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

Inicialmente, as altas condutividades apresentadas pelos polímeros condutores foram relacionadas com a remoção de elétrons do topo da banda de valência (dopagem do tipo p), ou com a adição de elétrons na banda de condução (dopagem do tipo n), em analogia aos semicondutores. Contudo, esse modelo foi rapidamente modificado quando verificou-se que as condutividades dos polímeros poliacetileno, poli(p-fenileno) e do polipirrol não podem ser associados com elétrons desemparelhados, e sim com carregadores de carga sem spin (BREDAS E STREET, 1985).

Na tentativa de explicar a condutividade dos polímeros condutores, foram propostos modelos teóricos com base no poliacetileno (PA) por ser o polímero conjugado linear mais simples que existe. Sua forma trans-poliacetileno é a mais estável e por apresentar estado fundamental degenerado, o torna único entre os demais polímeros condutores. Pode ser visto na Figura 1.2, que as duas estruturas degeneradas (A e B) diferem entre si pela mudança de ligações simples por ligações duplas e são separadas por um estado excitado.

SU et al. (1979a) partiram do pressuposto de que os polímeros são constituídos de cadeias finitas, possibilitando a presença de defeitos ocasionados durante a polimerização, com a formação de radicais que podem migrar



isoenergicamente ao longo da cadeia polimérica. Quando ocorre oxidação da cadeia, um elétron é removido levando à formação de radical (estado excitado mostrado na Figura 1.2). Esse radical é denominado *soliton* que em termos físicos, tem a propriedade de uma onda solitária que pode se propagar sem deformação e dissipação de energia. Pode também ser visto como uma excitação do sistema que leva de um poço de potencial para outro poço de mesma energia.

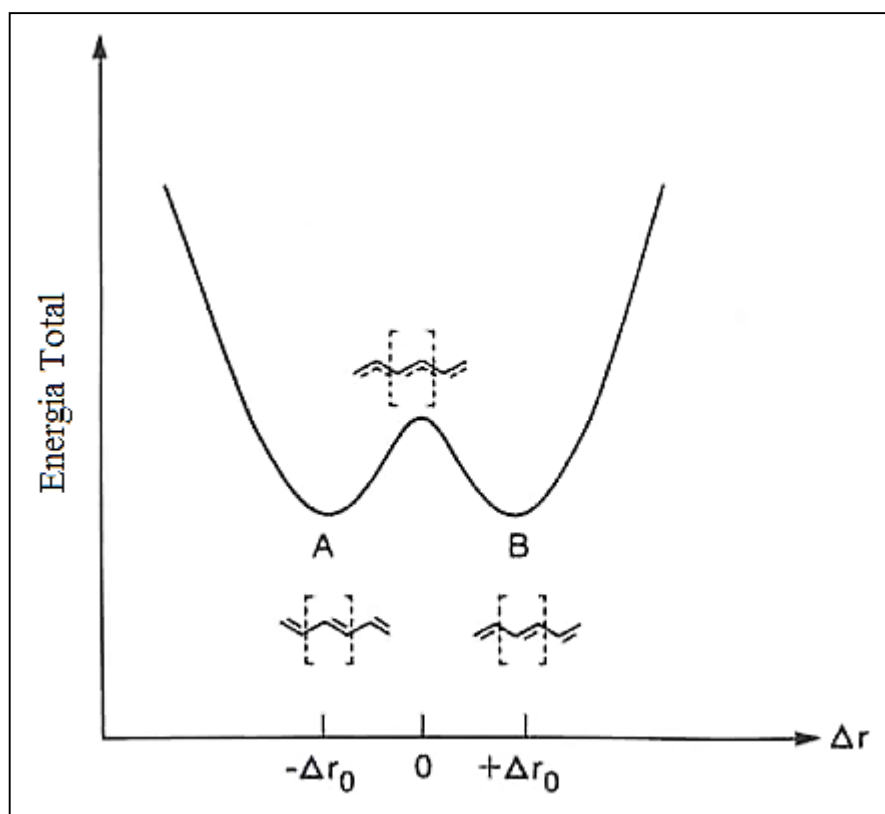


FIGURA 1.2 – Energia total de uma cadeia infinita de trans-poliacetileno em função da diferença do comprimento de ligação simples para ligação dupla,  $\Delta r$  (BREDAS e STREET, 1985).

Diferente do trans-poliacetileno, sistemas como poli(p-fenileno), polipirrol e politiofeno possuem um estado fundamental não degenerado, então seus estados fundamentais possuem apenas uma única geometria estrutural que nesses casos é uma estrutura aromática. Uma estrutura de ressonância, quinóide,

pode ser vislumbrada, mas tem uma alta energia, no entanto, cálculos mostraram que essa estrutura tem menor energia de ionização e maior afinidade eletrônica do que a estrutura aromática. Portanto, durante a dopagem do tipo p, remoção de um elétron, forma-se um estado eletrônico no meio do gap com a presença de um íon radical (spin  $\frac{1}{2}$ ) chamado de *polaron*, e a geometria desses compostos relaxam localmente por volta das cargas para a estrutura quinóide (BREDAS e STREET, 1985; SU et al., 1979b; HEEGER, 2002).

Para o polipirrol, quando um segundo elétron é retirado da cadeia, há formação de um estado chamado *bipolaron*. A relaxação geométrica é mais forte do que no caso do polaron (a geometria do bipolaron é mais quinoide do que a do polaron). Medidas de ressonância de spin eletrônico (ESR), usando oxigênio marcado, indicam que a energia total de um bipolaron é menor em relação à presença de dois polarons (BREDAS e STREET, 1985; KIVELSON e HEEGER, 1987). Porém, a presença majoritária do bipolaron não é vista em todos os estudos, sendo uma questão ainda a ser melhor explorada (DAI et al., 2012).

Essa estrutura de bandas suporta o fato de que aplicando um campo elétrico, o bipolaron sem spin (duas cargas) pode tornar-se móvel com alta concentração de dopante, onde a atração coulômbica com os contraíons é alta. A ausência de spin do bipolaron é confirmada pela ausência de sinal no ESR em regime de alta condutividade no crescimento do filme. O mecanismo de condução pode ser altamente não usual pois todas as bandas ou estão totalmente preenchidas ou vazias e a corrente é gerada não pelo movimento dos elétrons, mas dos bipolarons (BREDAS e STREET, 1985).

De acordo com MAIA et al. (2000), a obtenção dos polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é bem simples e o método eletroquímico é o mais relatado. O mecanismo de eletropolimerização para polímeros heterocíclicos, como é o caso do polipirrol, considera a formação de um cátion radical do monômero, seguida do acoplamento de dois cátions radicais com a saída de dois prótons, reconstituindo assim a aromaticidade. A reação

continua com o acoplamento do oligômero formado com outros monômeros radicais. A estabilidade desses radicais formados é o fator predominante para a obtenção do polímero com elevado grau de conjugação. Se o radical for muito estável, serão formados oligômeros que se solubilizam no eletrólito, enquanto que se o radical for muito instável, há maior probabilidade de acontecer reações paralelas. Portanto, as propriedades elétricas e físico-químicas do material são fortemente influenciadas pelas condições de síntese: concentração do monômero, eletrólito, temperatura, etc.

### **1.3 - POLIPIRROL**

Nos últimos anos, diversos fatores (incluindo questões ambientais como aquecimento global e mudanças climáticas) têm forçado diversos setores a diversificar seu insumo energético para fontes de energia mais sustentáveis e capazes de substituir as fontes de energia fósseis. A consequência disto é a busca de fontes de energia mais limpa que venham mudar a economia de energia mundial. Nos últimos anos, vários materiais ativos com potencial aplicação em dispositivos de armazenamento de energia vêm sendo estudados. Neste contexto, há um interesse significativo na utilização de polímeros condutores devido a sua fácil obtenção, alta estabilidade e alta capacidade específica (HASHIMI e UPADHYAYA, 2002; FUSALBA et al., 2001). Entre os diversos polímeros condutores estudados, as propriedades condutoras do polipirrol são as que mais despertam interesse para aplicação em vários dispositivos, tais como baterias de lítio e supercapacitores eletroquímicos. Isto despertou o interesse da comunidade científica, que passou a investigar como melhorar as propriedades desses materiais, principalmente em relação à estabilidade em diferentes condições de uso (JAMADADE et al., 2009; PARK et al., 2002).

Esse grande interesse pelo polipirrol (Ppi) nasceu devido a DIAZ et al. (1979) que realizaram a primeira síntese via eletroquímica do polipirrol em solução de acetonitrila, e mostraram por voltametria cíclica que o polímero

condutor apresentava processos de oxidação e redução reversíveis, podendo ser utilizado como material para baterias, supercapacitores, eletrocatalisadores, dispositivos eletrocromáticos, etc. (LI, 1997). A aparência e a cor dos filmes de Ppi dependem da concentração do monômero pirrol, pH, potencial e tempo de oxidação, mas em geral, filmes espessos são pretos e os finos são amarelos (ASAVAPIRIYANONT et al., 1984).

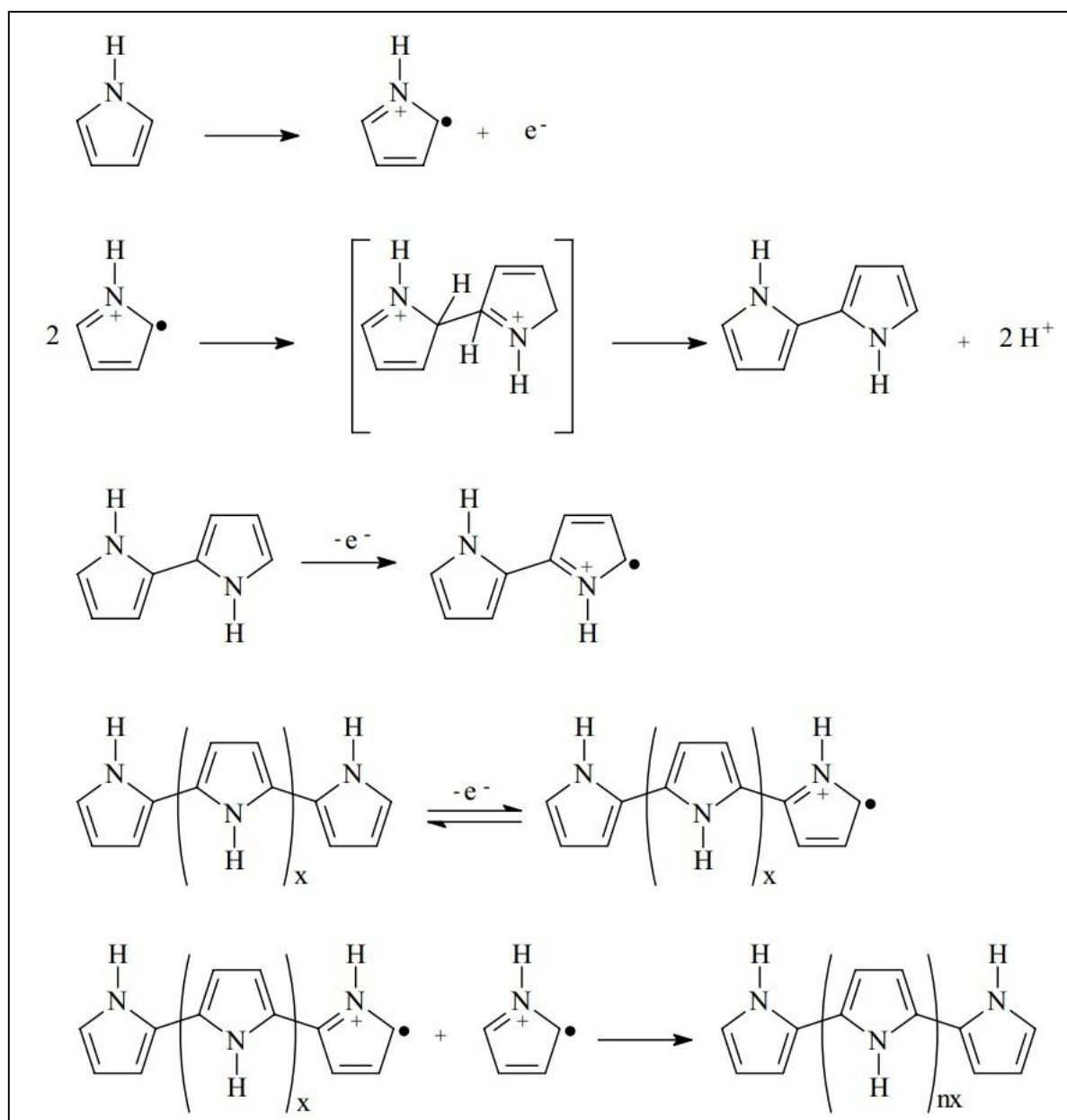


FIGURA 1.3 – Esquema do mecanismo de polimerização do pirrol (DIAZ et al., 1983).

O mecanismo de polimerização dos filmes de polipirrol foi proposto por DIAZ et al. (1983) com base em reações de eletrodimerizações de difenilamina, anisol e difenilpirazolona envolvendo acoplamento de radicais, conforme mostrado na Figura 1.3. A primeira etapa do mecanismo envolve a oxidação e dimerização do pirrol, seguida da desprotonação com a eliminação de íons  $H^+$  devido ao acoplamento dos monômeros. O dímero formado é reoxidado formando dímero-radical que imediatamente acopla com outro dímero radical ou oligômero radical e, prosseguindo deste modo, ocorre o crescimento da cadeia polimérica. Para o polipirrol, o crescimento do polímero consiste em acoplamento nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, no qual a diferença entre as energias das ligações simples e duplas é minimizada e a conjugação é obtida. Entretanto, acoplamentos em outras regiões do anel pirrólico é possível, diminuindo a mobilidade de carga pela cadeia. Esse acoplamento não ideal é estimado em 30% das ligações C-C (MAIA et al., 2000).

OTERO et al. (2009) estudaram a eletrossíntese de polipirrol em diferentes eletrólitos: acetonitrila, benzonitrila, diclorometano, N,N'-dimetilformamida, metanol, tetrahidrofurano e água usando  $LiClO_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte. Verificou-se que os maiores valores de carga específica armazenada no filme obtido ocorreu quando utilizou-se acetonitrila com pequenos teores de água.

KANAZAWA et al. (1979) relatam que a adição de uma quantidade de água em solventes orgânicos apróticos melhora a aderência do Ppi sobre o substrato e aumenta a uniformidade do polímero e utilizavam como eletrólito  $CH_3CN + 1\% H_2O$ . A influência da água na eletrodeposição de Ppi em meio de acetonitrila não tinha sido sistematicamente estudada até o trabalho de DOWNARD e PLETCHER (1986), que realizaram estudos voltamétricos em sistemas contendo disco e rede de platina como eletrodo de trabalho e contra eletrodo, respectivamente, e fio de prata como eletrodo de referência imersos em solução de  $AgNO_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila com diferentes concentrações de

água. Os resultados obtidos indicaram que na ausência de água ocorre predominantemente a oxidação do pirrol no anodo, enquanto que a adição de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de água promove a nucleação e crescimento de uma fase condutora sobre o eletrodo. Além disso, na ausência de água os filmes apresentaram-se descontínuos e um material amarelo-alaranjado poderia ser visto saindo do eletrodo para o eletrólito. Esses resultados foram confirmados por OTERO e RODRIGUEZ (1993), que realizaram estudos potencioestáticos da eletrossíntese do polipirrol a diferentes potenciais em acetonitrila e acetonitrila contendo 2%  $\text{H}_2\text{O}$ , ambos contendo perclorato de lítio. Demonstrou-se que a condutividade do polímero diminuía com o aumento potencial de polimerização e que estava relacionada diretamente à quantidade de água presente no eletrólito. O processo de oxidação do polipirrol gera prótons, promovendo a acidificação da solução interfacial. Em potenciais anódicos elevados, uma alta corrente passa pelo sistema mudando rapidamente o pH, o que favorece a polimerização química. Com isso, uma nuvem negra é observada em torno do eletrodo devido aos oligômeros gerados, sendo que alguns oligômeros interagem com o eletrodo e outros difundem para o seio da solução. A água adicionada no eletrólito funciona como uma base fraca, capturando os prótons produzidos pela eletropolimerização e tornando a polimerização química menos importante.

Outras variáveis de síntese também influenciam fortemente as velocidades de reações paralelas, composição e propriedades dos filmes poliméricos obtidos. Uma dessas variáveis é o potencial de polimerização, sendo que quanto maior o potencial aplicado, maior será a densidade de corrente e, portanto, a velocidade de polimerização. Entretanto, quando um potencial muito alto é aplicado, há um aumento nas reações entre as cadeias do polímero diminuindo sua linearidade, além de também ocasionar reações de degradação. Isto faz com que a capacidade específica do material seja diminuída. Assim, baixos potenciais de polimerização e baixa velocidade de polimerização resultam em melhores condições para se obter um polímero com alta capacidade específica.

Para o polipirrol, potenciais menores que 0,8 V vs. ECS não permitem crescimento polimérico significativo. Outro fator que influencia a habilidade de armazenamento de carga dos filmes é a temperatura de síntese. A capacidade específica diminui progressivamente com o aumento de temperatura de -10 a 25 °C, pois as altas temperaturas auxiliam no processo de degradação polimérica (OTERO et al., 2009).

CHANG et al. (2012) estudaram a síntese do polipirrol dopado com perfluorooctano sulfonato de potássio através da cronoamperometria, em acetonitrila, em um reservatório submetido a diferentes velocidades de rotação. Essa rotação gera uma força centrífuga aumentando a gravidade do meio na deposição do polímero sobre uma placa de aço inoxidável. Apenas com a mudança da gravidade, os autores produziram diferentes morfologias para o polipirrol e distintas condutividades: couve-flor (1116 S/m), microestruturas da ordem de 1 a 10 micrômetros dispersos na superfície do eletrodo de trabalho (724 S/m), microestruturas densas semelhantes ao crescimento eletroquímico com cloreto férrico (766 S/m), e espessa camada com nanoporos de 50 nm a 1 micrometro e poros menores também foram observados quando a aceleração centrífuga era aumentada (564 S/m). Esse método gerou polímeros com alta área superficial com diferentes características eletroquímicas, que podem ser utilizados em uma grande variedade de aplicações.

## **1.4 - SUPERCAPACITORES ELETROQUÍMICOS**

A grande demanda por sistemas portáteis e veículos elétricos requerem alta potência em um pequeno intervalo de tempo. Assim, houve grande interesse por capacitores eletroquímicos, também chamados de supercapacitores. Vários materiais de carbono foram considerados como material de eletrodo para supercapacitores e uma grande atenção é dada para os polímeros condutores. Ao contrário dos carbonos ativados no qual a superfície é usada para acumular cargas, nos eletrodos de polímeros condutores (EPC), toda a massa e volume estão

envolvidos na estocagem de energia. Altas capacitâncias podem ser obtidas por filmes finos de EPCs depositados em platina e carbono vítreo. No entanto, a grande desvantagem dos EPCs é sua baixa estabilidade durante as ciclagens de potenciais, ocasionada pela variação de volume durante a dopagem/desdopagem (inserção/expulsão de contra íons) que degrada suas propriedades condutoras. Além disso, a janela útil de potenciais é limitada pelo estado isolante ou de degradação do polímero quando ocorre superoxidação (FRACKOWIAK et al., 2006).

Os supercapacitores armazenam a energia em uma dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito. É constituída por cargas iônicas positivas e negativas do eletrólito que se acumulam na superfície do eletrodo e são compensadas pela carga eletrônica do eletrodo. O *design* dos supercapacitores é basicamente como o das baterias, diferenciando-se destas por apresentar usualmente materiais idênticos como catodo e anodo. Além disso, os supercapacitores armazenam carga de origem pseudocapacitiva, enquanto que nas baterias, a origem da carga é unicamente faradaica, resultante do processo redox durante o processo de carga e descarga. Estudos de dois tipos de supercapacitores podem ser encontrados: a) capacitores de dupla camada elétrica, definidos por materiais de eletrodo de alta área superficial como os produzidos a partir dos carbonos; b) capacitores redox, que apresentam reações faradaicas em determinados potenciais, aumentando assim sua capacitância específica (SUN et al., 2008; CONWAY, 1991). No entanto, as reações faradaicas ocorrem de modo rápido e o material ativo deve possuir uma grande capacidade específica para obter uma máxima energia e potência específicas.

A configuração dos eletrodos em supercapacitores contendo materiais poliméricos tanto no anodo como no catodo pode assumir diferentes arranjos (SNOOK et al., 2011):

- a) Tipo 1 (simétrico) – dois eletrodos poliméricos idênticos p-dopados;



- b) Tipo 2 (assimétrico) – dois eletrodos poliméricos p-dopados diferentes, com distintas janelas de eletroatividade;
- c) Tipo 3 (simétrico) – mesmo polímero, com a forma p-dopada como eletrodo positivo e n-dopada como eletrodo negativo.

Com relação às baterias, estas são dispositivos de menor potência em relação aos capacitores convencionais, contudo podem ter uma densidade de potência superior a  $1 \text{ MW dm}^{-3}$ . Então, os supercapacitores podem melhorar o desempenho das baterias no quesito densidade de potência, ou o desempenho de capacitores em termos de densidade de energia, quando combinados com esses dispositivos (KOTZ e CARLEN, 2000). Portanto, os supercapacitores preenchem a lacuna entre as baterias e capacitores convencionais em termos de energia e potência específicas (Figura 1.4). Além disso, devido à baixa ocorrência de reações químicas para a transferência de carga, espera-se que os supercapacitores tenham tempo de vida superiores aos das baterias (SNOOK e CHEN, 2008, MI et al., 2008).

Amplamente difundidos na sociedade moderna, podemos citar a utilização dos compósitos poliméricos com carbono, desde os sistemas mais simples aos mais complexos dispositivos eletrônicos, como por exemplo, nos capacitores de múltiplas camadas e nas baterias recarregáveis de lítio. Com relação aos polímeros condutores, a produção de compósitos é uma tendência bastante expressiva que se deve principalmente à busca por materiais poliméricos eletroativos com alguma resistência mecânica. Segundo COFFEY et al. (1995), para que seja mantida a integridade dos filmes de polímeros condutores, às vezes se faz necessário comprometer suas propriedades eletroquímicas em prol do aumento de sua resistência mecânica.

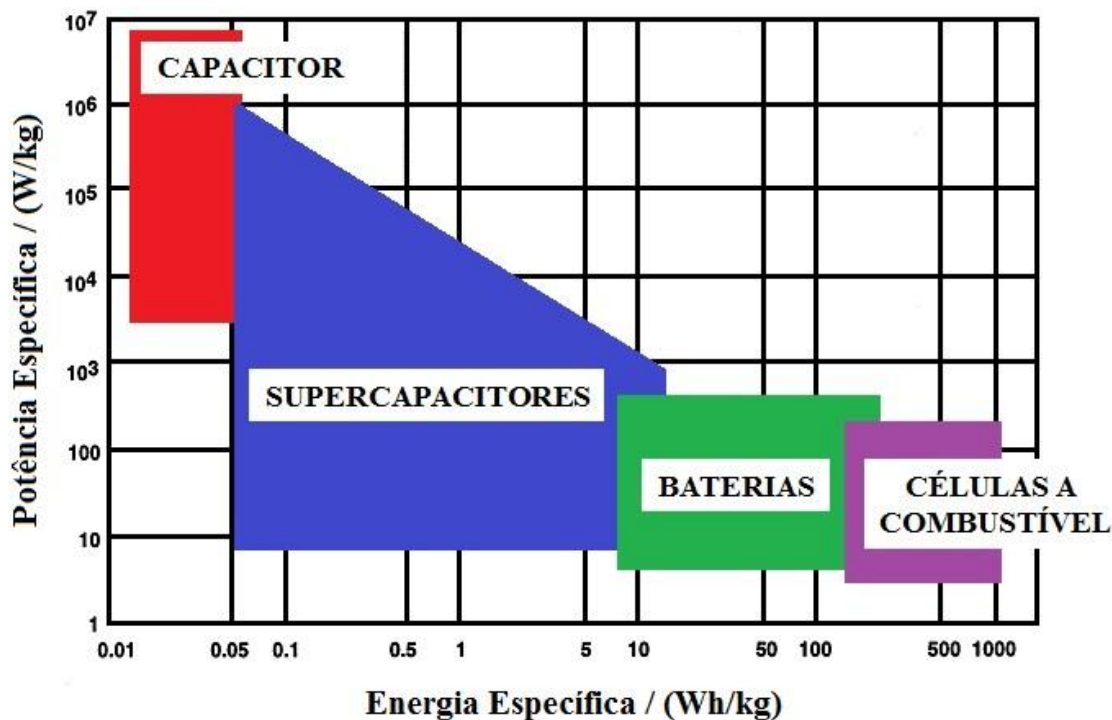


FIGURA 1.4 – Esquema da potência específica e energia específica de dispositivos conversores de energia (KOTZ e CARLEN, 2000).

### 1.4.1 - SUPERCAPACITORES BASEADOS EM POLIPIRROL

Uma grande quantidade de trabalhos sobre a fabricação de compósitos baseados em polipirrol – Ppi – e carbono, para uso em dispositivos de armazenamento de energia, vêm sendo publicados (DIONE et al., 2007). A obtenção de filmes com elevada capacidade de carga e sobretudo mecanicamente resistentes é conseguida com a eletropolimerização de polipirrol sobre um substrato de fibra de carbono (HUANG et al., 2006, KIM et al., 2006, JU et al., 2007) nanotubos de carbono (MI et al., 2010, KIM et al., 2008, OH et al., 2008), feltro de carbono (ZHANG et al., 2004) *etc.* A estrutura resultante é leve e caracterizada por um grande volume de polímero de elevada área superficial (COFFEY et al., 1995). IROH e WOOD (1996) também comentam o aumento da resistência mecânica observada em compósitos de polipirrol eletrossintetizados sobre fibra de carbono e resina epóxi. A adesão entre a fibra e a matriz polimérica

é o que determina as propriedades interfaciais e mecânicas desses materiais. Além disso, através de estudos envolvendo energias livres de superfície e ângulo de contato entre líquidos e sólidos, os autores concluem que a molhabilidade adequada da fibra de carbono é condição fundamental à adesão entre os componentes. O desenvolvimento de fibras com excelentes desempenhos tem contribuído bastante para o aumento na qualidade dos materiais compósitos. Sendo assim, sua utilização vem sendo amplamente relatada na literatura científica (CHIU e LIN, 1992).

PARK et al. (2002) sintetizaram o polipirrol com espessuras controladas pelo método de “dip coating”, o qual consiste em imergir a fibra de carbono em solução contendo o monômero pirrol e em seguida, em solução contendo o oxidante. A capacitância obtida foi de  $400 \text{ F g}^{-1}$  com eficiência coulômbica de 96 a 99%.

O polipirrol e a polianilina, quando depositados em nanotubos de carbono (MWNT = multiwalled carbono nanotubes), apresentaram capacitâncias de  $200 \text{ F g}^{-1}$  e  $360 \text{ F g}^{-1}$ , respectivamente, na configuração de capacitores simétricos. Porém, ao testar a configuração de um capacitor assimétrico com eletrodos de massas iguais de Ppi/MWNT como eletrodo negativo e Pani/MWNT como eletrodo positivo, a capacitância específica foi de  $320 \text{ F g}^{-1}$  após 1000 ciclos (KHOMENKO et al., 2005), melhorando a performance em relação ao compósito de polipirrol.

Os compósitos de polipirrol/feltro de carbono, eletropolimerizados em solução aquosa, forneceram energia específica de  $2,5 \text{ W h kg}^{-1}$  em protótipos de capacitores eletroquímicos. Este valor é muito maior do que o obtido para o feltro de carbono puro (ZHANG et al., 2004). SHARMA et al. (2008) obtiveram capacitância específica de  $400 \text{ F g}^{-1}$  e energia específica de  $250 \text{ W h kg}^{-1}$  referente a eletrodos de polipirrol/grafite produzidos por pulsos de corrente, após 10000 ciclos de carga e descarga.

Para melhorar a capacitância e a condutividade dos polímeros para materiais de eletrodo para supercapacitores e baterias, alguns estudos têm como objetivo obter polímeros condutores a baixas temperaturas, evitando a excessiva formação de radicais na estrutura polimérica, causada pela superoxidação. HU e LIN (2002) destacam que filmes de polipirrol obtidos galvanostaticamente a 4 °C e com carga de crescimento de 1,0 C cm<sup>-2</sup>, apresentaram alta reversibilidade eletroquímica, estabilidade e capacitância específica de 268 F g<sup>-1</sup>. Além disso, a partir de estudos de XPS, estas características foram atribuídas à baixa presença de defeitos das estruturas >C=N- e >C=O na matriz polimérica. No entanto, a degradação dos polímeros nos testes de carga e descarga ainda persistiu. Este fenômeno pode ser decorrente da inserção e exclusão de contra íons do eletrólito que ocasionam variação de volume do polímero, e conseqüentemente, stress mecânico dos eletrodos. Para solucionar esse problema, compósitos de polímeros condutores com polímeros isolantes foram obtidos. Os polímeros isolantes como o poli-N(vinil álcool) e o poliestireno possuem boas propriedades mecânicas e garantiram uma boa estabilidade eletroquímica, porém com baixas capacitâncias específicas (ROMERO et al., 2005; CAMPOMANES et al., 1999). Já SHARMA et al. (2008) obtiveram capacitância específica de 400 F g<sup>-1</sup> e energia específica de 250 W h kg<sup>-1</sup> referente a eletrodos de polipirrol/grafite produzidos por pulsos de corrente, após 10000 ciclos de carga e descarga.

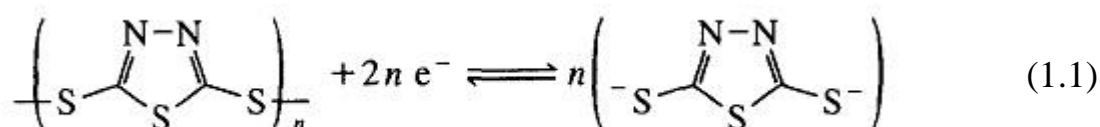
KIM et al. (2011) produziram capacitores eletroquímicos flexíveis com a polimerização do Ppi sobre Nafion, o qual foi depositado galvanostaticamente em um eletrodo de ouro coberto com uma membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF). O eletrodo apresentou capacitância de 318 F g<sup>-1</sup> com retenção de 80% após 5000 ciclos. A densidade de energia e densidade de potência deste eletrodo foi de 56 Wh kg<sup>-1</sup> e 15,50 kW kg<sup>-1</sup>, respectivamente após 5000 ciclos, que é superior aos valores encontrados para Ppi/Nafion preparados sobre platina obtidos em seus trabalhos anteriores (KIM et al., 2008), indicando que os polímeros condutores preparados em

substratos flexíveis são adequados para a preparação de eletrodos para supercapacitores.

ZHANG et al. (2013) estudaram a eletrossíntese de polipirrol para supercapacitores em forma de nanofios sobre barras de grafite (Ppi/GR), em uma mistura de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio contendo perclorato de lítio. O compósito apresentou perfil voltamétrico retangular, indicando um perfeito comportamento capacitivo sem a presença de picos redox. Esse comportamento foi atribuído primeiramente à superoxidação do monômero, diminuindo sua eletroatividade e como resultado, os picos redox foram menores. Em segundo lugar, os autores alegaram que as correntes induzidas durante a carga e descarga por eletrodos nanoestruturados são muito mais altas do que a corrente observada no processo redox do polipirrol em eletrodos de carbono.

#### 1.4.2 - SUPERCAPACITORES CONTENDO POLI(DMcT)

Além dos trabalhos já citados, a obtenção de compósitos de polímeros condutores associados a compostos de enxofre tem merecido algum destaque para a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Dentre esses compostos de enxofre, os mercaptanos contendo dois ou mais grupos SH (como por exemplo o DMcT (2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol)) têm atraído considerável atenção devido a sua alta capacidade teórica de armazenamento de energia (WANG et al., 2010; AKIYOSHI et al., 2010; CANOBRE et al., 2009). Durante a descarga, o polímero de DMcT, poli(DMcT), é reduzido a monômeros de DMcT e, posteriormente, volta à forma polimerizada durante o processo de carga, como representado na equação 1.1 (PICART e GENIÈS, 1996).



YE e BELANGER (1996), ao terem conhecimento que o filme de Ppi podia catalisar a reação redox do par hidroquinona-benzoquinona, tentaram obter o mesmo efeito na cinética de reação do DMcT usando eletrodo de Ppi. O perfil voltamétrico de um eletrodo de poli(DMcT) sobre platina apresenta uma separação entre os picos catódicos e anódicos de 830 mV em solução aquosa de DMcT 50 mmol L<sup>-1</sup>, a velocidade de varredura de 10 mVs<sup>-1</sup>. Na presença de polipirrol, este valor diminui para 40 mV, indicando que o Ppi catalisa a reação redox do DMcT. Além disso, espectros de UV-visível mostram que a banda característica do DMcT a 400 nm foi deslocada no sentido da região do vermelho, com aumento de intensidade, em medidas de UV do compósito. Uma possível explicação dessa mudança é a interação do átomo de nitrogênio do Ppi com átomos de hidrogênio do DMcT, ou mesmo a interação entre o hidrogênio do anel pirrólico com o enxofre do DMcT, conferindo o aumento da velocidade dos processos redox do poli(DMcT) (YE e BELANGER, 1996).

LI et al. (2003) estudaram o recobrimento do poli(DMcT) com polipirrol pela técnica de template por surfactante. Para o compósito, a separação entre os picos de oxidação e redução foram menores em relação ao poli(DMcT) durante a voltametria cíclica, e apresentou uma melhora na condutividade e capacidade específica (250 mA h g<sup>-1</sup>), com perda de 40% após os três primeiros ciclos de carga e descarga, resultados bem superiores aos 30 mA h g<sup>-1</sup> após três ciclos do poli(DMcT).

CANOBRE et al. (2006) estudaram dois procedimentos diferentes para obtenção dos compósitos Pani(DMcT) sobre fibra de carbono. Os compósitos Pani(DMcT)/Fibra de carbono foram testados como catodos em uma bateria de lítio. As capacidades de descarga obtidas foram de aproximadamente 159 mA h g<sup>-1</sup> para estes compósitos, resultado superior ao fornecido pelos catodos atualmente empregados em baterias de íons lítio, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou LiCoO<sub>2</sub>, de aproximadamente 120 mA h g<sup>-1</sup>. Em estudos mais recentes, DAVOGLIO et al. (2010) e DAVOGLIO et al. (2013) relataram pesquisas de eletrodos preparados

com um filme “bicamada” de polipirrol e poli(DMcT), ambos obtidos via eletroquímica com espessuras em escala nanométrica, que foram testados tanto em baterias de lítio como em capacitores eletroquímicos. Os autores destacaram que esses eletrodos com *filmes poliméricos muito finos* apresentam excelentes propriedades eletroquímicas quando submetidos a testes de carga e descarga: alto valor de capacitância específica ( $1130 \text{ F g}^{-1}$ ) foi encontrado.

## 2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA

As células eletroquímicas utilizadas para a obtenção e caracterização eletroquímica dos compósitos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi consistiram em células de vidro de único compartimento cada, com capacidade de aproximadamente 100 mL e 20 mL de solução eletrolítica. A célula de maior volume possuía entradas com juntas 14/20 para os eletrodos (trabalho, contra eletrodo e referência) (vide Figura 2.1). Já na célula de menor volume, os eletrodos eram suspensos por garras metálicas. A entrada de nitrogênio para a saturação do eletrólito era feita através de um tubo de vidro acoplado à célula.

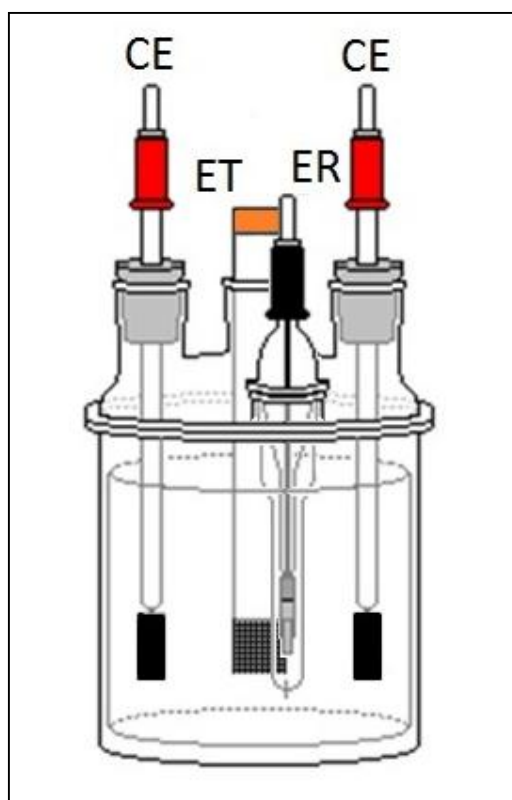


FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica e respectivos eletrodos: trabalho (ET), referência (ER) e contra eletrodo (CE).



## 2.2 - ELETRODOS

### 2.2.1 - ELETRODO DE TRABALHO

Como substrato para a obtenção dos eletrodos poliméricos, foi utilizado um tecido de fibra de carbono (PWB-3/Stackpole – USA). Para aumentar a molhabilidade da fibra de carbono em água, foi efetuado o tratamento, com base na literatura, que apresentou a melhor resposta eletroquímica: pedaços do tecido foram termicamente tratados em um forno a 450 °C, por uma hora, em atmosfera de O<sub>2</sub> (ar). Em seguida, eram retirados do forno e submersos em solução aquosa (50 % V/V) de ácido sulfúrico concentrado previamente aquecida (50 °C – 70 °C), por mais uma hora, e posteriormente lavados e estocados em água deionizada (ANDRADE, 1998; CANOBRE, 2001).



FIGURA 2.2 – Fotografias ilustrando: a) esquema do contato elétrico da fibra de carbono e b) eletrodo com fita de Teflon protegendo o contato elétrico e delimitando a área de trabalho da fibra de carbono.

Amostras do tecido de fibra de carbono eram colocadas em contato com uma lâmina de cobre por intermédio de uma pequena placa de platina

(Figura 2.2a) para o contato elétrico externo. Esse conjunto era preso com fita de Teflon entre duas placas de mesmo material, deixando uma área geométrica exposta de 4 cm<sup>2</sup> da fibra de carbono (vide Figura 2.2b).

### 2.2.2 - ELETRODO DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência, utilizado em todos os experimentos nos quais era essencial o controle ou medida de potencial, foi um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) que era confeccionado em nosso laboratório conforme esquema apresentado na Figura 2.3. Este eletrodo consiste na reação de equilíbrio entre Hg e Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> imerso em solução aquosa saturada de KCl ( $E^0 = 0,242 \text{ V vs. H}_2/\text{H}^+$ ) e era separado da solução eletrolítica por uma camisa de vidro contendo um fio de platina como contato elétrico.

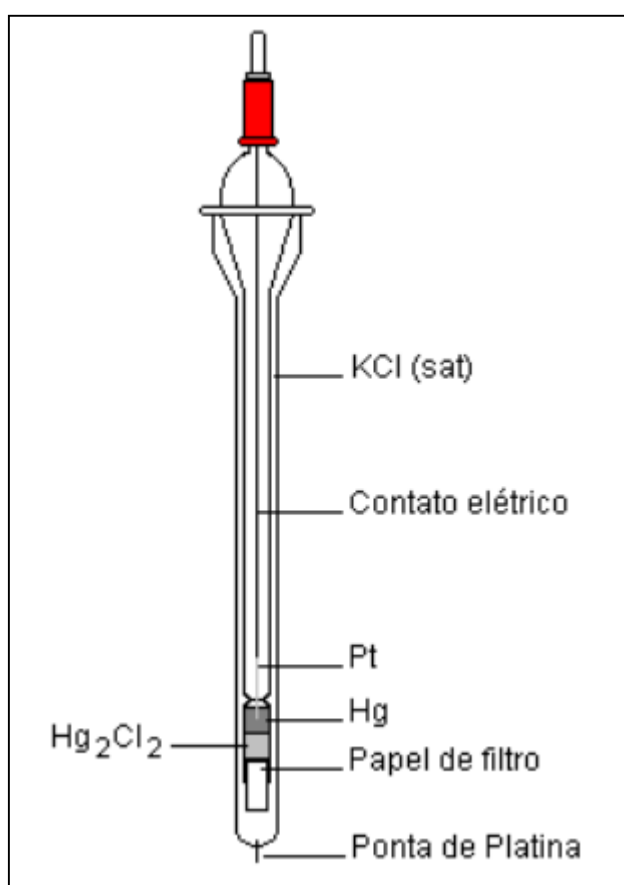


FIGURA 2.3 – Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado.

### 2.2.3 - CONTRA ELETRODOS

Inicialmente os experimentos foram realizados com contra eletrodos de fio de platina em forma de espiral (Figura 2.4a) e, posteriormente, com eletrodos de carbono de área geométrica de aproximadamente 12 cm<sup>2</sup> e/ou 4 cm<sup>2</sup>, para células com capacidade de 100 mL e 20 mL, respectivamente (Figura 2.4b).

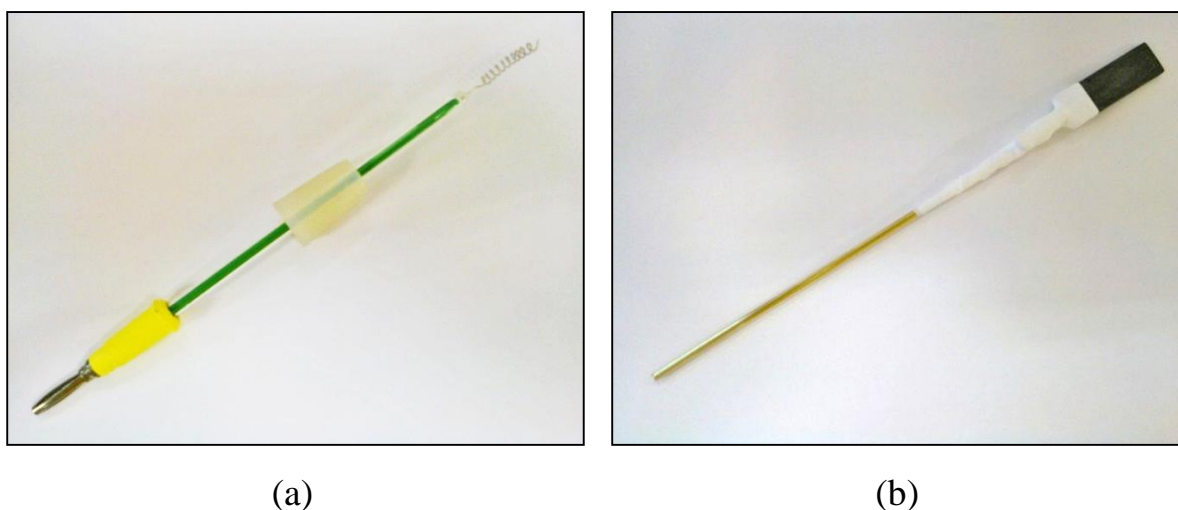


FIGURA 2.4 – Fotografias mostrando: a) contra eletrodo de fio de platina e b) contra eletrodo de carbono.

### 2.3 - SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

O eletrólito para a eletrossíntese do polipirrol consistiu em uma solução de acetonitrila (J. T. Baker, grau HPLC) contendo LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Vetec), monômero pirrol 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Aldrich) e 2 % (V/V) de água destilada e purificada em um sistema Milli-Q (Millipore). O monômero pirrol foi previamente destilado sob pressão reduzida a aproximadamente 130 °C, e em seguida, armazenado em um frasco escuro em um refrigerador.

Na síntese do poli(DMcT), utilizou-se uma solução de acetonitrila (J. T. Baker) contendo LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e dímero de DMcT saturado (Aldrich).

Na realidade, este era especificado no rótulo como sendo monômero, mas análises de Raman indicaram que o ditiol encontrava-se na forma dimérica.

A caracterização por voltametria cíclica e os testes de carga e descarga dos filmes obtidos foram realizados em solução de carbonato de propileno (Aldrich) e  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  (Vetec).

## 2.4 - EQUIPAMENTOS

A obtenção e os testes de estabilidade eletroquímica dos compósitos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi foram feitos utilizando um equipamento da marca ECOCHEMIE/AUTOLAB, modelo PGSTAT 20, que consiste em um potenciostato/galvanostato interfaceado a um microcomputador gerenciado pelo programa GPES (AUTOLAB).

Nos testes de carga e descarga para capacitores, utilizou-se um potenciostato/galvanostato da marca EG&G PARC, modelo 273 A, interfaceado a um microcomputador.

Para o cálculo da capacidade específica dos eletrodos produzidos, as massas dos eletrodos foram determinadas antes e após a obtenção das monocamadas e/ou dupla camadas com uma balança SARTORIUS CP225D com sensibilidade de  $10^{-5}$  g.

As medidas de Raman dos filmes poliméricos foram obtidas, *in situ*, com o equipamento inVia RAMAN MICROSCOPE da marca RENISHAW, que consiste em um espectrômetro Raman acoplado a um microscópio de alta resolução operando nos comprimentos de onda de 633 nm e 785 nm.

As medidas de infravermelho dos reagentes e dos filmes obtidos foram realizadas em um espectrofotômetro BOMER SERIE B 100 da marca HARTMANN & BRAUN.

A caracterização morfológica dos filmes obtidos foi feita em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL-30 FEG.

## 2.5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.5.1 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA FIBRA DE CARBONO

Antes de cada eletrossíntese, o eletrodo de fibra de carbono era imerso em solução de acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a qual era desaerada por saturação com gás nitrogênio durante 20 minutos. Em seguida, era submetida à voltametria cíclica no intervalo de potenciais de  $-0,4$  a  $0,8 \text{ V vs. ECS}$ . Este intervalo foi previamente determinado para evitar possíveis reações de decomposição do eletrólito (ANDRADE, 1998).

A velocidade de varredura ( $v$ ) empregada foi de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (ausente de monômero). A ciclagem perdurava até 10 ciclos, quando um perfil voltamétrico estável era obtido.

### 2.5.2 - ELETROSSÍNTESE DE PPI SOBRE FIBRA DE CARBONO

Para obter os compósitos FC/Ppi, as fibras de carbono eram submersas em solução descrita no item 2.3 durante 30 min, com borbulhamento de gás nitrogênio. Em seguida, sem o borbulhamento, aplicava-se um potencial de  $0,8 \text{ V vs. ECS}$  até se obter cargas de 1, 2, 5 e 10 C, ou seja, filmes de Ppi com diferentes espessuras (DAVOGLIO et al., 2010).

### 2.5.3 - OBTENÇÃO DOS FILMES BICAMADA FC/POLI(DMcT)/PPI

A obtenção das monocamadas de poli(DMcT) sobre FC foi realizada por diferentes métodos:

**Método A:** os filmes de poli(DMcT) foram eletrossintetizados sobre fibra de carbono por voltametria cíclica no intervalo de potenciais de  $-1,0 \text{ V}$  a  $0,9 \text{ V vs.}$

ECS com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , com diferentes números de ciclos: 10 e 50, em solução de acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e dímero de DMcT saturado (CANOBRE, 2001 e 2004).

**Método B:** as fibras de carbono eram submersas em solução de acetonitrila saturada com o dímero de DMcT por 24 horas, visando-se obter uma camada de DMcT adsorvido sobre a fibra de carbono.

Os eletrodos de FC/poli(DMcT) então obtidos através dos dois métodos descritos foram submersos na solução de eletrossíntese do polipirrol, como já descrita, por 10 minutos. Em seguida, para produzir bicamadas de pequena espessura, os eletrodos foram submetidos a potencial constante de  $0,8 \text{ V}$ , passando carga de apenas  $1 \text{ C}$ .

#### 2.5.4 - MEDIDAS DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

Os eletrodos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi foram submetidos à caracterização eletroquímica através de sucessivas voltametrias cíclicas em solução de carbonato de propileno e  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ :

- a) **Eletrodos de FC/Ppi** – as velocidades de varredura empregadas foram de  $1, 5, 10, 50$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potenciais de  $-1,0 \text{ V}$  a  $0,69 \text{ V vs. ECS}$ . Os testes de estabilidade foram realizados medindo-se as cargas mantidas após múltiplos ciclos voltamétricos (500 ciclos) a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .
- b) **Eletrodos de FC/poli(DMcT)/Ppi** – utilizou-se velocidades de  $1, 10, 50$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,8 \text{ V}$  a  $0,69 \text{ V vs. ECS}$ . Para as velocidades de varredura até  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , o número de ciclos correspondeu à quantidade necessária para a estabilização do perfil voltamétrico, enquanto que realizou-se 1000 ciclos para os eletrodos submetidos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

### **2.5.5 - TESTES DE CARGA E DESCARGA PARA CAPACITOR SIMÉTRICO DE FC/PPI**

Nos testes para capacitores, tanto o eletrodo de trabalho quanto o contra eletrodo eram constituídos pelo mesmo compósito FC/Ppi. Estes foram testados por carga e descarga, modo galvanostático, em solução de carbonato de propileno e  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no intervalo de  $-0,4 \text{ V}$  a  $0,6 \text{ V vs. ECS}$ . As correntes empregadas foram: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 mA, e a ciclagem em cada corrente foi realizada até obter-se um perfil constante da carga (aproximadamente 60 ciclos).

Para o teste de estabilidade do material, escolheu-se a corrente de 1 mA e analisou-se a carga durante 1000 ciclos.

### **2.5.6 - TESTES DE CARGA E DESCARGA PARA PROTÓTIPO DE CAPACITOR SIMÉTRICO DE FC/PPI**

Para os testes de carga e descarga de um protótipo de capacitor simétrico, foram utilizados os compósitos FC/Ppi tanto no catodo quanto no anodo e sem a presença de eletrodo de referência. O sistema foi submetido ao modo galvanostático dentro do intervalo de potencial de célula de  $-2,52 \text{ V}$  a  $1,74 \text{ V}$  na solução eletrolítica citada no item 1.3, aplicando-se uma corrente de 1 mA por 1000 ciclos.

### **2.5.7 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA JANELA DE POTENCIAL NA CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA DURANTE OS TESTES DE CARGA E DESCARGA**

Os testes de carga e descarga dos compósitos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi foram realizados de acordo com o item 2.5.6. Contudo,

aumentou-se o número de ciclos para 5000 e variou-se a janela de potencial de célula em pequenos intervalos: 0 a 0,5 V; 0 a 1 V e 0 a 2 V. Essa escolha deve-se à queda brusca da capacitância específica quando a janela de potencial é aumentada (FRACKOWIAK et al., 2006).

### **2.5.8 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA**

As caracterizações morfológicas da superfície da fibra de carbono e dos compósitos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi foram feitas através da microscopia eletrônica de varredura.

### **2.5.9 - ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)**

Os filmes da bicamada FC/poli(DMcT)/Ppi foram submetidos à análise de EDS para determinar a presença dos elementos enxofre e cloro.

### **2.5.10 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E DE RAMAN**

O reagente DMcT, utilizado nas sínteses, foi analisado por espectroscopia de infravermelho no intervalo de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , em pastilha de KBr.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas diretamente na fibra de carbono e nos filmes crescidos neste substrato, como: DMcT, poli(DMcT), Ppi e bicamadas poli(DMcT)/Ppi e Ppi/poli(DMcT) nos comprimentos de onda de 633 e 785 nm.

Realizou-se análises *in situ* dos filmes descritos acima em dois solventes diferentes: acetonitrila e água. A água foi o reagente escolhido para os testes finais devido à ausência do pico característico da acetonitrila a 934  $\text{cm}^{-1}$ , o qual interfere nas bandas presentes nos compósitos. Os filmes de polipirrol foram



analisados por espectroscopia Raman após serem polarizados a  $-0,6\text{ V}$ ,  $-0,4\text{ V}$ ,  $-0,2\text{ V}$ ,  $2\text{ V}$ ,  $4\text{ V}$  e  $6\text{ V vs. Ag}$ . A célula onde foram realizadas essas medidas consistia em uma cubeta de quartzo contendo fios de platina e prata como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente (vide Figura 2.5).

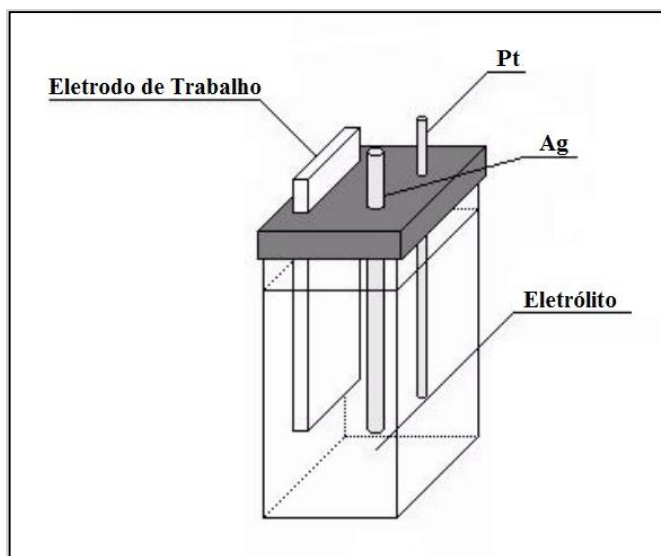


FIGURA 2.5 – Representação esquemática da cubeta para análises Raman *in situ* e os respectivos eletrodos: trabalho, Pt (CE) e Ag (ER). Figura modificada de CANOBRE (2004).

## **3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 - ESTUDO DO SUBSTRATO**

#### **3.1.1 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SUBSTRATO**

Os diferentes substratos empregados na obtenção de filmes poliméricos e seus compósitos exercem fundamental importância sobre suas propriedades. Entre os diversos tipos de substratos estudados e empregados na obtenção desses materiais, a fibra de carbono ganha especial interesse neste trabalho devido a seu baixo custo, microestrutura, grande área superficial e maleabilidade. Esta última propriedade permite que o substrato absorva possíveis mudanças de volume durante a carga e descarga dos polímeros condutores. A grande área superficial pode ser deduzida pelas micrografias da Figura 3.1. A Figura 3.1a apresenta uma foto de um pedaço de tecido de fibra de carbono, enquanto que a Figura 3.1b (aumento de 50 x) mostra que o tecido é constituído por fibras entrelaçadas. A Figura 3.1c mostra um corte transversal do tecido de carbono, onde fica evidente que a área ativa do material é muito maior que sua área geométrica e, em uma maior ampliação, a Figura 3.1d mostra os espaços vazios entre fibras independentes e o diâmetro de cada fibra (aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ ) com superfície estriada.

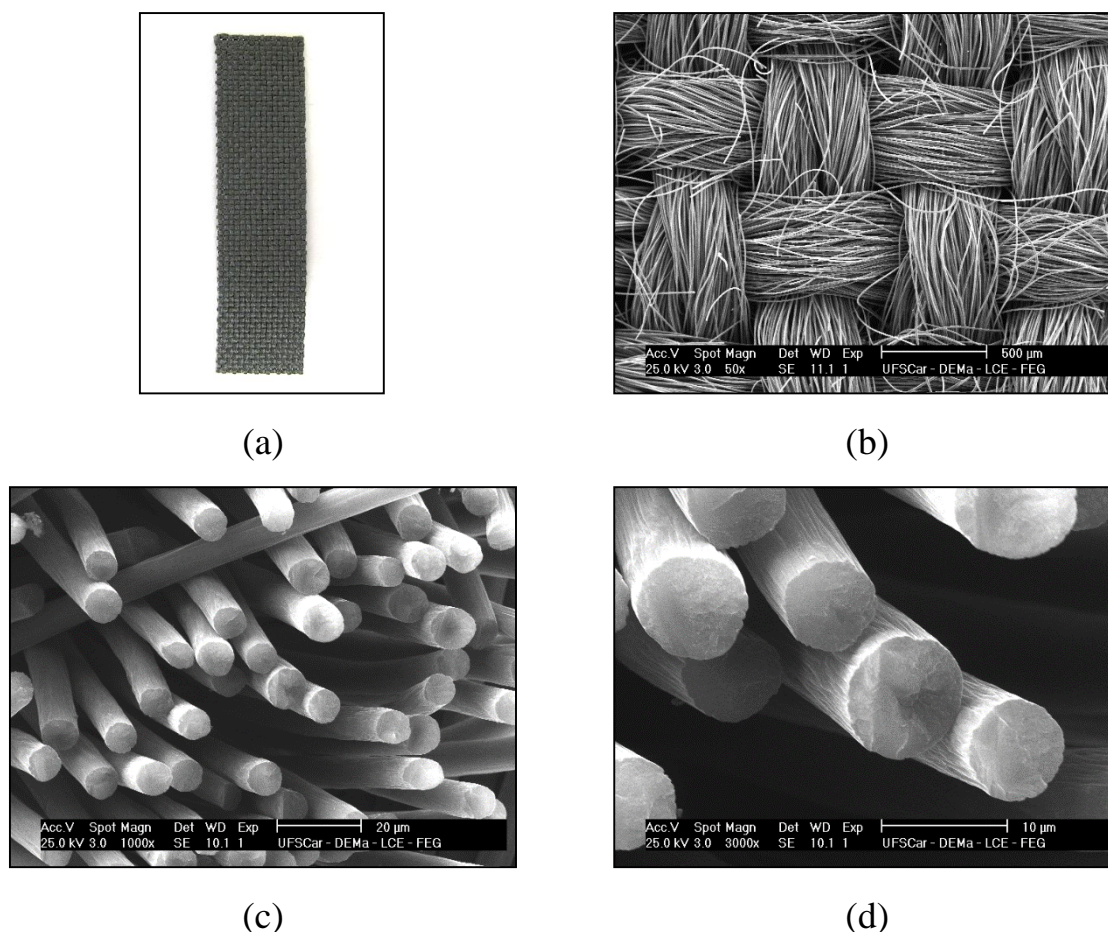


FIGURA 3.1 – Foto de um pedaço de tecido de FC (a), e micrografias por MEV-FEG mostrando: disposição das fibras de carbono (b); corte transversal das FC com aumento de 1000 x (c); corte transversal das FC com aumento de 3000 x (d).

### 3.1.2 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA FIBRA DE CARBONO

A superfície dos materiais de carbono tem sido intensamente analisada por espectroscopia Raman, incluindo grafites e fibras de carbono. As medidas dessa técnica têm sido utilizadas para avaliar o grau de cristalinidade em grafites, monitorar variações nos estiramentos da ligação C-C e estudar ligações ( $sp^2$  vs.  $sp^3$ ) em filmes de carbono, além de estudar orientações dos planos de grafite em cristais, fibras e compósitos (EVERALL e LUMSDON, 2000). Neste trabalho, o interesse maior está relacionado à análise do polaron e bipolaron do polipirrol durante sua polarização, e verificar mudanças estruturais quando é

obtido o filme polimérico bicamada. No entanto, a caracterização do substrato é de extrema importância, pois este apresenta bandas características e foi fundamental na escolha do solvente para as análises *in situ* dos filmes poliméricos.

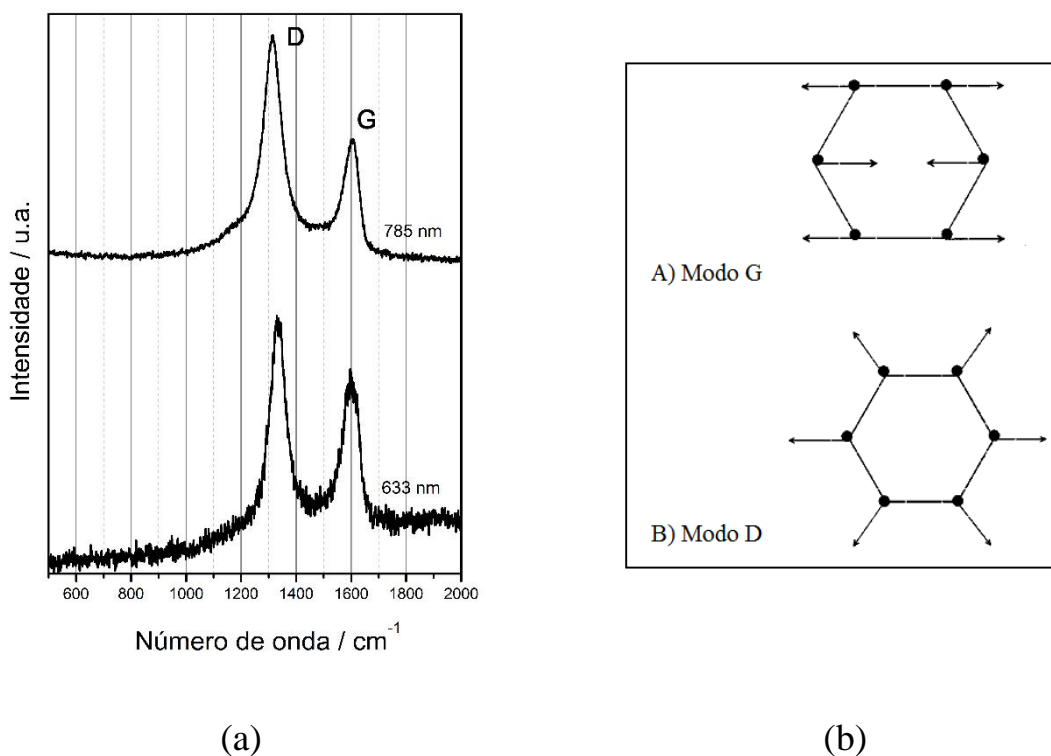


FIGURA 3.2 – (a) Espectros Raman da FC analisada com feixes monocromáticos de 633 e 785 nm; (b) Representação esquemática dos modos de vibração presentes na FC.

A análise Raman foi feita incidindo o feixe do analisador diretamente na FC, obtendo-se os espectros da Figura 3.2a. O intervalo analisado foi de  $600 \text{ cm}^{-1}$  a  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (onde os polímeros apresentam bandas definidas), utilizando-se duas radiações monocromáticas diferentes: 633 e 785 nm. A utilização de diferentes radiações teve como objetivo verificar um maior número de transições, pois se a frequência do feixe incidido na amostra coincide com a frequência de uma transição eletrônica permitida, ocorre intensificação do sinal (MILLEN et al., 2005; RIBEIRO e SANTOS, 1992). Na Figura 3.2b, observam-

se duas bandas características em aproximadamente  $1314\text{ cm}^{-1}$  e  $1604\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo aos modos D e G, respectivamente. O modo vibracional D varia com a energia de excitação e está relacionado à desorganização estrutural, sendo ausente em um grafite perfeitamente cristalino; já o modo G envolve estiramento de pares de átomos de carbono  $sp^2$  no plano (EVERALL e LUMSDON, 2000; FERRARI e ROBERTSON, 2000).

### 3.1.3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO SUBSTRATO

Como visto no item 3.1, a fibra de carbono possui propriedades atraentes para a utilização como substrato para catodos poliméricos. Entretanto, sua utilização depende de tratamentos térmicos e químicos que melhoram sua funcionalidade através do aumento da área eletroquímica ativa do eletrodo em relação à área superficial total.

As fibras de carbono quando submetidas a tratamentos térmicos, apresentam diminuição na resistência elétrica com o aumento da temperatura. Essa diferença é atribuída ao grau de perfeição da estrutura das camadas da fibra de carbono, afetando a estrutura eletrônica e a orientação preferencial (a condução é predominante ao longo das camadas). Por outro lado, o tratamento químico com ácidos oxidantes gera grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, hidroxilas e ésteres na superfície e no interior das fibras de carbono, modificando de forma significativa sua resposta eletroquímica (BINIAK et al., 1995; CARVALHO et al., 1999; EDMONDS, 1985).

Em estudos prévios realizados em nosso laboratório (DAVOGLIO, 2009), mostrou-se que as fibras de carbono submetidas ao pré-tratamento do item 2.2.1 levaram a capacitâncias específicas cinco vezes maiores do que as fibras que não sofreram tratamento térmico e químico. Esse resultado está diretamente relacionado ao aumento da molhabilidade da fibra de carbono proporcionado pelo pré-tratamento, gerando uma maior área ativa. Por esta razão, as fibras de carbono

utilizadas nas confecções dos eletrodos estudados foram submetidas a esses tratamentos térmicos e químicos.

A obtenção do perfil voltamétrico, proveniente da caracterização eletroquímica da fibra de carbono, serve como principal parâmetro para identificar possíveis correntes faradáicas associadas às substâncias adsorvidas sobre o substrato que possam vir a comprometer as propriedades eletroquímicas e mecânicas dos materiais poliméricos eletrossintetizados. Devido à diferença entre as áreas geométrica e ativa da fibra de carbono, o controle das amostras a serem utilizadas foi feito através da comparação das cargas destes voltamogramas para que não houvessem grandes diferenças no resultado final. A Figura 3.3 apresenta o perfil voltamétrico da fibra de carbono em acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$  e 2% de  $\text{H}_2\text{O}$ : o comportamento capacitivo da corrente e a ausência de picos de correntes associados a processos faradaicos indicam que os tratamentos térmico e químico da fibra de carbono também são eficientes na limpeza de sua superfície.

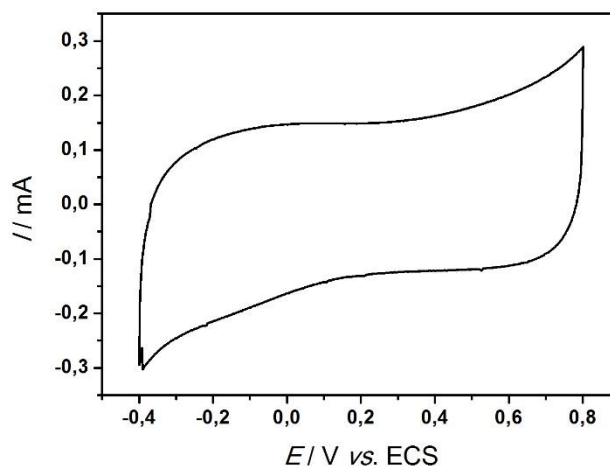


FIGURA 3.3 – Voltamograma característico de um eletrodo de fibra de carbono (área geométrica de  $4 \text{ cm}^2$ ), em solução de acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 2% de  $\text{H}_2\text{O}$ , a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 3.2 - ESTUDO DO POLIPIRROL

### 3.2.1 - OBTENÇÃO DO POLIPIRROL SOBRE FC

A obtenção dos filmes poliméricos via eletroquímica foi adotada por ser considerada de fácil execução, rápida e limpa. Contudo, as condições de síntese devem estar bem controladas, pois influenciam diretamente nas propriedades físicas e químicas dos polímeros. Estas condições vêm sendo estudadas e otimizadas em nosso laboratório há vários anos para a obtenção de filmes de polipirrol, poli(DMcT) e polianilina (ANDRADE, 1998; CANOBRE, 2001; DAVOGLIO, 2004; KAIBARA, 2003).

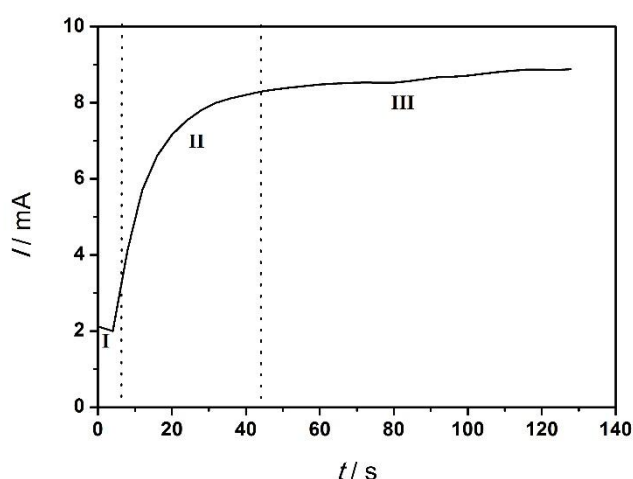


FIGURA 3.4 – Cronoamperograma da eletrossíntese de polipirrol sobre FC em solução de acetonitrila contendo 2% de H<sub>2</sub>O e LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a  $E = 0,8$  V.

A Figura 3.4 mostra o comportamento típico da curva  $I - t$  monitorada durante a formação do polipirrol sobre a fibra de carbono (condições dadas no item 2.5.2). Neste cronoamperograma, notam-se três regiões distintas: a) uma queda instantânea da corrente, característica da difusão e eletroadsorção de monômeros no eletrodo, região I; b) um aumento da corrente, atribuído à

nucleação e ao crescimento de uma nova fase na superfície do eletrodo, região II; c) com o aumento do tempo de reação, a corrente se torna estacionária devido ao espessamento do filme polimérico, região III (RAJAGOPALAN e IROH, 2002; ÁLAVAREZ-ROMERO et al., 2006).

DAVOGLIO et al. (2010) realizaram o crescimento de filmes de polipirrol sobre uma área geométrica de 2 cm<sup>2</sup> de fibra de carbono. Como os filmes obtidos eram muito finos e leves, as massas dos polímeros eram determinadas muito próximas do erro da balança, 10<sup>-5</sup> g. Portanto, optou-se por reanalisar os resultados obtidos, agora com uma área geométrica de 4 cm<sup>2</sup> e verificar se as tendências da razão carga/massa dos eletrodos eram mantidas quando a carga de crescimento do polímero era aumentada. Em todos os quesitos mencionados, as tendências e as massas obtidas foram coerentes com os obtidos por DAVOGLIO et al. (2010), e serão discutidas brevemente.

As massas dos filmes de Ppi obtidas a distintas cargas de crescimento estão representadas na Tabela 3.1, na qual observa-se uma relação diretamente proporcional entre as mesmas. Isso pode ser atribuído a um crescimento polimérico bem ordenado e sem reações paralelas.

TABELA 3.1 – Massas dos filmes de Ppi eletropolimerizados sobre FC.

Eletrodo FC/Ppi			
1 C	2 C	5 C	10 C
0,31 mg	1,29 mg	2,36 mg	4,60 mg

### 3.2.2 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE FC/PPI

Os filmes de Ppi, obtidos via eletroquímica, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar sua morfologia e distribuição espacial sobre a FC. Para essas análises, foi escolhido o compósito FC/Ppi crescido a 5 C, por se tratar de um filme representativo, visto o trabalho



de DAVOGLIO et al. (2010) cujas micrografias de compósitos FC/Ppi crescidos a 1 C e a 10 C apresentam as mesmas características morfológicas, diferenciando-se somente as espessuras dos filmes.

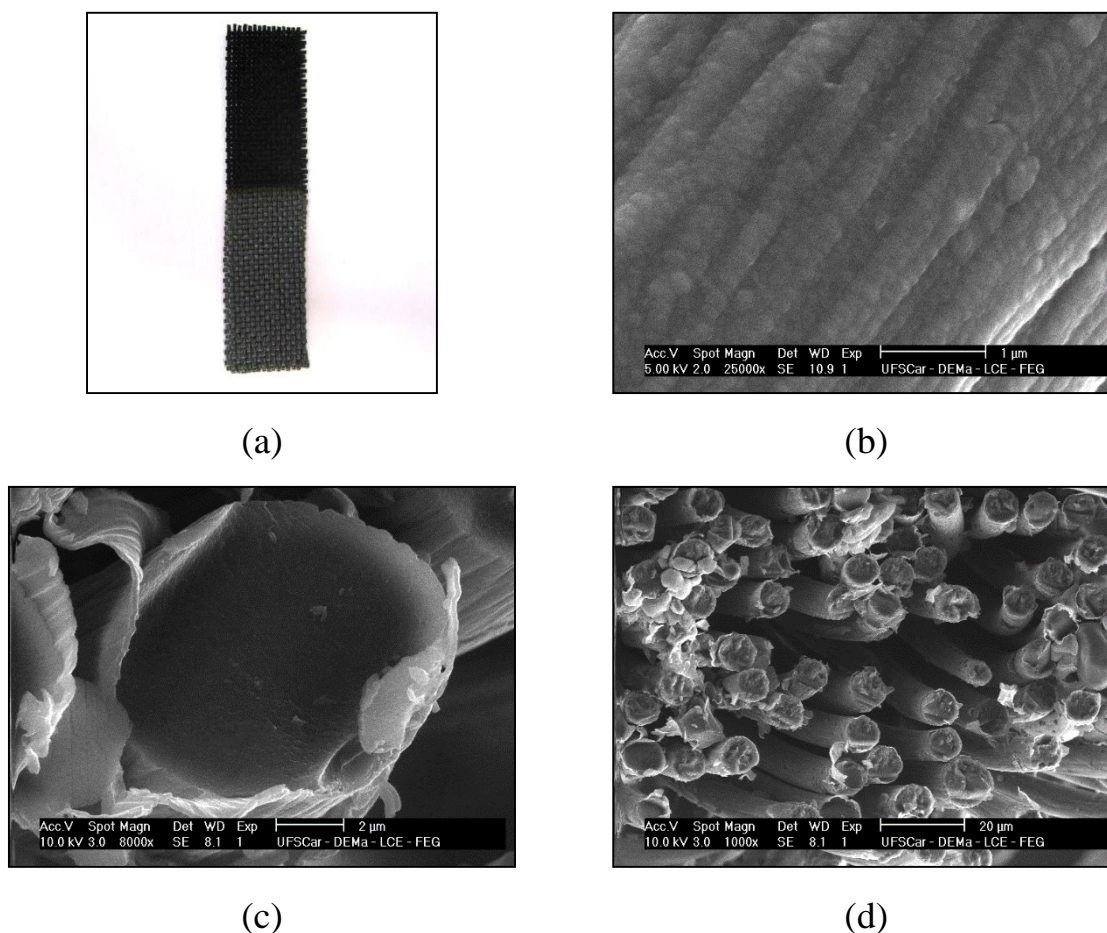


FIGURA 3.5 – (a) foto do compósito FC/Ppi (parte superior com Ppi); micrografias de MEV mostrando (b) a superfície do compósito com aumento de 25000 x e (c) e (d) cortes transversais do compósito com aumento de 8000 x e 1000 x, respectivamente.

Primeiramente, é notável a presença de uma região de coloração preta mais escura (característica do filme de Ppi) em relação à fibra de carbono após o crescimento eletroquímico utilizando carga de 5 C (vide Figura 3.5a). A micrografia da Figura 3.5b indica que o crescimento do Ppi sobre a fibra de carbono foi eficaz, sendo homogêneo e ocorrendo por toda a extensão da FC. A

morfologia globular observada é condizente com os resultados encontrados na literatura (COFFEY et al., 1995; FRACKOWIAK et al., 2006; KHOMENKO et al., 2005; ÁLVAREZ-ROMERO et al., 2006). Nas Figuras 3.5c e 3.5d verifica-se o crescimento de Ppi envolvendo cada fibra de carbono e não ocorrendo entre as fibras, o que poderia formar regiões fracas, suscetíveis à perda de polímero.

### 3.2.3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FC/PPI

A caracterização eletroquímica de eletrodos constituídos por FC/Ppi foi realizada em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , ausente de monômero. Os perfis voltamétricos dos eletrodos com Ppi crescidos a distintas cargas estão representados na Figura 3.6a, apresentando ondas de oxidação e redução do polipirrol que confirmam a atividade eletroquímica deste composto. Nota-se que durante a oxidação, no intervalo de  $-0,4 \text{ V}$  a  $-0,2 \text{ V}$ , a inclinação da corrente é maior em relação ao processo de redução, de  $-0,1 \text{ V}$  a  $-0,4 \text{ V}$ . Esse comportamento pode ser atribuído às interações solvente/polímero. Quando um polímero condutor é parcialmente oxidado, interagindo com o solvente, ocorrerá dilatação do polímero e esse efeito será maior ou menor dependendo do solvente utilizado (OTERO et al., 1999). Partindo desse pressuposto, a interação entre polipirrol e acetonitrila é relativamente forte, ambos interagem em um menor intervalo de potencial anódico, enquanto é necessário um maior intervalo de potencial catódico para o solvente ser expelido do polímero.

De acordo com OTERO e RODRÍGUEZ (1996), a potenciais mais positivos que o do pico de oxidação do polipirrol, ocorre um aumento da corrente capacitiva, ocasionado pela abertura das cadeias poliméricas e aumento de volume devido à entrada de solvente e íons  $\text{ClO}_4^-$  que neutralizam as cargas positivas da cadeia polimérica (vide Figura 3.6b).

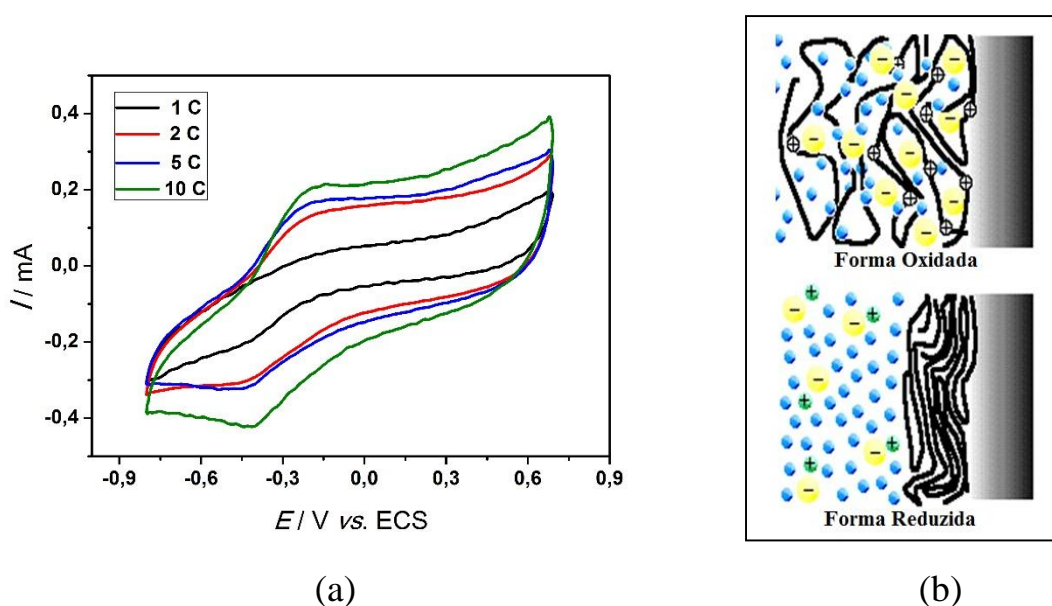


FIGURA 3.6 – (a) voltamogramas de eletrodos FC/Ppi a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de carbonato de propileno com  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , a diferentes cargas de formação do Ppi; (b) representação esquemática da relaxação da cadeia polimérica durante a oxidação e redução do polipirrol (DAVOGLIO, 2009).

Comparando os voltamogramas dos filmes crescidos a diferentes cargas, observa-se que as correntes aumentam com o aumento da massa dos eletrodos, o que acontece também com as cargas em cada voltamograma. Entretanto, ao analisar-se a razão carga/massa ( $Q^*$ ) dos eletrodos (vide Figura 3.7), nota-se a inversão nas respostas dos eletrodos, sendo os de menor massa aqueles que apresentam uma melhor resposta eletroquímica. Nesta análise,  $Q$  é a carga total obtida de cada voltamograma. A Tabela 3.2 apresenta os respectivos valores de carga de formação, massa do polímero e carga  $Q$  do polipirrol.

Essa diferença nas respostas observadas entre os voltamogramas e a razão carga/massa pode ser atribuída à quantidade de massa ativa de cada eletrodo, dando uma ideia prévia de seu desempenho quando submetido a testes de carga e descarga, uma vez que a massa do filme eletroativo é considerada para o cálculo da capacitância específica experimental. Portanto, analisando-se os

resultados da Figura 3.7, pode-se concluir que o eletrodo com melhor desempenho é o formado a 1 C, cuja razão carga/massa é superior à dos demais.

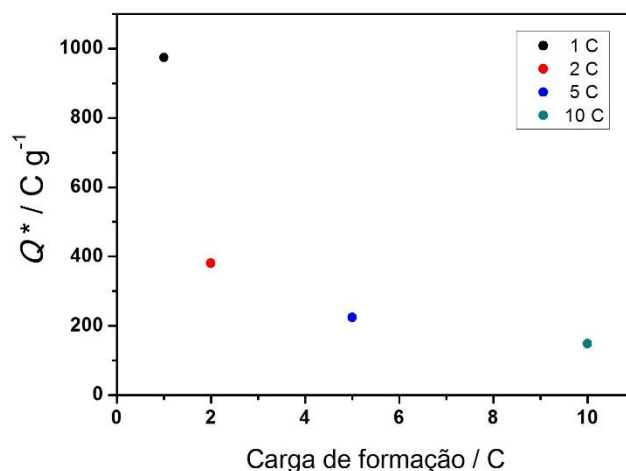


FIGURA 3.7 – Carga específica dos filmes poliméricos de polipirrol obtida das curvas voltamétricas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , em função das cargas de crescimento do Ppi.

TABELA 3.2 – Dados de carga e massa dos filmes de polipirrol crescidos a diferentes cargas sobre fibra de carbono.

Carga de formação / C	Massa do Ppi / mg	Carga total (Q) do filme de Ppi / C
1	0,31	0,20
2	1,29	0,49
5	2,36	0,53
10	4,60	0,68

A quantidade de massa ativa de cada eletrodo está relacionada à difusão das espécies iônicas nos eletrodos. A Figura 3.8a indica que o aumento da velocidade de varredura resulta em uma diminuição da razão carga/massa dos eletrodos, provavelmente relacionada ao tempo de relaxação das cadeias poliméricas e à difusão dos contra íons para seu interior. Portanto, para o filme de Ppi formado a 10 C, a camada polimérica é muito espessa, dificultando que os íons acessem todo o filme, e ao contrário, nos eletrodos de 1 C praticamente toda a massa é ativa, conforme ilustrado na Figura 3.8b (HIGGINS et al., 2009). Contudo, isso não descarta o estudo dos eletrodos com Ppi crescido a cargas mais

altas, pois no caso do estudo de baterias em que a corrente utilizada é muito pequena (da ordem de microampères, por exemplo), provavelmente os íons poderão acessar sítios mais internos da cadeia polimérica, obtendo-se um maior aproveitamento da carga de filmes espessos. Assim, o eletrodo crescido a 1 C foi o escolhido para os estudos com o poli(DMCT), para produzir o eletrodo bicamada FC/poli(DMCT)/Ppi. Além da melhor razão carga/massa dentre os eletrodos testados, os filmes de Ppi (1C) são mais finos, podendo formar uma barreira física para evitar a dissolução dos produtos gerados pela redução do poli(DMCT) sem comprometer a condutividade do material. Por isso, os filmes também devem apresentar alta estabilidade eletroquímica.

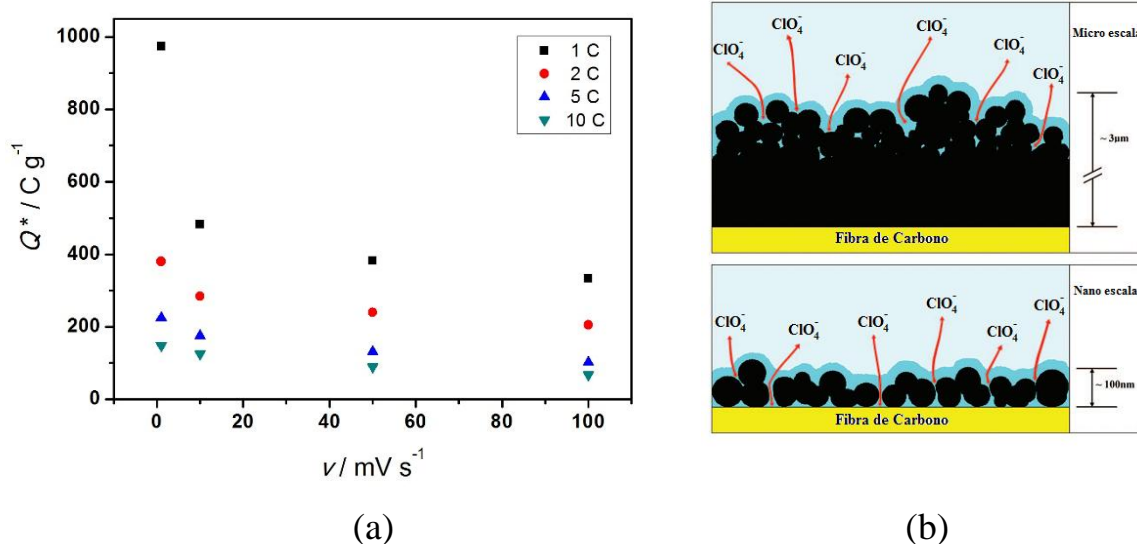


FIGURA 3.8 – (a) carga específica dos eletrodos poliméricos FC/Ppi em função da velocidade de varredura, em solução de carbonato de propileno /  $LiClO_4$   $0,1 mol L^{-1}$ ; (b) representação esquemática da difusão de íons em Ppi de diferentes espessuras (DAVOGLIO, 2009).

Os testes de estabilidade eletroquímica do eletrodo FC/Ppi (1C) foram realizados para verificar a manutenção da carga durante sucessivos ciclos voltamétricos (1000 ciclos) em eletrólito de carbonato de propileno contendo

1 mol L<sup>-1</sup>. As respostas eletroquímicas foram analisadas tanto pelo perfil  $I$  vs.  $E$ , quanto pela perda de carga inicial (anódica + catódica) ao longo de sucessivos ciclos voltamétricos (vide Figura 3.9a). O perfil voltamétrico do compósito FC/Ppi apresenta uma carga de 123 mC no 10º ciclo que decresce para 35 mC no 1000º ciclo, correspondendo a uma perda de carga de aproximadamente 72%, (vide Figura 3.9a). No gráfico da carga relativa (carga do ciclo / carga do 1º ciclo) em função do números de ciclos voltamétricos, Figura 3.9b, é possível verificar o comportamento da perda de carga durante os ciclos.

Essa perda de carga é muito grande quando comparada ao trabalho de DAVOGLIO et al. (2010), que mostra que o polipirrol apresentou uma perda de carga de aproximadamente 13% durante 1000 ciclos, nas mesmas condições experimentais. A única diferença entre os dois casos é a área geométrica da fibra de carbono utilizada. Neste trabalho, a área geométrica foi duplicada em relação à área utilizada por DAVOGLIO et al. (2010), conseqüentemente a quantidade de sítios ativos onde ocorre a interação entre o polipirrol e a fibra de carbono também é maior. Esse procedimento teve como princípio produzir filmes mais finos, porém sem diminuir a massa do polímero obtido. Portanto, com o aumento de sítios ativos, provavelmente ocorreu crescimento da cadeia polimérica em uma maior área da fibra de carbono, porém com extensão reduzida, já que a eletrossíntese é limitada pela carga de 1 C. No caso de uma pequena área ativa, o crescimento do polipirrol acontecerá até o estágio III da Figura 3.10 e permanecerá no eletrodo de trabalho. No entanto, se a área ativa do substrato for maior, o crescimento do polipirrol não irá passar do estágio II da Figura 3.10, com a passagem de 1 C. Essas cadeias menores podem resultar em oligômeros e, de acordo com Maia et al. (2000), os oligômeros solubilizam no eletrólito. Durante o experimento, notou-se que a solução próxima do eletrodo de trabalho começa a ficar marrom e se espalha para o seio da solução, indicando assim que houve a solubilização dos oligômeros de pirrol.

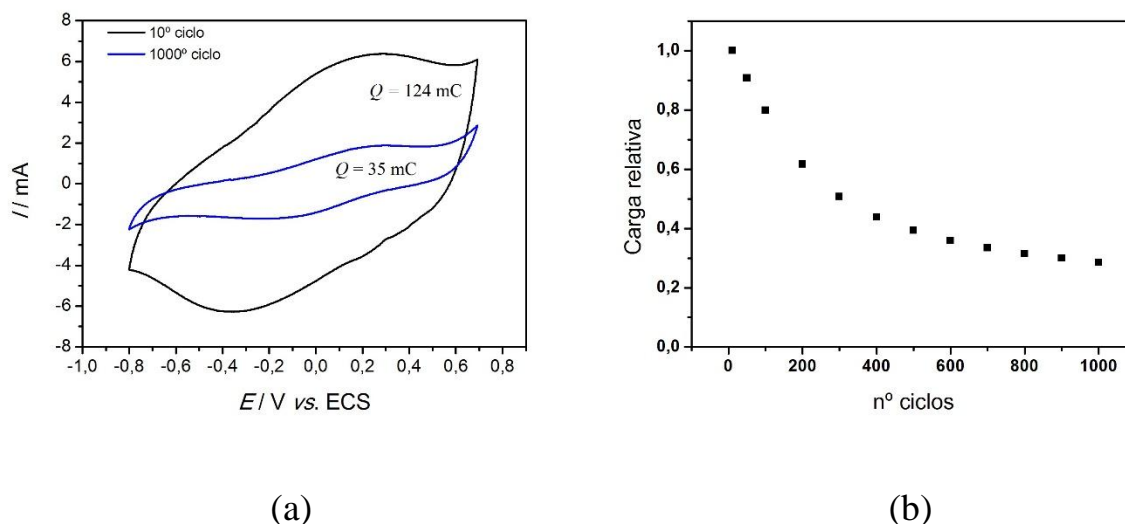


FIGURA 3.9 – (a) perfil voltamétrico a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  do eletrodo FC/Ppi (1C) em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) manutenção da carga inicial do filme FC/Ppi em função do número de ciclos.

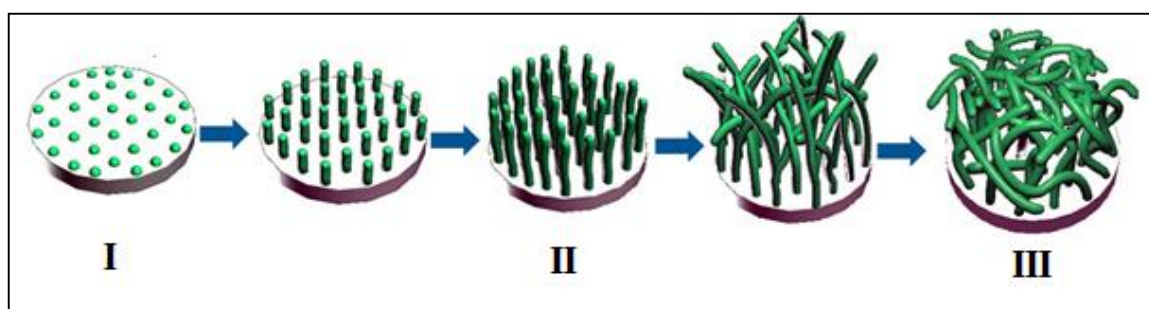


FIGURA 3.10 – Esquema do processo de crescimento do Ppi durante a eletropolimerização (ZHANG et al., 2013).

### 3.2.4 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FC/PPI

A espectroscopia Raman vem sendo amplamente utilizada para estudar as estruturas dos polímeros condutores, principalmente para relatar mudanças durante sua dopagem. De acordo com CHEN et al. (2003), os espectros Raman do Ppi, em sua maioria, são obtidos utilizando a técnica de espectroscopia

Raman amplificada por superfície (SERS). No entanto, a técnica de SERS fornece dados para eletrodos rugosos, o que não representa a real condição de sínteses de polímeros condutores. Assim, neste trabalho, evitou-se a utilização dessa técnica durante as medidas de Raman.

A Figura 3.11 mostra o espectro de Raman de FC/Ppi, quando incidu-se radiações de 633 e 785 nm diretamente na amostra. Como a eletrossíntese do polipirrol sobre a fibra de carbono é feita polarizando o eletrodo a 0,8 V *vs.* ECS, o polipirrol encontra-se em sua forma oxidada.

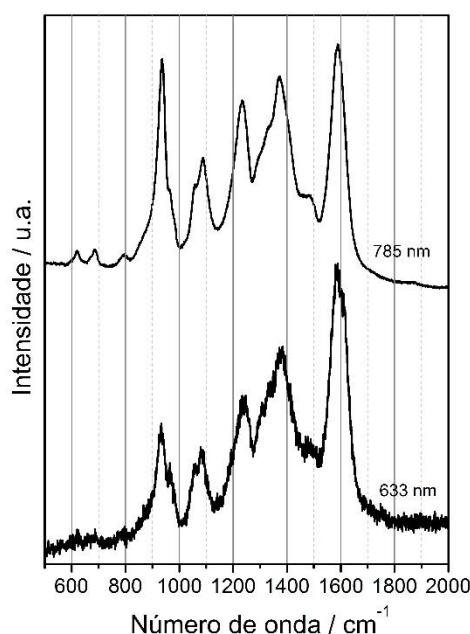


FIGURA 3.11 – Espectro Raman de FC/Ppi utilizando radiações de 633 e 785 nm.

Comparando o espectro do compósito FC/Ppi obtido neste trabalho com aquele do trabalho de CHEN et al. (2003), pode-se fazer algumas considerações. O pico em  $1588\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento da ligação C=C da estrutura principal. Os picos em cerca de  $1061$  e  $1088\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à deformação da ligação C-H no plano, enquanto os picos em cerca de  $1333$  e  $1371\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao modo de estiramento do anel do Ppi. No entanto, os picos  $1088$  e  $1333\text{ cm}^{-1}$  também pertencem à ligação C-H no plano e ao



estiramento do anel, respectivamente, e são atribuídos à forma oxidada do polipirrol. As bandas a 934 e 963  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao dication (dipolaron) e cátion radical (polaron), respectivamente. LIU et al. (2000) atribuíram a banda em aproximadamente 1232  $\text{cm}^{-1}$  à deformação da ligação N-H no plano em seu trabalho utilizando SERS. Apesar da utilização de SERS, todo espectro foi coerente com o obtido neste trabalho.

### **3.3 - ESTUDO DOS FILMES BICAMADA FC/POLI(DMcT)/PPI**

#### **3.3.1 - OBTENÇÃO DOS FILMES BICAMADA FC/POLI(DMcT)/PPI**

Os compostos contendo grupos S-S na molécula, como o poli(DMcT), têm sido alvo de muitos estudos para fins de armazenamento de energia. A característica que chama muito a atenção dos pesquisadores está relacionada a sua alta capacidade específica, devido à reação redox ( $\text{RS-SR} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{RS}^-$ ). Contudo, este processo redox é demasiadamente lento a temperatura ambiente (LI et al., 2003). Entretanto, YE e BÉLANGER (1996), sabendo que os filmes de polipirrol catalisavam a reação do par hidroquinona-benzoquinona, resolveram verificar as mudanças que ocorreria quando o polipirrol fosse eletrossintetizado com o DMcT. Para a surpresa dos autores, um novo composto foi gerado, o qual apresentou propriedades eletroquímicas diferentes dos reagentes utilizados. A melhora na capacidade específica gerada pelo compósito bicamada FC/poli(DMcT)/Ppi (1130  $\text{F g}^{-1}$ ) em relação ao compósito FC/Ppi (460  $\text{F g}^{-1}$ ), obtidos por Davoglio et al. (2013), impulsionaram a continuação do estudo do eletrodo bicamada.

A obtenção dos filmes poli(DMcT)/Ppi sobre FC foi realizada pelos métodos descritos no item 2.5.3. Além desses métodos, tentou-se agitar a solução de acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$  e DMcT saturado, ou DMcT em água, com a fibra submersa para que o monômero fosse adsorvido na fibra de carbono.

Porém, essas tentativas resultaram em camadas espessas e não uniformes de DMcT adsorvido. Devido a este monômero apresentar baixa condutividade, o polipirrol era eletrossintetizado em regiões preferenciais, não formando a bicamada. Essas observações puderam ser feitas visualmente, pois o DMcT tem coloração amarelada e o polipirrol apresenta coloração preta.

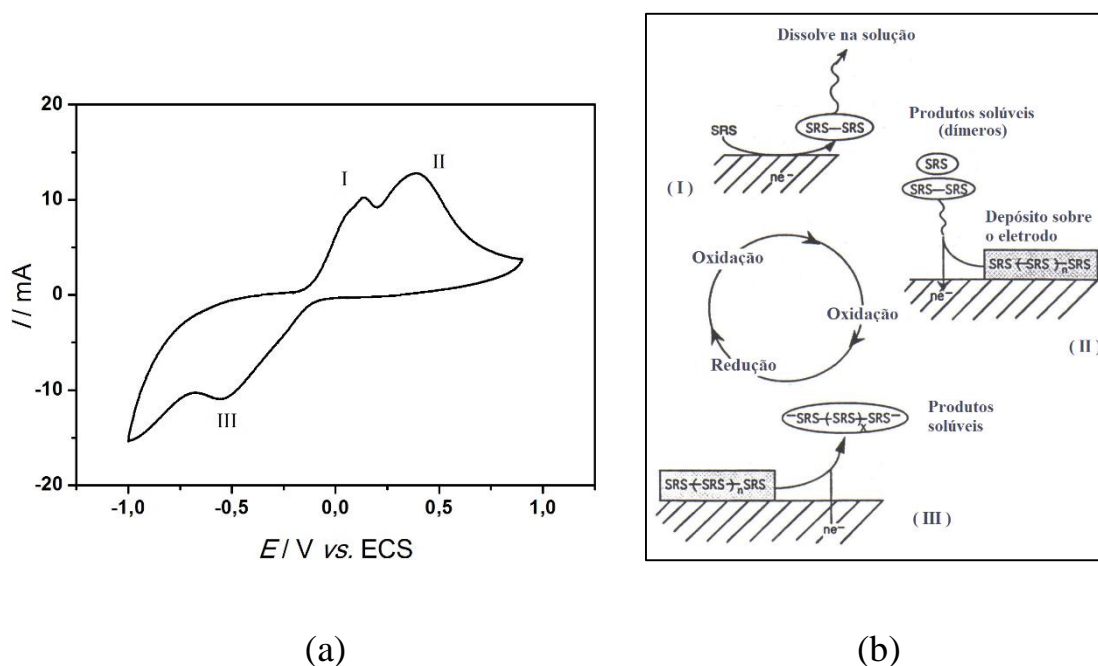


FIGURA 3.12 – (a) voltamograma cíclico da polimerização de DMcT sobre fibra de carbono em solução de acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e DMcT saturado, a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) Esquema representando os processos que ocorrem durante a voltametria cíclica do poli(DMcT) (NAOI et al., 1995).

No Método A, as fibras apresentaram-se com coloração amarelada pouco intensa, mas uniforme por toda a área da fibra submetida à eletrossíntese. O voltamograma cíclico da Figura 3.12a, obtido durante o crescimento do poli(DMcT) sobre a fibra de carbono, é um indício do crescimento desse polímero. De acordo com NAOI et al. (1995), e como se pode observar no esquema da Figura 3.12b, dímeros de DMcT são formados no primeiro pico de oxidação (I), os quais continuam solúveis no eletrólito. Contudo, no segundo pico

de oxidação (II), DMcT ou dímeros solúveis (2DMcT) formam oligômeros com grande peso molecular, suficiente para ficar na superfície da fibra de carbono por interações hidrofílicas. No sentido reverso ocorre a redução do polímero (III), sendo que os produtos depositados na fibra são completamente removidos. Portanto, durante a eletrossíntese, a etapa III era evitada fixando-se o potencial máximo anódico logo após o pico (II), para manter os produtos formados adsorvidos na fibra de carbono.

O Método B consistiu em submergir uma área geométrica de  $4 \text{ cm}^2$  da fibra de carbono em solução de acetonitrila saturada com DMcT por 24 horas. Este procedimento foi realizado para permitir que as moléculas de DMcT fossem adsorvidas tanto na superfície, quanto no interior da FC. A obtenção do poli(DMcT), neste caso, acontece simultaneamente à formação de polipirrol durante a cronoamperometria.

Após os Métodos A ou B, os filmes eram submetidos à cronoamperometria a  $0,8 \text{ V vs. ECS}$  em solução de acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pirrol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $2 \%$  (V/V) de água deionizada. No Método A, ocorre a polimerização do pirrol sobre o poli(DMcT), enquanto no Método B, o DMcT adsorvido na FC é polimerizado formando FC/poli(DMcT) e o pirrol da interface polimeriza-se, resultando em um material bicamada FC/poli(DMcT)/Ppi.

O poli(DMcT) é um dos candidatos mais promissores para dispositivos que necessitam de alta energia específica e elevadas temperaturas, como é o caso dos supercapacitores. No entanto, ele possui baixa cinética redox a temperatura ambiente e não é um bom condutor de eletricidade (LI et al., 2003). Os cronoamperogramas da Figura 3.13 representam a formação do Ppi sobre a FC, e sobre o compósito de FC/poli(DMcT) (10 ciclos) obtido pelo Método A. Nota-se que a corrente estabiliza-se em aproximadamente  $8,5 \text{ mA}$  durante a eletrossíntese de FC/Ppi, enquanto que a corrente para a formação do bicamada se estabiliza em cerca de  $6,5 \text{ mA}$ . Portanto, essa diferença de corrente pode ser

ocasionada pelo aumento da resistência na interface eletrodo/solução na presença do poli(DMcT). Por outro lado, o decréscimo inicial da corrente em aproximadamente 2 mA é devido à formação da dupla camada elétrica na interface poli(DMcT)/Ppi com a formação de adutos N-S (NAOI et al., 1995).

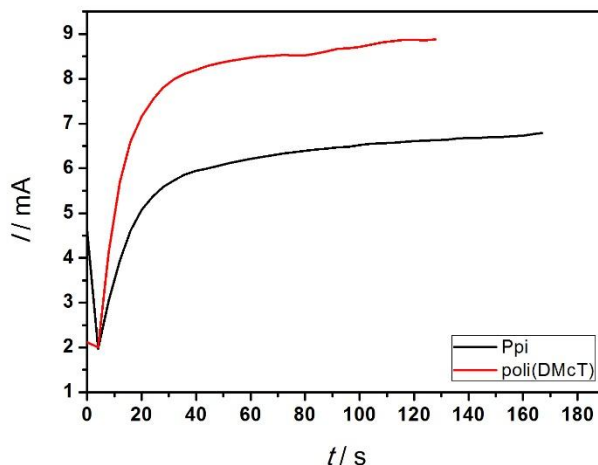


FIGURA 3.13 - Cronoamperogramas das eletrossínteses de polipirrol sobre FC, e sobre FC/poli(DMcT) (10 ciclos) em carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.3.2 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL DOS FILMES BICAMADA FC/POLI(DMcT)/PPI

Visualmente, a obtenção dos filmes FC/poli(DMcT) crescidos eletroquimicamente é percebida pela coloração amarelada sobre a fibra de carbono quando crescida por voltametria cíclica durante 50 ciclos (Figura 3.14a). Os filmes de poli(DMcT) sobre FC crescidos com menores números de ciclos também apresentam essa coloração, no entanto, com menor intensidade.

A Figura 3.14b mostra que o compósito FC/poli(DMcT)/Ppi apresenta uma superfície estriada (semelhante ao caso da fibra de carbono) com algumas elevações irregulares, indicando que há um filme por toda a superfície

da FC. Nas ampliações apresentadas pelas Figuras 3.14c e 3.14d, fica evidente o crescimento do polímero e, similarmente ao Ppi, não houve crescimento entre as fibras. Comparando-se a Figura 3.14d com a correspondente do polipirrol (Figura 3.5d), pode-se dizer que a superfície do polipirrol é mais homogênea, sendo que a do filme bicamada apresenta alguns glóbulos espalhados e bem dispersos.

Contudo, não se pode confirmar a presença de poli(DMcT) através de imagens de MEV-FEG apenas. Para isso, realizou-se análise de EDS tanto para FC/poli(DMcT) crescido por voltametria cíclica, quanto para FC/poli(DMcT)/Ppi (vide Figura 3.15), cujo espectro indica a presença do elemento enxofre e do cloro. Para FC/poli(DMcT), a presença do elemento cloro (Figura 3.15a) deve-se ao perclorato de lítio utilizado como eletrólito para sua polimerização, pois o eletrodo não foi lavado após sua síntese para evitar a lixiviação do polímero, que não apresenta boa aderência à FC. Porém, para o caso FC/poli(DMcT)/Ppi, como o polipirrol forma uma barreira física evitando a dissolução do poli(DMcT), o eletrodo foi lavado abundantemente com água deionizada e portanto, a detecção do elemento cloro no espectro da Figura 3.15b pode estar relacionada ao íon perclorato que neutraliza as cargas positivas do polipirrol durante sua eletrossíntese. Assim, pode-se confirmar a formação do compósito FC/poli(DMcT)/Ppi.

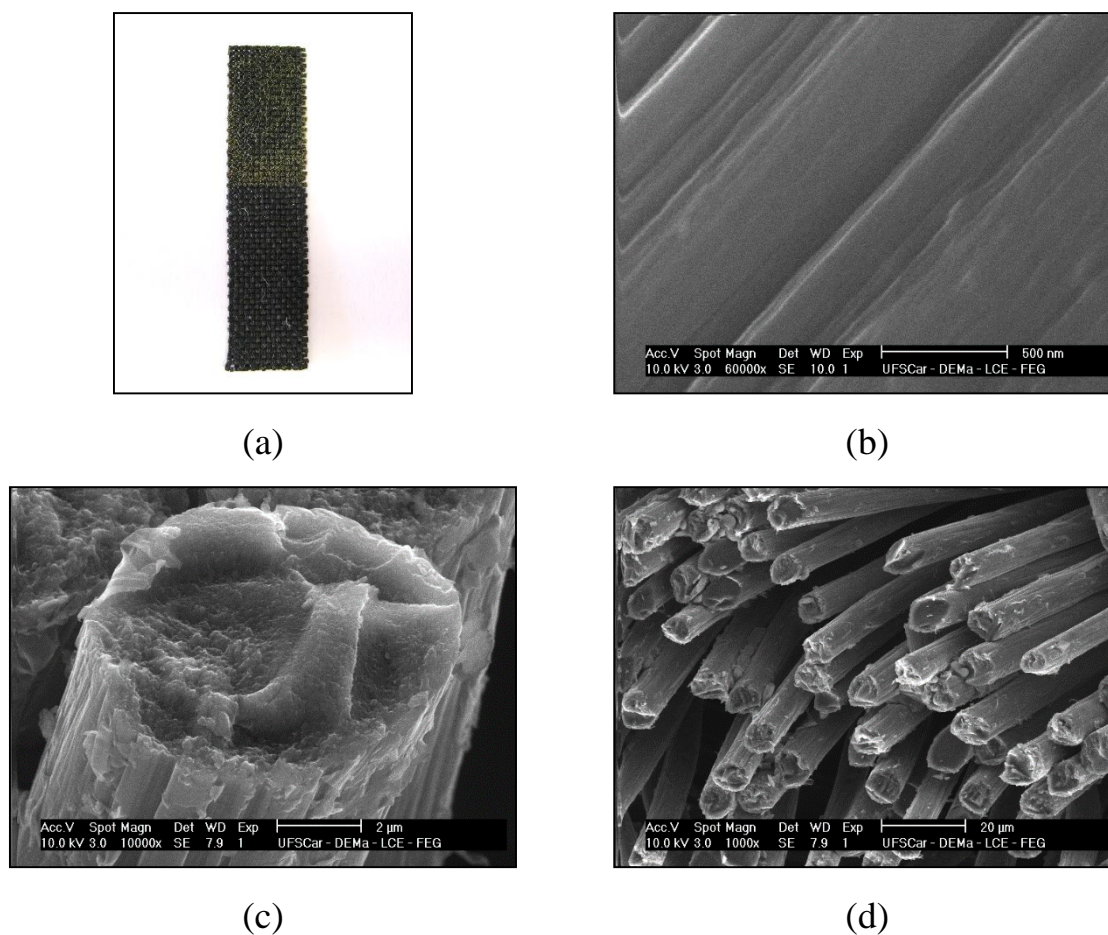
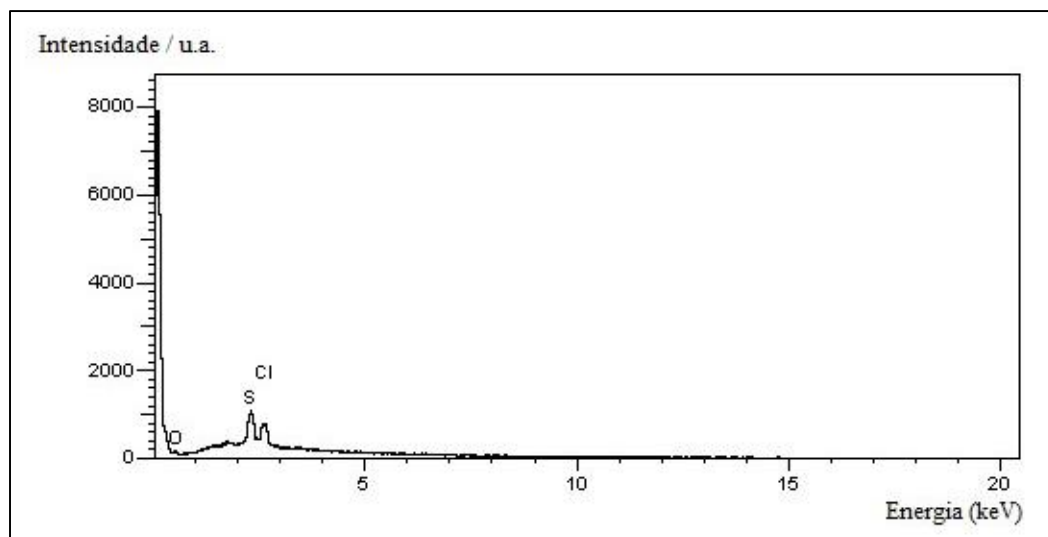
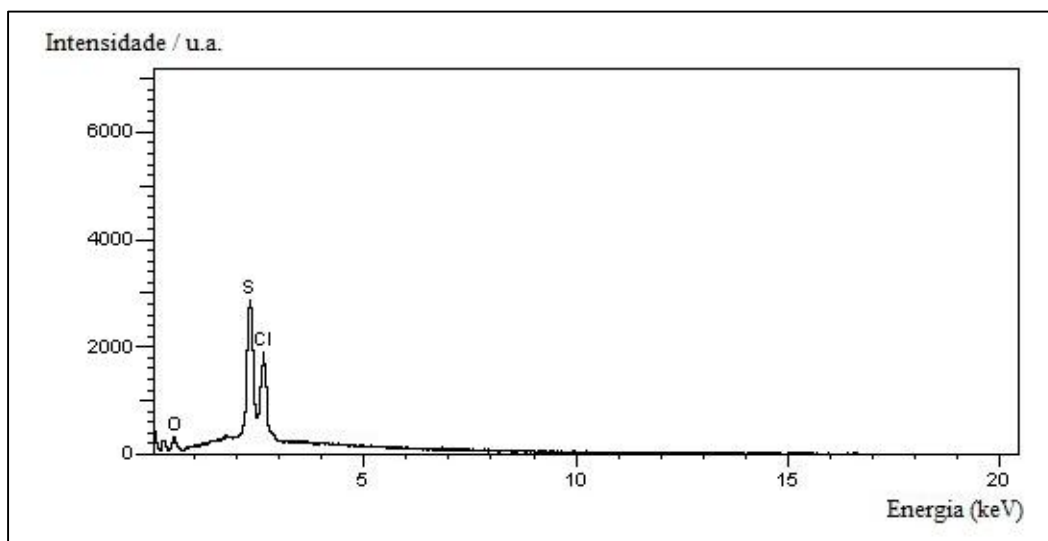


FIGURA 3.14 – (a) foto do filme FC/poli(DMcT) crescido por voltametria cíclica por 50 ciclos; micrografias de MEV da superfície do composto bicamada (b), com cortes transversais (c) e (d).

Devido à essa análise de EDS ser local, nada se pode afirmar sobre como esses elementos estão distribuídos pela fibra de carbono. A região escolhida para a coleta de dados, apresentando a formação dos compostos, pode ser pequena e única, tornando a análise não representativa. BROSCENSKI (2009) fez um mapeamento do elemento Mn para verificar a disposição espacial do composto  $\text{Ppi/Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sobre a fibra de carbono utilizado como material ativo para catodos de baterias de íons lítio. Partindo desse pressuposto, obteve-se neste trabalho um mapeamento dos elementos carbono, oxigênio, enxofre e cloro em uma grande área da fibra de carbono.



(a)



(b)

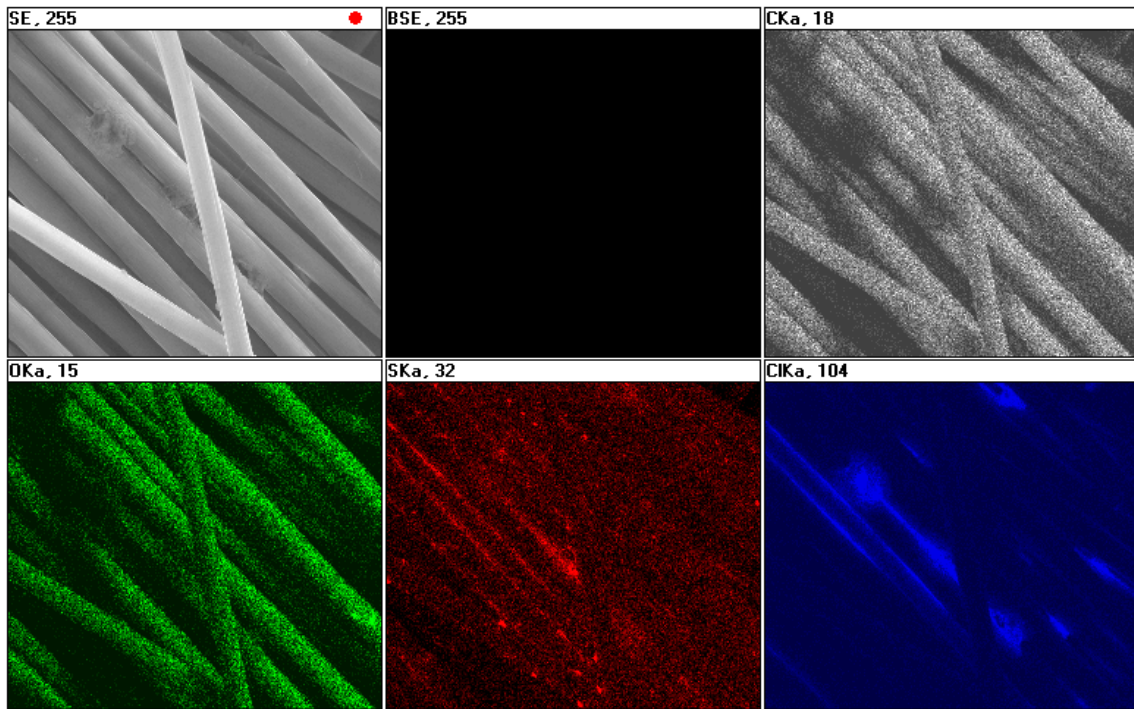
FIGURA 3.15 – Espectros de EDS para determinação de elementos nos filmes: (a) FC/poli(DMcT); (b) FC/poli(DMcT)/Ppi.

Utilizando eletrodos semelhantes aos que foram analisados localmente por EDS, a Figura 3.16a apresenta um mapeamento do compósito FC/poli(DMcT), e a Figura 3.16b o mapeamento de FC/poli(DMcT)/Ppi. Para uma melhor compreensão dos mapeamentos, o quadro *SE* representa a superfície das amostras analisadas e o quadro *BSE* consiste em uma *baseline* (referência para

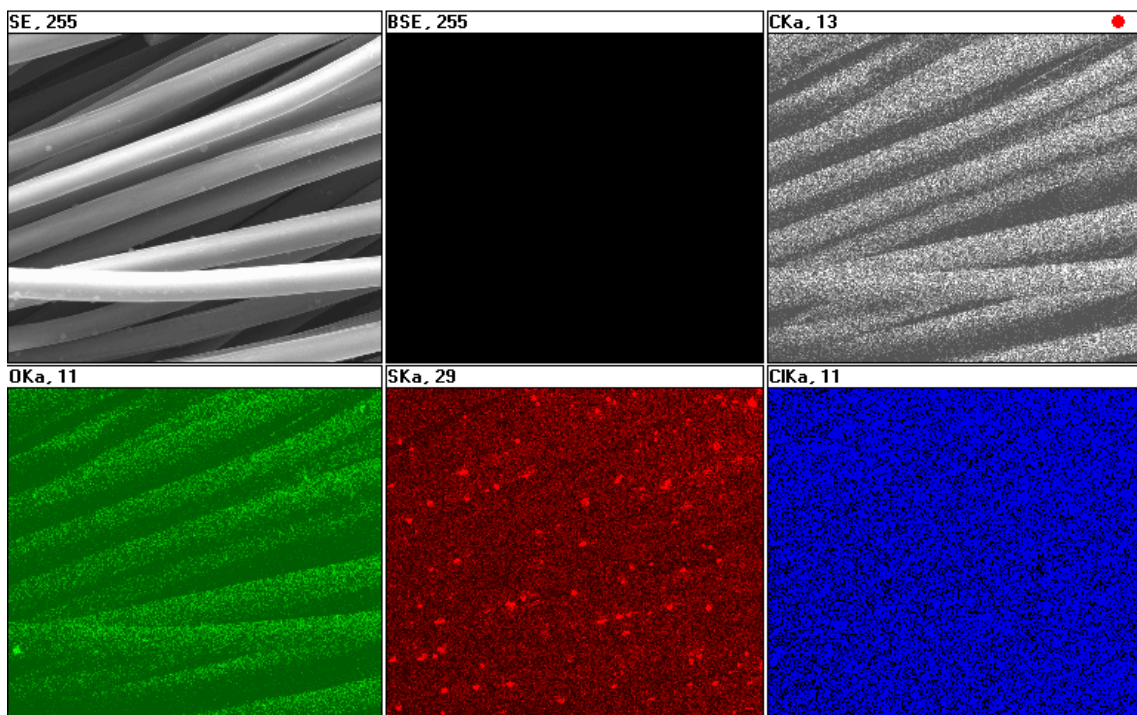
o equipamento). Os quadros *CKa*, *OKa*, *SKa* e *ClKa* consistem no mapeamento dos elementos carbono (cinza), oxigênio (verde), enxofre (vermelho) e cloro (azul), respectivamente.

Comparando os dois compósitos em *SE*, nota-se a presença de glóbulos dispersos pelas fibras de carbono, sendo que há uma maior quantidade desses glóbulos no compósito bicamada. De acordo com DAVOGLIO (2009), esses glóbulos estão relacionados à formação de poli(DMcT), mas ainda serão melhor analisados em seguida. Nos quadros *CKa* e *OKa* nota-se a presença desses elementos por todas as fibras de carbono, sem distinção, pois estão relacionados diretamente ao substrato, sendo que a presença de oxigênio pode ser dos grupos carbonila, carboxila e hidroxila presentes na fibra de carbono devido aos tratamentos térmicos e eletroquímicos, além de estar presente no íon  $\text{ClO}_4^-$  e nas moléculas de água que são inseridas na estrutura polimérica durante a oxidação. Nos quadros *ClKa* está representado o elemento cloro e observa-se uma grande diferença entre FC/DMcT e FC/poliDMcT/Ppi. O elemento cloro do FC/poli(DMcT) está relacionado ao perclorato de lítio do eletrólito utilizado, como explicado anteriormente na análise de EDS local, e observa-se que este elemento está concentrado em certas regiões. Porém, o compósito bicamada apresenta uma grande quantidade do elemento cloro, mesmo após a lavagem com água deionizada desse eletrodo, confirmando que o íon perclorato dopa o polipirrol e que este está por toda a fibra de carbono de forma homogênea. Nos quadros *SE* e *SKa*, nota-se a presença de enxofre nos dois filmes. A Figura 3.16b ilustra como o poli(DMcT) está distribuído sobre o substrato, onde os glóbulos que estão posicionados no *SE*, do elemento enxofre, também encontra-se visível no quadro *SKa*. Portanto, os glóbulos presentes no filmes bicamada FC/poli(DMcT)/Ppi indicam a formação de poli(DMcT) sobre a fibra de carbono.





(a)



(b)

FIGURA 3.16 – Mapeamento dos elementos carbono (cinza), oxigênio (verde), enxofre (vermelho) e cloro (azul) em: (a) compósito FC/DMcT; (b) compósito FC/poli(DMcT)/Ppi.

O poli(DMcT) apresenta-se em pouca quantidade em ambos os filmes, porém o elemento enxofre ainda está por toda a fibra de carbono, podendo estar em outra forma, como dímeros e monômeros que também podem melhorar a capacidade específica do material de acordo com a interação com a fibra de carbono e o polipirrol.

### 3.3.3 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FC/POLI(DMcT)/PPI

A espectroscopia Raman tem sido frequentemente utilizada para o estudo de propriedades de polímeros condutores, principalmente no estudo de polaron e bipolaron de polímeros como polipirrol. Entretanto, estudos utilizando espectroscopia Raman para análises de filmes bicamada de poli(DMcT)/Ppi não estão relatados até o momento na literatura. O intuito é relacionar as ligações químicas que podem ocorrer entre estes dois polímeros, o que explicaria o ganho de capacidade específica dos compósitos poli(DMcT)/Ppi relatados na literatura.

Inicialmente, obteve-se espectros Raman de FC/poli(DMcT) e do reagente DMcT, conforme apresentados na Figura 3.17a. Porém, a análise do espectro do reagente indica duas bandas que o monômero de DMcT não poderia ter, relacionadas à ligação S-S em  $533\text{ cm}^{-1}$  e à vibração do modo II tioamida em  $1277\text{ cm}^{-1}$ . Comparando esse espectro de Raman com os apresentados por Pope et al. (1997), conclui-se que o reagente DMcT utilizado está em forma de dímero. Para verificar se a formação de dímero aconteceu por exposição do reagente ao ar, ou alguma modificação durante os anos de uso, um reagente de DMcT novo foi aberto e imediatamente analisado por infravermelho utilizando pastilha de KBr (Figura 3.18). O novo reagente de DMcT apresentou espectro de infravermelho de um di-DMcT, portanto o reagente de partida é o di-DMcT e não o DMcT. Na Tabela 3.3 são apresentadas as principais ligações do di-DMcT com seus respectivos valores de número de onda deste trabalho e da literatura.

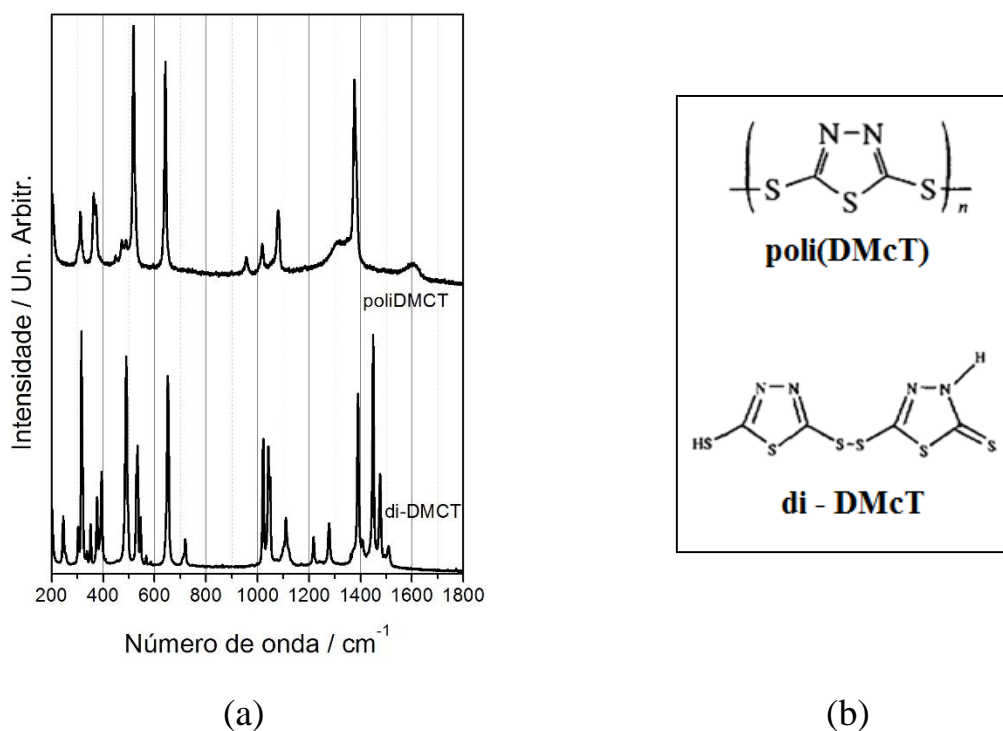


FIGURA 3.17 – (a) Espectros Raman FC/poli(DMcT)/Ppi e DMcT utilizando radiações de 785 nm; (b) Representação das estruturas de poli(DMcT) e de di-DMcT.

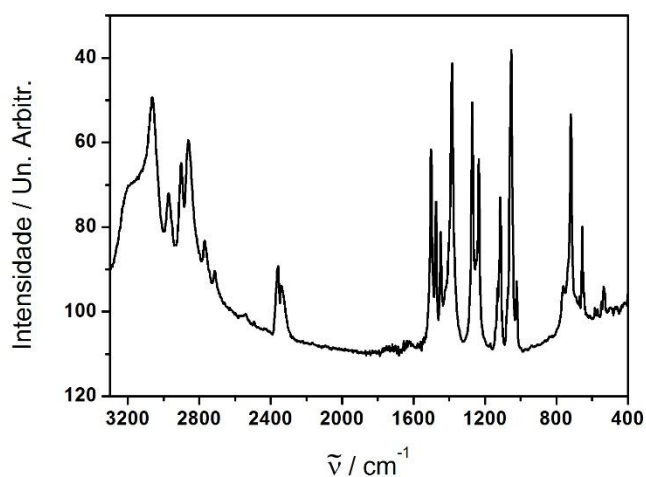


FIGURA 3.18 – Espectro de infravermelho do di-DMcT.

Retomando a Figura 3.17, nota-se que os espectros de Raman do FC/poli(DMcT) e do di-DMcT são diferentes. De acordo com POPE et al. (2002), as bandas características do poli(DMcT) a 1382, 1068, 652 e 532  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento de C=N, anel tiadiazol, de C-S-C e de S-S, respectivamente. As bandas encontradas neste trabalho para o FC/poli(DMcT) foram: 1377, 1077, 641 e 518  $\text{cm}^{-1}$ . Este deslocamento de banda para número de ondas menores pode ser explicado devido à interação do poli(DMcT) com a FC. No trabalho de CHI et al. (2013), encontram-se as seguintes bandas de Raman referentes ao compósito de HPC/poli(DMcT): 1376, 1074, 639 e 513  $\text{cm}^{-1}$ . O substrato HPC possui nanotubos de carbono com bandas no Raman: G em 1600  $\text{cm}^{-1}$  e D em 1316  $\text{cm}^{-1}$ . O substrato, portanto, apresenta organização estrutural próxima à da FC (banda G em 1604  $\text{cm}^{-1}$  e banda D em 1314  $\text{cm}^{-1}$ , item 3.1.1). De acordo com CHI et al. (2013), os deslocamentos das vibrações de estiramento das ligações C=N, S-S e de C-S-C do poli(DMcT) no compósito sugerem a presença de interação  $\pi$ - $\pi$  entre as ligações  $\pi$  do material HPC com o anel tiadiazol do poli(DMcT). Devido à semelhança entre os substratos de carbono apresentados, e às bandas encontradas no Raman, pode-se concluir que essa explicação é coerente para o compósito FC/poli(DMcT).

TABELA 3.3 – Atribuições vibracionais de bandas do di-DMcT.

<b>di – DMcT (este trabalho)</b>		<b>di – DMcT*</b>		Modos de vibração (cm <sup>-1</sup> )
Raman (cm <sup>-1</sup> )	IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	IR (cm <sup>-1</sup> )	
		3250-2700		$\nu$ (N-H), overtones
		2486	2491	$\nu$ (S-H)
1508	1502	1506	1501	$\delta_{ip}$ (C-N-H)
1476	1475	1473	1474	$\nu$ (C=N)
1448	1448	1446	1449	$\nu$ (C=N)
1276	1270	1274	1271	Modo II tioamida
1110		1107		$\nu$ (N-N)
718		717	718	$\nu_{as}$ (C-S-C) endocíclico
651	655	650	655	$\nu_s$ (C-S-C) endocíclico
533		532		$\nu$ (S-S)

$\nu$  = estiramento,  $\delta$  = deformação, ip = no plano, as = assimétrico, s = simétrico

\*Pope et al. (1997).

### 3.3.4 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPÓSITOS BICAMADA FC/POLI(DMcT)/PPI

A caracterização eletroquímica de um eletrodo FC/poli(DMcT) foi realizada em solução de carbonato de propileno contendo LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, ausente de di-DMcT. A Figura 3.19 apresenta perfis voltamétricos do compósito FC/poli(DMcT) durante os primeiros 5 ciclos. Observa-se a diminuição da área do voltamograma (carga do compósito) e diminuição dos picos de oxidação e redução característicos do poli(DMcT) durante a ciclagem. Isso deve-se aos produtos solúveis que são gerados durante sua oxidação em -0,05 V vs. ECS, como já descrito no item 3.3.1. Durante a eletrossíntese do poli(DMcT), a solução

está saturada de di-DMcT, portanto, está disponível para formar oligômeros que depositam sobre a fibra de carbono. Ao contrário, durante a caracterização voltamétrica a solução não possui dímeros, e os que são gerados pelo poli(DMcT) vão para o seio da solução. Essa perda de material ativo também é observada visualmente pela presença de coloração amarelada saindo do eletrodo de trabalho para o seio da solução.

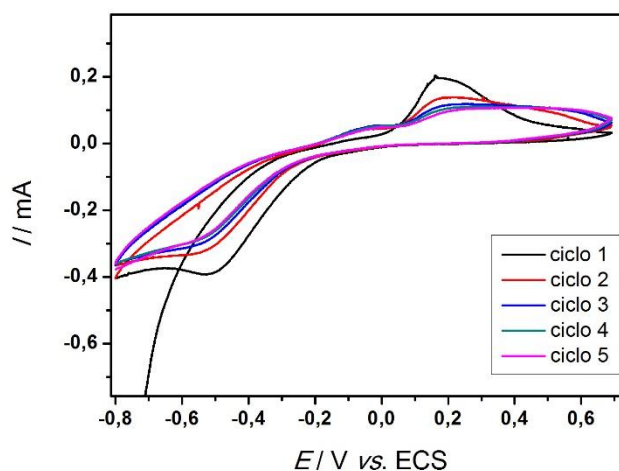


FIGURA 3.19 – Perfis voltamétricos do composto FC/poli(DMcT) em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Sabe-se que filmes de poli(DMcT) sofrem despolimerização durante testes voltamétricos e os produtos formados são solubilizados em solventes orgânicos. Para evitar essa perda de material, depositou-se uma camada de Ppi sobre a de poli(DMcT) sintetizado pelos Métodos A e B (item 2.5.3). A Figura 3.20a apresenta os perfis voltamétricos para os compostos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi produzidos em diferentes condições experimentais de eletropolimerização do poli(DMcT). Observa-se que os voltamogramas, obtidos a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de carbonato de propileno contendo  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de perclorato de lítio, não apresentam diferenças significativas entre si. No trabalho de DAVOGLIO et al. (2013), o composto FC/poli(DMcT)/Ppi, eletrossintetizado

por voltametria cíclica durante 30 ciclos, apresentou um pico em aproximadamente 0,3 V *vs.* ECS que está ausente neste trabalho, porém obteve-se um pequeno acréscimo da carga (área do voltamograma) com os compósitos contendo poli(DMcT) em relação ao compósito contendo apenas a fibra de carbono e o polipirrol. Entretanto, o comportamento voltamétrico dos filmes bicamadas é fortemente marcado pela camada externa de Ppi do compósito.

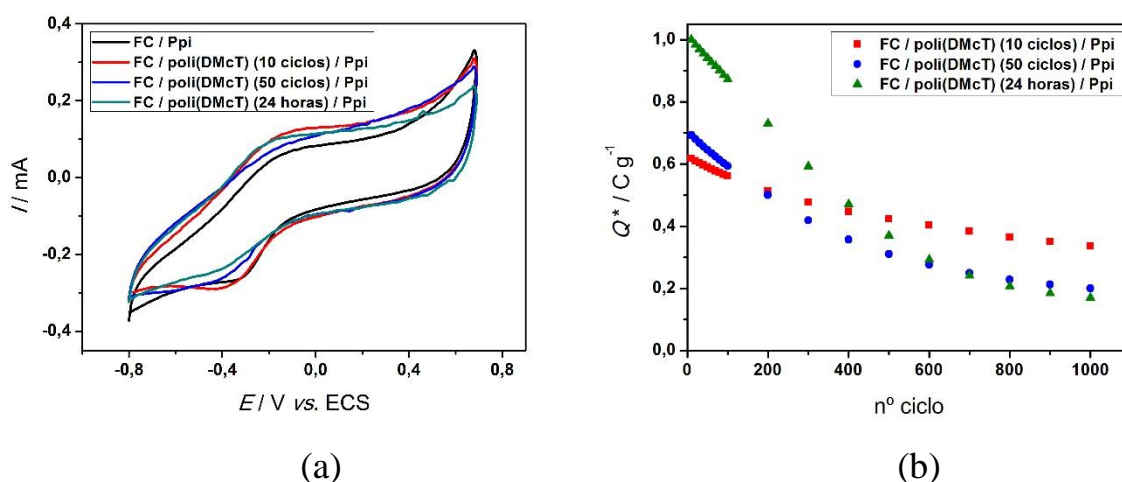


FIGURA 3.20 – (a) voltamogramas cíclicos a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  dos compósitos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi em função do método de síntese do poli(DMcT); (b) carga específica em função do número de ciclos dos compósitos FC/poli(DMcT)/Ppi, utilizando  $E = -0,8 \text{ V}$  a  $0,69 \text{ V vs. ECS}$  e  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os testes de estabilidade eletroquímica dos filmes bicamada foram realizados submetendo os filmes a voltametria cíclica no intervalo de  $-0,8 \text{ V}$  a  $0,69 \text{ V vs. ECS}$  em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , durante 1000 ciclos a velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Os perfis da carga específica em função do número de ciclos podem ser vislumbrados na Figura 3.20b. Observa-se que a carga específica diminui com número de ciclos, porém de forma desigual. Os filmes crescidos pelo Método B (fibras imersas

durante 24 horas em acetonitrila saturada de DMcT) apresentaram a maior carga específica inicial, porém a manutenção da carga durante os ciclos foi abaixo dos outros filmes testados, com perda de 83% da carga inicial. Os filmes crescidos pelo Método A (poli(DMcT) - voltametria cíclica) apresentaram perda de carga de 71% para os filmes obtidos com 50 ciclos e 46% para os filmes obtidos com apenas 10 ciclos. Além da melhor manutenção de carga, os compósitos FC/poli(DMcT)/Ppi (utilizando 10 ciclos para o crescimento do poli(DMcT)) apresentaram carga de  $39 \text{ C g}^{-1}$ , sendo superior aos  $23 \text{ C g}^{-1}$  do FC/poli(DMcT) (50 ciclos)/Ppi e  $20 \text{ C g}^{-1}$  do FC/poli(DMcT) (24 horas)/Ppi. Os testes demonstraram maior estabilidade em filmes crescidos pelo Método A e com menor quantidade de ciclos durante a polimerização do DMcT.

Partindo desses resultados, os testes para supercapacitores que serão apresentados a seguir foram feitos sobre os filmes de polipirrol e filmes bicamada obtidos pelos Métodos A e B demonstrados nos testes eletroquímicos preliminares, e também utilizando uma menor quantidade de ciclos para o crescimento do poli(DMcT), ou seja, 10 ciclos voltamétricos.

### 3.4 - SUPERCAPACITORES

Capacitores eletroquímicos (ou supercapacitores) são dispositivos de armazenamento de energia muito atrativos para um grande número de aplicações. Na maioria dos casos, são utilizados para liberar uma grande quantidade de energia em um pequeno intervalo de tempo, sendo comumente associado às baterias, promovendo assim, uma alta densidade de energia.

De acordo com KHOMENKO et al. (2010), a quantidade de energia  $E$  acumulada em um capacitor é dada pela equação 3.1.

$$E = \frac{1}{2} CU^2 \quad (3.1)$$



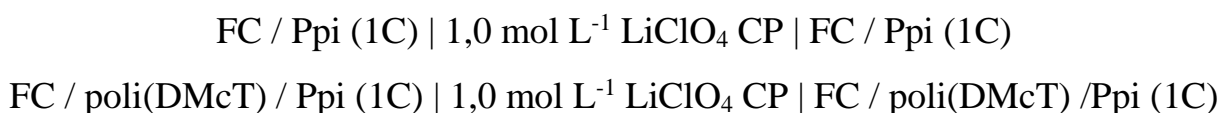
onde  $C$  é a capacitância e  $U$  é a voltagem, sendo que esta dependerá da janela de estabilidade do eletrólito.

Em eletrólitos aquosos, a voltagem de operação normalmente está entre -0,6 V a 0,8 V, enquanto que em eletrólitos orgânicos, o capacitor pode operar em voltagens entre -2,5 V e 2,7 V. A capacitância depende do material de eletrodo e pode originar-se de dois mecanismos distintos, a saber:

- (i) Atração eletrostática entre as cargas da dupla camada elétrica (DCE) formada por uma interface eletrodo / eletrólito.
- (ii) Reações rápidas de transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito.

Atualmente, os capacitores de dupla camada usando eletrodos de carbono ativado em eletrólitos orgânicos são os mais utilizados no mercado. Tomando em conta a equação 3.1 e os itens apresentados acima, essa escolha deve-se à grande área ativa dos carbonos, dentre eles a fibra de carbono, e a grande janela de potencial dos eletrólitos orgânicos como o carbonato de propileno, utilizados nesse trabalho.

Os testes de carga e descarga dos capacitores construídos com ambos os materiais poliméricos foram realizados em carbonato de propileno e  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com configuração de supercapacitor Tipo 1. Esses testes consistem em processos de oxidação e redução do compósito poliméricos os quais envolvem, respectivamente, a entrada e saída de íons  $\text{ClO}_4^-$  provenientes do eletrólito. Essa configuração pode ser representada como:



### 3.4.1 - SUPERCAPACITORES FC/PPI (SISTEMAS COM 3 ELETRODOS)

Na Figura 3.21 são mostrados os perfis de carga e descarga do eletrodo FC/Ppi (1C) a diferentes correntes. Os eletrodos foram descarregados até  $-0,69\text{ V vs. ECS}$  e carregados até  $0,8\text{ V vs. ECS}$ , de acordo com o intervalo de potenciais mostrado no voltamograma da Figura 3.9a. O compósito apresentou um comportamento  $E\text{ vs. }t$  bem próximo ao de um capacitor ideal de dupla camada elétrica (retas durante tanto carga como descarga), com algumas inflexões no perfil (vide Figura 3.21a). Isto está de acordo com a voltametria cíclica do compósito, que apresenta ondas de oxidação e redução ao invés do típico formato retangular esperado em capacitores ideais. O máximo do voltamograma está relacionado com os valores máximos da capacitância nesse intervalo de potencial. Então, as curvas de descarga galvanostática não são lineares por todo intervalo de potencial, e são caracterizadas por variar as tangentes do perfil (KHOMENKO et al., 2005). As capacitâncias obtidas para esses eletrodos foram calculadas após serem realizados 80 ciclos de carga e descarga (Figura 3.21b), pois de acordo com OTERO et al. (2006), a estrutura morfológica do polipirrol no estado reduzido é compacta, e portanto, a inserção de íons  $\text{ClO}_4^-$  na estrutura, que ocorre conseqüentemente à oxidação do polímero, é dificultada. Portanto, uma ciclagem prévia é necessária para que as cadeias do Ppi passem por um processo de relaxação.

Na Figura 3.21b, nota-se que a capacitância específica diminui com o aumento da corrente aplicada. Isso pode ser explicado pela limitação da velocidade de difusão a correntes altas (DAVOGLIO et al., 2013). A correntes menores, os íons possuem tempo suficiente para acessar uma maior área do polímero, neutralizando as cargas geradas (carregamento) e contribuindo para uma maior capacitância específica. Durante a descarga a baixas correntes, ocorre a saída de uma grande quantidade de íons dopantes, ocasionando em uma maior liberação de energia a ser utilizada. Decorrente dessa análise, a aplicação de  $1\text{ mA}$

gerou os maiores valores de capacitâncias específicas nos testes de carga e descarga.

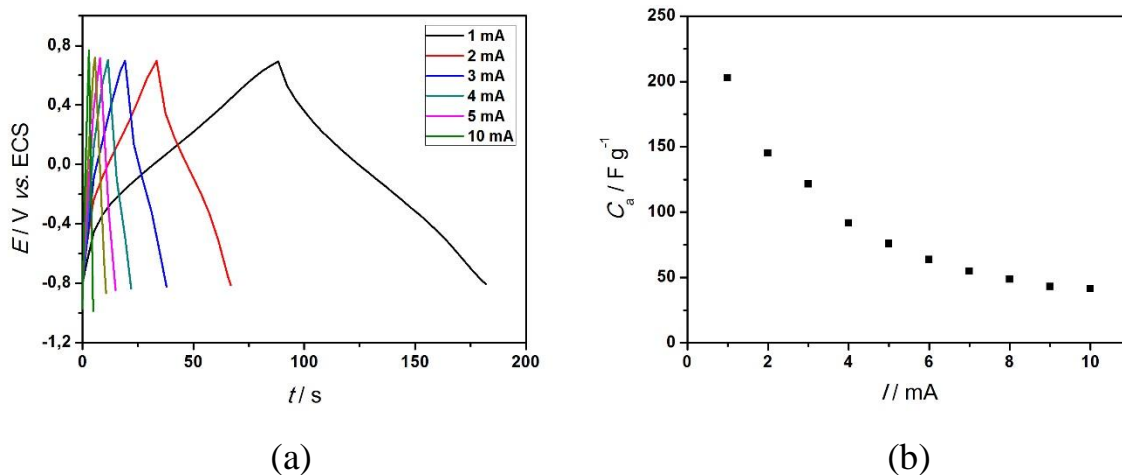


FIGURA 3.21 – (a) perfis cronopotenciométricos de carga e descarga do eletrodo FC/Ppi a diferentes correntes em solução de carbonato de propileno contendo  $LiClO_4$  1 mol  $L^{-1}$ ; (b) capacitância específica desse eletrodo em função da corrente aplicada.

O valor da capacitância específica ( $C_{spec}$ ) para o supercapacitor FC / Ppi do Tipo 1 a 1 mA foi de aproximadamente 204  $F g^{-1}$ , o que está de acordo com os resultados apresentados em outros trabalhos utilizando compósitos de Ppi com diferentes substratos (vide Tabela 3.4). Essa capacitância específica foi calculada através das seguintes equações, considerando uma configuração de três eletrodos (LI et al., 2009):

$$C_{spec} = \frac{I}{(dE/dt)_m} \tag{3.2}$$

$$C_{spec} = \frac{I\Delta t}{\Delta E m} \tag{3.3}$$

Na equação 3.2,  $I$  é a corrente constante aplicada,  $m$  é a massa de Ppi (crescido a 1C) de apenas um dos dois eletrodos utilizados, que é de  $0,31 \pm 0,05$  (mg);  $dE/dt$  ( $V s^{-1}$ ) é a tangente da curva de descarga do FC/Ppi (1C) a 1 mA da Figura 3.21a. Como a curva de descarga aproxima-se de uma reta, o termo diferencial  $dE/dt$  pode ser escrito como  $\Delta E/\Delta t$ , onde  $\Delta t$  (s) é o tempo para que o potencial,  $\Delta E$  (V), diminua até o limite inferior determinado.

Além da capacitância específica, a potência específica ( $P_{spec}$ ) pode ser calculada pela equação 3.4 (DAVOGLIO et al., 2013). Nessa equação,  $I$  é a corrente aplicada de 1 mA,  $\Delta E$  (V) é a janela de potencial durante a descarga e  $m$  é a massa do Ppi (1C); o valor obtido de  $4,8 \text{ kW kg}^{-1}$  é consistente com os encontrados na literatura (KOTZ e CARLEN, 2000).

$$P_{spec} = \frac{I\Delta E}{m} \quad (3.4)$$

TABELA 3.4 – Valores de capacitância específica para alguns eletrodos de Ppi em substratos de diferentes materiais de carbono.

Substrato	$C / F g^{-1}$	Referência
ITO / Ppi	200	(HUSSAIN et al., 1995)
FC / Ppi	250	(PARK et al., 2002)
$C_{(ativado)} / Ppi$	300	(KIM et al., 2006)
FC / Ppi	210	(DAVOGLIO et al., 2013)
FC / Ppi	204	Este trabalho

Para saber o ciclo de vida do capacitor FC/Ppi, foi realizado um teste de carga e descarga em solução de carbonato de propileno contendo  $LiClO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , na configuração de célula com três eletrodos. Neste teste galvanostático, optou-se por utilizar a corrente constante de 1 mA, devido aos resultados pré-estabelecidos que demonstraram que os compósitos apresentam maior capacidade

específica quando submetido a correntes menores. Na Figura 3.22 está representada a capacidade específica de FC/Ppi, calculada pela equação 3.3, em função do número de ciclos de carga-descarga.

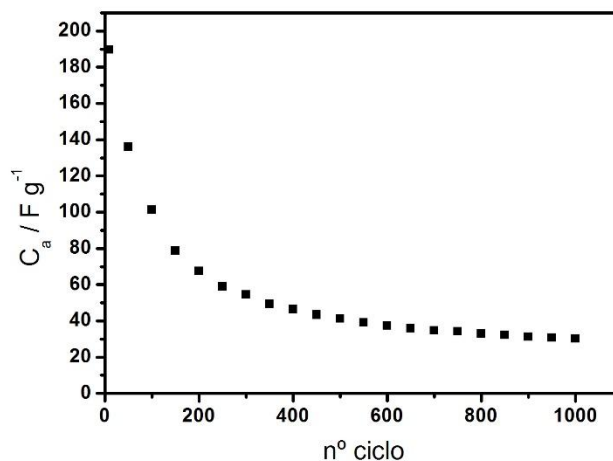


FIGURA 3.22 – Evolução da capacitância específica durante a descarga de um capacitor simétrico FC/Ppi em solução de carbonato de propileno contendo  $LiClO_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura 3.22 contém dados de capacitâncias específicas a partir do décimo ciclo até o milésimo ciclo. Os dados obtidos para os números de ciclos iniciais foram omitidos, pois apresentam oscilações que estão relacionadas ao equilíbrio dos potenciais de eletrodo (KHOMENKO et al., 2006). O eletrodo FC/Ppi não apresentou uma boa retenção de carga, sendo que ocorreu perda de 84% da capacitância do décimo ao milésimo ciclo. Essa perda de capacidade pode ter ocorrido pela presença de oligômeros, como descrito no item 3.2.3, ou pelo intervalo de potencial utilizado. A janela de potencial escolhida para este teste foi de  $-0,69 \text{ V vs. ECS}$  a  $0,8 \text{ V vs. ECS}$ , decorrente da análise do voltamograma da Figura 3.6a. Neste intervalo, há a presença da corrente de origem faradaica dos processos de oxidação e redução do polipirrol, e a corrente capacitiva do carregamento da dupla camada elétrica sem a presença de reações parasitas. No entanto, os polímeros p-dopados deveriam ser limitados a uma janela de 1 V em

alguns casos (Rudge et al., 1994). Portanto, a janela de 1,49 V usada neste teste pode ter ocasionado a superoxidação do polipirrol formando produtos não condutores. NOVÁK et al. (1991) estudaram a superoxidação do polipirrol em solução de carbonato de propileno para sistemas de baterias. A partir de análises de SNIFTIRS (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier interfacial subtrativamente), os autores propuseram um mecanismo de superoxidação do polipirrol (Figura 3.23). O anel pirrólico mantém-se inalterado, porém ocorre incorporação de íons que inviabilizam o sistema conjugado do polipirrol.

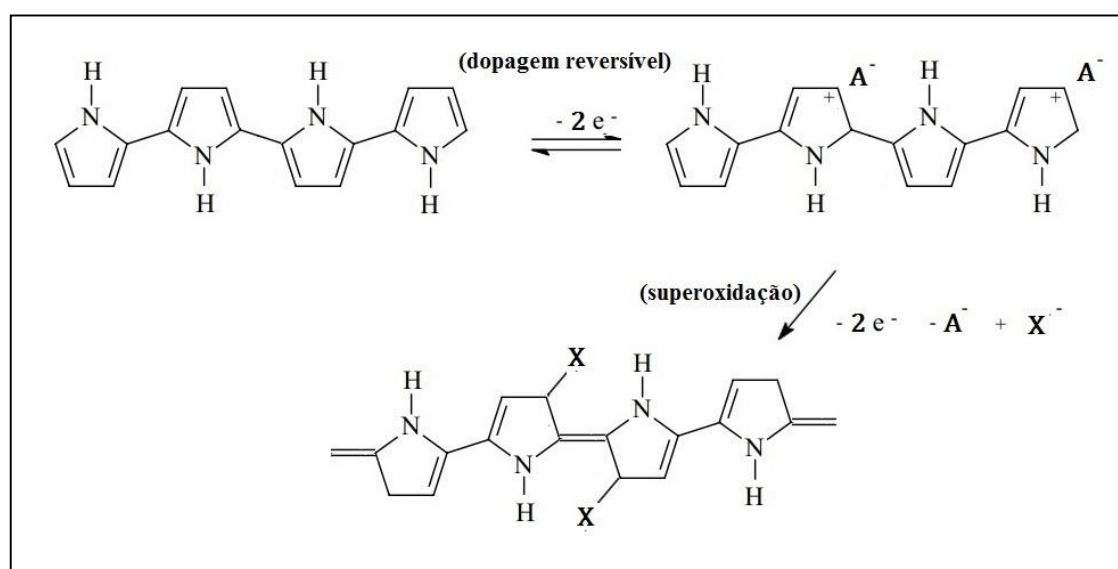


FIGURA 3.23 – Representação esquemática da superoxidação do polipirrol em solução de carbonato de propileno (NOVÁK et al., 1991).

A reação envolve ataques nucleofílicos de  $X^-$ , que podem ser íons  $OH^-$  provenientes de traços de água incorporados no polipirrol juntamente com íons  $ClO_4^-$  durante sua eletrossíntese, ou até mesmo íons  $HCO_3^-$  resultante da reação entre moléculas de  $H_2O$  e  $CO_2$ , este último gerado pela oxidação do carbonato de propileno.

Essas observações impulsionaram o estudo da janela de potencial para o sistema em estudo neste trabalho, porém serão apresentados, a seguir, os resultados para o protótipo de supercapacitor Tipo I com sistemas de dois eletrodos dos compósitos FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi, e posteriormente serão apresentados os estudos prévios utilizando diferentes janelas de potenciais.

### **3.4.2 - SUPERCAPACITORES FC/PPI (SISTEMAS COM 2 ELETRODOS)**

Um supercapacitor real é constituído de apenas dois eletrodos, consistindo em materiais que possuem correntes pseudo-faradaicas, ou seja, possuem tanto correntes de caráter capacitivo quanto correntes de origem faradaica. Porém, os resultados prévios com os sistemas de três eletrodos foi de vital importância para concluir que a janela de potencial e a corrente aplicada influenciam fortemente nos valores de capacitância específica. A influência do intervalo de potencial torna necessária a análise dos compósitos como um supercapacitor real constituído de dois eletrodos, porque durante a análise com três eletrodos o potencial de apenas um dos eletrodos é analisado em relação a um eletrodo de referência, enquanto que em um sistema de apenas dois eletrodos (supercapacitor), o potencial de célula refere-se à diferença de potencial do anodo (polímero no estado oxidado) em relação ao catodo (polímero no estado reduzido).

Os testes de carga e descarga foram realizados em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e aplicando uma corrente constante de 1 mA. Para a escolha do intervalo de potencial, primeiramente realizou-se a carga e descarga em um sistema contendo três eletrodos no intervalo de  $-0,69 \text{ V vs. ECS}$  a  $0,8 \text{ V vs. ECS}$  (item 3.53.5.1). Durante este experimento, um multímetro era conectado no catodo e no anodo para identificar o potencial de célula ( $E_{\text{cel}}$ ). O intervalo encontrado foi de  $-2,52 \text{ V}$  a  $1,74 \text{ V}$ , o que resulta em um  $E_{\text{cel}}$  igual a  $4,26 \text{ V}$ . Portanto, os testes de protótipo de supercapacitor (dois

eletrodos) prosseguiram com um dos compósitos sendo o eletrodo de trabalho, enquanto que seu simétrico era referência e contra eletrodo.

O perfil de carga e descarga para o supercapacitor FC/Ppi de dois eletrodos está representado na Figura 3.24. O gráfico  $E_{\text{cel}} - t$  não apresenta perfil triangular como é o caso de capacitores ideais, no entanto é possível verificar diferentes inclinações durante a carga e descarga. Nos primeiros 25 segundos, ocorre uma rápida mudança do potencial característico do carregamento da dupla camada elétrica mais externo do polímero. O coeficiente angular  $V/t$  diminui a partir de 25 segundos, podendo ser devido ao carregamento das camadas mais internas do polímero simultaneamente com sua oxidação. No início da descarga, a variação de potencial é brusca devido à expulsão dos íons  $\text{ClO}_4^-$  mais externos; a tempos maiores de descarga, o perfil de descarga apresenta diminuição no coeficiente angular, apresentando não apenas processos capacitivos, como também faradaicos decorrentes da redução do polipirrol.

Os resultados dos testes de estabilidade da capacitância específica em função do número de ciclos para o filme de FC/Ppi podem ser vistos na Figura 3.25. A estabilidade da capacitância específica foi similar àquela apresentada para o sistema de três eletrodos, porém o compósito apresentou ligeira melhora na estabilidade, com perda de 76% da capacidade específica (contra 84% para o sistema com três eletrodos). A baixa estabilidade pode ser ocasionada pelos mesmos argumentos apresentados anteriormente, item 3.5.2. A potência específica calculada pela equação 3.4 com o uso da massa dos dois eletrodos foi de  $5,9 \text{ kW kg}^{-1}$ , um pouco superior à do compósito na configuração de 3 eletrodos ( $4,8 \text{ kW kg}^{-1}$ ).



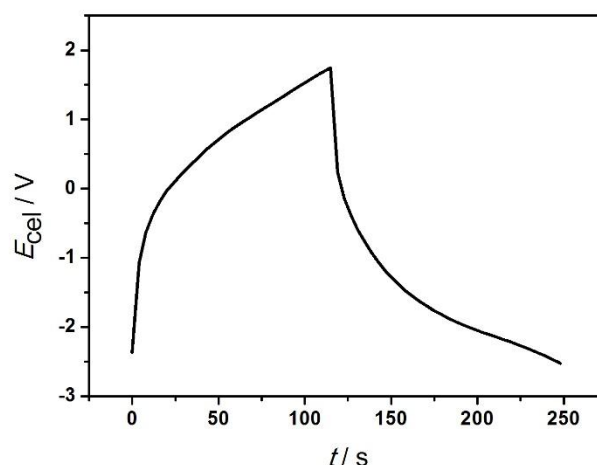


FIGURA 3.24 – Perfil de carga e descarga para um supercapacitor FC/Ppi do Tipo 1 em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

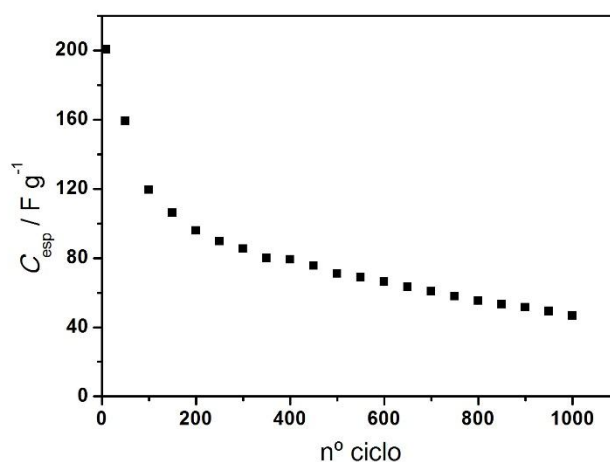


FIGURA 3.25 – Evolução da capacitância específica durante a descarga de um capacitor simétrico FC/Ppi (dois eletrodos) em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Como o potencial de célula é o utilizado em sistemas de dois eletrodos, o cálculo da capacitância específica difere daquele para um sistema de três eletrodos (item 3.5.1). Assim, determinou-se a capacitância específica do eletrodo composto  $C_{\text{spec}}$  de acordo com a equação 3.5 (KHOMENKO et al., 2005;

PARK et al., 2002), considerando o circuito equivalente em série  $1/C = 1/C_a + 1/C_c$ , e a capacitância do anodo  $C_a$  igual à do catodo  $C_c$  para eletrodos simétricos.

$$C_{spec} = 2 \frac{C}{m} \quad (3.5)$$

onde  $C$  é a capacitância determinada pela equação 3.2 e  $m$  é a massa do filme polimérico. O compósito apresentou capacidade específica máxima de  $200 \text{ F g}^{-1}$ , o que está de acordo com o valor apresentado para a configuração de três eletrodos. De acordo com FRACKOWIAK et al. (2006), há uma tendência para maiores valores nas capacitâncias obtidas para sistemas de três eletrodos, que pode ser entendida do seguinte modo: em um capacitor real, o mesmo material polimérico trabalha em diferentes janelas de potenciais para cada eletrodo. Então, o eletrodo positivo opera na janela de potencial positivo e o eletrodo negativo, na janela de potencial negativo. Já para as medidas em sistemas com três eletrodos, a capacitância do compósito em janela de potencial positivo apresenta comportamento distinto em relação à janela de potencial negativo. A capacitância dos eletrodos de polímeros condutores diminui com o aumento de potencial. Assim, os valores de capacitância específica obtidos em sistemas de dois e de três eletrodos podem ser bem diferentes, o que não ocorreu neste trabalho, sendo que os dois sistemas apresentaram capacitância específica de aproximadamente  $200 \text{ F g}^{-1}$ . No entanto, a instabilidade da manutenção de carga demonstra que os parâmetros utilizados devem ser otimizados.

### **3.4.3 - TESTES DE CARGA E DESCARGA PARA SUPERCAPACITORES FC/PPI E FC/POLI(DMCT)/PPI DO TIPO 1**

Como observado anteriormente, a janela de potencial utilizada nos testes de carga e descarga pode ter causado a superoxidação do polipirrol, gerando

subprodutos não condutores (vide item 3.4.1). Assim, com o intuito de melhorar os resultados de estabilidade dos compósitos de FC/Ppi e FC/poli(DMcT)/Ppi, menores janelas de potenciais foram investigadas para o protótipo de supercapacitor (sistemas com dois eletrodos). Lembrando que o potencial de célula utilizado nos testes apresentados foi de 4,26 V, os resultados que serão apresentados a seguir foram obtidos com janelas de potencial de célula de (0 a 0,5) V, (0 a 1) V e (0 a 2) V. Esses valores foram escolhidos sob as seguintes argumentações:

- (i) utilização de janelas de potenciais menores que 4,26 V, evitando a superoxidação dos polímeros;
- (ii) intervalo de potenciais a partir de 0 V para evitar que o polímero seja polarizado negativamente, o que faria que a estrutura ficasse compacta, dificultando a inserção/extração de íons  $\text{ClO}_4^-$ ;
- (iii) verificação sobre se a limitação da janela de potencial a 1 V é válida para este sistema aplicando um potencial maior (2 V).

Na Figura 3.26 estão representados os perfis de carga e descarga (do décimo ciclo) dos compósitos FC/Ppi e FC/poli(DMcT) (10 ciclos)/Ppi nas diferentes janelas de potenciais escolhidas e em solução apresentada no item 2.5.7. Tanto os perfis de carga como de descarga do FC/Ppi (Figura 3.26a) e do FC/poli(DMcT)/Ppi (Figura 26b) mostram comportamento de capacitor, de formato triangular, sendo que com o aumento da janela de potencial esse comportamento é modificado. Comparando os cronopotenciogramas entres os diferentes compósitos, praticamente não há diferença nos perfis. As maiores diferenças ocorrem em função da janela de potenciais empregada: nos intervalos de (0 a 1) V e (0 a 2) V fica evidente a variação do coeficiente angular  $V/t$ , o que pode estar associado às reações redox dos polímeros

condutores, sendo que no intervalo de (0 a 0,5) V o único processo que aparece é de origem capacitiva.

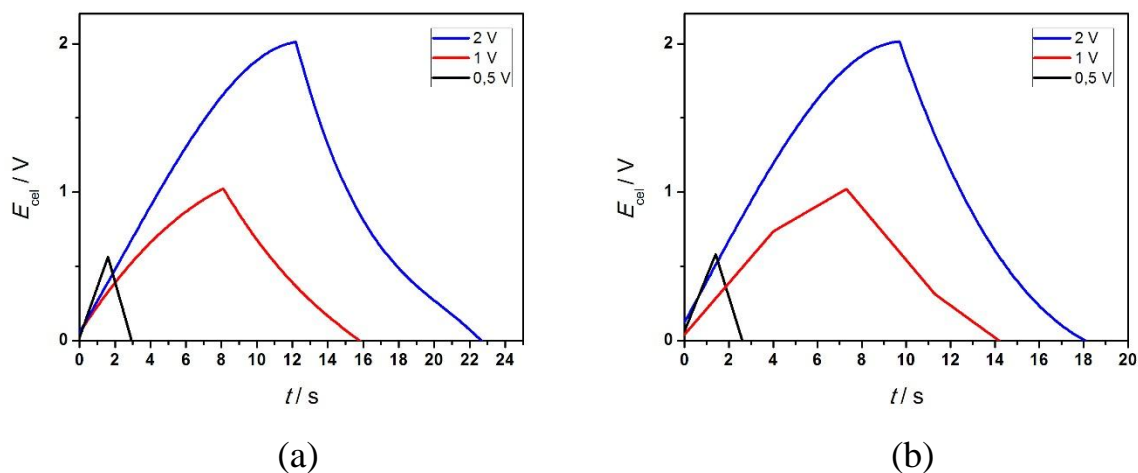


FIGURA 3.26 – Perfis de carga e descarga em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , nos intervalos de potenciais de célula de (0 a 0,5) V, (0 a 1) V e (0 a 2) V dos eletrodos: (a) FC/Ppi e (b) FC/poli(DMcT)/Ppi.

Os testes de estabilidade eletroquímica dos compósitos foram realizados conforme o item 2.5.7, durante 5000 ciclos. Os eletrodos apresentaram alta estabilidade em capacidade específica, conforme mostra a Figura 3.27. O compósito FC/Ppi apresentou maior capacidade específica na janela de potencial de 1 V. Porém, ao invés da capacitância diminuir devido ao desgaste e inativação do polímero devido à alterações sucessivas no volume da cadeia polimérica, a capacitância específica aumentou até o fim dos 5000 ciclos. Esse resultado indica que na janela de potencial de 1 V, os íons  $\text{ClO}_4^-$  acessam cada vez mais os sítios ativos da cadeia polimérica, porém com baixa velocidade. Na janela de potencial de 0,5 V, a capacitância é baixa, porém estável com a ciclagem. Isto mostra a alta estabilidade do compósito, pois mesmo que a dopagem não aconteça em todo o material (por apresentar capacidade específica abaixo da apresentada para  $E_{\text{cel}} = 1 \text{ V}$ ), a carga específica não diminui durante os 5000 ciclos. No caso do compósito bicamada FC/poli(DMcT)/Ppi, as mesmas observações acerca do

compósito FC/Ppi discutidas acima são condizentes com os resultados. No entanto, a grande diferença está na capacitância específica na janela de potencial de 1 V que aumenta de forma mais rápida em relação à do compósito FC/Ppi. Isto pode estar relacionado às diferentes interações entre os polímeros, porém não houve um aumento que se esperava nos valores da capacitância específica do filme bicamada em relação aos valores do compósito de Ppi. Portanto, apesar dos compósitos apresentarem estabilidade satisfatória, a modificação da área geométrica utilizada da fibra de carbono como área ativa em relação ao trabalho de DAVOGLIO (2009), conduziram à obtenção de filmes bicamada sem ganho de capacitância específica.

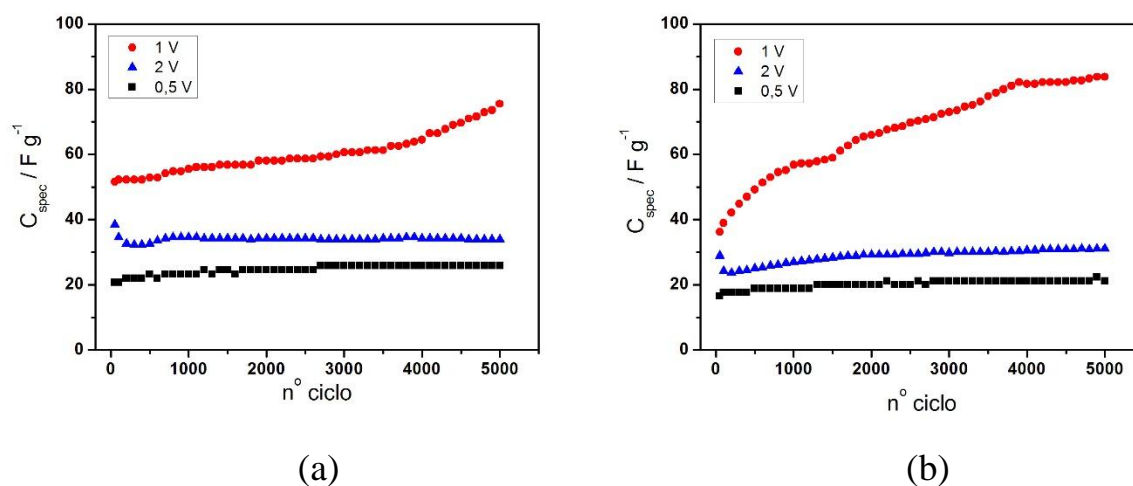


FIGURA 3.27 – Evolução da carga específica durante a descarga de um capacitor simétrico em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  nos intervalos de potenciais de célula de (0 a 0,5) V, (0 a 1) V e (0 a 2) V dos eletrodos: (a) FC/Ppi e (b) FC/poli(DMcT)/Ppi.

Considerando ainda os resultados apresentados na Figura 3.27, o fato que os valores de capacitância específica em  $E_{\text{cel}} = 2 \text{ V}$  são intermediários entre os obtidos em  $E_{\text{cel}} = 0,5 \text{ V}$  e  $E_{\text{cel}} = 1 \text{ V}$  está relacionado à sua grande diminuição durante os primeiros 50 ciclos (vide Figura 3.28). Nota-se, que em ambos os compósitos, os valores de  $C_{\text{spec}}$  diminuem bruscamente nestes primeiros ciclos, de

aproximadamente  $200 \text{ F g}^{-1}$  para  $30 \text{ F g}^{-1}$ . Portanto, o intervalo de potencial de  $2 \text{ V}$  é muito grande para os sistemas apresentados neste trabalho, e condiz com as observações de Rudge et al. (1994).

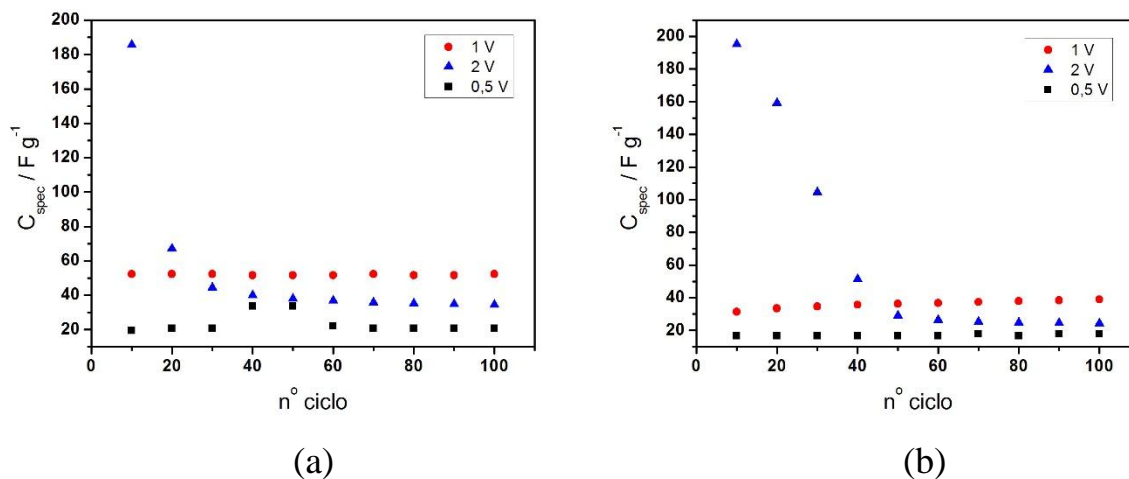


FIGURA 3.28 – Evolução da carga específica durante os 100 primeiros ciclos de um capacitor simétrico em solução de carbonato de propileno contendo  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , nos intervalos de potenciais de célula de (0 a 0,5) V, (0 a 1) V e (0 a 2) V dos eletrodos: (a) FC/Ppi e (b) FC/poli(DMcT)/Ppi.

### 3.5 - ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

#### 3.5.1 - ESTUDO DOS ESTADOS POLARON E BIPOLARON DO POLIPIRROL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os modelos dos estados polaron e bipolaron são utilizados para explicar os comportamentos eletroquímico e eletrocromático dos polímeros condutores. Estes estados estão associados aos níveis de energia que surgem na região do gap durante a oxidação, diminuindo a energia requerida para ocorrer transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução. Para manter esses estados estabilizados, a cadeia polimérica sofre mudanças conformacionais e estruturais para acomodar as cargas criadas pelo processo de oxidação. Para

estudar essas mudanças, técnicas vibracionais como a espectroscopia Raman são muito utilizadas, pois fornecem alta sensibilidade e informação (SANTOS et al., 2007). No entanto, ao interpretar e comparar os resultados obtidos com os dos outros pesquisadores, a validade das conclusões é complicada pelo fato de que os polímeros não são idênticos devido à complexidade natural deles quando comparado a um cristal, variando principalmente em sua estrutura (SKAARUP et al., 1992).

Para verificar a presença dos estados polaron e bipolaron do compósito FC/Ppi (1C), uma célula eletroquímica foi especialmente montada (Figura 2.5, item 2.5.10) para os estudos espectroscópicos. O compósito FC/Ppi (1C) foi polarizado a  $-1$  V *vs.* Ag em acetonitrila, certificando-se que o polímero estava em seu estado totalmente reduzido e, em seguida, o espectro Raman para este estado do polímero foi obtido (Figura 3.29a). Para o outro extremo, polarizou-se o mesmo compósito em  $1$  V *vs.* Ag, obtendo o estado totalmente oxidado do FC/Ppi (1C), como ilustrado na Figura 3.29b.

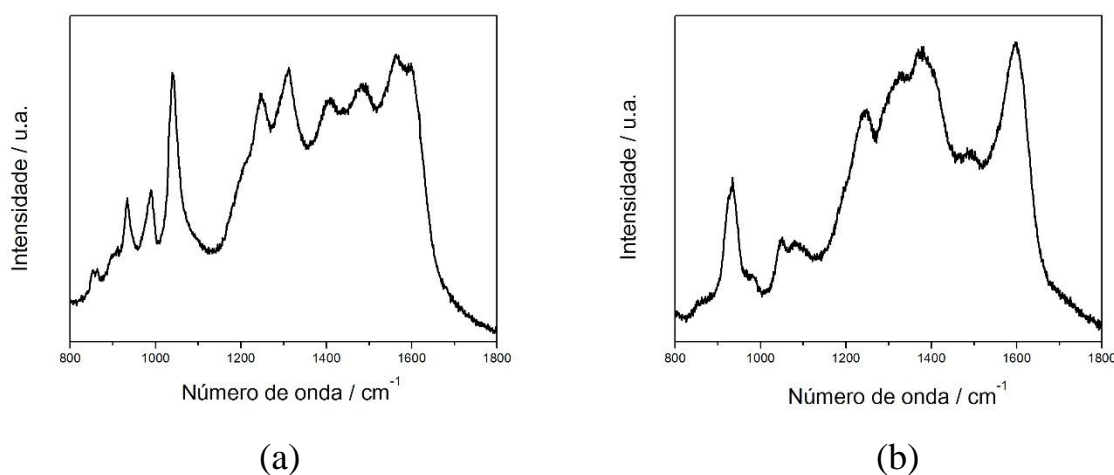


FIGURA 3.29 – Espectros Raman do Ppi em acetonitrila: (a) polarizado a  $-1$  V *vs.* Ag; (b) polarizado a  $1$  V *vs.* Ag.

De acordo com SANTOS et al. (2007), na forma reduzida (aromática), o polipirrol apresenta bandas características que podem ser

visualizadas na Figura 3.29a, e estão relacionadas à mistura das vibrações de estiramento das ligações C=C e C-C em aproximadamente  $1557\text{ cm}^{-1}$  e às bandas atribuídas ao modo de deformação do anel pirrólico em  $1310\text{ cm}^{-1}$ ,  $1253\text{ cm}^{-1}$ ,  $1044\text{ cm}^{-1}$  e  $990\text{ cm}^{-1}$ . Uma outra confirmação da obtenção da forma reduzida do Ppi no potencial de  $-1\text{ V vs. Ag}$  condiz com o trabalho de FURUKAWA et al. (1988), que consideram a banda no intervalo de  $1563\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$  para espécies reduzidas deste polímero relacionadas ao estiramento C=C do anel pirrólico (GRZESCZUK et al., 2010). Na Figura 3.30 é apresentada a forma reduzida do polipirrol, que correlaciona-se ao espectro de Raman obtido na Figura 3.29a.

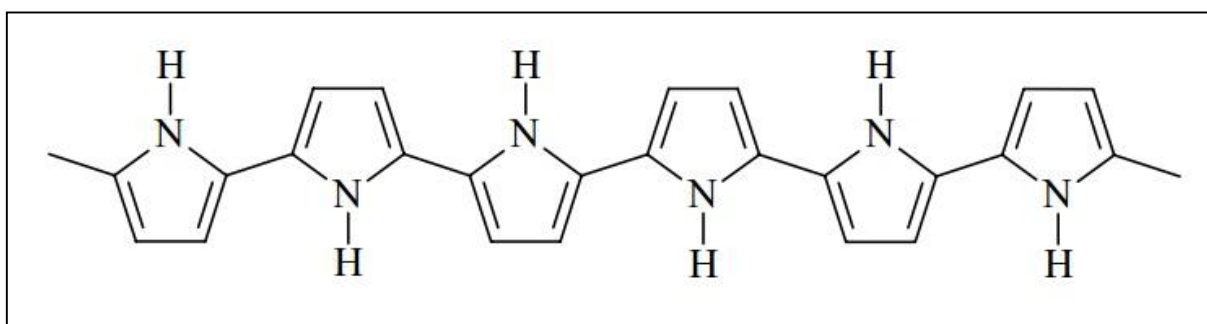


FIGURA 3.30 – Representação esquemática da forma aromática do polipirrol.

SANTOS et al. (2007) atribuem ao polipirrol totalmente oxidado (estado bipolaron) a deformação fora do plano da ligação C-H em  $925\text{ cm}^{-1}$  e as vibrações de estiramento características da mistura da ligação C=C e da ligação inter-anel C-C em  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Esta última banda não está presente no espectro do Ppi oxidado da Figura 3.15b, porém pode estar sobreposta pela banda em  $1595\text{ cm}^{-1}$  caracterizada por FURUKAWA et al. (1988) em um *overlap* de bandas decorrentes de cátion radical e dicátions. Este autor também caracteriza a presença de dicátions através das bandas em  $1310\text{ cm}^{-1}$ ,  $1253\text{ cm}^{-1}$  e  $1081\text{ cm}^{-1}$  presentes no espectro obtido na Figura 3.15b, o qual relaciona-se à representação da forma aromática do polipirrol apresentada na Figura 3.31.



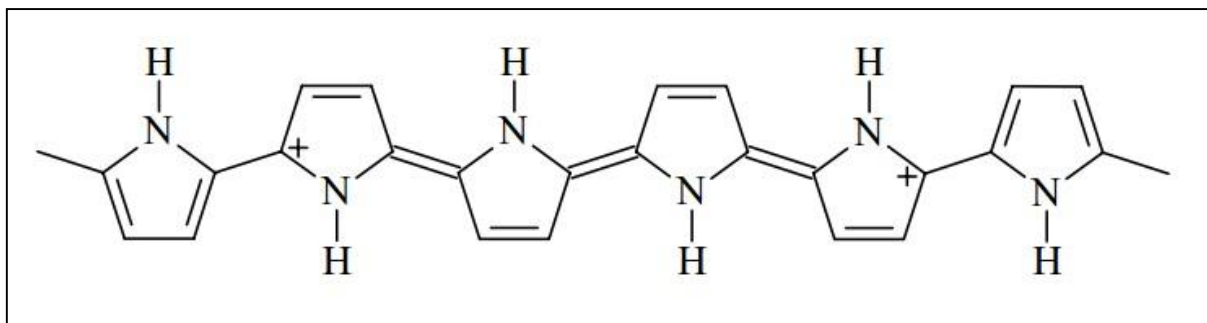


FIGURA 3.31 – Representação esquemática da forma bipolaron do polipirrol.

Para o estudo do estado do FC/Ppi em estados intermediários ao oxidado e reduzido totalmente, o compósito foi polarizado a -0,6 V, -0,4 V, -0,2 V, 2 V, 4 V e 6 V *vs.* Ag e o espectro Raman foi obtido *in situ* para cada um desses potenciais (vide Figura 3.32). O polipirrol foi sintetizado aplicando-se um potencial constante de 0,8 V *vs.* ECS, portanto ele serve como referência para a análise das mudanças dos espectros perante às polarizações.

Comparando os espectros do Ppi polarizado positivamente e negativamente, observa-se uma banda em  $990\text{ cm}^{-1}$  mais intensa em potenciais negativos. Essa banda representa o modo de deformação do anel pirrólico que origina da forma benzoica (reduzido). Ao oxidar o Ppi, essa banda desloca-se para aproximadamente  $980\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com SANTOS et al. (2007), esse deslocamento acontece pela formação do polaron quando o polipirrol é oxidado. Um elétron é removido da cadeia do polímero formando um buraco, para onde um ânion do eletrólito difunde estabilizando o cátion formado. A deformação da região onde é feita o buraco modifica a estrutura que perde a forma planar e, conseqüentemente, traz mudanças nos comprimentos de ligação e torsões angulares que afetam o anel no número de onda de  $990\text{ cm}^{-1}$ . Essa nova estrutura é o estado polaron (o qual está entre o Ppi totalmente oxidado e totalmente reduzido), que está representado na Figura 3.33.

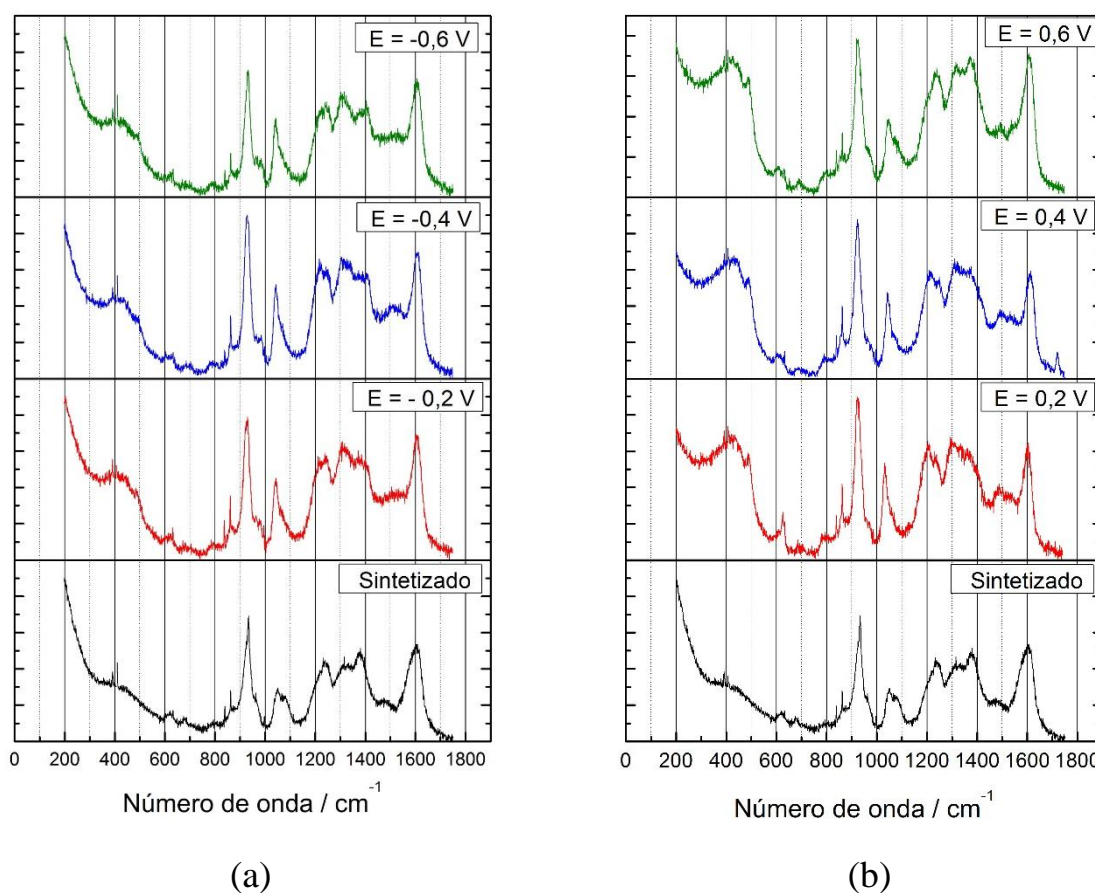


FIGURA 3.32 – Espectros de Raman do Ppi polarizados a: (a) (-0,6; -0,4; -0,2) V vs. Ag e *sintetizado* (0,8 V vs. ECS); (b) (0,6; 0,4; 0,2) V vs. Ag e *sintetizado* (0,8 V vs. ECS).

A banda em 930 cm<sup>-1</sup> atribuída à ligação C-H fora do plano aparece tanto na forma totalmente oxidada como na totalmente reduzida (Figuras 3.29a e b), porém esta banda é relacionada apenas ao polipirrol oxidado (forma quinóide). A presença dessa banda em potenciais negativos, juntamente com a banda em 930 cm<sup>-1</sup>, demonstram que tanto a forma quinóide quanto a forma aromática do Ppi estão presentes neste intervalo de potenciais. A presença de bandas relativas à forma reduzida, quando o polímero encontra-se no estado oxidado e vice-versa deve-se à extensão da conjugação do polímero e à presença de defeitos na cadeia

polimérica, que fazem com que as reações redox não ocorram completamente (SANTOS et al., 2007 e YAKUSHI et al., 1983).

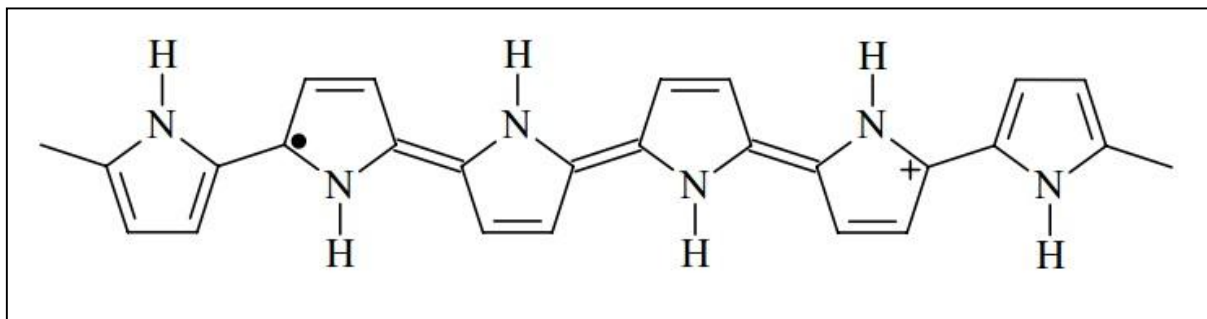


FIGURA 3.33 – Representação esquemática da forma polaron do polipirrol.

### 3.5.2 - ESTUDO DO COMPÓSITO BICAMADA FC/PPI/POLI(DMCT) POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Há poucos estudos baseados na interação entre o Ppi e o poli(DMCT) na literatura. Neste âmbito, destaca-se o trabalho de LI et al. (2003) no qual apresentam um estudo inicial utilizando espectroscopia de infravermelho do compósito produzido quimicamente. Três bandas do compósito sofrem deslocamento para o vermelho (menores energias) em relação ao polipirrol: 919, 1183 e 1558  $\text{cm}^{-1}$  indo para 902, 1169 e 1551, respectivamente. Essas bandas são relacionadas à deformação da ligação C-H, estiramento da ligação C=C e deformação do anel pirrólico, respectivamente.

Neste trabalho, o estudo foi concentrado na espectroscopia Raman. Em virtude do espectro Raman do FC/poli(DMCT)/Ppi não apresentar diferença em relação ao espectro do Ppi no estado oxidado, foi necessário analisar o compósito bicamada “invertido” FC/Ppi/poli(DMCT), o qual apresentou bandas de ambos os polímeros em seu espectro. A síntese deste filme bicamada “invertido” foi realizada: primeiramente preparou-se o compósito FC/Ppi, e sobre

este, o poli(DMcT) foi polimerizado potenciostaticamente a 0,8 V *vs.* ECS em solução de acetonitrila contendo LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

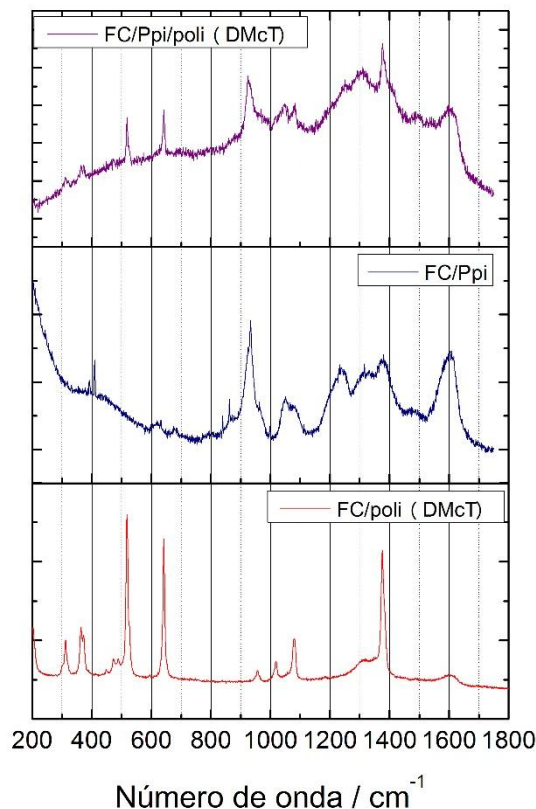


FIGURA 3.34 – Espectros Raman dos compósitos FC/poli(DMcT), FC/Ppi e FC/Ppi/poli(DMcT).

Na Figura 3.34 estão ilustrados os espectros Raman dos compósitos FC/poli(DMcT), FC/Ppi e FC/Ppi/poli(DMcT) em água, utilizando radiação monocromática de 785 nm. Na Tabela 3.5 são apresentadas as atribuições vibracionais das ligações contidas nos compósitos descritos acima. Observa-se que não ocorreu mudanças significativas nas estruturas dos polímeros, onde os números de onda das ligações C-S-C, S-S do poli(DMcT) não sofreram alterações. As mudanças que se destacam ocorreram para o polipirrol nos números de onda de (1478, 1237 e 934) cm<sup>-1</sup> para (1493, 1251 e 924) cm<sup>-1</sup> que correspondem, respectivamente, às ligações do estiramento do anel pirrólico, deformação N-H e

deformação C-H fora do plano, e o desaparecimento da banda a  $1318\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação da ligação N-H no plano. No entanto, esses resultados sobre as interações existentes no compósito FC/Ppi/poli(DMcT) são preliminares, e ainda não é possível definir em que sítios dos polímeros ocorrem as interações intermoleculares. Nesse aspecto, pode-se tentar elucidar melhor essas interações através de análises do compósito bicamada por espectroscopia UV-vis.

TABELA 3.5 – Atribuições das vibrações dos compósitos FC/poli(DMcT), FC/Ppi e FC/Ppi/poli(DMcT).

FC/poli(DMcT) $\nu/\text{cm}^{-1}$	FC/Ppi $\nu/\text{cm}^{-1}$	FC/Ppi/poli(DMcT) $\nu/\text{cm}^{-1}$	Modos de vibração
	1609	1601	$\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ cadeia principal [1][2][5]
	1478	1493	estiramento anel [2]
1377	1375	1377	estiramento anel (Ppi) [1] $\nu(\text{C}=\text{N})$ poli(DMcT) [5]
	1318		$\nu(\text{C}-\text{C})$ cadeia principal [4]
	1237	1251	$\delta_{\text{ip}}(\text{N}-\text{H})$ [2][4]
1077	1080	1082	$\delta_{\text{ip}}(\text{C}-\text{H})$ (Ppi) (presença dicátion) [1] [4] $\nu(\text{anel tiadiazol})$ [3]
	1049	1048	$\delta_{\text{op}}(\text{C}-\text{H})$ [5]
	934	924	$\delta_{\text{op}}(\text{C}-\text{H})$ [1][2][5]
641		641	$\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$ [5]
518		518	$\nu(\text{S}-\text{S})$ [5]

$\nu$  = estiramento,  $\delta$  = deformação, op = fora do plano, ip = no plano

[1] CHEN et al. (2003); [2] CHEUNG et al. (1988); [3] CHI et al. (2013); [4] GRZESZCZUK et al. (2010); [5] LIU et al. (2000).

## 4 - CONCLUSÕES

Neste trabalho propôs-se sintetizar e caracterizar filmes bicamadas de polipirrol e poli(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol) para a utilização em dispositivos de armazenamento de energia. Para isto, compósitos de fibra de carbono (FC) e polipirrol (Ppi) foram obtidos a 0,8 V *vs.* ECS com cargas de 1, 2, 5 e 10 C para verificar as condições experimentais que resultariam em filmes com melhores propriedades morfológicas e eletroquímicas, bem como otimizar uma metodologia para a obtenção dos filmes bicamada FC/poli(DMcT)/Ppi.

Mostrou-se, a partir das análises de MEV, que a metodologia utilizada para o crescimento do filme de polipirrol sobre a fibra de carbono foi adequada, resultando em filmes homogeneamente distribuídos sobre a fibra de carbono e morfologia globular, condizente com as várias formas que este polímero pode apresentar. Além disso, compósitos de FC/Ppi contendo o polímero crescido a diferentes espessuras geradas por diferentes cargas apresentaram perfis voltamétricos com picos característicos do Ppi. Através da razão carga/massa de filmes de Ppi, observou-se que a carga específica é inversamente proporcional à espessura do filme de polipirrol, fazendo com que os eletrodos com maiores capacitâncias específicas fossem aqueles gerados a 1 C, decorrente da limitação ocasionada pela espessura dos filmes poliméricos na difusão de contra íons que ocorre nos processos redox. Assim, definiu-se que os compósitos bicamadas conteriam o Ppi produzido a 1 C.

Análises de espectroscopia Raman permitiram confirmar a formação do compósito FC/poli(DMcT), cujos espectros não apresentaram o modo de vibração da tioamida que é característico do dímero DMcT. Além disso, deslocamentos das bandas associadas às vibrações de estiramento das ligações C=N, S-S e C-S-C do poli(DMcT) no compósito indicaram que a interação deste polímero com o substrato de carbono ocorre através do anel tiadiazol.

Os filmes bicamadas obtidos pelos métodos A e B apresentaram diferenças entre si quanto à estabilidade eletroquímica. O método A (síntese do poli(DMcT) por voltametria cíclica) forneceu filmes bicamadas com melhor retenção de carga durante os primeiros 1000 ciclos voltamétricos em relação ao método B (adsorção do DMcT sobre a FC), indicando que o método A fornece materiais de eletrodo para supercapacitores com maior vida útil. Análises por EDS permitiram obter o mapeamento do elemento enxofre, presente no poli(DMcT), sobre o eletrodo bicamada obtido pelo método A. Este resultado mostrou que o poli(DMcT) encontra-se distribuído aleatoriamente por todo o filme.

Os testes de carga e descarga dos compósitos FC/Ppi crescidos a 1 C foram realizados por 1000 ciclos e as capacitâncias específicas iniciais foram de  $204 \text{ F g}^{-1}$  com perda de 76 % da carga inicial e  $200 \text{ F g}^{-1}$  com perda de 84 % da carga inicial para sistemas de 3 e 2 eletrodos, respectivamente. Para estes respectivos sistemas as potências específicas foram de  $4,8 \text{ kW kg}^{-1}$  e  $5,9 \text{ kW kg}^{-1}$ . Apesar dos valores de capacitância específica inicial serem comparáveis com alguns dados da literatura, é necessário estudar a influência da carga de crescimento do Ppi em relação à área do substrato, ou seja, analisar sistematicamente as correlações entre densidade de carga, recobrimento efetivo do poli(DMcT) e estabilidade do compósito ao longo de múltiplos ciclos de carga e descarga, visando melhorar os resultados de estabilidade do compósito bicamada.

A diminuição das janelas de potenciais empregadas (0 a 0,5V; 0 a 1V; 0 a 2 V) nos testes de carga e descarga, tanto para os filmes de FC/Ppi quanto para os filmes FC/poli(DMcT)/Ppi, fez com que houvesse uma melhora na retenção de carga durante os 5000 ciclos no intervalo de potencial de 0,5 e 1 V, sendo que na janela de 1 V maiores capacitâncias foram encontradas, enquanto que na janela de 2 V o polímero sofreu superoxidação.

Através de análises *in situ* de espectroscopia Raman, foi possível determinar os três estados do polipirrol: reduzido, polaron e bipolaron. Essas

medidas foram realizadas com o intuito de possibilitar a compreensão do sistema e do comportamento do polipirrol para as análises dos filmes bicamadas. Tal análise, visando verificar a interação entre os polímeros que leva às altas capacitâncias específicas relatadas na literatura, mostrou mudanças nos comprimentos de ligação do estiramento do anel pirrólico, e deformação da ligação N-H e C-H do polipirrol. Contudo, os resultados aqui apresentados foram bastante preliminares, os quais merecem ser aprofundados em trabalhos futuros dada a importância em poder-se caracterizar precisamente o efeito sinérgico que ocorre através da interação entre as moléculas de polipirrol e poli(DMcT).



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIYOSHI, K.; EMIKO, M. "Secondary Battery Electrolyte". United Kingdom Patent Application. Patent number: GB24688954, September, 2010.

ÁLVAREZ-ROMERO, G. A.; GARFIAS-GARCÍA, E.; RAMÍREZ-SILVA, M.; GALÁN-VIDAL, C.; ROMERO-ROMO, M. & PALOMAR-PARDAVÉ, M. "Electrochemical and AFM characterization of the electropolymerization of pyrrole over a graphite–epoxy resin solid composite electrode, in the presence of different anions". *Appl. Surf. Sci.*, **252**: 5783, 2006.

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.

ASAVAPIRIYANONT, S.; CHANDLER, G.; GUNAWARDENA, G. & PLETCHER, D. "The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **177**: 229, 1984.

BINIAK, S.; DZIELEŃDZIAK, B. & SIEDLEWSKI, J. "The electrochemical behaviour of carbon fibre electrodes in various electrolytes. Double-layer capacitance". *Carbon*, **33**: 1255, 1995.

BREDAS, J. L. & STREET, G. B. "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers". *Acc. Chem. Res.*, **18**: 309, 1985.

BROCENSCHI, R. F. Compósitos de Polipirrol e  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ : Preparação por "Dip Coating" ou "Casting" e Caracterização Eletroquímica. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2009. Dissertação de mestrado, 100 p.

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

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

CANOBRE, S. C.; ALMEIDA, D. A.; POLO FONSECA, C. & NEVES, S. "Synthesis and characterization of hybrid composites based on carbon nanotubes". *Electrochim. Acta*, **54**: 6383, 2009.

- CANOBRE, S. C.; DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Performance of a polyaniline (DMcT)/carbon fiber composite as cathode for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **154**: 281, 2006.
- CAMPOMANES, R.; BITTENCOURT, E. & CAMPOS, J. S. C. "Study of conductivity of polypyrrol-poly(vinyl alcohol) composites obtained photochemically". *Synthetic Met.*, **102**: 1230, 1999.
- CARVALHO, R. M. D.; KUBOTA, L. T. & ROHWEDDER, J. J. "Carbon fibers: electroanalytical applications as electrodic material". *Quim. Nova*, **22**: 591, 1999.
- CHANG, J. H.; ALEMAN DE LEON, C. R. & HUNTER, I. W. "Self-assembled, nanostructured polypyrrole films grown in a high-gravity environment". *Langmuir*, **28**: 4805, 2012.
- CHEN, F. E.; SHI, G.; FU, M.; QU, L. & HONG, X. "Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film". *Synthetic Met.*, **132**: 125, 2003.
- CHEUNG, K.; BLOOR, D. & STEVENS, G. "Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes". *Polymer*, **29**: 1709, 1988.
- CHI, T.-Y.; LI, H.; LI, X.-W.; BAO, H. & WANG, G.-C. "Synthesis and electrochemical performance of hierarchically porous carbon-supported PDMcT-PANI composite for lithium-ion batteries". *Electrochim. Acta*, **96**: 206, 2013.
- CHIU, H. T. & LIN, J. S. "Electrochemical deposition of polypyrrole on carbon fibres for improved adhesion to the epoxy resin matrix". *J. Mater. Sci.*, **27**: 319, 1992.
- COFFEY, B.; MADSEN, P.; POEHLER, T. & SEARSON, P. "High charge density conducting polymer/graphite fiber composite electrodes for battery applications". *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 321, 1995.
- CONWAY, B. E. "Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage". *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 1539, 1991.
- DAI, Y.; WEI, C. & BLAISTEN-BAROJAS, E. "Bipolarons and polaron pairs in oligopyrrole dications". *Comput. Theor. Chem.*, **993**: 7, 2012.
- DAVOGLIO, R. A. *Eletrossíntese, Caracterização e Testes de Compósitos de Polipirrol e Poli(DMcT) Sobre Fibra de Carbono como Catodos de Baterias Secundárias e Eletrodos de Supercapacitores*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2009. Tese de doutorado, 105 p.
- DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. & ROCHA-FILHO, R. C. "Flexible and high surface area composites of carbon fiber, polypyrrole, and poly (DMcT) for supercapacitor electrodes". *Electrochim. Acta*, **93**: 93, 2013.

DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. & BOCCHI, N. "Bilayered nanofilm of polypyrrole and poly (DMcT) for high-performance battery cathodes". *J. Power Sources*, **195**: 2924, 2010.

DE PAOLI, M. A. & MENESCAL, R. "Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão". *Quim. Nova*, **9**: 133, 1986.

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

DIAZ, A.; CASTILLO, J.; KANAZAWA, K.; LOGAN, J.; SALMON, M. & FAJARDO, O. "Conducting poly-N-alkylpyrrole polymer films". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **133**: 233, 1982.

DIAZ, A.; OROZCO ROSALES, F.; PAREDON ROSALES, J. & KANAZAWA, K. "Electron transfer rates on electrodes containing surface bonded molecules". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **103**: 233, 1979.

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

DOWNARD, A. & PLETCHER, D. "The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **206**: 139, 1986.

EDMONDS, T. "Electroanalytical applications of carbon fibre electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **175**: 1, 1985.

EVERALL, N.; LUMSDON, J. & CHRISTOPHER, D. "The effect of laser-induced heating upon the vibrational Raman spectra of graphites and carbon fibres". *Carbon*, **29**: 133, 1991.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. D.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G. & DE PAOLI, M. A. "Polímeros condutores". *Quim. Nova Esc.*, **11**: 13, 2000.

FERRARI, A. & ROBERTSON, J. "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon". *Phys. Rev. B*, **61**: 14095, 2000.

FRACKOWIAK, E.; KHOMENKO, V.; JUREWICZ, K.; LOTA, K. & BEGUIN, F. "Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites". *J. Power Sources*, **153**: 413, 2006.

FURUKAWA, Y.; TAZAWA, S.; FUJII, Y. & HARADA, I. "Raman spectra of polypyrrole and its 2,5-<sup>13</sup>C-substituted and C-deuterated analogues in doped and undoped states". *Synthetic Met.*, **24**: 329, 1988.

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

GRZESZCZUK, M.; KĘPAS, A.; KVARNSTROM, C. & IVASKA, A. "Effects of small octahedral mono, di, and trivalent hexafluoroanions on electronic and molecular structures of polypyrrole monitored by in situ UV-vis-NIR and resonance Raman spectroelectrochemical measurements". *Synthetic Met.*, **160**: 636, 2010.

HASHMI, S. & UPADHYAYA, H. "Polypyrrole and poly (3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte". *Solid State Ionics*, **152**: 883, 2002.

HEEGER, A. J. "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials". *Synthetic Met.*, **125**: 23, 2002.

HIGGINS, M. J.; MCGOVERN, S. T. & WALLACE, G. G. "Visualizing dynamic actuation of ultrathin polypyrrole films". *Langmuir*, **25**: 3627, 2009.

HU, C. C. & LIN, X. X. "Ideally capacitive behavior and X-ray photoelectron spectroscopy characterization of polypyrrole". *J. Electrochem. Soc.*, **149** (8): A1049, 2002.

HUANG, Y. H.; PARK, K. S. & GOODENOUGH, J. B. "Improving lithium batteries by carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> to polypyrrole". *J. Electrochem. Soc.*, **153**: A2282, 2006.

HUSSAIN, A. & KUMAR, A. "Enhanced electrochemical stability of all-polymer redox supercapacitors with modified polypyrrole electrodes". *J. Power Sources*, **161**: 1486, 2006.

IROH, J. O. & WOOD, G. A. "Physical and chemical properties of polypyrrole carbon fiber interphases formed by aqueous electrosynthesis". *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**: 1761, 1996.

JAMADADE, S. A.; JADHAV, S. V. & PURI, V. "High frequency study of electropolymerised conducting polypyrrole thin film". *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 4201, 2009.

JU, Y. W.; PARK, J. H.; JUNG, H. R. & LEE, W. J. "Electrochemical properties of polypyrrole/sulfonated SEBS composite nanofibres prepared by electrospinning". *Electrochim. Acta*, **52**: 4841, 2007.

KAIBARA, P. S. O. *Preparação e Caracterização de Compósito de Polipirrol (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) / Fibra de Carbono para Catodos em Baterias Secundárias*. São Carlos,

Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Dissertação de mestrado, 114 p.

KANAZAWA, K. K.; DIAZ, A. F.; GILL, W. D.; GRANT, P. M. & STREET, G. B. "Polypyrrole: an electrochemically synthesized conducting organic polymer". *Synthetic Met.*, **1**: 329, 1980.

KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E. & BEGUIN, F. "Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations". *Electrochim. Acta*, **50**: 2499, 2005.

KHOMENKO, V.; RAYMUNDO-PIÑERO, E. & BÉGUIN, F. "A new type of high energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte". *J. Power Sources*, **195**: 4234, 2010.

KIM, B.; TOO, C.; KWON, J.; KO, J. & WALLACE, G. G. "A flexible capacitor based on conducting polymer electrodes". *Synthetic Met.*, **161**: 1130, 2011.

KIM, J. H.; LEE, Y. S.; SHARMA, A. K. & LIU, C. G. "Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors". *Electrochim. Acta*, **52**: 1732, 2006.

KIM, J. Y.; KWANG, H. K. & KIM, K. B. "Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube/polypyrrole composite film electrodes with controlled pore size". *J. Power Sources*, **176**: 396, 2008.

KIM, J.-H.; LEE, Y.-S.; SHARMA, A. K. & LIU, C. G. "Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors". *Electrochim. Acta*, **52**: 1727, 2006.

KIVELSON, S. & HEEGER, A. "Theory of the soliton-lattice to polaron-lattice transition in conducting polymers". *Synthetic Met.*, **17**: 183, 1987.

KÖTZ, R. & CARLEN, M. "Principles and applications of electrochemical capacitors". *Electrochim. Acta*, **45**: 2483, 2000.

LI, J.; ZHAN, H. & ZHOU, Y. "Synthesis and electrochemical properties of polypyrrole-coated poly (2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole)". *Electrochem. Commun.*, **5**: 555, 2003.

LI, Y. "On the large overpotential of the first reduction of polypyrrole perchlorate films in organic solutions". *Electrochim. Acta*, **42**: 203, 1997.

LIU, Y.-C.; HWANG, B.-J.; JIAN, W.-J. & SANTHANAM, R. "In situ cyclic voltammetry-surface-enhanced Raman spectroscopy: studies on the doping-undoping of polypyrrole film". *Thin Solid Films*, **374**: 85, 2000.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. & NEVES, S. D. "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras". *Quim. Nova*, **23**: 204, 2000.

MI, H.; ZHANG, X.; YE, X. & YANG, S. "Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors". *J. Power Sources*, **176**: 403, 2008.

MI, H.; ZHANG, X.; XU, Y. & XIAO, F. "Synthesis, characterization and electrochemical behavior of polypyrrole/carbon nanotube composites using organometallic-functionalized carbon nanotubes". *Appl. Surf. Sci.*, **256**: 2254, 2010.

MILLEN, R. P.; DE FARIA, D. L. A. & TEMPERINI, M. L. "Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados". *Quim. Nova*, **28**: 289, 2005.

NAOI, K.; OURA, Y.; IWAMIZU, Y. & OYAMA, N. "Electrochemical polymerization-despolymerization process of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole". *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 2, 1995.

NOVÁK, P.; RASCH, B. & VIELSTICH, W. "Overoxidation of polypyrrole in propylene carbonate". *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 11, 1991.

OH, J.; KOZLOV, M. E.; KIM, B. G.; KIM, H. K.; BAUGHMAN, R. H. & HWANG, Y. H. "Preparation and electrochemical characterization of porous SWNT-Ppy nanocomposite sheets for supercapacitors applications". *Synthetic Met.*, **158**: 638, 2008.

OTERO, T. & BOYANO, I. "Characterization of polypyrrole degradation by the conformational relaxation model". *Electrochim. Acta*, **51**: 6238, 2006.

OTERO, T. & RODRIGUEZ, J. "Polypyrrole electrogeneration at different potentials in acetonitrile and acetonitrile/water solutions". *Synthetic Met.*, **55**: 1418, 1993.

OTERO, T.; CANTERO, I. & GRANDE, H. "Solvent effects on the charge storage ability in polypyrrole". *Electrochim. Acta*, **44**: 2053, 1999.

OTERO, T.; GRANDE, H. & RODRIGUEZ, J. "Influence of the counterion size on the rate of electrochemical relaxation in polypyrrole". *Synthetic Met.*, **83**: 205, 1996.

PARK, J. H. & PARK, O. O. "Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes". *J. Power Sources*, **111**: 185, 2002.

PICART, S. & GENIÈS, E. "Electrochemical study of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole in acetonitrile". *J. Electroanal. Chem.*, **408**: 53, 1996.

POPE, J. M.; SATO, T.; SHOJI, E.; OYAMA, N.; WHITE, K. C. & BUTTRY, D. A. "Organosulfur/conducting polymer composite cathodes II. Spectroscopic determination of the protonation and oxidation states of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole". *J. Electrochem. Soc.*, **149**: A939, 2002.

RAJAGOPALAN, R. & IROH, J. O. "A one-step electrochemical synthesis of polyaniline–polypyrrole composite coatings on carbon fibers". *Electrochim. Acta*, **47**: 1847, 2002.

RIBEIRO, M. C. C. & SANTOS, P. S. "Espectro eletrônico de absorção e perfil de excitação Raman. Duas faces de uma mesma questão. I.". *Quim. Nova*, **15**: 317, 1992.

ROMERO, A. J. F.; CASCALES, J. J. L. & OTERO, F. "Perchlorate interchange during the process of PPy/PVS films in an acetonitrile medium. A voltammetric and EDX study". *J. Phys. Chem. B*, **109**: 907, 2005.

SANTOS, M.; BROLO, A. & GIROTTO, E. "Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry". *Electrochim. Acta*, **52**: 6141, 2007.

SHARMA, P. & BHATTI, T. "A review on electrochemical double-layer capacitors". *Energy Convers. Manage.*, **51**: 2901, 2010.

SKAARUP, S.; WEST, K.; ZACHAU-CHRISTIANSEN, B. & JACOBSEN, T. "In situ optical spectroscopy of electrochemical doping of polypyrrole". *Synthetic Met.*, **51**: 267, 1992.

SNOOK, G. A. & CHEN, G. Z. "The measurement of specific capacitances of conducting polymers using the quartz crystal microbalance". *J. Electroanal. Chem.*, **612**: 140, 2008.

SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R. & HEEGER, A. "Solitons excitations in polyacetylene". *Phys. Rev. B*, **22**(4): 2099, 1979b.

SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R. & HEEGER, A. "Solitons in polyacetylene". *Phys. Rev. Lett.*, **42**: 1698, 1979a.

SUN, M.; ZHANG, S.; JIANG, T.; ZHANG, L. & YU, J. "Nano-wire networks of sulfur-polypyrrole composites cathode materials for rechargeable lithium batteries". *Electrochem. Comm.*, **10**: 1819, 2008.

WANG, G.; JIN, L.; YE, J. & LI, X. "Electrical and electrochemical properties of poly (2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole)-polyaniline adduct intercalated graphite oxide composites". *Mater. Chem. Phys.*, **122**: 224, 2010.

YAKUSHI, K.; LAUHLAN, L.; CLARKE, T. & STREET, G. "Optical study of polypyrrole perchlorate". *J. Chem. Phys.*, **79**: 4774, 1983.

YE, S. & BÉLANGER, D. "A new polypyrrole/disulfide electrode studied by electrochemistry and the electrochemical quartz crystal microbalance". *J. Phys. Chem.*, **100**: 15848, 1996.

ZHANG, H.; WANG, J.; SHAN, Q.; WANG, Z. & WANG, S. "Tunable electrode morphology used for high performance supercapacitor: polypyrrole nanomaterials as model materials". *Electrochim. Acta*, **90**: 535, 2013.

ZHANG, Q-W.; ZHOU, X. & YANG, H-S. "Capacitance properties of composite electrodes prepared by electrochemical polymerization of pyrrole on carbon foam in aqueous solution". *J. Power Sources*, **125**: 141, 2004.

ZOPPI, R. A. & DE PAOLI, M. A. "Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais". *Quim. Nova*, **16**: 560, 1993.