

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE UM CAPACITOR

ELETROQUÍMICO POLIMÉRICO

Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca

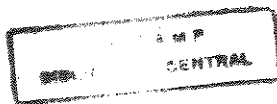
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Orientador

Campinas-SP

(1997)



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	T/UNICAMP
	F 733d
V.	Ex.
TOMBO BC	32367
PROC.	284/97
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	03/12/97
N.º CPD	

CM-00103869-7

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

F733d Fonseca, Carla Maria Nascimento Polo da
Desenvolvimento de um capacitor eletroquímico poli-
mérico / Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca. -- Cam-
pinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campi-
nas. Instituto de Química.

1. Polímero condutor. 2. Eletrólito sólido. I. De
Paoli, Marco.Aurelio. II. Universidade Estadual de Cam-
pinas. Instituto de Química. III. Título.

*Aos meus pais,
pela vida e amor.
Ao Germano, Thiago e Lucas,
pelo amor e o carinho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Marco pela amizade e orientação.

Ao Davi pela amizade e colaboração neste trabalho.

À Annette pela amizade e pela força dada durante todo o trabalho.

Ao meus irmãos Rogerio e Rodrigo e a comadre Elaine, pelo carinho e apoio.

À Silmara pela amizade e compreensão nos momentos difíceis.

À Rita pela colaboração no trabalho, pela força e amizade.

À Marcia e ao Wilson pela amizade e colaboração no trabalho.

Ao Valmir pela paciência em resolver nossos eternos problemas computacionais e amizade.

Ao Emerson e Oscar pela amizade e apoio técnico nos computadores.

Aos colegas de grupo Ana Flávia, Lilitana, Milena, Milene, Patricia, Roselena, Daltamir, Sergio, Walter, Marcio e Dermerval, e a todos do laboratório pelo convívio sempre agradável e companheiro que deixará saudades.

A todos os professores e funcionários que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq/RHAE e FAEP pelas bolsas concedidas.

INFORMAÇÕES CURRICULARES

Doutorado em Ciências

Título: “Desenvolvimento de um capacitor eletroquímico polimérico”

Orientação: Prof. Marco-Aurelio de Paoli

Instituto de Química , “Laboratório de polímeros condutores e reciclagem”

Universidade Estadual de Campinas, 1997.

Mestre em Química,

Título: “Eletrocromismo em filmes finos de óxido de cobalto”

Orientação: Prof. Marco-Aurelio de Paoli

Instituto de Química , “Laboratório de polímeros condutores e reciclagem”

Co-orientação: Prof. Annette Gorenstein

Instituto de Física, “Laboratório de opto-eletroquímica”

Universidade Estadual de Campinas, 1992.

Bacharel em Química,

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 1990.

2.1 - PUBLICAÇÕES

G. Goulart, N. H. T. Lemes, C. N. Polo Da Fonseca e M.-A. De Paoli.”*Solid Polymeric Electrolytes based on Poly(Epiclorohydrin)*”, Solid States Ionics, **93**, (1997), 105

R. A. Zoppi, C. N. P. da Fonseca, M.-A. De Paoli e S. P. Nunes “*Solid Electrolytes Based on poly(amida 6 - b- ethilene oxide)*” Solid States Ionics, **91**, (1996), 123.

C. N. Polo da Fonseca, Marco-A. De Paoli e A. Gorenstein, “*Electrochromism in cobalt oxide thin films grown by anodic electroprecipitation*”, Solar Energy Mat. and Solar cells, **33** (1994) 73.

W. Estrada, M.C.A. Fantini, S.C. de Castro, C. N. Polo da Fonseca e A. Gorenstein, "*R.F. sputtered electrochromic cobalt oxide coating: Structural, optical and electrochemical characterization*", J. Appl. Phys. 74 (1993) 5835.

W. Estrada, M.C.A. Fantini, C. N. P. Fonseca, Sandra C. de Castro e A. Gorenstein, "*Filmes finos eletrocromicos de CoO_x depositados por sputtering r.f.*", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 11, 1 (1992) 54-58.

C.N. Polo da Fonseca, M.A. de Paoli e A. Gorenstein, "*The electrochromic effect in cobalt oxide thin films*", Advanced Materials, 3 (1991) 553.

C. N.P. da Fonseca e M- A. Paoli "*Polyaniline as active material in solid electrochemical capacitor*" submetido ao J. Electrochim. Acta.

S. Das Neves, C. N. Polo da Fonseca e M- A De Paoli, "*Photoelectrochemical characterization of Electrodeposited Polyaniline*" no prelo Synth. Metals.

S. Das Neves, C. N. Polo Da Fonseca, S. Hartinger e M-A De Paoli "*Application of photoelectrochemical impedance spectroscopy analysis to polyaniline*" submetido ao J. Electrochem. Soc.

J.M. Sansiñena, V. Olazábal, T.F. Otero, C..N. Polo da Fonseca e Marco-A. De Paoli "*A solid state artificial muscle based on polypyrrole and a solid polymeric electrolyte working in air*" no prelo, Chem Comm.

C.N.P.da Fonseca, M. A. Silva, M. I. Felisberti e M-A.De Paoli "*Solid Electrolytes Based on the Poly(epychlorhydrin-co-ethylene oxide)/Poly(ethylene oxide) blend*" em preparação.

C. N. P. da Fonseca, W. A. Gazotti Jr. e M-A. De Paoli "*A new electrochemical polymeric capacitor using an elastomeric conductive blend as electrode material*" em preparação

C.N. P. Fonseca, D. M. Soares e M-A . De Paoli “Change proprieties viscoelastic in polyaniline film coated quartz crystal” em preparação.

CONGRESSOS INTERNACIONAIS

C. N.P. da Fonseca e M- A. Paoli “*Polyaniline as active material in solid electrochemical capacitor*” invited lecture 48 th Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry, Paris, França, 1-6 setembro 1997.

C.N.P.da Fonseca, M. A. Silva, M. I. Felisberti e M-A.De Paoli “*Solid Electrolytes Based on the Poly(epychlorhydrin-co-ethylene oxide)/Poly(ethylene oxide) blend*” V Simpósio Latinoamericano de Polímeros, III Simpósio Iberoamericano de Polímeros Mar Del Plata, Argentina, december 2-5 1996

C. N. P. da Fonseca , R. A. Zoppi , S. P. Nunes e M.-A. De Paoli “*Caracterização de Híbridos Eletrólitos poliméricos Constituídos de PEBAX/ SiO₂ /LiClO₄*” invited lecture V Simpósio Latinoamericano de Polímeros, III Simpósio Iberoamericano de Polímeros Mar Del Plata, Argentina, december 2-5 1996.

S. das Neves, C. N. P. Fonseca e M-A. De Paoli “*Aplication of Polyaniline/Cellulose Acetate in Photoelectrochemical Devices*” V Simpósio Latinoamericano de Polímeros, III Simpósio Iberoamericano de Polímeros Mar Del Plata, Argentina, december 2-5 1996

C.N.P.da Fonseca, W, A. Gazotti e M-A De Paoli, “*An electrochemical capacitor using a blend of poly(o-metoxo aniline) and poly ethylene oxide-co-epychorohydrin*”, invited lecture 47 th Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry, Veszprém Hungary, september 1-6, 1996

R. A. Zoppi, C. N. Polo da Fonseca, M-A De Paoli e S. P. Nunes, “*Syntesis and Characterization of a New Polymeric Electrolyte- PEBAX/ LiClO₄*.” 47th Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry, Veszprém Hungary, september 1-6, 1996

C.N.P da Fonseca, M.A. de Paoli, A. Gorenstein e R.M. Torresi, “*Estudo eletrogravimétrico de filmes de oxi-hidróxido de Cobalto*”, XI Congresso Iberoamericano de Electroquímica-IX Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, Águas de Lindóia, 4-9 abril 1994.

C. N. P. Fonseca, E. B. Castro, C. A. Gervasi e Jorge R. Vilche, “*Characterization of Passive layers formed on cobalt by electrochemical methods*”, XI Congresso Iberoamericano de Electroquímica-IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia, 4-9 abril 1994.

C.N.P. Polo da Fonseca, W. Estrada, R.M. Torresi e A. Gorenstein, “*Reversible optoelectrochemical changes of cobalt oxide thin films*”, 43rd Meeting of the ISE, Cordoba, Argentina, setembro 1992, Abstract 4-48.

A. Gorenstein, C.N.P. Fonseca e R. Torresi, “*Electrochromism in cobalt oxyhydroxide thin films*”, Proceedings SPIE vol. 1536, Optical Materials Technology for Energy efficiency and Solar Energy Conversion X, p. 104, 1991 (San Diego, Ca, USA, julho 1991).

CONGRESSOS NACIONAIS

C. N. P. da Fonseca D. M. Soares e M-A de Paoli “*Estudo da rigidez da polianilina utilizando uma microbalança de cristal de quartzo*” X- simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Carlos 27-30 de outubro de 1996

S. das Neves, C. N. P. da Fonseca e M-A de Paoli “*Estudo Fotoeletroquímico da polianilina*”, X- simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Carlos 27-30 de outubro de 1996.

C. N. Polo da Fonseca , D. M. Soares e M-A De Paoli, “*Caracterização da Polianilina quanto as Propriedades viscoelásticas utilizando uma microbalança de cristal de quartzo*” Trabalho premiado na 19 Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, maio 1996,

C.N. Polo da Fonseca e M.A. De Paoli “*Propriedades Eletroquímicas do eletrólito polimérico Poli(epiclorohydrin co- oxido de etileno)/ LiClO₄ para aplicação em capacitores eletroquímicos*” 18 Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, maio 1995.

R. A. Zoppi, C. N. Polo da Fonseca M-A De Paoli e S. P. Nunes “*Eletrólito sólido polimérico: Síntese e caracterização de misturas de pebax e LiClO₄*.” 3º Congresso Brasileiro de Polímeros Rio de Janeiro, RJ 1995

C.N.P. Da Fonseca, M.A. De Paoli, A. Gorenstein e R.M. Torresi, “*Estudo eletrogravimétrico de filmes finos de oxi-hidróxido de cobalto*”, XI Congresso IberoAmericano de Eletroquímica e IX SIBEE, Aguas de Lindóia, S.P. 1994.

C.N. Polo da Fonseca, M.A. De Paoli, R.M. Torresi e A. Gorenstein, “*Eletrocromismo em filmes finos de hidróxido de cobalto*”, VIII SIBEE, Campinas, abril 1992.

W. Estrada, C.N. Polo da Fonseca, Sandra G. Castro, A. Gorenstein e M. Fantini, “*Filmes finos eletrocromicos de CoO_x depositados por r.f. sputtering*”, XIII CBRAVIC, Campinas, 21-24 julho 1992.

C.N. Polo da Fonseca, R.M. Torresi e A. Gorenstein, “*Eletrocromismo em filmes finos de óxido de cobalto*”, 14 Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, maio 1991.

C.N. Polo da Fonseca, S. Cordoba de Torresi, A. Gorenstein e R.M. Torresi, “*Aplicações da microbalança a cristal de quartzo em estudos eletroquímicos*”, 14 Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, maio 1991.

C.N. Polo da Fonseca, C.R. Carvalho, R.M. Torresi, S.C. Torresi, F. Decker e A. Gorenstein, “*Intercalação em filmes finos eletrocromicos de óxidos de metais de transição*”, XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, MG, abril 1991.

ABREVIACÕES

Pani - polianilina

Ppy - polipirrol

P3met - poli(3-metil-tiofeno)

PEO - poli(óxido de etileno)

PVC - poli(cloreto de vinila)

DSC - calorimetria diferencial de varredura

TGA - análise termogravimétrica

Tg - temperatura de transição vítrea

Tm - temperatura de fusão

ΔH_f - entalpia de fusão

ΔH_c - entalpia de cristalização

VTF - Vogel-Tamman-Fulcher

σ - condutividade iônica

K - constante de Boltzman

R - constante dos gases

A - número de portadores de carga

E - energia de ativação

T_o - temperatura crítica

ECS - eletrodo de calomelano saturado

ET - eletrodo de trabalho

EA - eletrodo auxiliar

ER - eletrodo de referência

f - frequência em Hz

ΔF - variação da frequência de ressonância do cristal de quartzo

$\Delta R'$ - variação da resistência de ressonância do cristal de quartzo

Δm - variação de massa

μ - módulo de cisalhamento

ρ_o - densidade do cristal de quartzo

ρ_l - densidade do líquido

η - viscosidade
 k - fator de acoplamento eletro-mecânico
 L - indutor
 C - capacitor
 R - resistor
 C_A - capacitância de carga armazenada
 C_L - capacitância de carga liberada
 Q_A - carga armazenada
 Q_L - carga liberada
 $\eta_{\text{coulombica}}$ - eficiência coulombica
 ΔV - diferença de potencial entre os eletrodos
 E_{carga} e E_{descarg} - energia de carga e descarga
 η_E - eficiência energética do capacitor
 R_e - resistência do dispositivo
 iR - queda ôhmica
 P_{carga} e P_{descarg} - potências de carga e de descarga
 ω - frequência em rads^{-1}
 R_{tc} - resistência de transporte de carga
 R_l - resistência limite
 C_{DL} - capacitância de dupla camada
 C_l - capacitância limite
 Z_w - impedância de Waburg
 $Z(\omega)$ - impedância complexa
 $R_e(\omega)$ - parte real da impedância complexa
 $Im(\omega)$ - parte imaginária da impedância complexa

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	1

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO GERAL

I-1 INTRODUÇÃO GERAL	2
I-2 REFERÊNCIAS	6

CAPÍTULO II-OBJETIVOS

II-1 OBJETIVOS	7
----------------	---

CAPÍTULO III- ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS

III-1 INTRODUÇÃO	8
III-2 OBJETIVOS	15
III-3 EXPERIMENTAL	16
III-3.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	16
III-3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	18
III-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
III-4.1 POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO)	20
a) Análise Térmica	21
b) Janela de Estabilidade Eletroquímica	26
c) Condutividade Iônica	27
III-4.2 POLI(AMIDA-6-b-ÓXIDO DE ETILENO)	32
a) Análise Térmica	32
b) Janela de Estabilidade Eletroquímica	36
c) Condutividade Iônica	37
III-4.3 BLENDAS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO)/	

POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO)	40
a) Análise Térmica	41
b) Janela de Estabilidade Eletroquímica	46
c) Condutividade Iônica	47
III-5 CONCLUSÕES	49
III-6 REFERÊNCIAS	51
 CAPÍTULO IV- ELETRODOS DE POLIANILINA	
IV-1 INTRODUÇÃO	54
a) Materiais Eletroativos	54
b) Microbalança de Cristal de Quartzo	56
IV-2 OBJETIVOS	63
IV-3 EXPERIMENTAL	64
IV-3.1 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	64
IV-3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	65
IV-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
IV-4.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PANI	66
IV-4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PANI	70
IV-4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	76
IV-5 CONCLUSÕES	78
IV-6 REFERÊNCIAS	79
 CAPÍTULO V-CAPACITOR ELETROQUÍMICO POLIMÉRICO	
V-1 INTRODUÇÃO	81
V-2 EXPERIMENTAL	88
V-3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
V-3.1 CRONOPOTENCIOMETRIA	89
V-3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	95

V-3.3 CORRENTE DE ESCOAMENTO	101
V-4 CONCLUSÃO	102
V-5 REFERÊNCIAS	103
 CAPÍTULO VI-CONCLUSÕES GERAIS	 104

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UM CAPACITOR ELETROQUÍMICO POLIMÉRICO.

Aluna: Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores - Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

Palavras Chave: polímero condutor, eletrólito sólido polimérico e capacitor eletroquímico.

Os polímeros condutores eletrônicos representam uma classe interessante de materiais para uso em dispositivos eletroquímicos. Estes materiais apresentam importantes características tais como, mudança de seu estado eletrônico de não condutor a condutor eletrônico através de processos redox, e mudança de coloração através da aplicação de um potencial externo (eletrocromismo). A aplicação dos polímeros condutores como material ativo, nos eletrodos dos capacitores eletroquímicos, é uma das suas mais recentes aplicações.

Neste trabalho, estudou-se três diferentes capacitores eletroquímicos de configuração sólida, tendo como material ativo a polianilina (Pani) e três diferentes tipos de eletrólitos sólidos poliméricos.

Realizaram-se estudos referentes à melhor condição de síntese da polianilina através de experimentos com uma microbalança de cristal de quartzo, onde observou-se a influência da temperatura e do método de síntese eletroquímica, durante o crescimento e a caracterização eletroquímica dos filmes formados.

Os eletrólitos sólidos, poli (epiclorohidrina-co-óxido de etileno), poli(amida-6-b-óxido de etileno) e a blenda de poli (epiclorohidrina-co-óxido de etileno) com poli (óxido de etileno), foram estudados quanto à sua condutividade iônica, janela de estabilidade eletroquímica e propriedades térmicas, variando-se a concentração do sal (LiClO_4) e a temperatura.

O dispositivo que apresentou melhor desempenho foi o capacitor composto de Pani// blenda/ LiClO_4 // Pani. Durante 5000 ciclos de carga e descarga, este apresentou valores de capacitância de 36 mFcm^{-2} e eficiência Coulombica de 99 %.

ABSTRACT**DESENVOLVIMENTO DE UM CAPACITOR ELETROQUÍMICO
POLIMÉRICO**

Author: Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca

Supervisor: Marco-Aurelio De Paoli

Laboratório de Polímeros Condutores - Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

Conducting polymers represent an interesting class of materials for using in electrochemical devices. These materials have important characteristics such as; changing from no conductor electronic state to conductor electronic state by redox process and changing of coloration by the application of an extern potential (electrochromism). The utilization of conducting polymers as an active material on electrodes of electrochemical capacitors is one of the most recent applications.

In this work we studied three different solid electrochemical capacitors having polyaniline (Pani) as the active polymer and three types of polymeric solid electrolytes.

Using a quartz crystal microbalance, the best condition for polyaniline synthesis were investigated. The influence of the temperature and the method electrochemical synthesis , during the growth and electrochemical characterization of the films, were studied.

Solid electrolytes based on poly(epichlorhydrin-co-ethylene oxide), poli(amide 6-b-ethylene oxide) and poly (ethylene oxide)/ poly(epichlorhydrin-co-ethylene oxide) blends were investigated as an ionic conductor. The electrochemical stability window was determined as a function of the salt (LiClO_4) concentration and temperature.

The best performance was observed for the sistem Pani// poly (ethylene oxide)/ poly(epichlorhydrin-co-ethylene oxide) blends / LiClO_4 /Pani. During 5000 cycles of charge and discharge, it showed a capacitance value of 36 mFcm^{-2} and a coulombic efficiency of 99%.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

*“A ciência é parte integrante da cultura.
Ela não é uma coisa estranha,
como um misterioso sacerdócio.
É uma das glórias da tradição intelectual humana”.*
S. J. Gould

I- INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores eletrônicos são constituídos por cadeias carbônicas que possuem duplas ligações conjugadas. A principal característica de um polímero condutor eletrônico é a mudança de sua condutividade elétrica devido aos processos de oxi-redução. A condutividade elétrica e as propriedades eletroquímicas destes materiais devem-se à conjugação de cadeias poliméricas longas, ou seja, através de unidades repetitivas que interagem *via* sistema de elétrons π . A supressão de um elétron deslocalizado leva o polímero de um estado pouco condutor (ou do estado neutro) a condutor (ou estado oxidado). A condutividade elétrica destes materiais vai desde 10^{-7} até 10^5 Scm^{-1} [1].

As reações de oxidação e de redução nos polímeros condutores foram denominadas como dopagem-*p* e dopagem-*n*, respectivamente, por analogia com a dopagem de um semicondutor clássico, como o silício. Entretanto, o comportamento dos polímeros condutores é basicamente diferente de um semicondutor inorgânico clássico, pois a quantidade de dopante nestes materiais (0,01 a 0,1 M) é muito maior que nos semicondutores (10^{-8} a 10^{-5} M). A dopagem-*p* nos polímeros condutores refere-se à oxidação do polímero, como por exemplo no caso do poliacetileno, reação (1):



Este tipo de dopagem pode ocorrer tanto quimicamente como eletroquimicamente. A inserção de um ânion na cadeia polimérica ocorre para preservar a eletroneutralidade do sistema, reação (2):



Analogamente para uma dopagem-*n*, o polímero condutor é reduzido e a eletroneutralidade é mantida através da inserção de um cátion segundo as reações (3 e 4):



De maneira geral, as aplicações dos polímeros condutores eletrônicos são devidas às suas propriedades que são: a condutividade e o eletrocromismo. Assim, diversos campos são explorados, como por exemplo:

- dispositivos eletrocromáticos [2]
- baterias recarregáveis [3]
- capacitores eletroquímicos [4]
- sensores e outros [5].

O primeiro polímero orgânico a apresentar alta condutividade foi o poliacetileno (10^{-2} a 10^5 Scm^{-1}) [6]. Entretanto, estudos referentes às baterias de poliacetileno demonstraram que o material é extremamente instável termicamente na presença de oxigênio ou de umidade do ar [7]. Outros polímeros condutores têm sido extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades. Dentre eles estão os poliheterocíclicos com anéis de cinco membros como, o polipirrol, o politiofeno, o poli(3-metil-tiofeno), etc, e os poliaromáticos como, o poli(p- fenileno), o poli(sulfeto de p- fenileno) e a polianilina, entre outros. Estes materiais apresentam uma melhor estabilidade ao oxigênio e à umidade do ar, associados à melhor estabilidade a um grande número de processos redox. A Figura I-1 apresenta a estrutura dos polímeros condutores mais estudados.

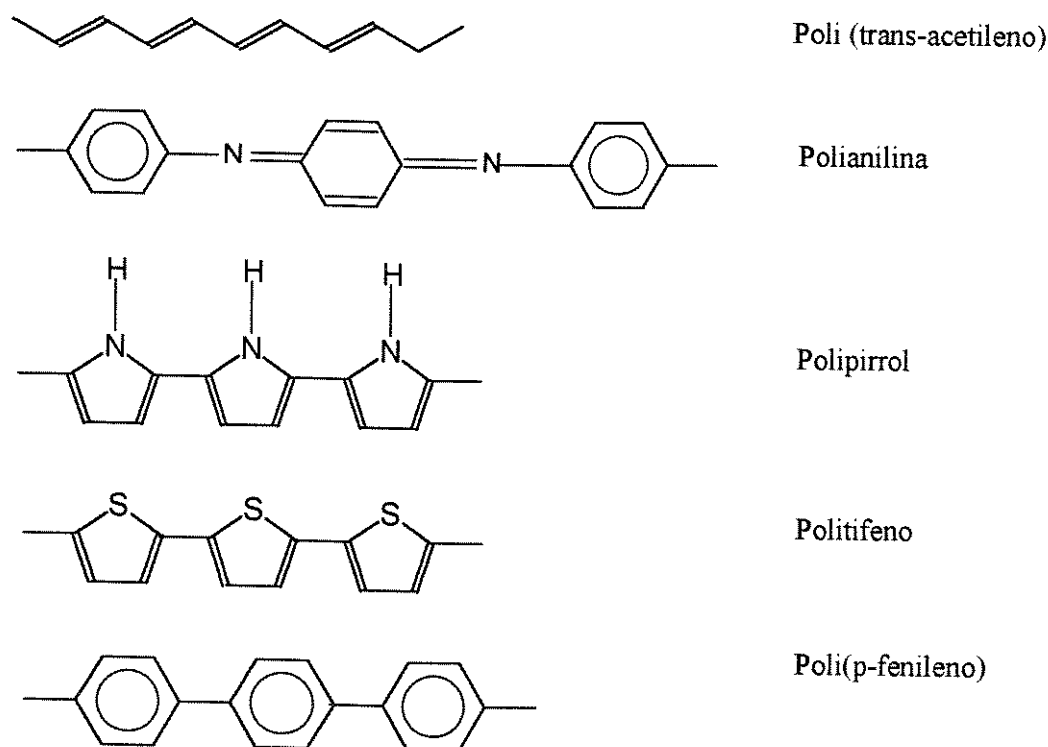


Figura I-1 Estrutura de alguns dos polímeros condutores mais estudados.

Nesta década, materiais à base de polianilina (Pani) têm sido foco de grande interesse tecnológico pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem e baixo custo [8]. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas, como a fabricação de baterias recarregáveis[9] (hoje no Japão se dispõe de baterias recarregáveis tipo “botão”, produzidas a nível comercial [10]), a preparação de membranas de separação de gases [11], de dispositivos de proteção contra corrosão [12], de músculo artificial [13], a construção de células fotovoltaicas [14], etc. Além disso, a polianilina atingiu recentemente condutividades da ordem de 10^4 Scm^{-1} para polímeros de alto peso molecular uniaxialmente orientados[15].

A polianilina pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se um oxidante apropriado, ou na forma filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. A síntese química convencional da Pani tem a vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde [16,17].

Por outro lado, a síntese dos polímeros condutores por *via* eletroquímica oferece algumas vantagens em relação ao crescimento químico, principalmente a obtenção de um produto limpo diretamente depositado sobre a superfície do eletrodo, sem que haja a necessidade de se extrair reagentes. As reações são geralmente efetuadas a temperatura ambiente e a espessura do material pode ser monitorada pela carga envolvida no processo de síntese [8,18]. A primeira síntese eletroquímica de tais polímeros foi realizada por Letheby [19]. Neste trabalho o autor descreve que a oxidação anódica da anilina ocorre em uma solução de ácido sulfúrico diluído, e que o pó brilhante de cor azul escuro depositado sobre um eletrodo de platina era insolúvel em água, álcool e outros solventes orgânicos. Desde então, este princípio tem sido usado para obter vários polímeros condutores como polianilina, polipirrol, poli(metiltofeno) e outros.

O alto grau de desenvolvimento de equipamentos elétricos levou à necessidade de dispositivos de armazenamento de energia, associado a um curto tempo de carga e descarga. Dependendo dos requisitos de tempo de carga e descarga de energia, os capacitores eletroquímicos podem satisfazer esta necessidade, sendo uma das mais recentes áreas de interesse para a aplicação dos polímeros condutores [20].

A resistência interna de um capacitor eletroquímico deve-se principalmente ao eletrólito utilizado. Atualmente os estudos na área de eletrólitos estão concentrados na obtenção de eletrólitos sólidos. Estes materiais devem possuir principalmente alta condutividade iônica ($\sigma > 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$), dentre outros requisitos que estarão apresentados mais detalhadamente no capítulo III.

Este trabalho foi dividido em seis capítulos:

- I- **Introdução geral** - onde é apresentada uma visão global dos polímeros condutores e suas possíveis aplicações.
- II- **Objetivos**- são mostrados os objetivos deste trabalho.
- III- **Eletrólitos sólidos poliméricos**- é descrita preparação e a caracterização de três diferentes eletrólitos sólidos poliméricos.
- IV- **Eletrodos de polianilina** - nesta etapa os eletrodos de Pani foram caracterizados durante a síntese e durante os processos redox, através da técnica eletrogravimétrica.
- V- **Capacitor eletroquímico polimérico**- é apresentada a montagem e a caracterização de três diferentes capacitores eletroquímicos.
- VI- **Conclusões gerais** - são apresentadas as conclusões finais.

I-1 REFERÊNCIAS

- 1 P. J. Peerce e A. J. Bard; *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 97, (1980).
2. W. Gazoti Jr., R. Faez e M.-A. De Paoli; *J. Electroanal. Chem.*, **451**, 107, (1996).
3. C. Arbizzani, A. M. Marinangeli, M. Mastragostino; T. Hamaide e A. Guyot; *Synth. Met.*, **41-43**, 1147, (1991).
4. A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld e J. P. Ferraris; *J. Power Source*, **47**, 89, (1994).
5. E. W. Paul, A. J. Ricco e M. S. Wrightton; *J. Phys. Chem.*, **89**, 1441, (1985).
6. H. Naarmann e N. Theophilous; *Synth. Met.*, **22**, 1, (1987).
7. A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl e A. J. Heeger; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1858, (1987).
8. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis; *Synth. Met.*, **36**, 139, (1990).
9. S-C. Huang, S-M. huang e R. B. Kaner; *Synth. Met.*, **55-57**, 4047, (1993).
10. T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima e T. Kawagoe; *Polym. Adv. Techn.*, **1**, 33, (1990).
11. M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reis e R. B. Kaner; *Science*, **252**, 1412, (1991).
12. B. Wess; *Adv. Mat.*, **6**, 222, (1994).
13. K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min e A. G. MacDiarmid; *Synth. Met.*, **71**, 2211, (1995)
14. R. A. Zoppi e M- A De Paoli; *Quim. Nova*, **16**, 560, (1993)
15. P. N. Adams, P. J. Laughlin e A. P. Monkman; *Solid States Commun.*, **91**, 875, (1994).
16. S. K. Manohar, A. G. Macdiarmid e A. J. Epstein; *Synth. Met.*, **41-43**, 711, (1991).
17. Y. Sun, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 529, (1990)
18. B. Wang, J. Tang e F. Wang; *Synth. Met.*, **18**, 324, (1987).
19. H. Letheby; *J. Chem. Soc.*, **15**, 161, (1862).
20. B. E. Conway; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539, (1991).

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

*“The goal of science is order. Science is constructed from facts
just as a house is constructed from stones,
but an accumulation of facts is mores a science than a pile stones is a house”.*
H. Poincaré

II-OBJETIVOS

Existe um grande interesse no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos de configuração sólida. A criação de novos materiais visa melhorar as suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo, estabilidade química ao ambiente, flexibilidade, aumento da condutividade iônica e eletrônica, etc, para futuramente serem empregados nestes dispositivos.

O objetivo principal deste trabalho é a montagem de um capacitor eletroquímico de configuração sólida, composto de eletrodos de polianilina como material ativo, e um eletrólito sólido polimérico. Para isso as melhores condições de síntese da Pani foram estudadas, visando a obtenção de um material resistente a vários ciclos de carga e descarga. Determinou-se também, o melhor eletrólito sólido quanto à condutividade iônica, à janela de estabilidade eletroquímica e estabilidade térmica, dentre os três eletrólitos estudados para a produção do dispositivo.

III-1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os eletrólitos poliméricos baseados em sais de lítio (LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , etc) dissolvidos em uma matriz polimérica, vêm recebendo grande atenção devido ao seu alto potencial em aplicações em dispositivos eletroquímicos, como por exemplo, baterias recarregáveis de lítio, dispositivos eletrocromáticos, capacitores eletroquímicos e outros. Os primeiros eletrólitos sólidos estudados foram os cristais inorgânicos, como Li_3N e AgI , com condutividade iônica de 200 Scm^{-1} e a β - alumina com faixa de condutividade iônica de 10^{-3} a 10^0 Scm^{-1} . Estes eletrólitos foram utilizados no desenvolvimento de supercondutores iônicos e baterias [1,2]. No entanto, a processabilidade de cristais inorgânicos é bastante complicada, sendo este um dos principais inconvenientes para a sua aplicação em larga escala. A complexidade de preparação e de produção do dispositivo estimularam o interesse nos eletrólitos amorfos que são facilmente preparados e manipulados [3].

Os eletrólitos sólidos poliméricos, apresentam propriedades muito atraentes, como por exemplo: baixo peso molecular, possibilidade de formação de filmes finos e flexíveis, bom contato físico com os eletrodos, uma grande variedade de modificações químicas e baixo custo. O primeiro trabalho utilizando um eletrólito polimérico foi desenvolvido por Writght e cols. [4] em 1976. O material estudado foi o poli(óxido de etileno) contendo sais inorgânicos dissolvidos na matriz polimérica. Este novo material apresentava condutividade iônica de 10^{-8} a 10^{-9} Scm^{-1} a temperatura ambiente e 10^{-4} Scm^{-1} a 100°C . Entretanto, o desenvolvimento dos polímeros condutores iônicos começou a aumentar, somente após a utilização deste material em baterias de alta densidade de energia, proposta por Armand e cols. [8].

A principal característica destes materiais é o poder de solvatação da matriz polimérica, através de interações do cátion dos sais metálicos alcalinos com os pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo (-O-, -S-, -N-, -P-) presente no polímero. Esta interação ocorre *via* ácido-base de Lewis, onde o cátion atua como um ácido (receptor de elétrons), e o heteroátomo como uma base de Lewis com baixa polaridade (doador de elétrons). Esta habilidade particular de solvatar estes sais dão a estes eletrólitos poliméricos valores de condutividades apreciáveis, da ordem de 10^{-5} Scm^{-1} a temperatura ambiente. A ordem de estabilidade para a coordenação de um íon de metal alcalino ou alcalino terroso em diferentes heteroátomos está apresentada a seguir:



As principais forças que contribuem significativamente para a solvatação dos cátions nos eletrólitos poliméricos são:

- Interações eletrostáticas, incluindo íon-dipolo, íon-quadrupolo e forças dipolo-dipolo,
- Interações específicas de ácido base de Lewis resultando na formação de ligações coordenadas,
- Interações não eletrostáticas, como por exemplo forças de van der Waal's e energias associadas com a formação de conformações na cadeia principal, causada por rotações requeridas para otimizar a posição de coordenação dos íons.

No caso dos ânions, existem várias evidências que indicam que estes íons não são solvatados por solventes, como éteres de baixo peso molecular [5]. Os ânions são geralmente grandes e maleáveis, possuem baixa energia de ligação, baixa propensão a formar pares de íons compactos e provavelmente participam das ligações íon-polímero devido à sua polarisabilidade. Os ânions mais utilizados nos eletrólitos poliméricos são o ClO_4^- e o BF_4^- .

A formação de um eletrólito polimérico é controlada primeiramente pela magnitude da energia de solvatação do cátion e da energia de retículo do sal. A energia livre de solvatação é determinada pela distância das sequências dos grupos de coordenação da cadeia principal, e pela habilidade das cadeias em formar interações íon-polímero do tipo intra e/ou inter polímero.

A maioria dos trabalhos realizados em eletrólitos poliméricos têm sido baseada nos poliéteres, como por exemplo, o poli(óxido de etileno) (PEO), e poli(óxido de propileno) (PPO). Além destes materiais existem vários outros, dentre os quais estão os eletrólitos poliméricos formados a partir da polimerização de iminas $\text{CH}_3\text{-CH=NH}$ resultando nas poliaminas $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$; os poli(sulfetos de etileno) $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_n$; os poliésteres; a poli(vinilpirrolidona), PVP; os poli(β -propiolactona), PPL e os polissilanos.

O sistema PEO-sal apresenta natureza polifásica, isto é, o diagrama de fases deste complexo possui uma fase cristalina com ponto de fusão de 60°C , rica em sal e uma fase

amorfa contendo o sal dissolvido. A condutividade iônica nestes materiais foi inicialmente atribuída ao retículo cristalino linear, em concordância com os eletrólitos inorgânicos. Entretanto, após os estudos de condutividade iônica realizados em compósitos PEO amorfo/sal de lítio (faixa de condutividade = 10^{-6} a 10^{-4} Scm^{-1}) e PEO normal/sal de lítio (faixa de condutividade = 10^{-7} a 10^{-8} Scm^{-1}) a temperatura ambiente, observou-se que a fase cristalina apresenta baixa condutividade iônica e o transporte dos íons ocorre principalmente nas regiões amorfas [6].

O mecanismo de transporte iônico nos eletrólitos poliméricos foi inicialmente baseado no “hopping” ou saltos, de cátions nos sítios vazios do polímero regular. Este mecanismo foi sugerido inicialmente, por ter sido aplicado em condutores iônicos inorgânicos. No entanto, a complexação polímero-sal ocorre nas regiões amorfas e não nas cristalinas [7,8] estando portanto, relacionada com o movimento segmental das cadeias poliméricas, iniciando-se acima da temperatura de transição vítrea, T_g , do polímero. O PEO forma interações diretas com Li^+ através dos átomos de oxigênio, atuando como doadores de elétrons para o Li^+ . Esta propriedade dos poliéteres em atuar como polímeros hospedeiros é em parte devido à sua flexibilidade, que permite uma eficiente coordenação do cátion com mais de um heteroátomo.

Um modelo bastante utilizado para explicar a dependência da condutividade iônica nos eletrólitos poliméricos em função da temperatura, é o modelo de volume livre dado pela equação de Vogel-Tamman-Fulcher, VTF. A primeira interpretação microscópica da equação de VTF foi dada por Cohen e col. [9]. Eles consideraram um conjunto de átomos idênticos fora de interações elétricas, cada um deles preso em uma “gaiola” formada por heteroátomos vizinhos mais próximos. No caso dos complexos polímero-sal, ambas as espécies, cátions e ânions estão supostamente dissociadas, isto é, não interagem uma com a outra, e podem ser solvatadas pela cadeia polimérica. O espaço deslocado ao redor de um íon solvatado está em posição de equilíbrio dentro da cadeia polimérica, e é definido como uma célula de um determinado volume, (V_0), que se expande à um volume V , com o aumento da temperatura. O excesso de volume, (V_f), provocado por este aumento de temperatura é considerado volume livre, $V_f = V - V_0$. Uma transferência de volume livre permite o deslocamento catiônico como representado pelo esquema a seguir:

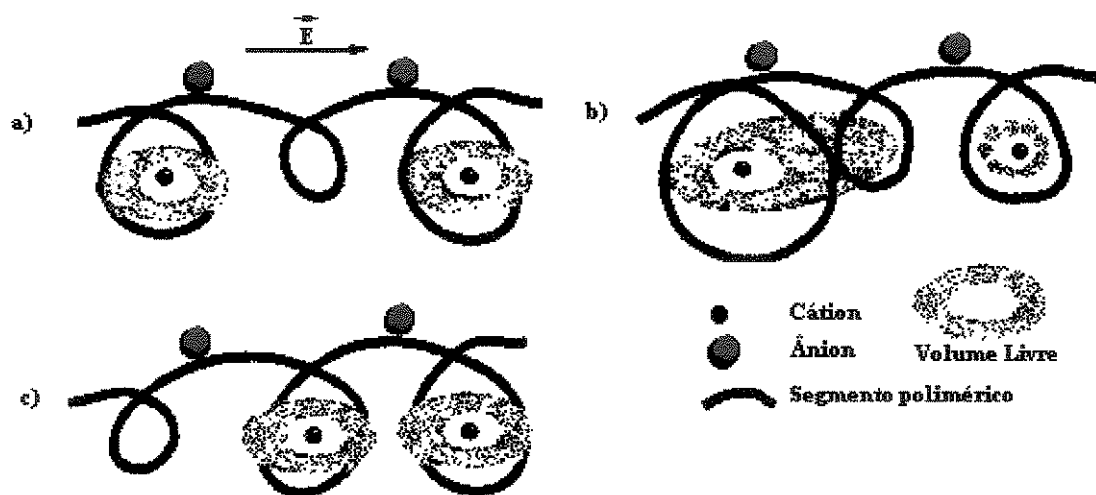


Figura III-1 Migração catiônica segundo o mecanismo de volume livre. (a) Local deslocado por dois cátions solvatados, definindo duas células iguais, nas quais a cor amarela representa o volume livre; (b) transferência de um volume livre para um sítio vizinho mais próximo; (c) deslocamento do cátion seguido de uma redistribuição do volume livre [9].

Papke e cols. [10, 11] analisaram as interações íon-polímero através de espectroscopia Raman e infravermelho, IV, utilizando como sistema o poli(óxido de etileno)-sal de metal alcalino. Em alguns espectros de IV, foi observada uma estrutura nova e fina em algumas bandas vibracionais, indicando que a conformação do polímero na presença do sal era similar ao do PEO puro, mas não idêntica. Este novo número de bandas foi observado na região de 800 a 1000 cm^{-1} , e corresponde aos modos vibracionais da ligação (-C-O-C-) do PEO afetados pelos cátions do sal. No espectro Raman observou-se uma nova banda na região de 863-870 cm^{-1} , em todos os eletrólitos estudados. Esta banda foi atribuída à ligação metal-oxigênio, com o cátion rodeado simetricamente por átomos de oxigênio.

Outra evidência da estrutura dos eletrólitos poliméricos foi obtida por Catlow e cols. [12] em filmes amorfos de PEO com sais de rubídio, utilizando a técnica de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Eles analisaram o efeito da temperatura, concentração de sal e tipo de ânion sobre o ambiente do cátion. Ajustaram os seus dados experimentais com um modelo no qual o rubídio possui quatro átomos vizinhos de oxigênio, uma gaiola de 8 carbonos e um iodo à uma distância de 0.38 nm do rubídio, confirmando a formação da estrutura proposta para o mecanismo de condução iônica por volume livre.

As propriedades de transporte tais como, a condutividade iônica, viscoelasticidade e outras, são dependentes das interações íon-solvente e íon-íon. Quanto as interações íon-íon, a maioria dos trabalhos assumem uma total dissociação dos cátions e ânions, isto é, são considerados eletrólitos fortes. Entretanto, é importante ressaltar a existência de trabalhos que adotem um novo tipo de condução iônica, onde os íons dissociados ou não, participam da condução iônica [12-14].

MacCallum e cols. [13] estudaram sistemas baseados no PEO de baixo peso molecular no estado líquido. A variação da condutividade iônica em função da concentração de sal foi analisada assumindo a existência de três tipos de espécies presentes, íon simples, pares de íons, tripletes de íons. Eles observaram que a concentração das espécies compostas por íons simples era sempre menor que das outras espécies.

Nos estudos realizados por Catlow e cols. [12], observou-se que a distância entre o rubídio e o Iodo, no sistema PEO-RbI, era de aproximadamente 380 pm, sendo exatamente igual a soma do raio cristalino do íon iodo e do rubídio com coordenação oito. Este fato indicou uma provável existência de contato entre os pares de íons.

Souquet e cols.[14] fizeram a seguinte pergunta em seu trabalho: “Os complexos polímero-sal são eletrólitos fortes ou fracos?”. Eles concluíram, através de dados experimentais de diferentes autores, que os eletrólitos poliméricos são eletrólitos fracos e que a formação dos portadores de carga ocorre por um mecanismo termicamente ativado. A mobilidade dos portadores de carga ocorre segundo o mecanismo de volume livre apresentado na Figura III-2.

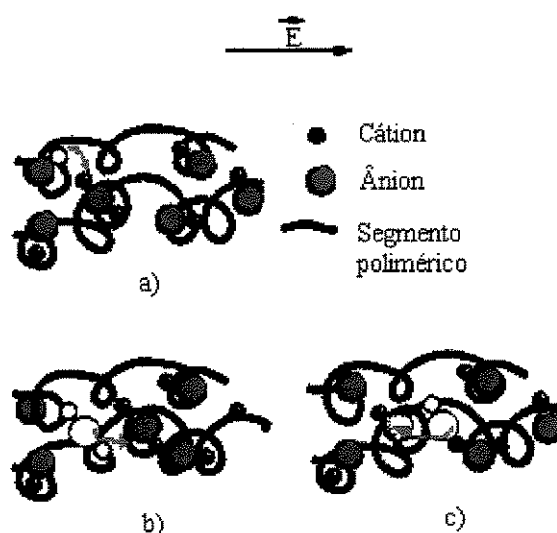


Figura III-2 Representação esquemática de um deslocamento catiônico em um complexo polímero-sal: (a) formação de um par catiônico intersticial pela dissociação de um par

iônico neutro, (b) e (c) migração de um par iônico intersticial com um deslocamento cooperativo da cadeia macromolecular através da redistribuição local do volume livre Figura III-1.

A existência de interações interiônicas nos eletrólitos poliméricos afeta o mecanismo de transporte dos íons. Outras formas de mecanismo de condução iônica, inclusive o movimento de pares de íons, têm que ser consideradas.

Para que um eletrólito polimérico apresente uma boa performance, a macromolécula deve possuir no mínimo três características essenciais:

- (i) átomos ou grupos, usualmente na cadeia principal, com suficiente poder de doar elétrons (basicidade de Lewis) para formar coordenação com o cátion,
- (ii) uma distância aceitável entre os centros de coordenação para permitir a formação de ligações iônicas múltiplas intrapolímero, e
- (iii) baixa energia de rotação nos átomos da cadeia principal e alta flexibilidade da cadeia polimérica para facilitar o movimento segmental.

Os requisitos fundamentais para a aplicação dos eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos são: janela de estabilidade eletroquímica larga ($\approx 4,0$ V) que corresponde à faixa de potencial em que o dispositivo eletroquímico pode trabalhar sem que ocorram reações parasitas ou degradação do eletrólito (o material deve possuir inércia química durante o processo redox de interesse), alta condutividade iônica ($\sigma > 10^{-6}$ S cm⁻¹) e estabilidade térmica até pelo menos 100 °C.

Atualmente, novos materiais vêm sendo desenvolvidos na tentativa de se obter uma matriz polimérica com menor grau de cristalinidade. Isto pode ser obtido através da adição de plastificantes, como por exemplo, carbonato de propileno, propileno glicol, etc [2]. A condução iônica neste caso, ocorre tanto na matriz polimérica como na fase líquida, pois o sal está dissolvido em ambas. Polímeros hospedeiros com cadeias longas, como o poli(óxido de etileno), PEO, apresentam tendência à formar fases cristalinas. A obtenção de blends e de copolímeros com o PEO também é de grande interesse, pois visa tanto a diminuição da cristalinidade deste material, quanto a sua processabilidade [15]. Na sequência, são citados alguns trabalhos que estudaram diferentes eletrólitos sólidos poliméricos.

Bakker e cols. [16] analisaram um eletrólito polimérico baseado em um copolímero tribloco composto de óxido de etileno (EO)/óxido de propileno (PO)/ óxido de etileno (EO) com sais de lítio e de metais alcalino terrosos. Eles observaram que a incorporação do bloco PPO dentro do PEO suprime, com sucesso, a cristalinidade do eletrólito polimérico composto de sais de metais alcalino terrosos. O máximo de condutividade é obtido para uma razão ótima de EO/PO onde a cristalinidade do eletrólito polimérico é mínima.

Acosta e col.[17] estudaram uma blenda composta de PEO e PPO com LiCF_3SO_3 . Um máximo de condutividade iônica, $1.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, a temperatura de 90°C , foi observado para a blenda com composição PEO/PPO 1:1, e $n = 4$, onde $n = [\text{O}]/[\text{Li}]$. A observação de um processo de fusão em 189°C indica a formação de complexos cristalinos polímero-sal.

Munichandraiah e cols.[18] estudaram a condutividade iônica do complexo elastomérico Hydrin: LiBF_4 na presença de partículas de zeólitas e de poli(propileno glicol), usado como plastificante. A condutividade observada neste material foi de 10^{-5} Scm^{-1} a temperatura ambiente.

Li e col. [19] analisaram a condutividade iônica de blendas de alto peso molecular composta de poli(óxido de etileno), poli 2 ou 4-vinilpiridina e LiClO_4 . A condutividade observada foi de 10^{-5} Scm^{-1} a 25°C para o elastômero composto de 85 % de PEO e 15 % de poli (2 - vinilpiridina) com LiClO_4 , $n = [\text{O}]/[\text{Li}] = 10$.

Manaresi e cols. [20] sintetizaram um novo eletrólito polimérico composto de poliésteres alifáticos do ácido 3,3-tiodipropiônico com número variável de segmentos de poli(óxido de etileno). Este material apresentou baixos valores de T_g comparado com a T_g do PEO puro e uma alta capacidade de solvatação de íons lítio.

Olsen e col. [21] investigaram a condutividade iônica de um eletrólito polimérico híbrido, em função da temperatura e da concentração do sal. O eletrólito híbrido constituído de poliéteres com carbonato de propileno e LiAsF_6 foi comparado a um eletrólito gel. Um eletrólito gel pode ser considerado como sendo um eletrólito líquido, contendo uma matriz polimérica que não necessariamente contribui para a condução iônica. A condutividade iônica em função da temperatura neste trabalho, foi ajustada pela equação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), e apresentou um máximo de condutividade a temperatura ambiente de 10^{-3} Scm^{-1} . A energia de ativação do sistema aumentou com a concentração de sal, indicando que, em altas concentrações de sal, a condutividade iônica é dominada por agregados iônicos , impedindo parcialmente a mobilidade dos íons.

III-2 OBJETIVO

Neste capítulo é apresentada a análise de três diferentes eletrólitos poliméricos constituídos das seguintes matrizes poliméricas: poli (epicloridrina-co-óxido de etileno), cujo nome comercial é Hydrin-C[®], poli (amida-6-b-óxido de etileno), nome comercial PEBAX[®], e uma blenda composta de PEO e Hydrin-C[®], todas com perclorato de lítio. Estes materiais foram caracterizados eletroquimicamente pelas técnicas de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica. A temperatura de degradação foi determinada por análise termogravimétrica e a temperatura de transição vítrea, T_g, por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

III-3 EXPERIMENTAL

III-3.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

a) POLI-(EPICLORIDRINA) - HYDRIN-H®

e POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO) - HYDRIN-C®

- Adicionou-se LiClO_4 a uma solução 3% de Hydrin-C® em tetrahydrofurano seco e agitou-se por 24 h até homogeneizar. Transferiu-se 5 ml da mistura para placas circulares de Teflon de $7,06 \text{ cm}^2$. O solvente foi evaporado inicialmente a atmosfera ambiente e posteriormente sob vácuo, durante 42 h a temperatura ambiente. Os filmes apresentaram-se homogêneos e transparentes nas seguintes porcentagens em massa: 2; 3; 5; 7; 11; 13; 16 e 20 % (m/m). A espessura dos filmes, medida com um micrômetro Mytutoio, foi de $0,010 \text{ mm } (\pm 0,002)$.
- O mesmo procedimento foi utilizado na preparação do eletrólito constituído de Hydrin-H®/ LiClO_4 .
- As amostras de Hydrin-H® e Hydrin-C® foram fornecidas pelo representante brasileiro da Zeon Chemicals Inc.

b) POLI (AMIDA-6 b-ÓXIDO DE ETILENO) - PEBAX®

- Adicionou-se LiClO_4 à uma solução 3% de PEBAX® em butanol. A mistura foi mantida sob agitação, a 60°C até total dissolução do sal. As porcentagens em massa de sal foram de 1; 5; 10; 13; 15; 17; 20 e 25 % (m/m). A mistura foi transferida para placas de Teflon e seca de modo similar aos eletrólitos apresentados anteriormente. Os filmes apresentaram-se transparentes e flexíveis com espessura de $0.010 \text{ mm } (\pm 0,002)$.

c) BLENDA PEO/HYDRIN-C[®]

- Adicionou-se LiClO_4 à uma solução 5% em massa de PEO/Hydrin-C[®] (4/1) em CHCl_3 . Utilizou-se PEO (Aldrich) de massa molar de $1,0 \times 10^5$. A solução foi transferida para placas de Teflon e seca de modo similar aos demais eletrólitos. Foram obtidos filmes transparentes e flexíveis com porcentagens de massa de LiClO_4 de 2, 5, 10, 15 e 25% com espessura de 0.010 mm ($\pm 0,002$).

III-3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Os filmes dos eletrólitos poliméricos foram caracterizados utilizando-se as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica, e técnicas térmicas, TGA e DSC.

a) ANÁLISE TÉRMICA

- A análise termogravimétrica foi efetuada em um analisador térmico Du Pont 990 com fluxo de N_2 e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. A análise de calorimetria diferencial de varredura foi realizada em um analisador térmico TA 2920 MDSC Instruments, com um programa de aquecimento de 25 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de um resfriamento de 100 a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e posterior aquecimento de -100 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em atmosfera de N_2 . As curvas de DSC aqui apresentadas foram registradas do segundo aquecimento.

b) CARATERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

- A janela de estabilidade eletroquímica foi analisada pela técnica de voltametria cíclica, na faixa de potencial de $-1,0$ a $6,0\text{ V vs Li}^{\circ}$ a $0,01\text{ Vs}^{-1}$, a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando-se um potenciostato EG & G PAR 273A. A cela eletroquímica (Figura III-3(a)) utilizada foi composta de um eletrodo de trabalho de aço inoxidável e uma placa de Li° agindo como eletrodo auxiliar e de referência, em curto-circuito. Ambos os eletrodos possuíam uma área de $0,785\text{ cm}^2$. Toda a caracterização eletroquímica foi realizada dentro de uma câmara seca Mbraun (umidade $< 0,1\text{ ppm}$) em atmosfera de Ar.

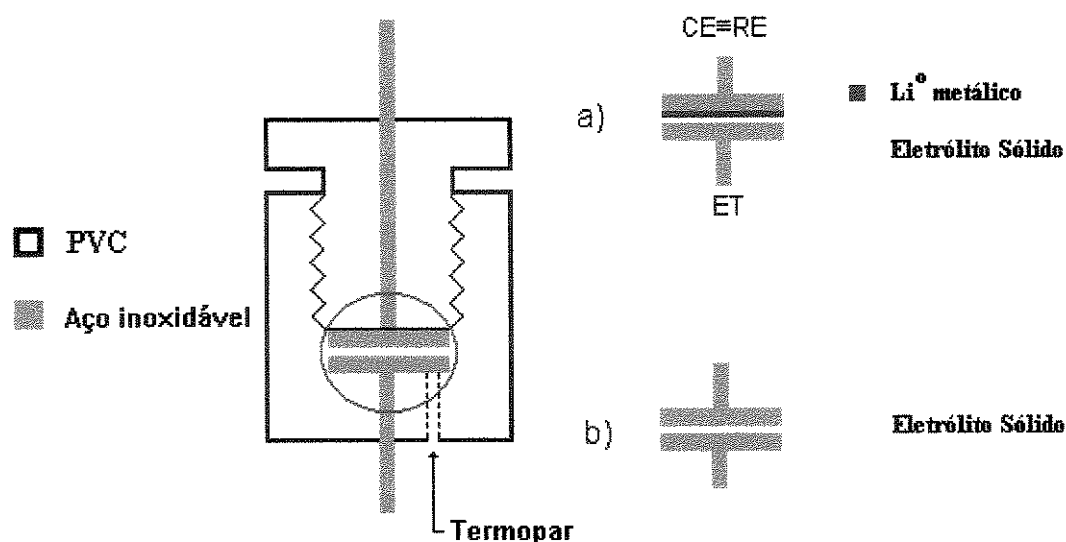


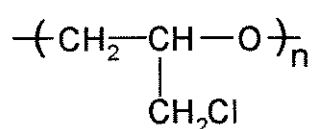
Figura III-3 Cella de dois eletrodos utilizada para as medidas de: (a) janela de estabilidade eletroquímica e (b) condutividade iônica, nos eletrólitos sólidos. A cela foi construída em poli(cloreto de vinila), PVC e os eletrodos em aço inoxidável, com uma entrada para um termopar para controle da temperatura da cela eletroquímica.

- A condutividade iônica dos filmes poliméricos foi analisada através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica usando-se um analisador de frequência Schumberger Solartron 1255HF conectado a um potenciostato EG & G PAR 273A interfaciado a um microcomputador 286 IBM/PC AT por meio de uma placa GPIB, usando-se um programa desenvolvido em nosso laboratório. A faixa de frequência analisada foi de 10^{-1} a 10^5 Hz, com amplitude de 0,01 V, em uma faixa de temperatura de 22 a 100 °C. A cada mudança de temperatura estabilizou-se o sistema por 1 h. A cela utilizada nesta caracterização é apresentada na Figura III-3b. Durante as medidas, a cela eletroquímica permaneceu na câmara seca com umidade inferior a 0,1 ppm.

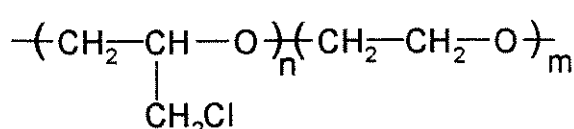
III-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

III-4.1 POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO), HYDRIN-C®

O polímero Hydrin-C® utilizado neste trabalho é composto de 50% de poli (epicloridrina) e 50% de poli (óxido de etileno). A fórmula química da matriz polimérica é apresentada na Figura III-4:



Poli(epicloridrina)



Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) Hydrin-C®

Figura III-4 Fórmulas químicas dos eletrólitos poliméricos.

As propriedades físico-químicas deste material, fornecidas pela Zeon, são apresentadas na Tabela 1 [22].

Tabela 1 Propriedades dos polímeros poli(óxido de etileno), poli(epicloridrina) e poli(epicloridrina co-óxido de etileno)

Matriz polimérica	Abreviação usada	Massa molar média	Densidade/gcm ⁻³	Tg / °C	Tf / °C
Poli(óxido de etileno)	PEO	1.0x10 ⁵	1.130	-50	77
Homopolímero poli(epiclorohidrina)	Hydrin-H®	1.0x10 ⁵	1.360	-23	-
Copolímero poli(epiclorohidrina-co-óxido de etileno)	Hydrin-C®	2.8x10 ⁵	1.279	-42	-

Os filmes apresentaram-se flexíveis, homogêneos e com variação de coloração de transparentes a translúcidos com o aumento da concentração de sal.

a) ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica do sistema polímero/sal foi comparada com a análise do polímero puro. A Figura III-5 apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura para o Hydrin-C[®] puro. Podemos notar que, a primeira perda de massa ocorre em temperatura abaixo de 150 °C, sendo atribuída à evaporação de água presente no polímero ainda úmido. Esta perda de massa aumenta com o aumento da concentração de sal. A umidade presente nas amostras é devido à sua manipulação em atmosfera ambiente. Os valores de máximos de perda de massa estão apresentados na Tabela -2.

O processo de degradação destes eletrólitos poliméricos está relacionado com a cadeia do polímero puro e com o sistema binário polímero/sal. No polímero puro o processo de degradação térmico ocorre em um único estágio com um máximo de temperatura em 350°C. Estes processos de degradação podem estar associados à perda de HCl através da produção dos radicais de cloro [23]. O processo de degradação polímero-sal ocorre em dois estágios, sendo que, em 7 %(m/m) estes processos são mais visíveis. A Tabela-2 apresenta as temperaturas de perda de massa em função da concentração do sal. A introdução de sais na matriz polimérica desloca a temperatura de degradação do material para temperaturas mais baixas, 267 °C (Tabela-2). Uma causa provável da diminuição da temperatura de degradação do eletrólito polimérico é a associação do cátion Li^+ com o átomo de cloro da epicloridrina enfraquecendo a ligação C-Cl. Esta diminuição tem sido observada em outros eletrólitos poliméricos [24].

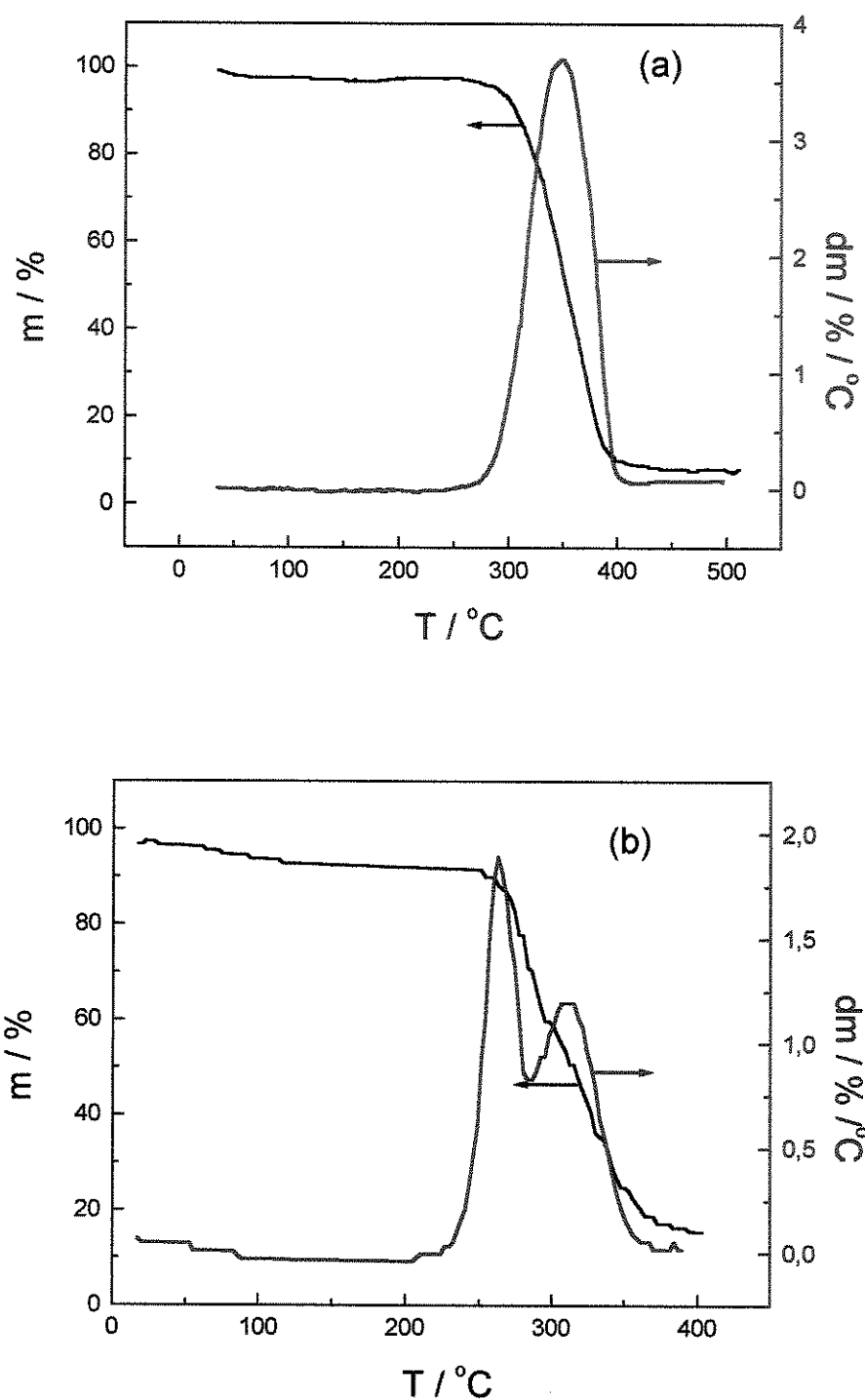


Figura III-5 Análise termogravimétrica e sua primeira derivada para amostras de Hydrin- $C^{\text{®}}$ /LiClO₄ em diferentes concentrações (a) puro e (b) 7 continuação na próxima página.

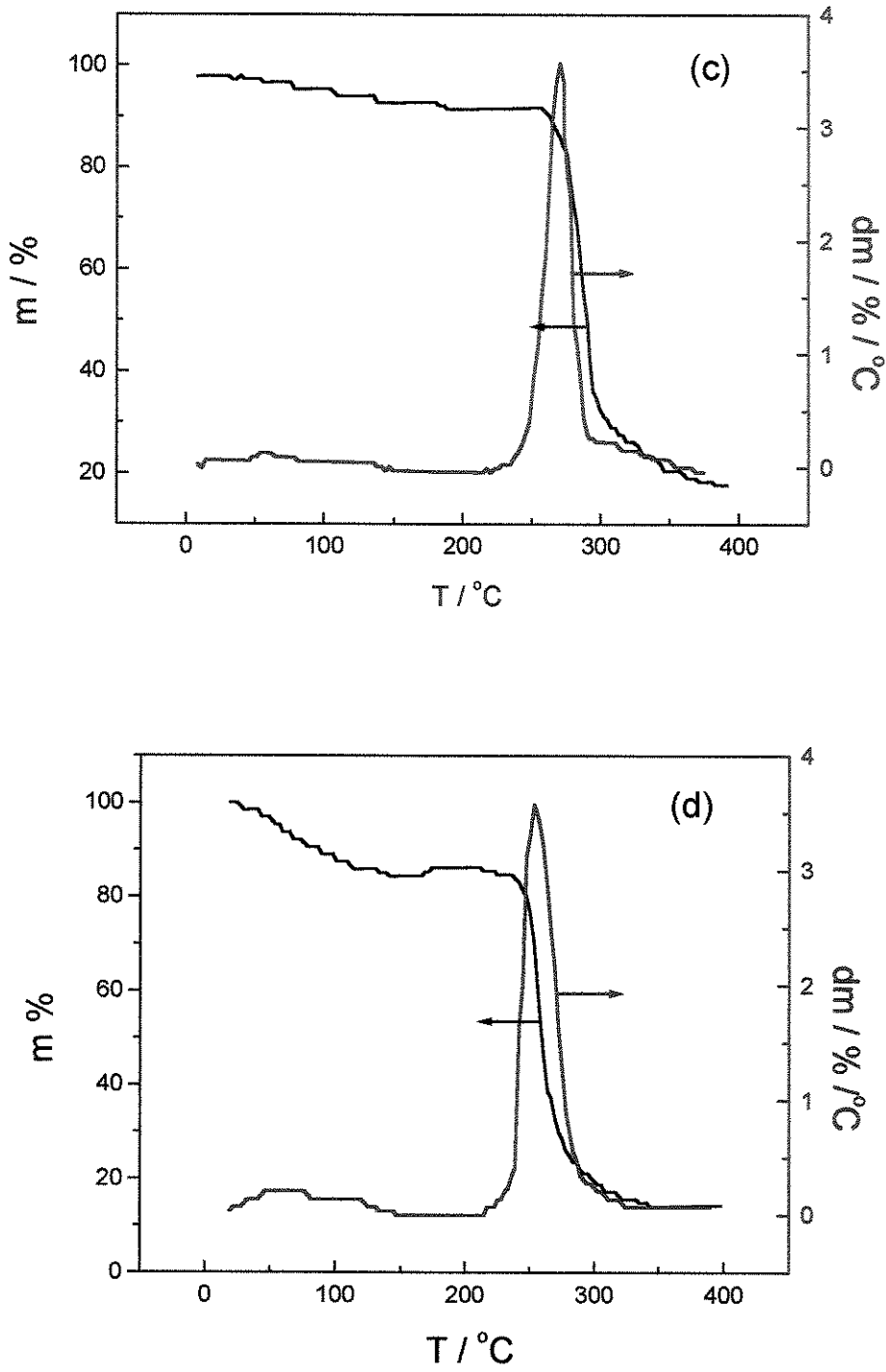
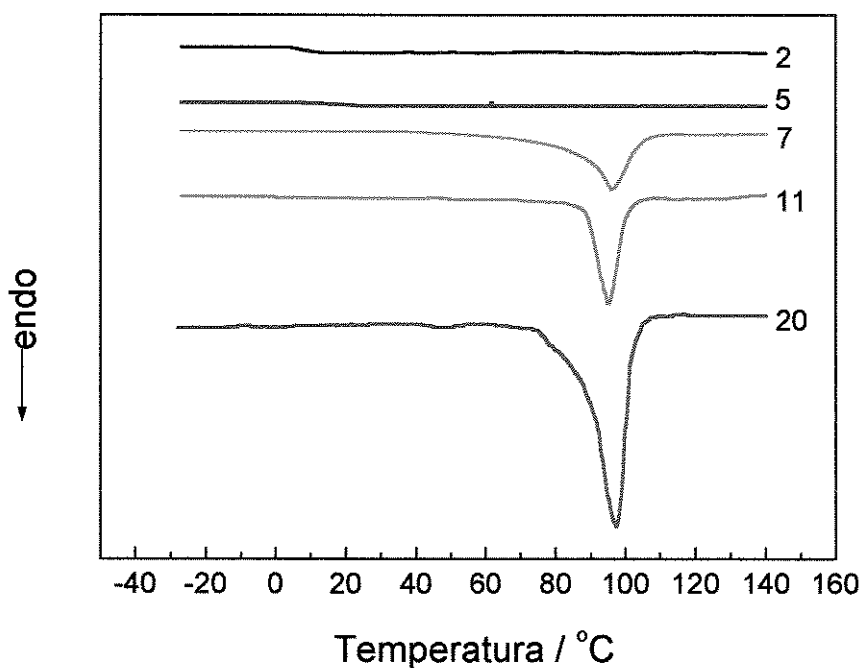


Figura III-5 Análise termogravimétrica e sua primeira derivada para amostras de Hydrin-C®/LiClO₄ em diferentes concentrações (a) puro; (b) 7, (c) 11 e (d) 20 % m/m

Tabela-2 Variação da temperatura de perda de massa do Hydrin-C® com a concentração de sal.

% m/m	T _(primeiro estágio) / °C	T _(segundo estágio) / °C
Puro	-	354
7	283	327
11	278	320
20	267	-

A Figura III-6 apresenta a análise de DSC para o sistema Hydrin-C® / LiClO₄ com 2 a 20 (%m/m). Podemos notar que, para altas concentrações de sal, existe a formação de uma fase cristalina, evidenciada pelo pico de fusão definido, T_m. A formação de fases cristalinas em altas concentrações de sal em eletrólitos poliméricos é atribuída à fração de sal não dissociada (T_m do LiClO₄ hidratado =95°C) [25].

**Figura III-6** Curvas de DSC para o Hydrin-C® / LiClO₄ com 2; 5; 7; 11 e 20 (% m/m).

A Figura III-7 apresenta a variação da T_g com o aumento da concentração de sal. Nesta curva podemos notar claramente um aumento linear da T_g com o aumento da concentração de sal. Este aumento deve-se à formação de pontos de reticulação causada pela forte interação íon-dipolo no polímero. Este tipo de interação proporciona uma diminuição na mobilidade da cadeia polimérica, e consequentemente, uma diminuição na condutividade iônica. Esta variação linear da T_g com a concentração de sal, tem sido observada na literatura de eletrólitos poliméricos em sistemas constituídos de poli(óxido de etileno) e seus copolímeros com sais de lítio [26] .

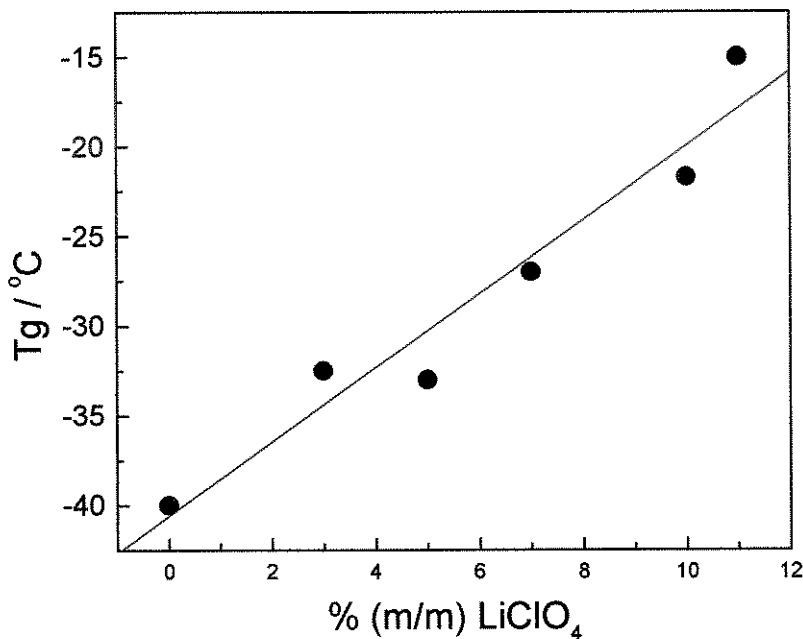


Figura III-7 Variação da temperatura de transição vítrea, T_g , em função da concentração de sal para o sistema HYDRIN-C[®] / LiClO_4 .

Na Tabela-3 pode-se comparar a variação da T_g com a composição ($\Delta T_g / \Delta_{\text{concentração de sal}}$) para diferentes eletrólitos poliméricos [27]. O aumento da T_g com a concentração de sal é menos pronunciado no Hydrin-C[®] / LiClO_4 quando comparado aos eletrólitos poliméricos constituídos de PEO/sal, mostrando que este material pode ser usado com uma faixa maior de concentrações de sal.

Tabela-3 Comparação da inclinação da curva de Tg vs concentração de sal para outros sistemas polímero/sal.

Sistema	Hydrin-C® /LiClO ₄	PEO/LiClO ₄ [27]	PEO/LiCF ₃ SO ₃ [27]
$\Delta T_g / \Delta X_{sal}$ (°C/mol%)	2,1	4,2	2,8

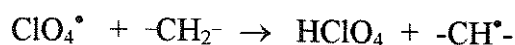
b) JANELA DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

Um dos requisitos fundamentais para a utilização de um eletrólito sólido em um dispositivo eletroquímico, principalmente os relacionados ao armazenamento de energia como, baterias e capacitores eletroquímicos ou dispositivos electrocrômicos, é possuir uma janela de estabilidade eletroquímica de aproximadamente 4,0 V. Os primeiros trabalhos desenvolvidos com este tipo de análise foram realizados por Armand e cols [28], e Rigaud [29], que estudaram a janela de estabilidade eletroquímica do poli(óxido de etileno). Para os sistemas compostos por poli(óxido de etileno)/ LiI e poli(óxido de etileno)/ NaCF₃SO₃, as faixas de estabilidade eletroquímica foram de 2,8 V e 3,5 vs Li⁰, respectivamente.

A Figura III-8 apresenta a voltametria cíclica para o sistema aço inoxidável// Hydrin-C® / LiClO₄ //Li⁰ a 80 °C com 11 %(m/m) de sal de lítio feita dentro de uma câmara seca (umidade < 0.1 ppm). A Figura III-3 (a) apresenta a cela eletroquímica utilizada nesta caracterização. O sistema polímero/sal apresentou uma janela de estabilidade eletroquímica de 3,5 V vs Li⁰, limitada catodicamente pelo processo pseudo-reversível de deposição de lítio em aproximadamente -0,5 V (vs. Li⁰), com provável formação de uma blenda entre o eletrodo de aço inoxidável e o lítio metálico[30]. No extremo anódico, a janela de estabilidade eletroquímica é limitada pelo processo de oxidação do ânion com possível ataque sobre a cadeia polimérica. A natureza do comportamento redox do ânion ClO₄⁻ ainda apresenta controvérsias. Alguns autores propõem que a oxidação deste ânion se dá com a produção de radicais ClO₄[•] segundo as seguintes reações [31]:



seguido por ataque aos hidrogênios metilênicos da cadeia do poli(óxido de etileno),



seguido por uma possível degradação da cadeia polimérica.

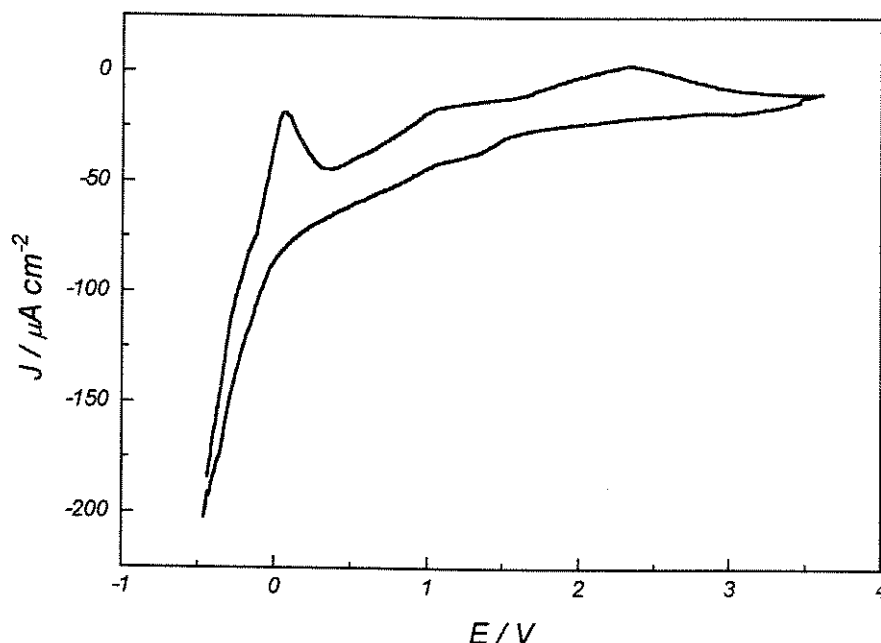


Figura III-8 Voltametria cíclica do sistema aço inoxidável//Hydrin-C® /LiClO₄ //Li^o a 80 °C, 0,05 V/s em atmosfera inerte.

c) CONDUTIVIDADE IÔNICA DO ELETRÓLITO HYDRIN-C®

Os resultados de condutividade iônica obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram analisados através de um gráfico de Nyquist a cada intervalo de temperatura. A resistência do eletrólito em uma dada temperatura foi obtida deste gráfico por extrapolação do semicírculo (observado em altas frequências) no eixo real. A condutividade iônica, σ , foi calculada usando-se a Equação (1) onde ℓ e A são a espessura do filme e a área do eletrodo, respectivamente, e Z é a impedância do eletrólito, obtida através do gráfico de Nyquist.

$$\sigma = \frac{\ell(cm)}{Z(\Omega) \times A (cm^2)} \quad (1)$$

A Figura III-9 apresenta um espectro de impedância teórico para um eletrólito sólido polimérico. O semicírculo e a linha reta mostrados na Figura III-9 podem ser relacionados a vários processos tais como: condutividade iônica, capacitância de dupla camada, resistência de transferência de carga e difusão de Warburg. Neste caso, por estar-se estudando a condutividade iônica de um eletrólito sólido, utiliza-se uma cela com eletrodos bloqueantes, isto é, eletrodos que não sofrem processos redox. O semicírculo observado em altas frequências é devido à capacitância do eletrólito e a interseção deste semicírculo com o eixo x nos fornece a resistência do eletrólito R_b . A região de baixas frequências do espectro de impedância contém informações a respeito das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito polimérico. No caso dos eletrodos idealmente bloqueantes, nesta faixa de frequência, dever-se-ia observar uma linha reta com um ângulo de 90° . Isto raramente acontece, pois podem ocorrer reações eletroquímicas inesperadas ou adsorção superficial, que podem contribuir para variações neste ângulo [32].

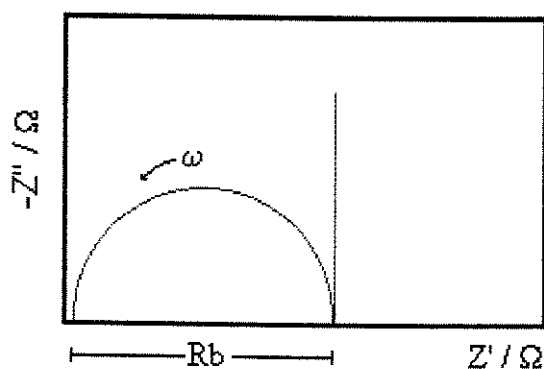


Figura III-9 - Espectro de impedância para os eletrólitos poliméricos com eletrodos bloqueantes.

A Figura III-10 apresenta a variação de σ , em função da concentração de sal, para o copolímero e para o homopolímero a 30°C . Todas as medidas de condutividade iônica foram realizadas sob rígido controle de umidade atmosférica usando-se uma câmara seca (umidade $< 0.1\text{ppm}$). A umidade do ambiente pode ser absorvida pelo sistema polímero/sal produzindo variações na condutividade iônica. A presença de solvente residual também afeta a condutividade iônica, como descrito por Wolfenson e cols. [33]. Podemos observar na Figura

III-10, que a unidade repetitiva do grupo de óxido de etileno na cadeia do copolímero produz um aumento na condutividade de duas ordens de grandeza. Este comportamento também foi observado por Armand [34] em um estudo sobre a influência do poli(óxido de etileno) na condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos.

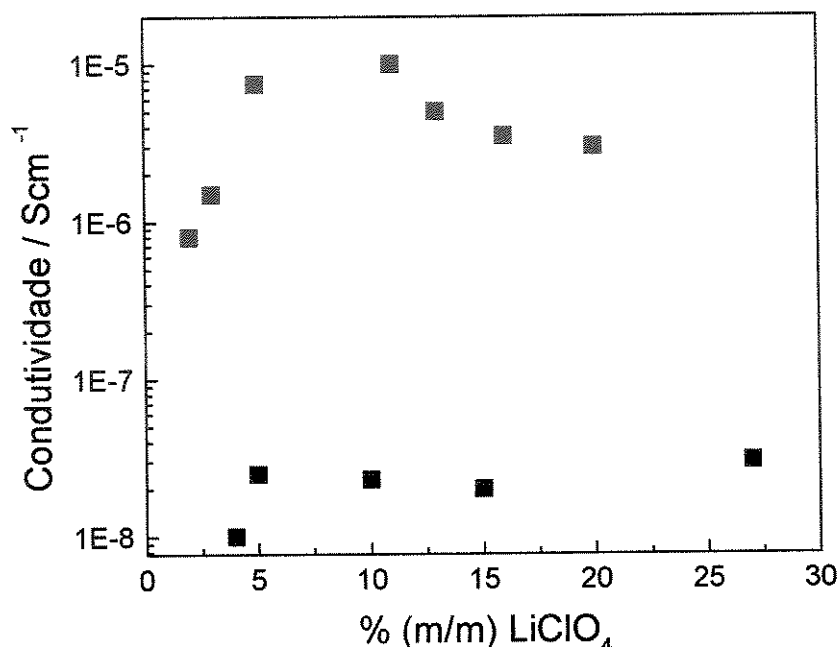


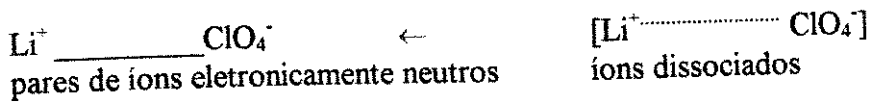
Figura III-10 Variação da condutividade iônica em função da composição expressa em % (m/m) para o copolímero Hydrin-C[®], (■) e para o homopolímero, (■).

A baixa condutividade do Hydrin-H[®], pode ser interpretada como sendo um reflexo direto da rigidez deste material. O aumento da σ está relacionado a uma maior flexibilidade das cadeias poliméricas [2,6]. O Hydrin-H[®] possui uma Tg de -21 °C, apresentando uma acentuada rigidez estrutural, enquanto que o Hydrin-C[®] possui uma Tg em torno de -40 °C.

Observa-se um máximo de condutividade em torno de 11 % m/m para o sistema Hydrin-C[®] / LiClO₄, (Figura III-10). A diminuição da condutividade iônica com o aumento da concentração de sal após esta composição, é atribuída a três fenômenos interrelacionados:

1. aumento da rigidez macromolecular da fase amorfa pela presença de grande quantidade de sal interagindo como agente reticulante na matriz polimérica, (Tg aumenta com a concentração do sal, Figura III-7);

2. A não linearidade no aumento do número de portadores de carga, em função da concentração de sal [35]. Altas concentrações de sal favorecem a formação de pares de íons, deslocando o equilíbrio da reação de dissociação do sal, como abaixo:



- 3- surgimento de fases cristalinas compostas de complexos polímero - sal [34].

Tendo em vista que os materiais baseados no Hydrin-H[®] apresentaram uma condutividade iônica inferior à do Hydrin-C[®], os estudos aqui apresentados abrangem fundamentalmente as matrizes do copolímero Hydrin-C[®].

Alguns dispositivos eletroquímicos, como as baterias, são operados em uma larga faixa de temperatura, desde abaixo de zero até 60°C. Portanto, se faz necessário analisar o comportamento do eletrólito polimérico em função da temperatura.

Tradicionalmente, os dados de condutividade iônica em função da temperatura dos eletrólitos líquidos e sólidos, são ajustados à equação de Arrhenius, apresentada na equação (2), onde A é um fator pré exponencial proporcional ao número total de íons, E é a energia de ativação do sistema e K é a constante de Boltzmann.

$$\sigma = A \exp (- E / KT) \quad (2)$$

Esta equação ajusta muito bem alguns sistemas, entretanto, observou-se um considerável desvio em baixas temperaturas. No caso dos eletrólitos de Hydrin-C[®]/LiClO₄, a curva experimental é melhor descrita pelo modelo de Vogel-Tamman-Fulcher, VTF[43] (equação (3)). Esta equação considera o movimento segmental das cadeias acima de uma temperatura crítica, T₀, sendo esta aproximadamente igual a 0,8T_g (temperatura de transição vítrea). Na equação (3), A está relacionado ao número de portadores de carga efetivos no sistemas e B corresponde à pseudoenergia de ativação necessária para a redistribuição do volume livre.

$$\sigma = A \exp (-B/R(T-T_0)) \quad (3)$$

Utilizou-se a equação de VTF (equação (3)) para ajustar os resultados obtidos aqui (Figura III-11), onde as linhas contínuas representam o ajuste das curvas de σ vs T^{-1} .

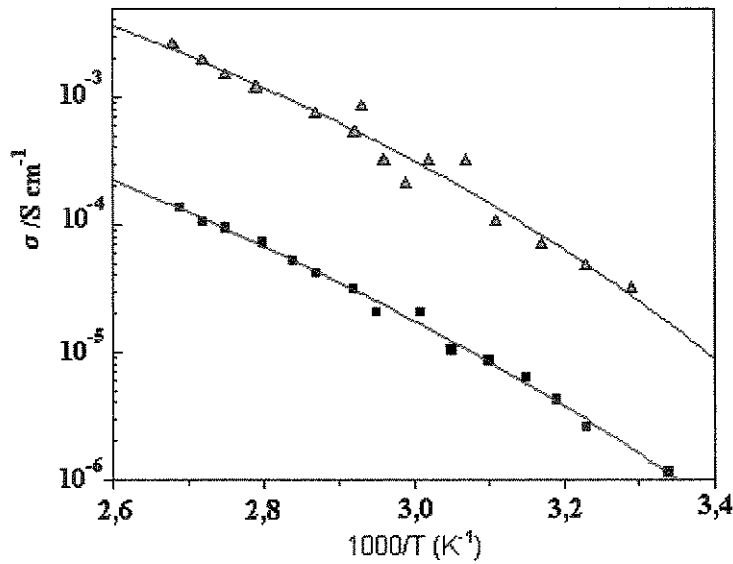


Figura III-11- Variação da condutividade iônica em função da temperatura para oHydrin-C®/LiClO₄ com composição de (■), 20 e (▲), 11 % m/m.

Nota-se uma boa concordância entre a curva experimental e o ajuste ($\chi^2 = 7,6 \times 10^{-11}$). Os parâmetros obtidos do ajuste da curva experimental estão apresentados na Tabela 4, juntamente com dados da literatura para o poli(óxido de etileno) [36]. Os parâmetros ajustados são da mesma ordem de grandeza que aqueles reportados para o sistema PEO/LiClO₄, indicando que estes materiais possuem um mecanismo de condução iônica similar ao proposto.

Tabela-4 Parâmetros obtidos do ajuste da curva $\sigma \times T^{-1}$ calculada com a equação de VTF

Eletrólito/ LiClO ₄	A(S cm ⁻¹ K ^{1/2})	B (kJmol ⁻¹)	T ₀ (°C)
Hydrin-C®, n=6	6,38±0,05	11 ± 2	-81±5
Hydrin-C®, n=3	24,6±0,05	17 ± 2	-111±5
*PEO, n=4.5	9,68	12	-62
*PEO, n=8	3,15	6	-38
*PEO, n=10	1,25	6	-41

* referencia [37]

III-4.2 POLI(AMIDA 6 b-ÓXIDO DE ETILENO) - PEBAX®

O copolímero PEBAX® utilizado tem composição igual a 40% em massa de blocos poli(amida-6) e 60% de blocos de poli(óxido de etileno). A sua fórmula química é apresentada na Figura III-12 .

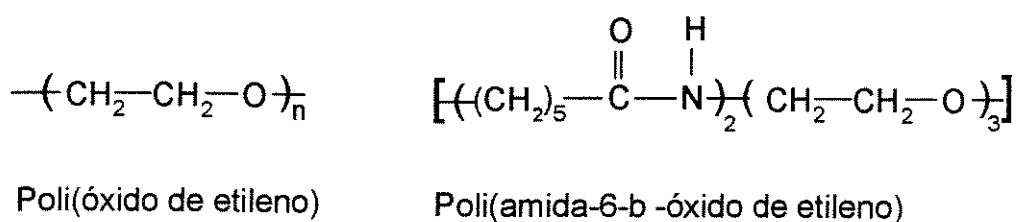


Figura III-12 Fórmulas químicas dos polímeros poli(óxido de etileno) e do Pebax®.

a) ANÁLISE TÉRMICA

A Figura III-13 mostra os termogramas do Pebax® puro e dos eletrólitos de Pebax®/LiClO₄ com diferentes concentrações de sal. A análise termogravimétrica do polímero puro, (Figura III-13 (a)), mostra um único processo de perda de massa iniciado em 390 °C, com um resíduo final de 2 %. Na presença de O₂ as poliamidas geralmente se degradam a temperaturas próximas de 300 °C. Na ausência de O₂ a degradação da poliamida é causada pela clivagem homolítica das ligações C-N e subsequente formação de duplas ligações, grupos amida e nitrilas [38].

Nota-se novamente que o aumento da concentração de sal diminui a temperatura de degradação do material de 390 a 250 °C. Pode-se também notar um aumento da velocidade de degradação do primeiro processo com o aumento da concentração de sal.

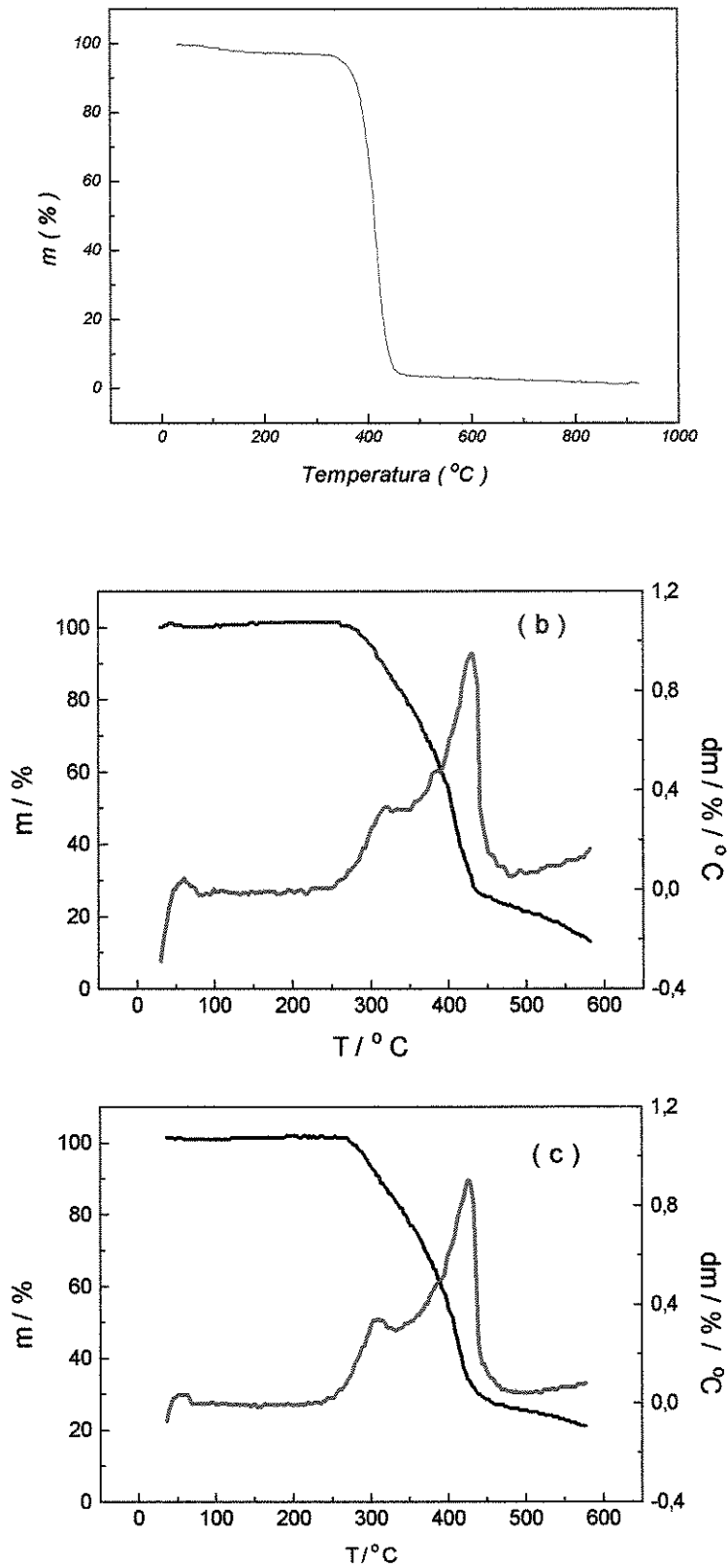


Figura III-13 Curva termogravimétrica e sua primeira derivada para amostras de Pebax® em diferentes concentrações: (a) puro; (b) 5 e (c) 10 continuação na próxima página.

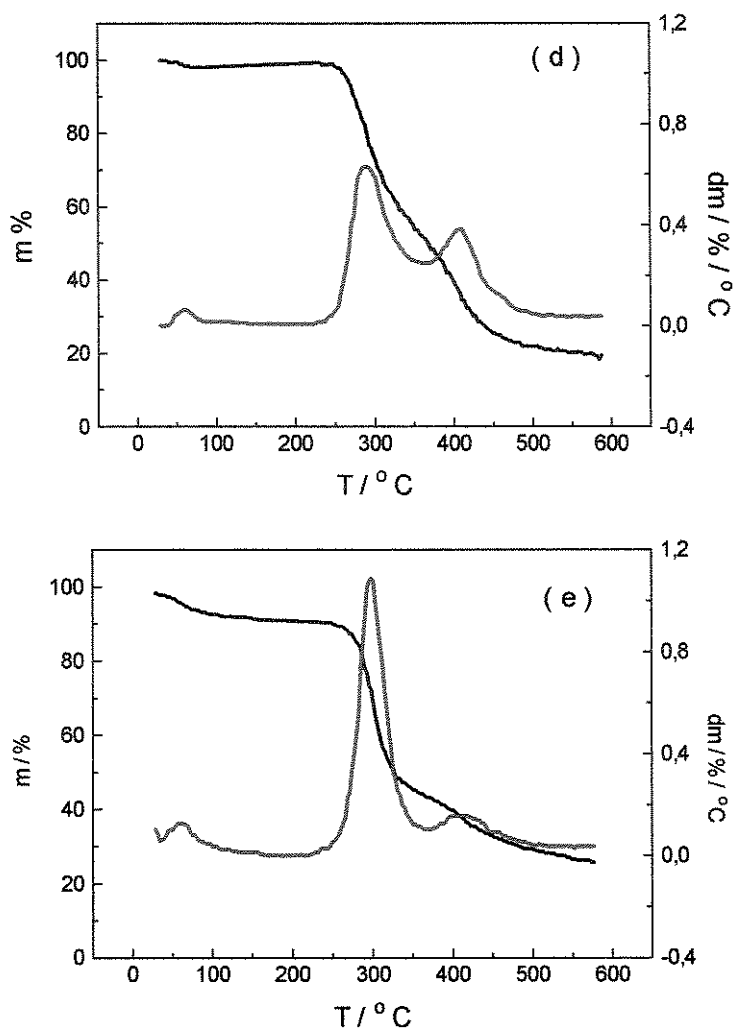


Figura III-13 Curva termogravimétrica e sua primeira derivada para amostras de Pebax[®] em diferentes concentrações: (a) puro; (b) 5; (c) 10; (d) 17 e (e) 25 % (m/m).

A Figura III-14 apresenta a análise de DSC para o polímero Pebax[®] puro. São observados um processo de transição e um pico endotérmico (-53 e 15 °C) que podem ser atribuídos à T_g e à T_m dos blocos de poli(óxido de etileno), respectivamente. A T_g próxima de 40 °C e uma T_m próxima de 205 °C foram atribuídas à temperatura de transição vítrea e ao processo de fusão do grupo poli(amida-6). Estes resultados indicam que os blocos do copolímero são imiscíveis. [39]

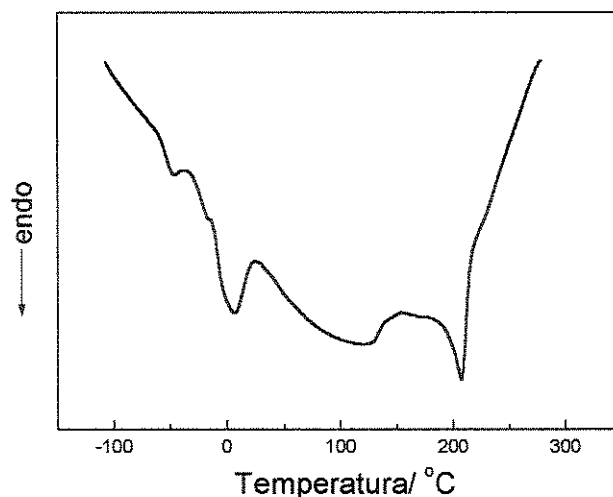


Figura III-14 Curva de DSC para o Pebax® puro.

Adicionando-se LiClO_4 ao polímero observa-se um aumento da T_g atribuída ao bloco poli(óxido de etileno) (Figuras III-15 e 16), mostrando o enrijecimento da cadeia polimérica com o aumento da concentração de sal. O desaparecimento dos picos de fusão com o aumento da concentração de LiClO_4 , observado na Figura III-15, pode ser explicado se considerarmos a complexação entre os íons lítio e a cadeia polimérica como um processo de reticulação. Os pontos de complexação atuam como pontos de reticulação, por analogia aos polímeros semicristalinos. Com o aumento do grau de reticulação observaríamos uma diminuição do grau de cristalinidade [38].

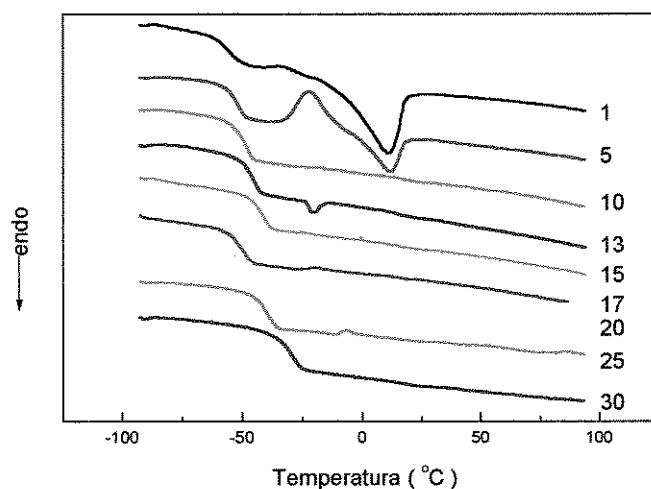


Figura III-15 Curva de DSC para o sistema Pebax®/ LiClO_4 contendo diferentes concentrações de LiClO_4 (1, 5, 10, 13, 15, 17, 20, 25 e 30 % m/m).

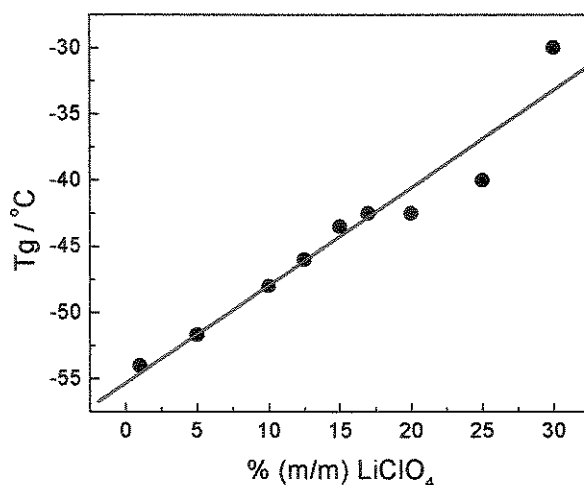


Figura III-16 Variação da temperatura de transição vítrea em função da concentração de sal no Pebax®.

b) JANELA DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

A estabilidade eletroquímica do eletrólito polimérico PEBAX®/LiClO₄ foi determinada por voltametria cíclica, como apresentado na seção III-4.1.(b). O eletrólito polimérico foi aquecido até 80°C, dentro de uma câmara seca. Esperou-se estabilizar a temperatura por 1h.

A Figura III-17 apresenta a voltametria cíclica do Pebax®/LiClO₄. A região de estabilidade eletroquímica foi de aproximadamente 4.0 V (de 1 a 5 V vs Li⁰), limitada catodicamente pela reação pseudo-reversível de deposição de lítio, e anodicamente pela reação redox do ânion (ver seção III-4.1(b)).

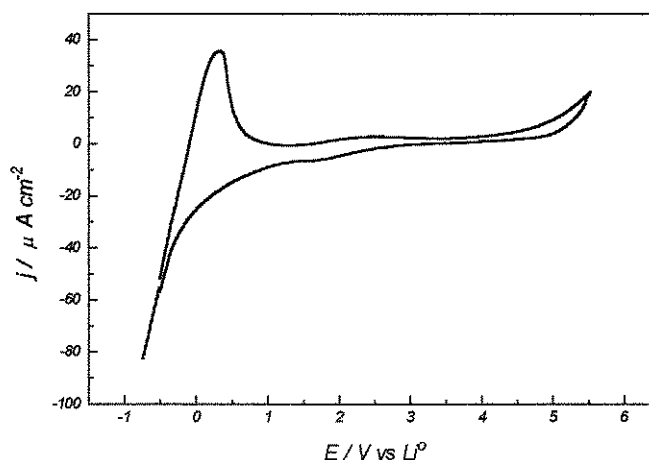


Figura III-17 Voltametria cíclica do sistema PEBAX®/LiClO₄ (20 % m/m LiClO₄) a 80 °C, $\nu=0.010 \text{ Vs}^{-1}$, atm inerte, umidade < 0.1 ppm.

c) CONDUTIVIDADE IÔNICA

A condutividade iônica em função da concentração do sal foi calculada medindo-se a resistência do eletrólito obtida do gráfico de Nyquist, como apresentado na seção III-4.1(c). O gráfico de Nyquist foi obtido dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura III-18 apresenta o gráfico de log da condutividade em função da concentração de sal. Um máximo de condutividade iônica foi observado nos filmes contendo 13 % de LiClO_4 . Este comportamento tem sido notado em diferentes eletrólitos poliméricos [40, 41, 42] e, como já explicado anteriormente na seção III-4.1(c), o aumento da condutividade em baixas concentrações de sal pode ser atribuído a um aumento do números de portadores de carga. Por outro lado a condutividade decresce em altas concentrações de sal devido à diminuição da mobilidade dos íons. A presença de grandes quantidades de sal, aumenta a rigidez macromolecular da fase amorfa, atuando como agente reticulante da matriz polimérica, (T_g aumenta com a concentração do sal Figura III-16).

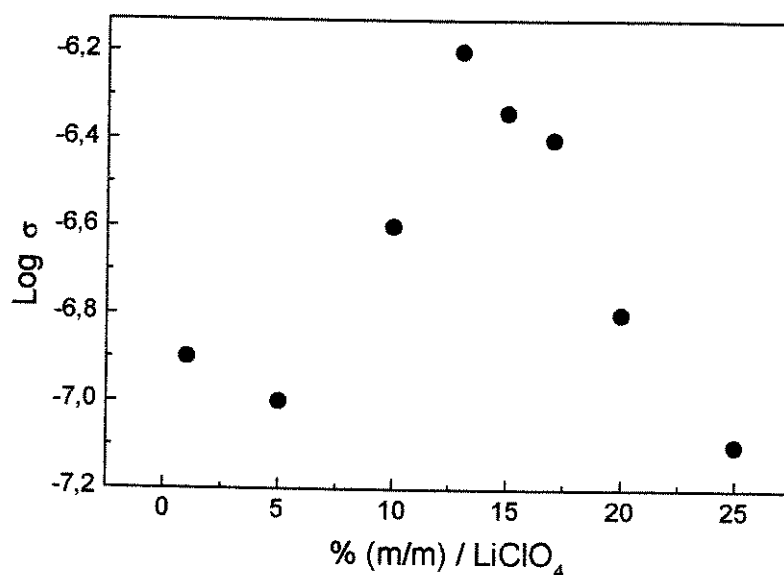


Figura III-18 Variação da condutividade iônica com a concentração de LiClO_4 para o sistema Pebax®/ LiClO_4 a temperatura ambiente.

A Figura III-19 apresenta os espectros de impedância para o sistema aço inoxidável/ PEBAX®/ aço inoxidável em diferentes temperaturas. Podemos notar uma diminuição do semicírculo (diminuição na resistência do eletrólito) com o aumento da temperatura. Isto

indica que o sal de lítio adicionado à matriz polimérica apresenta boa mobilidade sendo bastante similar ao PEO/LiClO₄ [43].

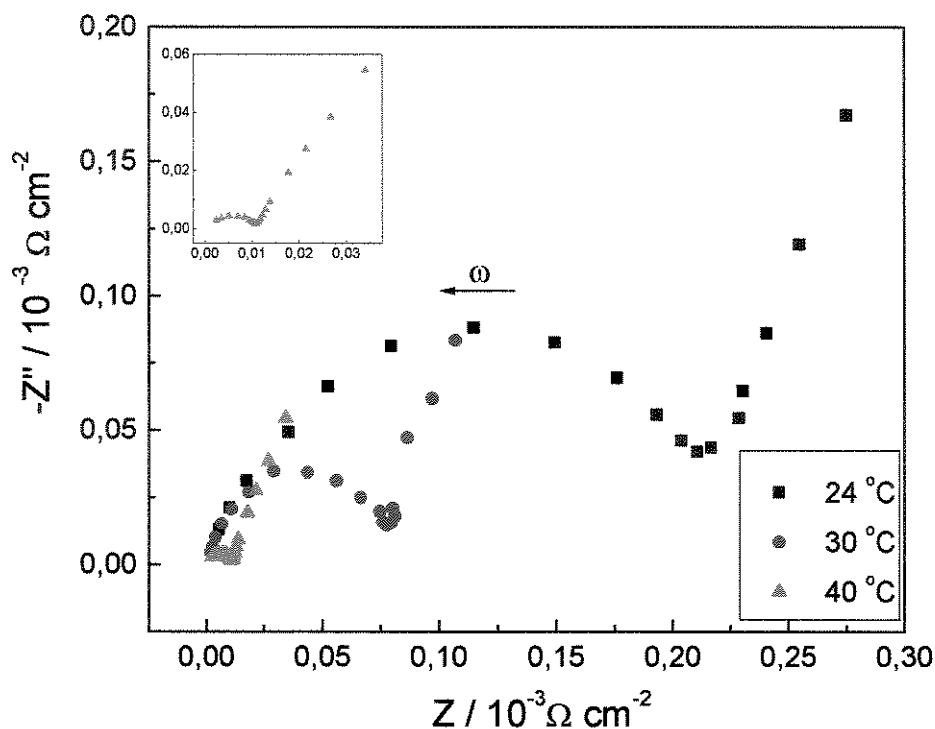


Figura III-19 Gráfico de Nyquist para o sistema aço inoxidável/PEBAX®-LiClO₄/aço inoxidável a (■) 24, (●) 30 e (▲) 40 °C, para filmes com 20 % de LiClO₄.

Utilizamos as equações de VTF e de Arrhenius para ajustar os dados de condutividade iônica com a variação da temperatura. A Figura III-20 apresenta a variação do log da condutividade do eletrólito (σ) Pebax®/ LiClO₄ com o inverso da temperatura. A equação que melhor descreve o comportamento da condutividade em função da temperatura é a equação de Arrhenius (equação (2)). A Figura III-20 apresenta os gráficos de Arrhenius, para o sistema Pebax®/LiClO₄ em diferentes concentrações de sal e os respectivos ajustes.

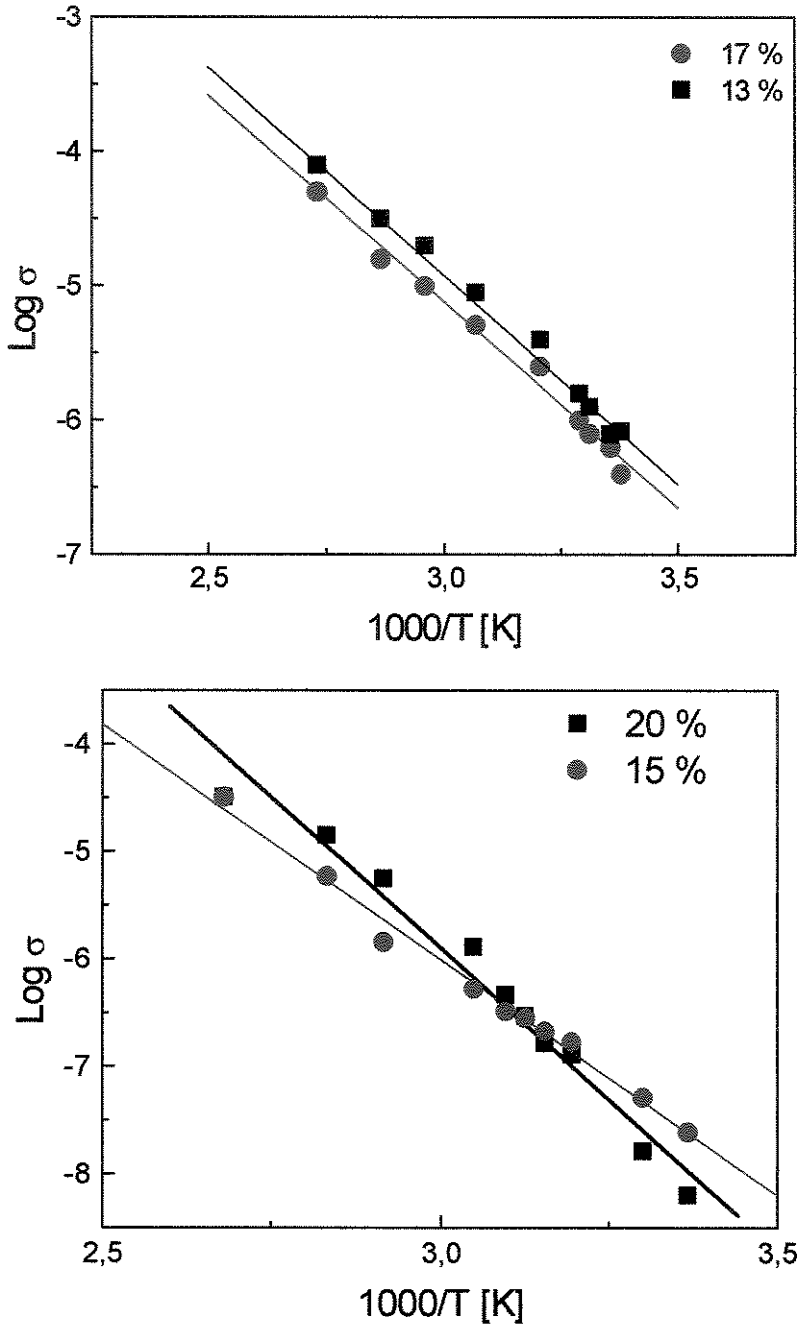


Figura III-20 Gráficos de Arrhenius para Pebax[®]-LiClO₄ com diferentes porcentagens em massa de sal

A energia de ativação do sistema foi obtida através equação de Arrhenius com um coeficiente de correlação entre 0,98 a 0,99. A Figura III-21 mostra a variação da energia de ativação com a concentração de sal de lítio. Pode-se notar um aumento na energia de ativação do sistema com o aumento da concentração de sal. Este comportamento pode ser explicado se considerarmos que a mobilidade do bloco de óxido de etileno diminui com a

concentração do sal, necessitando de uma energia de ativação maior para promover o movimento segmental da cadeia polimérica. Uma discussão similar foi proposta por Kobayashi e cols.[44] para o poli(metacrilol-oligo-óxido de etileno) contendo LiClO_4 ou LiPF_6 .

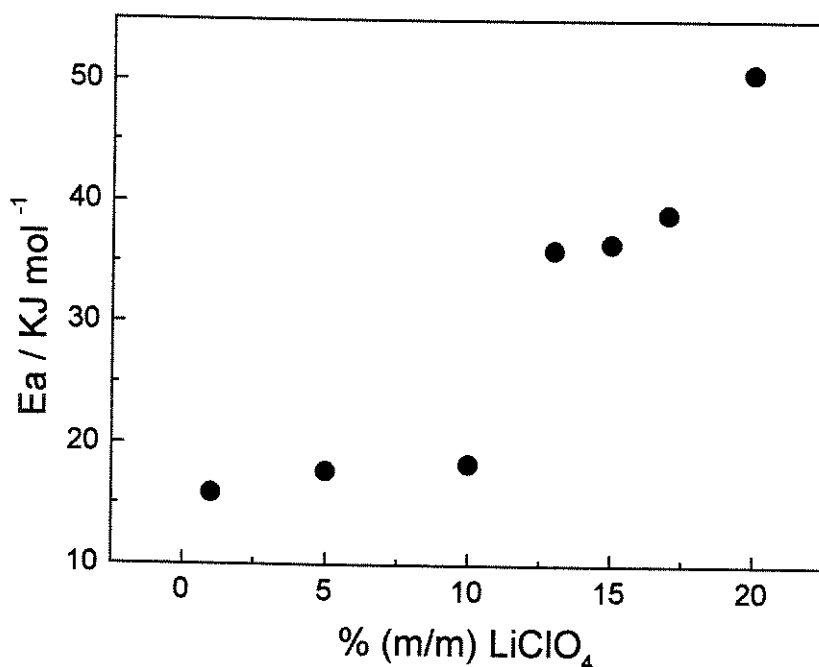
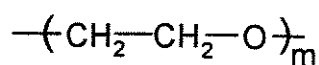


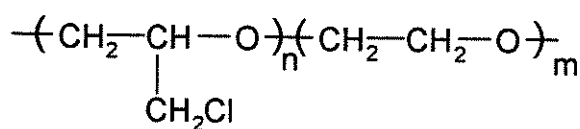
Figura III-21 Energia de Ativação em função da fração em massa de sal nos sistemas *Pebax*[®]/ LiClO_4

III-4.3 BLENDA POLI(ÓXIDO DE ETILENO)/POLI(EPICLORIDRINA- CO-ÓXIDO DE ETILENO)

A composição da blenda PEO/ Hydrin-C[®] foi de 20 % de Hydrin-C[®] e 80 % de PEO. A Figura III-22 apresenta as fórmulas químicas dos respectivos componentes.



Poli(óxido de etileno)



Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) Hydrin- C[®]

Figura III-22 Fórmulas químicas do poli(óxido de etileno) e do Hydrin-C[®]

a) ANÁLISE TÉRMICA

A Figura III-23 apresenta a análise termogravimétrica do eletrólito composto de PEO/Hydrin-C[®]/LiClO₄. Pode-se notar a presença de pelo menos dois processos de perda de massa. O primeiro processo inicia-se a 310 °C e o segundo em aproximadamente 350 °C na blenda sem o sal. Com o aumento da concentração de sal, a temperatura de degradação do primeiro processo se desloca para temperaturas mais baixas (250 °C). No segundo processo, parece não ter deslocado com a concentração de sal, devido ao aparecimento de novos processos de perda de massa.

Pode-se atribuir o primeiro processo de perda de massa da blenda à degradação do Hydrin-C[®], pois observa-se a mesma variação na temperatura para o sistema composto de Hydrin-C[®]/LiClO₄, (Figura III-5). Então, a causa provável deste deslocamento se deva à associação do cátion Li⁺ com o átomo de cloro do Hydrin-C[®] enfraquecendo a ligação C-Cl [23].

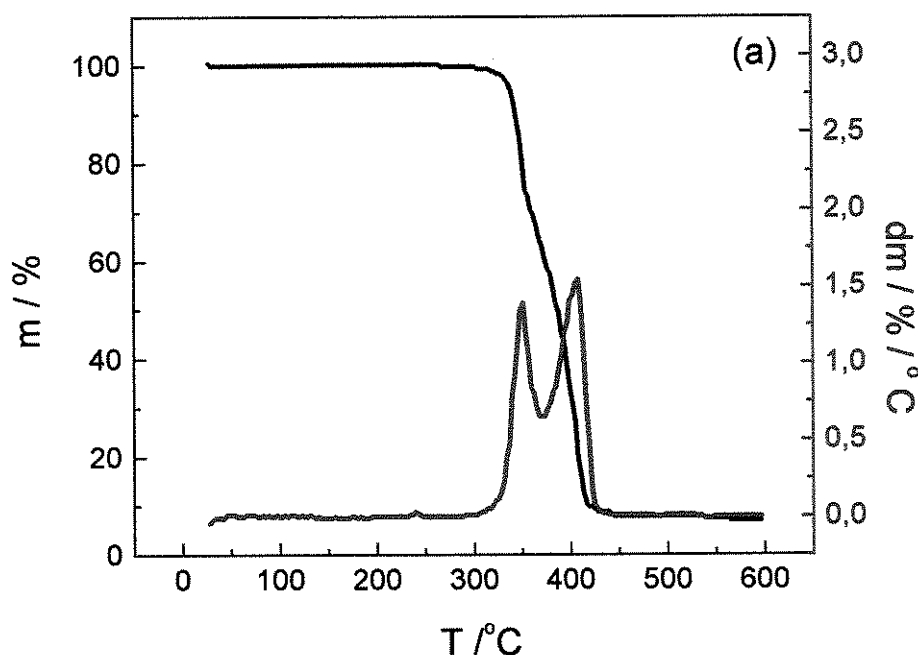


Figura III-23 Análise termogravimétrica e sua primeira derivada para amostras da blenda PEO/Hydrin-C[®] em diferentes concentrações de sal (a) puro % (m/m) continua na próxima página.

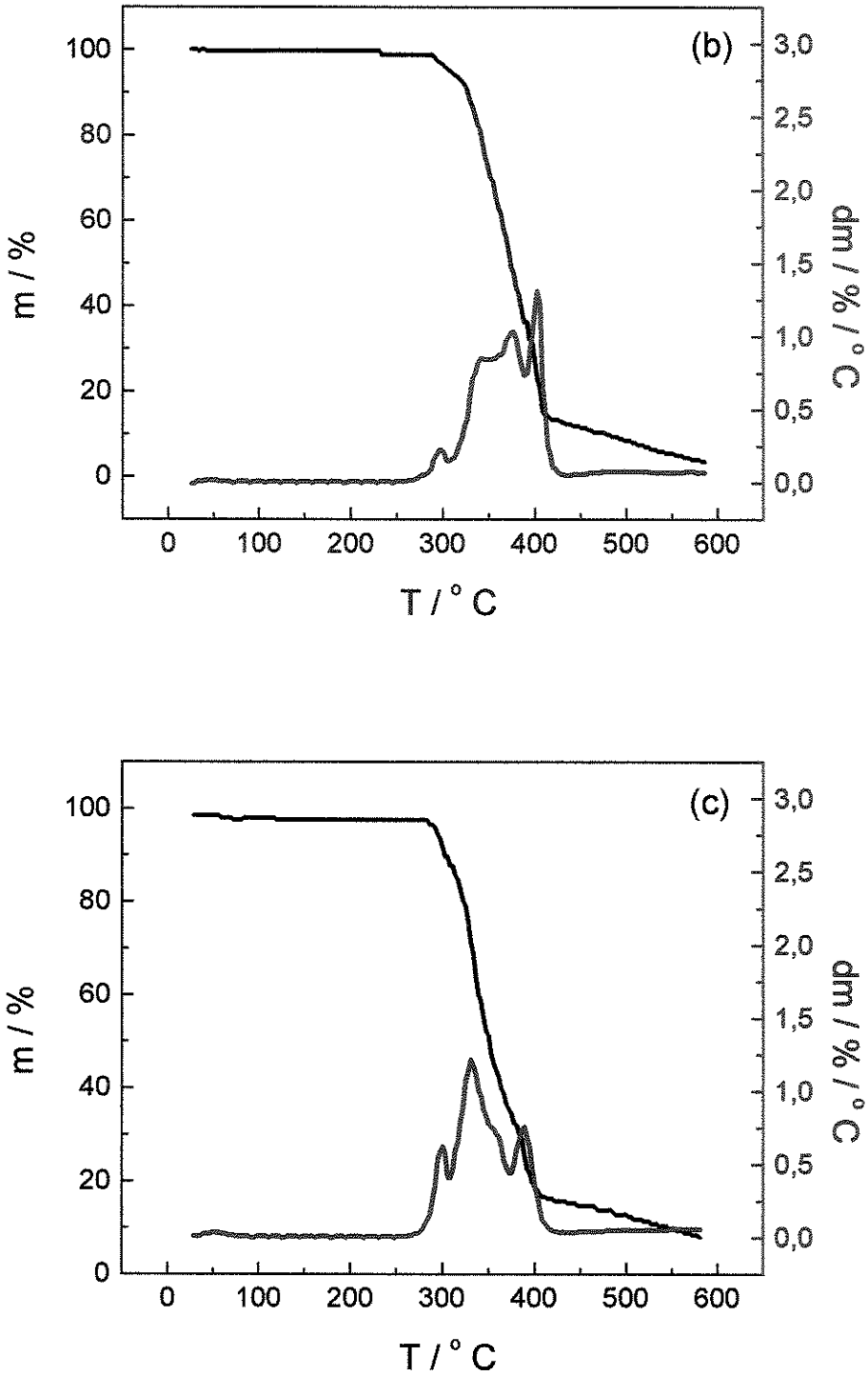


Figura III-23 Análise termogravimétrica e sua primeira derivada para amostras da blenda PEO/Hydrin-C[®] em diferentes concentrações de sal (a) puro, (b) 5, (c) 10 % (m/m) continua na próxima página.

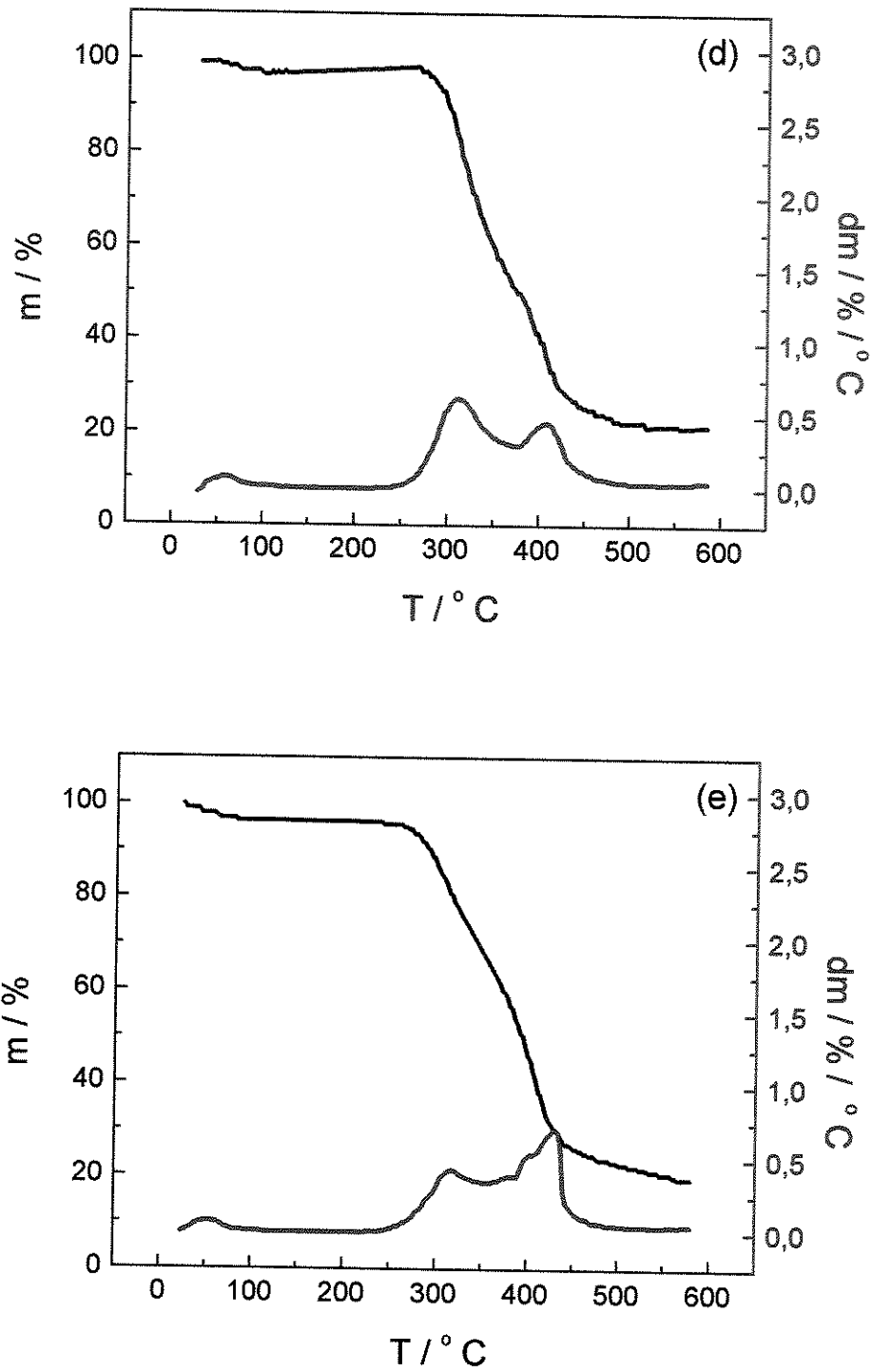


Figura III-23 Análise termogravimétrica e sua primeira derivada para amostras da blenda PEO/Hydrin-C® em diferentes concentrações de sal (a) puro, (b) 5, (c) 10, (d) 15 e (e) 25 % (m/m).

A Figura III-24 apresenta as curvas de DSC para a blenda PEO/ Hydrin-C[®] contendo diferentes concentrações de LiClO₄. O Hydrin-C[®] e o PEO apresentam Tg em -42 e -50 °C, respectivamente, e as blends de PEO/ Hydrin-C[®] apresentam uma única Tg próxima a transição vítrea do PEO. Pode-se observar a presença de uma fase cristalina através da presença de um pico endotérmico que pode ser atribuído à fusão do PEO, próximo a 60 °C. Com o aumento da concentração de sal este pico tende a desaparecer.

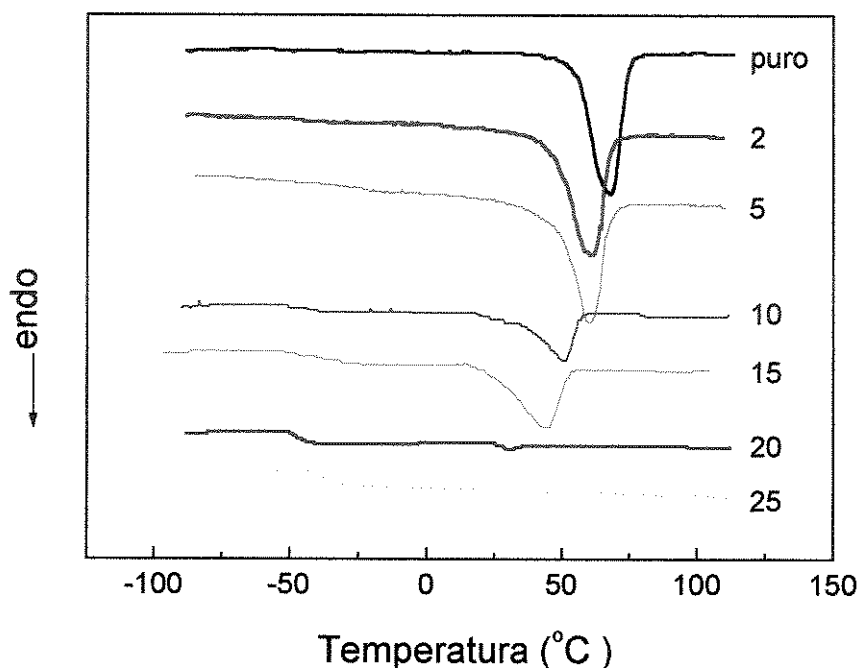


Figura III-24 Curvas de DSC da blenda PEO/Hydrin-C[®]/LiClO₄ para as seguintes concentrações de LiClO₄ : puro, 2, 5, 10, 15, 20 e 25 % m/m de LiClO₄.

A Figura III-25 apresenta a variação da temperatura de transição vítrea (Tg) e da temperatura de fusão (Tm) em função da concentração de sal observadas para o PEO na blenda. A Tg se manteve praticamente constante com o aumento da concentração de sal. Isto indica, que nesta faixa de concentração de sal o material não apresentou enrijecimento da cadeia polimérica. A Tg do Hydrin-C[®] está provavelmente encoberta uma vez que a sua concentração é muito pequena quando comparada a do PEO. Podemos observar também, uma diminuição da temperatura de fusão com o aumento da concentração de sal, indicando provavelmente a formação de pontos de reticulação. [38].

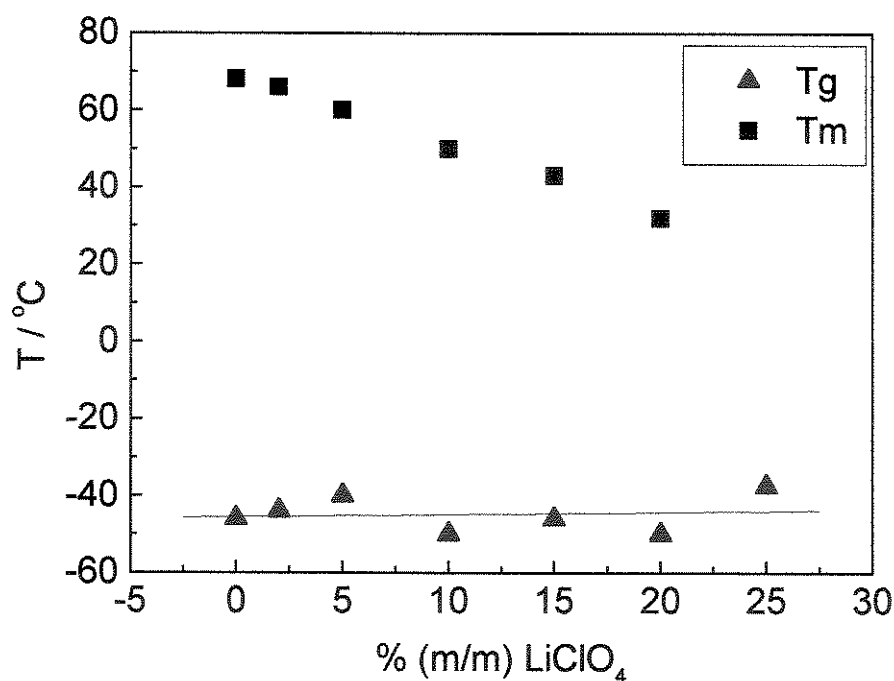


Figura III-25 Variação da T_g e T_m da blenda PEO/Hydrin-C[®] em função da concentração de sal

A cristalinidade observada na blenda através das curvas de DSC é atribuída ao PEO (material semicristalino). O grau de cristalinidade X_c da blenda foi obtido de acordo com a equação (4). O ΔH_f é a entalpia de fusão para o PEO 100 % cristalino (188 Jg^{-1}) [45] e o ΔH_f^* é a entalpia de fusão para as blendas, obtidas através do DSC [45]. A diminuição do grau de cristalinidade da blenda em função da concentração de sal apresentada na Figura III-26 pode ser explicada devido a uma provável formação de pontos de reticulação na cadeia polimérica devido a introdução do sal. O aumento destes pontos de reticulação inibem a cristalização [39].

$$X_c = \Delta H_f^* / \Delta H_f \quad (4)$$

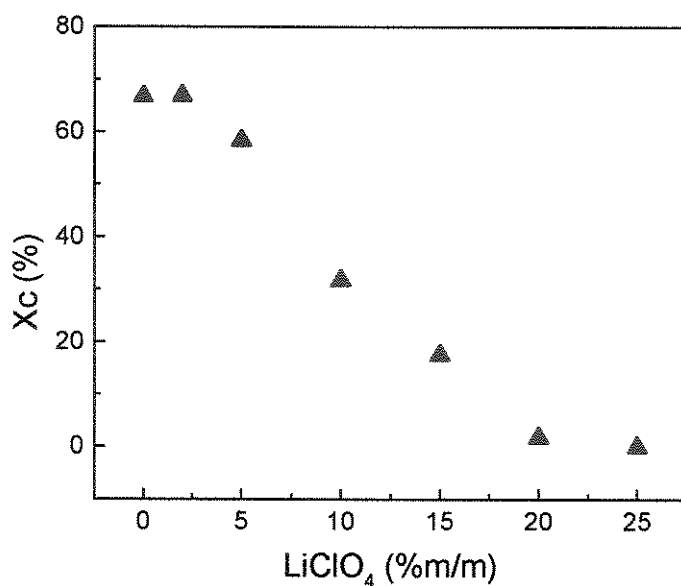


Figura III-26 Variação do grau de cristalinidade (X_c) em função da concentração de sal na blenda PEO/Hydrin-C[®].

b) JANELA DE ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

A Figura III-27 apresenta a voltametria cíclica do PEO/Hydrin-C[®]/LiClO₄. A região de estabilidade eletroquímica foi de aproximadamente 3,5 V (de 0,5 a 4 V vs Li[°]), limitada catodicamente pela reação pseudo reversível de deposição de Lítio, e anodicamente pela reação redox do ânion (ver seção III-4.1b).

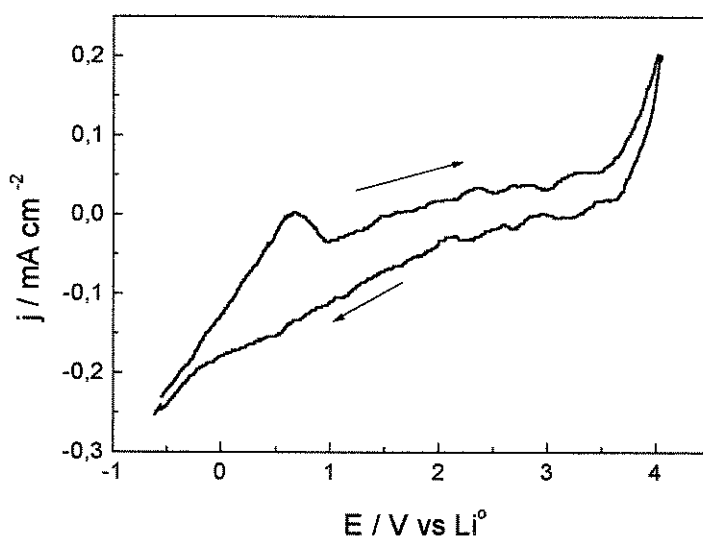


Figura III-27 Janela de estabilidade eletroquímica da blenda PEO/Hydrin-C[®]/LiClO₄ (15 % m/m LiClO₄) a 80 °C $\nu = 0,010 \text{ Vs}^{-1}$, atm inerte, umidade <0,1 ppm

c) CONDUTIVIDADE IÔNICA

Novamente, nós observamos a presença de um máximo no gráfico da condutividade iônica em função da concentração de sal para o eletrólito em estudo. Segundo a Figura III-28 o máximo da condutividade iônica a temperatura ambiente foi observado na blenda composta de 15 % de LiClO_4 , ($1,3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$). A diminuição da condutividade iônica após um máximo foi atribuída apenas a não linearidade no aumento do número de portadores de carga, em função da concentração de sal. Altas concentrações de sal favorecem a formação de pares de íons, diminuindo a condutividade iônica. Isto porque, a variação da temperatura de transição vítrea permanece praticamente constante em diferentes concentrações de sal (Figura III-25) e o grau de cristalinidade diminui com o aumento da concentração de sal (Figura III-26).

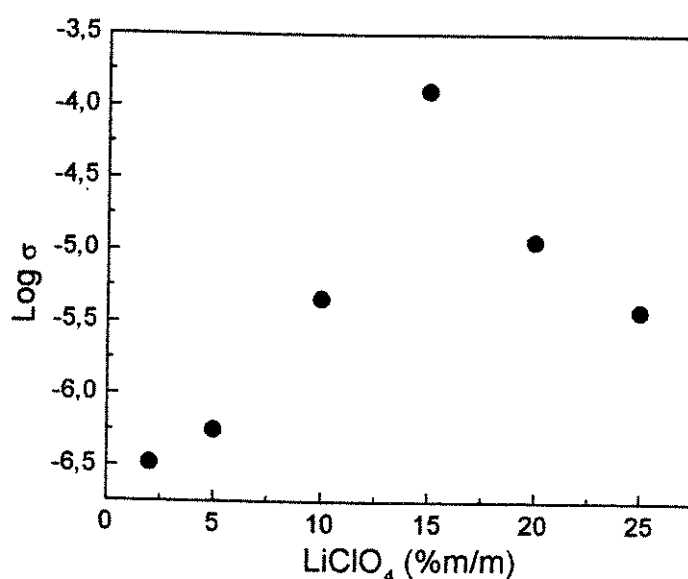


Figura III-28 Gráfico de $\log \sigma$ em função da concentração de sal presente na blenda PEO/Hydrin-C®/LiClO₄.

A Figura III-29 apresenta a variação da condutividade da blenda PEO/Hydrin-C®/LiClO₄ com a temperatura para baixas e altas concentrações de sal com os respectivos ajustes, (a) 2 e 5 %m/m e (b) 20 e 25 %m/m, respectivamente. A equação de VTF (linha tracejada) foi a que melhor ajustou os dados ($\chi^2 = 5 \text{ e}^{-12}$). Através deste ajuste pode-se

calcular a energia de ativação do sistema PEO/Hydrin-C[®]/LiClO₄ em função da concentração de sal, Figura III-30.

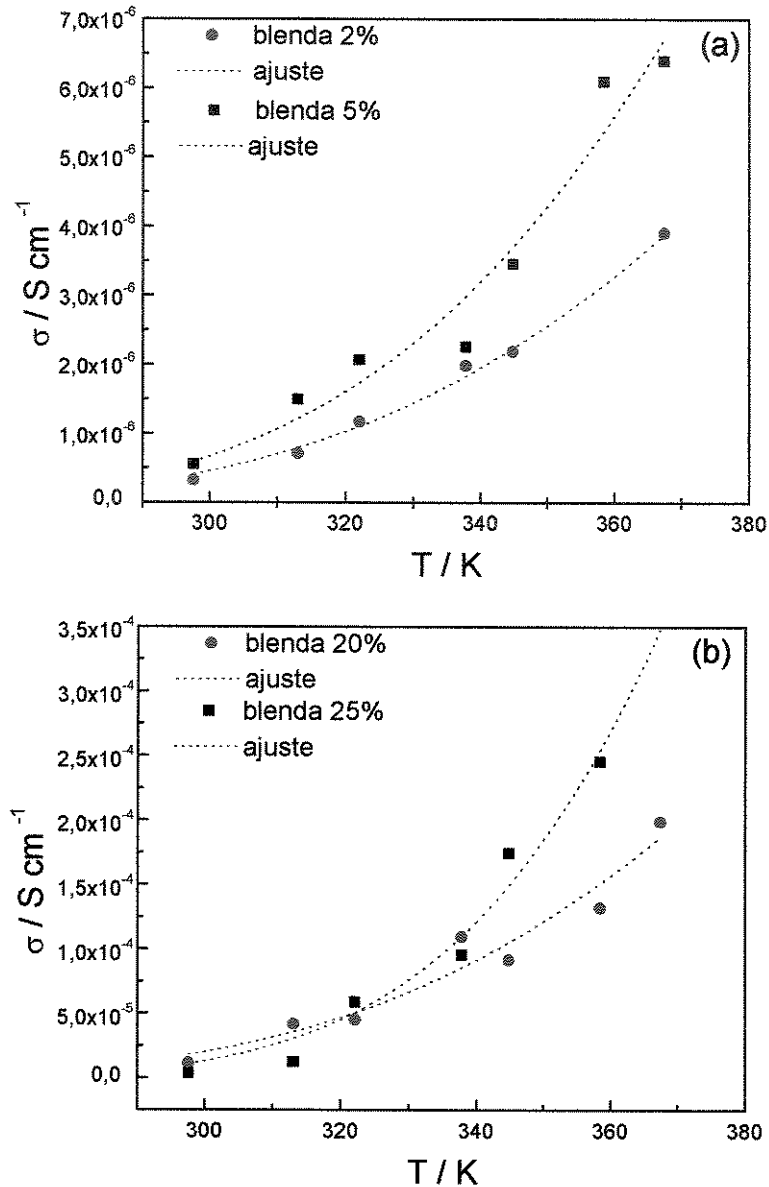


Figura III-29 Variação da condutividade iônica em função da temperatura para o sistema PEO/Hydrin-C[®]/LiClO₄, com os respectivos ajustes contendo (a) 2 e 5 % m/m e (b) 20 e 25 % m/m de LiClO₄.

A Figura III-30 apresenta o gráfico de energia de ativação em função da concentração do sal calculada a partir do ajuste dos dados experimentais pela equação de VTF. Pode-se observar um aumento da energia de ativação com o aumento da concentração do sal a partir

de 15 %. Nos outros eletrólitos estudados, este aumento partiu desde o início da concentração de sal. Isto indica que até esta concentração a mobilidade dos íons não é afetada fortemente pela concentração de sal.

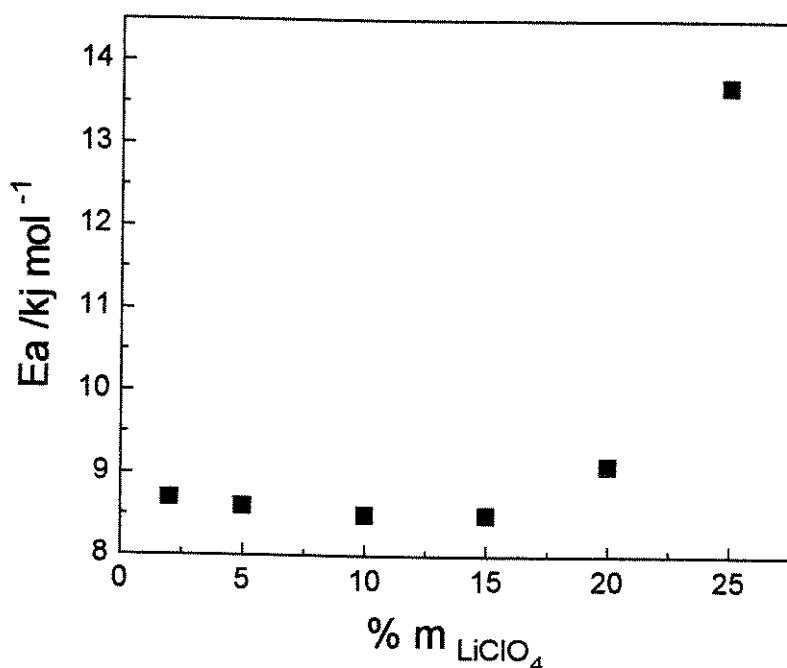


Figura III-30 Energia de ativação em função da concentração de LiClO_4 para o sistema $\text{PEO}/\text{Hydrin-C}^\circ/\text{LiClO}_4$.

III-5 CONCLUSÕES

- O estudo do comportamento e do desenvolvimento de novos tipos de eletrólitos poliméricos vem ampliando a sua faixa de aplicações tecnológicas, em particular como base de dispositivos de alta densidade de energia, como baterias de lítio e capacitores eletroquímicos.
- Neste trabalho apresentou-se o desenvolvimento de três diferentes tipos de eletrólitos poliméricos; $\text{Hydrin-C}^\circ/\text{LiClO}_4$, $\text{PEBAX}^\circ/\text{LiClO}_4$ e a blenda de $\text{PEO}/\text{Hydrin-C}^\circ/\text{LiClO}_4$.
- Os filmes obtidos apresentaram-se transparentes e flexíveis sendo que a blenda apresentou melhores propriedades de manuseio seguida pelo PEBAX° .

- As condutividades iônicas destes materiais apresentaram-se apreciáveis para a sua utilização em dispositivos eletroquímicos ($\sigma > 1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) a temperatura ambiente.
- A janela de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos poliméricos estudados foi superior a 3,0 V vs Li°.
- A temperatura onde se inicia a degradação dos eletrólitos foi maior que 200 °C.
- Comparando-se as inclinações das curvas de Tg vs concentração de sal ($\Delta T_g / \Delta \text{concentração de sal}$) para os eletrólitos estudados (Tabela-5), observa-se uma menor influência da concentração de sal no enrijecimento das cadeias, para o sistema PEO/Hydrin-C®/LiClO₄.

Tabela-5 Comparação da inclinação da curva Tg vs concentração de sal para os sistemas polímero/sal.

Sistema	Hydrin-C® /LiClO ₄	Pebax® / LiClO ₄	PEO/Hydrin-C®/LiClO ₄
$\Delta T_g / \Delta X_{\text{sal}} (\text{°C/mol}\%)$	2.1	0,76	0,1

- Todos os parâmetros apresentados acima são requisitos fundamentais para a utilização dos eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos. Os materiais aqui apresentados foram utilizados para a produção de capacitores eletroquímicos poliméricos. A performance deste dispositivo está intrinsecamente relacionada ao comportamento dos eletrólitos poliméricos.

III-6 REFERÊNCIAS

1. T. Takeoka, H. Ohno e E. Tsuchida, "Polymer for Advanced Technologies", vol 4, John Wiley & Sons, Chichester, (1993).
2. C. A. Vicente; Progress in Solid State Chemistry, **17**, 145, (1987).
3. M. J. Hudson e C. A. C. Sequeira; J Electrochem. Soc, **142**, 4013, (1995).
4. P. V. Wright; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **14**, (1976), 955.
5. Y. Marcus, "Ion Solvation", John Wiley & Sons, Chichester, 1985.
6. J. S. Tonge e D. F. Shiver; "Polymers for Electronic Applications" CRC Press, Boca Raton, 1989.
7. J. H. Hai; "Polymers for Electronic Applications", CRC Press, Boca Raton, 1989.
8. M. B. Armand; Solid State Ionics, **9/10**, 745, (1983).
9. M. H. Cohen e D. Turnbull; J. Chem. Phys., **21**, 1164, (1959).
10. B. L. Papke, R. E. Wetton e D. F. Shriver; J. Phys. Chem. Solids, **42**, 493, (1981).
11. B. L. Papke, R. E. Wetton e D. F. Shriver; J. Electrochem. Soc., **129**, 1434, (1982).
12. C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney e M. R. Worboys; Solid State Ionics, **9/10**, 1107, (1983).
13. J. R. MacCallum, A. S. Tomlin e C. A. Vincente; Eur. Poly. Soc., **88**, 4783, (1986).
14. J-L Souquet, D. Duclot e M. Levy; Solid Ionic States, **85**, 149, (1996).
15. K. Nagaoka, H. Naruse, I. Shinohara e M. Watanabe; J. Poly. Sci. Letters, **131**, 586, (1984).
16. A. Bakker, J. Lindgren e K. Hermansson; Polymer, **37**, 1871, (1996).
17. J. L. Acosta e E. Morales; Solid State Ionics, **85**, 85, (1996).
18. N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, R. A. Marsh, B. E. Kumar e A. K. Sircar; J. Appl. Electrochem., **24**, 1066, (1994).
19. J. Li e I. M. Khan; Macromolecules, **26**, 4544, (1993).
20. P. Manaresi, M. C. Bignozzi, F. Pilati, A. Munari, M. Mastragostino, L. Meneghello e A. Chiolle; Polymer, **34**, 2422, (1993).
21. Ib I. Olsen e R. Koksang; J. Electrochem. Soc., **143**, 570, (1996).
22. Zeon Chemical Inc., Technical Information Booklet (1995).
23. H. H. G. Jellinek e H. Kachi, "Degradation and Stabilization of Polymers" H. H. G.

- Jellinek ed., Elsevier, New York, 1989.
24. L. Costa, A. M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron e M. Y. Qureshi; *Macromolecules*, **25**, 5512, (1992).
25. D. Fauteux, "Polymer Electrolyte Review 2", J. R. MacCallum e C. A. Vincent eds. Elsevier, Oxford, 1989
26. A. Vallee, S. Besner e J. Prud'Homme; *Electrochim. Acta*, **37**, 1579, (1992).
27. G. Goulart, N. H. T. Lemes, C. N. Polo da Fonseca e M.-A. De Paoli; *Solid State Ionics*, **93**, 105, (1997).
28. M. Armand, M. J. Duclot e P. Rigaud; *Solid State Ionics*, **3-4**, 429, (1981).
29. P. Rigaud, PhD Thesis, Université Scientifique et medicale, Institut Nationale Polytechnique, Grenoble, 1980.
30. M. Armand; *Solid State Ionics*, **9 -10**, 745, (1983).
31. B. Scrosati, "Polymer Electrolytes Reviews-1", J. R. Mac Callun and C. A. Vincent eds., Elsevier, New York, 1987.
32. J. S. Tonge e D. F. Shriver, "The Electrochemistry of Novel Materials", capítulo 5, VCH eds, New York, (1993).
33. A. E. Wolfenson, R. M. Torresi, T. J. Bonagamba, M.-A. De Paoli e J. Panepucci, *Chem. Phys.*, no prelo.
34. M. Armand, "Polymer Electrolyte Reviews-1", J. R. MacCallun and C. A. Vincent eds., Elsevier, New York, 1987.
35. L. M. Torell e S. Schantz "Polymer Electrolytes Review2", J. R. Mac Callun e C. A. Vincent eds., Elsevier, New York, 1989.
36. J. M. Chabagno, PhD Thesis, Université Scientifique et medicale, Institut Nationale Polytechnique, Grenoble, 1980.
37. M. B. Armand, J. M. Chabagno e M. J. Duclot "Fast Ion Transport in Solid", Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy Eds., North-Holland, Amsterdam, 1979.
38. J. Zimmerman, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H.F. Mark, N.M. Bikales C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz eds, 2 ed. John Wiley & Sons, New York 1988.
39. H. E. Bair, P. K. Gallagher, M. Jaffe, Y. P. Khana, J. J. Maurer, E. M. Pearce, R. B. Prime, D. Raucher, S. W. Shalaby, W. W. Wendlandt, e B. Wunderlich, "Thermal

Characterization of Polymeric Materials”, E.A. Turi ed., Academic Press, Inc., Florida, 1981.

40. B.Fang, C. P. Hu, H. B Xu e S. K. Ying; Polym. Commun., **32**, 382, (1991).
41. H. L. Mei, Y. Okamoto e T. Skotheim; Polym. Adv. Tech., **1**, 239, (1990).
42. S. Takeoka, H. Ohno e E. Tsuchida; Polym. Adv. Tech., **4**, 53, (1993).
43. C. A. Vincent; Prog. Solid State Chem., **17**, 145, (1987).
44. N. Kobayashi, M. Uchiyama, K. Shigehara e E. Tsuchida; J. Phys. Chem. **89**, 987, (1985).
45. M. A. da Silva, “Tese de mestrado”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas São Paulo, Brasil, (1995).

CAPÍTULO IV

ELETRODOS DE POLIANILINA

*“A experiência fornece ao homem a consciência da natureza,
que é cheia de artifícios maravilhosos.
Mas ele(o homem) não pode confiar cegamente nela,
pois sua razão tem de interpretar sempre o significado da experiência,
para compreender se ela deriva de uma causa natural ou obedece a outras necessidades”*
Leonardo Da Vinci

IV-1 INTRODUÇÃO

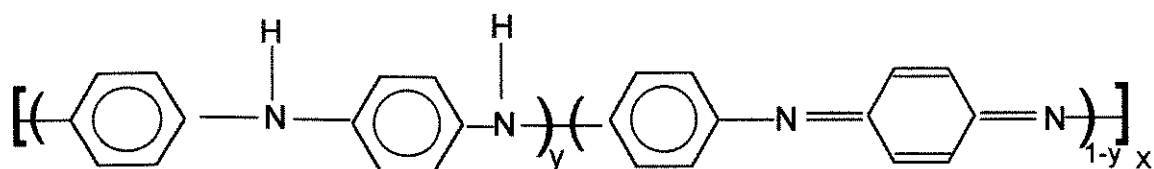
a) MATERIAIS ELETROATIVOS

Materiais eletroativos são materiais que podem sofrer reações de oxidação e de redução. São a base dos dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia elétrica, como por exemplo: baterias primárias e secundárias, capacitores eletroquímicos e outros.

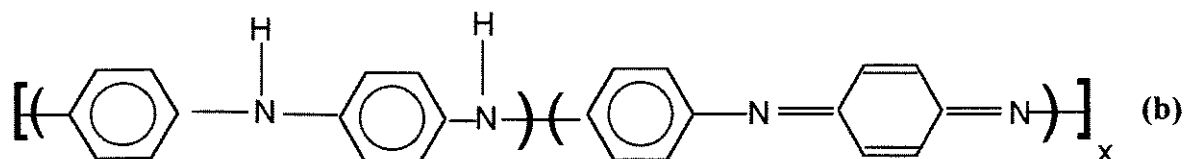
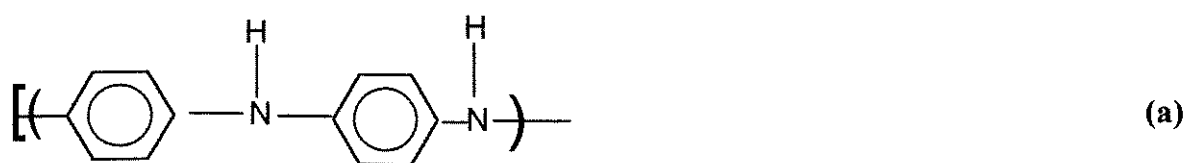
Desde o trabalho de Shirakawa e cols.[1], os polímeros condutores constituem um novo grupo de materiais eletroativos de grande interesse tecnológico, devido às suas propriedades específicas, tais como: simples preparação, alta estabilidade química em diferentes meios, baixo custo, etc [2,3 e 4].

Estes materiais podem ser sintetizados química e eletroquimicamente, e na maioria dos casos são obtidos pela oxidação do monômero em solução. Os polímeros, assim que formados, tendem a estar no estado oxidado ou estado dopado tipo-p, e neste estado a cadeia polimérica está carregada positivamente possuindo uma larga condutividade eletrônica, normalmente na faixa de $1-100 \text{ Scm}^{-1}$. Reduzindo o polímero dopado tipo-p, geramos o estado desdopado. Este estado é geralmente não condutor, dependendo do grau de desdopagem. Existe porém, um número limitado de polímeros que, através da redução eletroquímica, podem formar um estado dopado tipo-n que possui significant condutividade eletrônica [5]. São eles: poliacetileno [6,7], poli-p-fenileno [8,9] e o politiofeno [9,10]. A eletroneutralidade é mantida através da inserção de íons provenientes do eletrólito.

A polianilina e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo, etc. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas, inclusive industrialmente. A polianilina pode ser preparada química ou eletroquimicamente usando-se uma solução aquosa ácida do monômero [11]. Elas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada), é dada por uma fórmula geral do tipo:

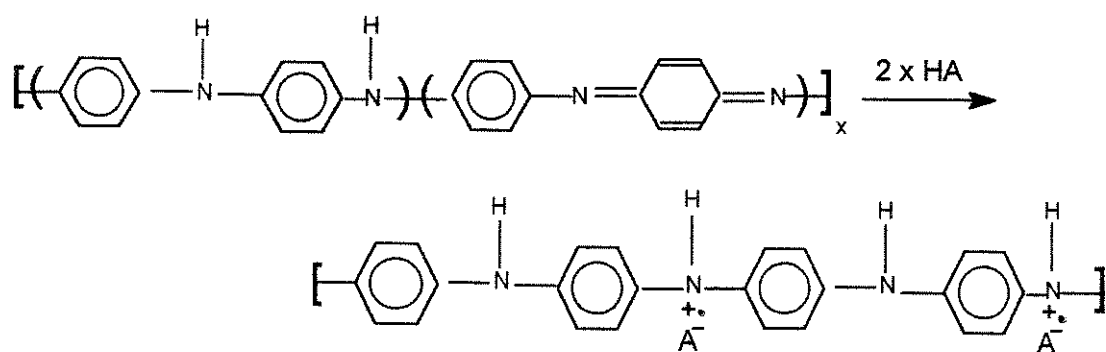


Durante a oxidação da polianilina, o material passa de um estado totalmente reduzido (a), chamado leucoesmeraldina ($y=1$), para um estado parcialmente oxidado (b) (50 %), chamado esmeraldina ($y=0,5$).



Outros diferentes graus de oxidação da Pani são designados pelos termos protoesmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 0,75; 0,25 e 0, respectivamente.

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica [12]. Logo, os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). A dopagem química da Pani no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento na condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza (1 a 5 Scm^{-1} em pastilha prensada) em relação a Pani não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após a dopagem, a Pani alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação em que o polímero foi sintetizado, e do pH da solução dopante [13]. A protonação dos átomos de nitrogênio imínicos da base esmeraldina por um ácido (HA) segue a seguinte reação:



resultando na formação de um polímero completamente protonado, totalmente dopado, possuindo valores de condutividade de 2 a 5 S cm⁻¹. A força básica dos átomos de nitrogênio amínicos é muito menor que a dos átomos de nitrogênio imínicos, e portanto sofrem pouca influência do pH [14].

b) MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO

Uma técnica muito poderosa para se analisar a síntese e os processos redox dos polímeros condutores é a eletrogravimetria utilizando uma microbalança de cristal de quartzo. A microbalança de quartzo foi muito utilizada para estudar a deposição de metais por evaporação ou “sputtering” [15]. Posteriormente, descobriu-se que o cristal de quartzo poderia ser utilizado quando imerso em um líquido, e que a presença deste líquido era notada na variação da frequência de ressonância do quartzo [16]. Como técnica eletroquímica, o eletrodo da microbalança de cristal de quartzo atua como eletrodo de trabalho em uma cela eletroquímica convencional [17].

A microbalança de cristal de quartzo eletroquímica consiste de um disco de cristal de quartzo piezoelétrico de corte AT, cujas faces foram parcialmente recobertas por um filme metálico (eletrodo). A face do cristal em contato com o líquido é o eletrodo de trabalho, nos experimentos eletroquímicos. Um circuito oscilador é conectado a este eletrodo fazendo-o vibrar em sua frequência de ressonância.

A microbalança tem sido muito utilizada para investigar a síntese e o comportamento redox de filmes poliméricos, medindo as variações de massa que ocorrem durante a deposição e na caracterização eletroquímica, analisando o processo de transporte iônico. A maioria das publicações nesta área assumem que o filme formado sobre o eletrodo possui o

comportamento de um filme rígido ideal e usam a equação de Sauerbrey para interpretar as variações de frequência. É importante lembrar que as medidas obtidas pela microbalança são medidas de variações de frequência e não variações de massa.

A variação da frequência de ressonância do cristal de quartzo em função da massa depositada é representada pela equação de Sauerbrey (equação (1)) onde ΔF é a variação da frequência de ressonância, F é a frequência de ressonância fundamental do quartzo, Δm é a variação de massa na superfície do eletrodo, μ é o módulo de cisalhamento do cristal de quartzo, ρ_0 é a densidade do cristal de quartzo e A é a área do cristal [18].

$$\Delta F = -\Delta m F^2 / (\mu \rho_0)^{1/2} A \quad (1)$$

Entretanto, as possíveis variações nas propriedades viscoelásticas do filme, devido a mudanças na morfologia e/ou expansão de volume com a entrada e saída de íons ou de solventes, vêm sendo completamente ignoradas. A primeira interpretação da dependência da frequência de ressonância sobre a densidade e a viscosidade dos líquidos em contato com um dos lados do cristal de uma microbalança de cristal de quartzo, foi apresentada por Kanazawa e col. [19] conforme a equação (2) onde η é a viscosidade e ρ_l é a densidade do líquido

$$\Delta F = -F^{3/2} (\rho_l \eta / \pi \mu \rho_0)^{1/2} \quad (2)$$

Kanazawa e col. [19] mostraram que a variação de ΔF é proporcional a $(\rho_l \eta)^{1/2}$ para diferentes líquidos Newtonianos. Entretanto, os valores de ΔF obtidos pela equação de Kanazawa são geralmente maiores que os valores experimentais [20]. A Figura IV-1 apresenta a variação da frequência de ressonância em função de $(\rho \eta)^{1/2}$, para diferentes concentrações de sacarose em solução aquosa. A curva preta representa os resultados obtidos por Kanazawa.

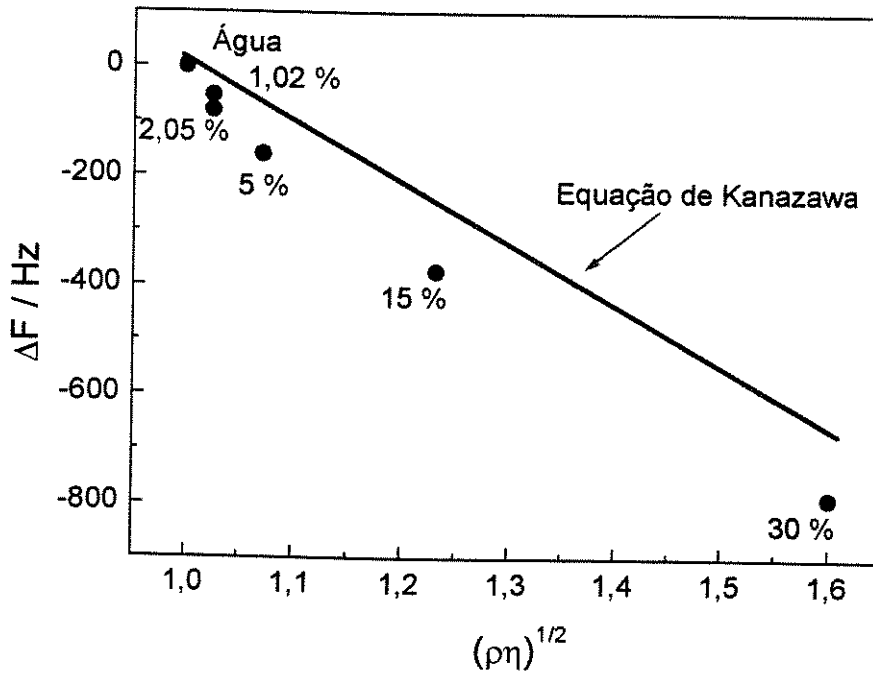


Figura IV-1 Variação da frequência de ressonância em função de $(\rho\eta)^{1/2}$ e para soluções aquosas com diferentes concentrações de sacarose. Curva preta resultado teórico obtido pela equação de Kanazawa [23]

A Figura IV-2 apresenta o modelo eletro-mecânico da microbalança utilizada neste trabalho. Este modelo relaciona os componentes elétricos da microbalança com um modelo mecânico. A resistência de ressonância do cristal de quartzo (R') está relacionada com a força de atrito que o líquido oferece, quando uma força f é aplicada em direção a x . Esta força de atrito está portanto, relacionada com a densidade e com a viscosidade do líquido em questão. O indutor (L) é proporcional a massa do cristal de quartzo e a capacitância (C) é proporcional ao módulo de cisalhamento do quartzo.

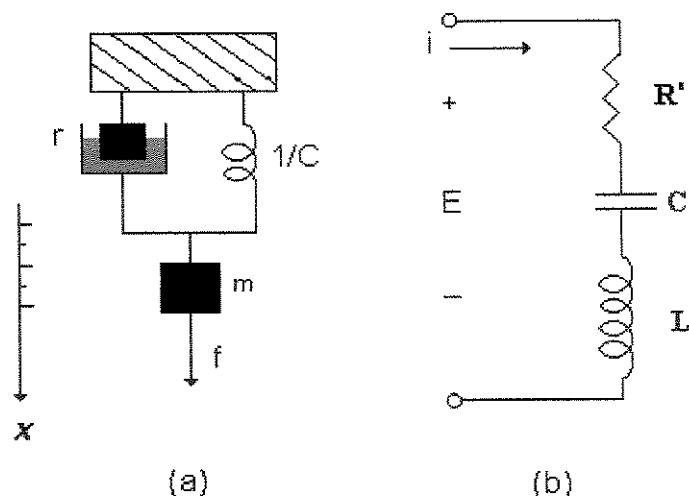


Figura IV-2 Modelo eletro-mecânico da microbalança de quartzo utilizada neste trabalho.

O R' reflete a força de atrito dissipada pelo sistema em contato com um meio, sendo descrito pela equação (3) onde, ρ_l é a densidade do líquido, η é a viscosidade, F é a frequência de ressonância do cristal de quartzo, A é a área do quartzo e k é uma constante eletro-mecânica. Através desta medida podemos estimar as variações da viscosidade de um filme depositado sobre um eletrodo de cristal de quartzo em contato com o eletrólito [21,22].

$$R = (2\pi F \rho_l \eta)^{1/2} A / k^2 \quad (3)$$

Em recente trabalho, Soares e cols. [23] observaram que a frequência de ressonância varia com a resistência de ressonância. Esta variação também foi observada por outros autores [24]. A Figura IV-3 apresenta a variação da resistência de ressonância em função de $(\rho\eta)^{1/2}$, para soluções aquosas de sacarose de diferentes concentrações.

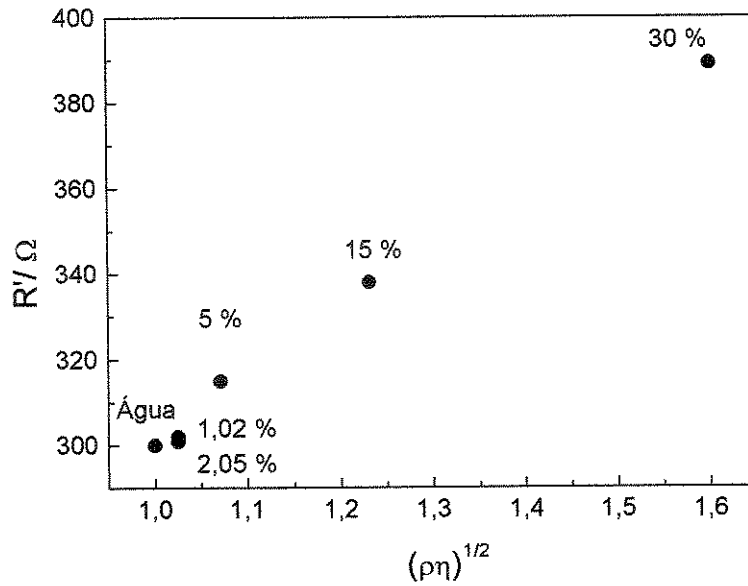


Figura IV-3 Variação da resistência de ressonância em função de $(\rho\eta)^{1/2}$, para solução aquosa de sacarose de diferentes concentrações.

As Figuras IV-4 e 5 apresentam três diferentes filmes sobre um quartzo vibrante e a respectiva variação da frequência de ressonância em função da resistência de ressonância do cristal de quartzo.

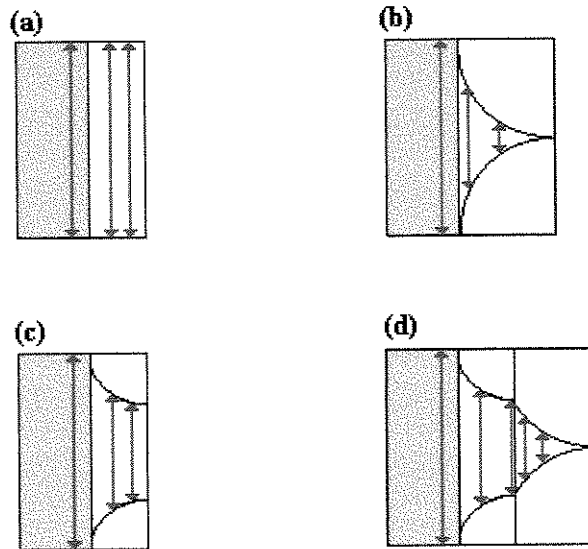


Figura IV-4 Desenho esquemático da vibração de cisalhamento do quartzo: (a) com um filme elástico no vácuo, (b) em contato com líquidos, (c) com um filme viscoelástico no vácuo e (d) com um filme viscoelástico em contato com líquido [16].

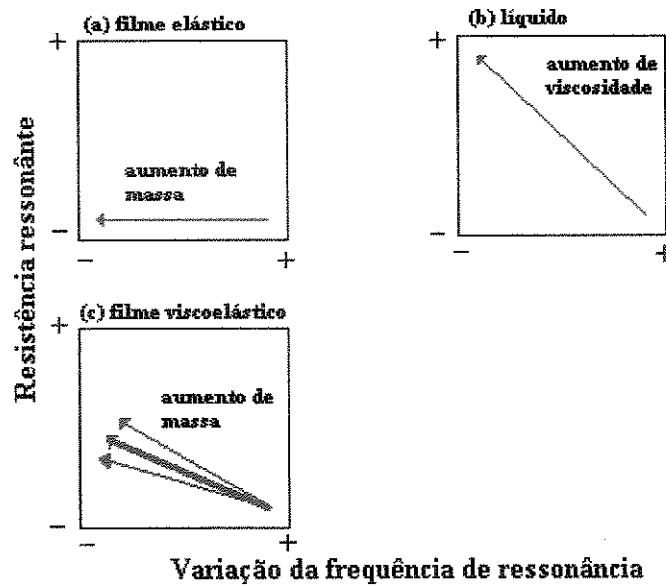


Figura IV-5 Variação da frequência de ressonância em função da resistência de ressonância para (a) depósito de filmes elásticos, (b) variação da viscosidade para líquidos newtonianos e (c) depósito de filmes viscoelásticos [16].

No caso de um filme elástico (Figura IV-4(a)) a variação de massa do filme é refletida completamente na variação da frequência de ressonância e não existe perda de energia sobre a superfície do plano do quartzo. Esta relação é expressa qualitativamente na Figura IV-5(a), através do gráfico da frequência de ressonância em função da resistência de ressonância. Neste caso, a variação da frequência ressonante está diretamente relacionada com a variação de massa.

Em contato com líquido (Figura IV-4 (b)), a variação da frequência de ressonância também reflete a variação de massa de líquido que se move no plano vibracional do quartzo. Entretanto, quando se trata de um líquido viscoso, o cálculo da variação de massa fica comprometido em virtude da perda de energia devido ao atrito entre o quartzo e o líquido viscoso. Esta perda de energia é dada pela resistência de ressonância, R' . Se o líquido estudado for um líquido Newtoniano, a frequência e a resistência de ressonância estão correlacionadas com $(\eta\rho_l)^{1/2}$. Estes dois parâmetros apresentam uma relação linear como mostrado na Figura IV-5 (b).

No caso de filmes viscoelásticos (Figura IV-4(c)) a variação da frequência de ressonância reflete a variação de massa e o aumento da resistência de ressonância reflete um

aumento na viscosidade do filme. Portanto, nos filmes viscoelásticos as variações de frequência e de resistência de ressonância ocorrem simultaneamente, (Figura IV-5 (c)) e novamente o cálculo da variação de massa está comprometido.

Quando um filme viscoelástico se encontra em contato com um líquido (Figura IV-4(d)), as variações de massa que ocorrem com a entrada ou a saída de líquido juntamente com possíveis variações nas suas propriedades viscoelásticas serão observadas através das medidas de ΔF e $\Delta R'$, respectivamente (Figura IV-5 (c)).

Portanto, quando um cristal de quartzo está em contato com um líquido viscoso ou um filme polimérico, em experimentos de eletrogravimetria, as variações de volume e das propriedades viscoelásticas têm que ser levadas em consideração. Assumir um comportamento de filme rígido para os polímeros condutores pode levar a conclusões errôneas sobre o transporte de massa dentro do filme [17].

IV-2 OBJETIVOS

Neste capítulo analisaremos o comportamento eletroquímico da Pani visando a obtenção de um eletrodo viável para utilização nos capacitores eletroquímicos. A técnica de eletrogravimetria foi utilizada para estudar tanto as variações de massa que ocorrem durante o crescimento e no processo redox da Pani, como também para analisar as possíveis variações nas propriedades viscoelásticas do filme durante estes processos.

IV-3 EXPERIMENTAL

IV-3.1 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Um filme de ouro foi depositado por evaporação em ambas as faces do cristal de quartzo com espessura de 100 nm e área de 0,36 cm². Os filmes de Pani foram depositados sobre o filme de ouro utilizando-se uma solução aquosa 0,1M de anilina, 1,0 M HCl e 3,0 M NaCl, deaerada com Ar. A cela eletroquímica (Figura IV-6) utilizada nesta parte do trabalho foi constituída de um cristal de quartzo de 5x10⁶ Hz ($\varnothing = 13$ nm), como eletrodo de trabalho. Uma placa de platina com 2 cm² com eletrodo auxiliar e um ECS como referência (Figura IV-6).

Os filmes de polianilina foram preparados por duas técnicas eletroquímicas: potenciostaticamente a 0,8 V vs ECS e potenciodinamicamente com ciclos de -0,1 a 0,85 V vs ECS a 0,005 Vs⁻¹ nas temperaturas de 10 e 30 °C. Durante todo o crescimento a atmosfera foi mantida sob Ar. A frequência final de deposição foi fixada em 5000Hz obtendo filmes com a mesma massa. O sistema quartzo/Au/Pani foi retirado da microbalança e seco sob vácuo por 10 min antes da caracterização eletrogravimétrica.

Os equipamentos utilizados no crescimento dos filmes e na sua caracterização eletroquímica foram: um potenciostato 273 EG & G PAR para experimentos de voltametria cíclica e cronopotenciometria, um analisador de frequência para medida da variação da frequência e um registrador x/y/t utilizado para registrar a corrente, a massa e a frequência.

O sistema quartzo/Au/Pani foi recolocado na microbalança após a secagem. A solução de depósito foi substituída por uma solução eletrolítica contendo 0,10 M de LiClO₄ em carbonato de polipropileno (CP). Os filmes foram analisados por voltametria cíclica e por eletrogravimetria, entre -0,2 a 1,0 V (vs ECS) a 0,01 Vs⁻¹. Como eletrodo auxiliar utilizou-se uma placa de platina com área de 2,0 cm² e como eletrodo de referência um fio de prata. Antes dos experimentos, o fio de prata foi polido com alumina e lavado com água destilada em ultra-som e seco e a solução eletrolítica foi deaerada com Ar. A atmosfera inerte foi mantida durante todos os experimentos. Os potenciais obtidos foram ajustados a Ag/AgCl através da calibração em meio Fe⁺²/Fe⁺³ com eletrodo Ag/AgCl.

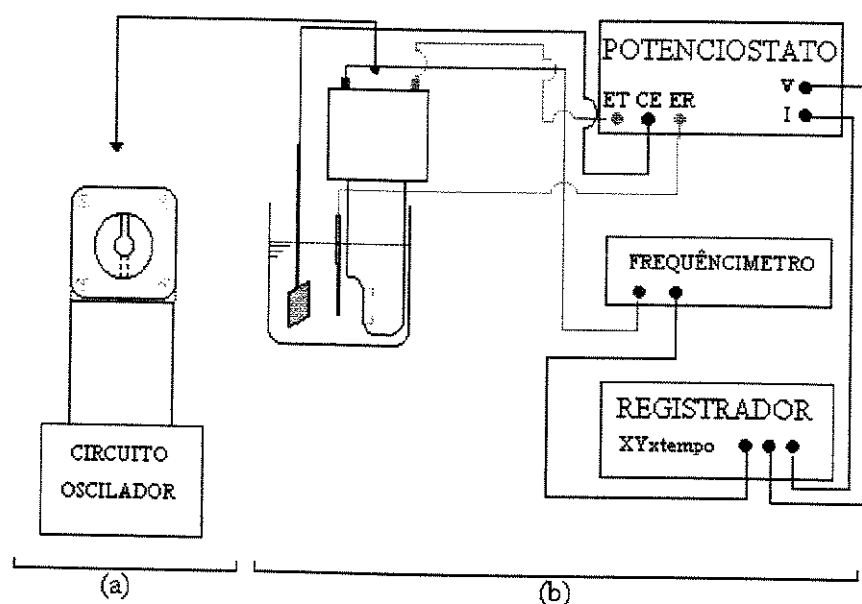


Figura IV-6 (a) Microbalança de cristal de quartzo, (b) cela eletroquímica, acoplada ao potenciostato e ao frequencímetro

IV-3.2 DIFRATOMERIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X foi utilizada como técnica complementar para a caracterização dos filmes de Pani.

Os substratos utilizados foram placas de platina polidas até espelho com pó de diamante, lavadas com solução 0,10 M de ácido nítrico e depois com água destilada em ultrassom por 1 hora. Os filmes de Pani foram depositados pelas técnica de voltametria cíclica e potenciostática como descrito seção anterior.

Após o crescimento os eletrodos foram cuidadosamente lavados com água destilada e secos sob atmosfera de Ar purificado (99,999% de pureza). Os difratogramas foram obtidos através de aparelho Shimadzu XD-3A composto de um goniômetro modelo VG-108R e um tubo gerador de raios-X modelo A-40Cu. A radiação utilizada foi a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com uma potência de 35 KV e corrente de 25 mA, com uma velocidade de varredura de 2°min^{-1} em 2θ entre 10 e 50° .

IV-4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV-4.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PANI

A síntese dos filmes de Pani foi estudada através da técnica eletrogravimétrica utilizando uma microbalança de cristal de quartzo eletroquímica (MQE). Inicialmente calibrou-se a microbalança com líquidos Newtonianos e com um depósito metálico de prata.

A Figura IV-7 mostra as curvas de calibração da MQE para diferentes líquidos Newtonianos (curva (a)) e para um filme de Ag^0 (curva (b)). No caso da calibração com os líquidos Newtonianos, o volume de líquido vibrante provoca variações tanto de massa quanto no coeficiente de dissipação de energia, R' do cristal, ambas variações foram medidas pela microbalança de cristal de quartzo. No caso, tanto a variação de massa como a do R' são proporcionais à $(\rho\eta)^{1/2}$, onde ρ é a densidade e η é a viscosidade do filme líquido junto ao eletrodo [25, 26].

Para a calibração com o filme de Ag^0 , observamos o comportamento de um filme metálico rígido, onde apenas o ΔF varia.

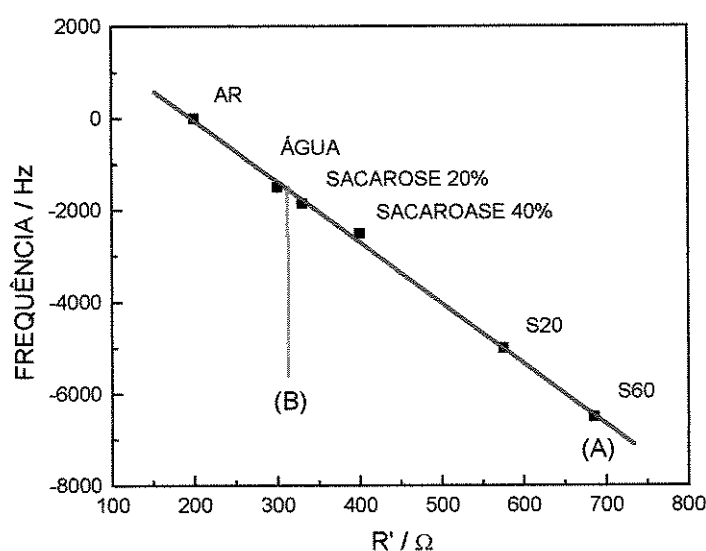


Figura IV-7 Curva de calibração com líquidos newtonianos, onde S20 e S60 são líquidos reológicos de calibração de reômetro (A), e com um filme de Ag^0 (B).

As medidas de variação de massa de um filme polimérico podem sofrer a influência de possíveis mudanças nas propriedades viscoelásticas do filme, durante o crescimento e no decorrer da caracterização eletroquímica. Através das curvas de calibração (Figura IV-7), temos condição de observar estas possíveis variações (filmes rígidos e /ou viscoelásticos) nos filmes de Pani.

A Figura IV-8 apresenta as variações da frequência em função do potencial de varredura, no caso da deposição potenciodinâmica, Figura IV-8 (a e b), e em função do tempo, quando o crescimento foi realizado potenciostaticamente, Figura IV-8 (c e d). Os filmes foram depositados até atingirem a frequência de 5000 Hz. Podemos observar o crescimento dos filmes através do decréscimo da variação da frequência. Os filmes obtidos apresentavam coloração marrom escura, indicando que o polímero está na sua forma oxidada.

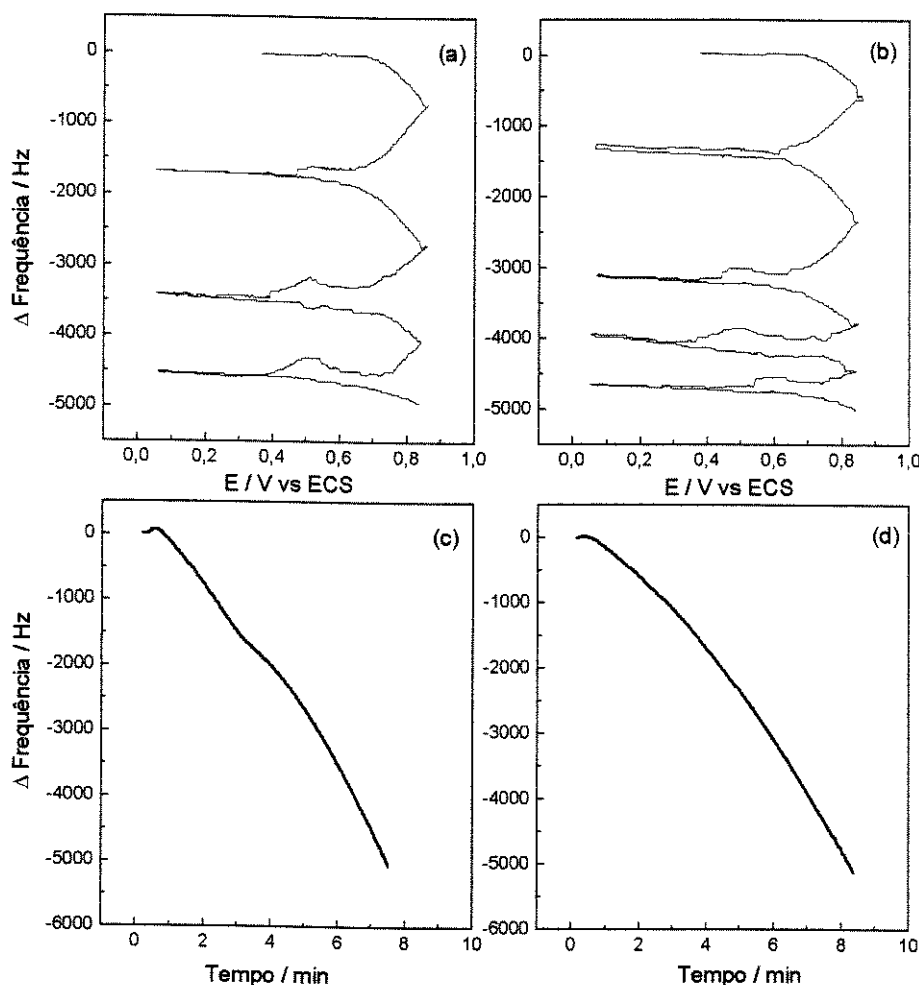


Figura IV-8 Variação da frequência de ressonância durante a deposição eletroquímica dos filmes de Pani (a e b) depósito potenciodinâmico de 0,05 a 0,85 V vs ECS a $0,005 \text{ Vs}^{-1}$ a 30 e 10°C e (c e d) deposição potencioestática (0,8 V vs ECS) a 30 e 10°C .

O mecanismo de crescimento eletroquímico para filmes de Pani ainda hoje é objetivo de estudo, devido à formação de diferentes polianilinas com propriedades diferenciadas, conforme o método de síntese empregado [27,28]. Genies e cols. [29] propuseram um mecanismo para a síntese eletroquímica da Pani que envolve a oxidação do monômero gerando um cátion radical intermediário, podendo se acoplar a um outro cátion radical, originando o dímero. Estes dímeros são oxidados em potenciais menores que a anilina, resultando em espécies radicalares carregadas, às quais é adicionado outro cátion radical, levando ao crescimento da cadeia polimérica, (Figura IV-9).

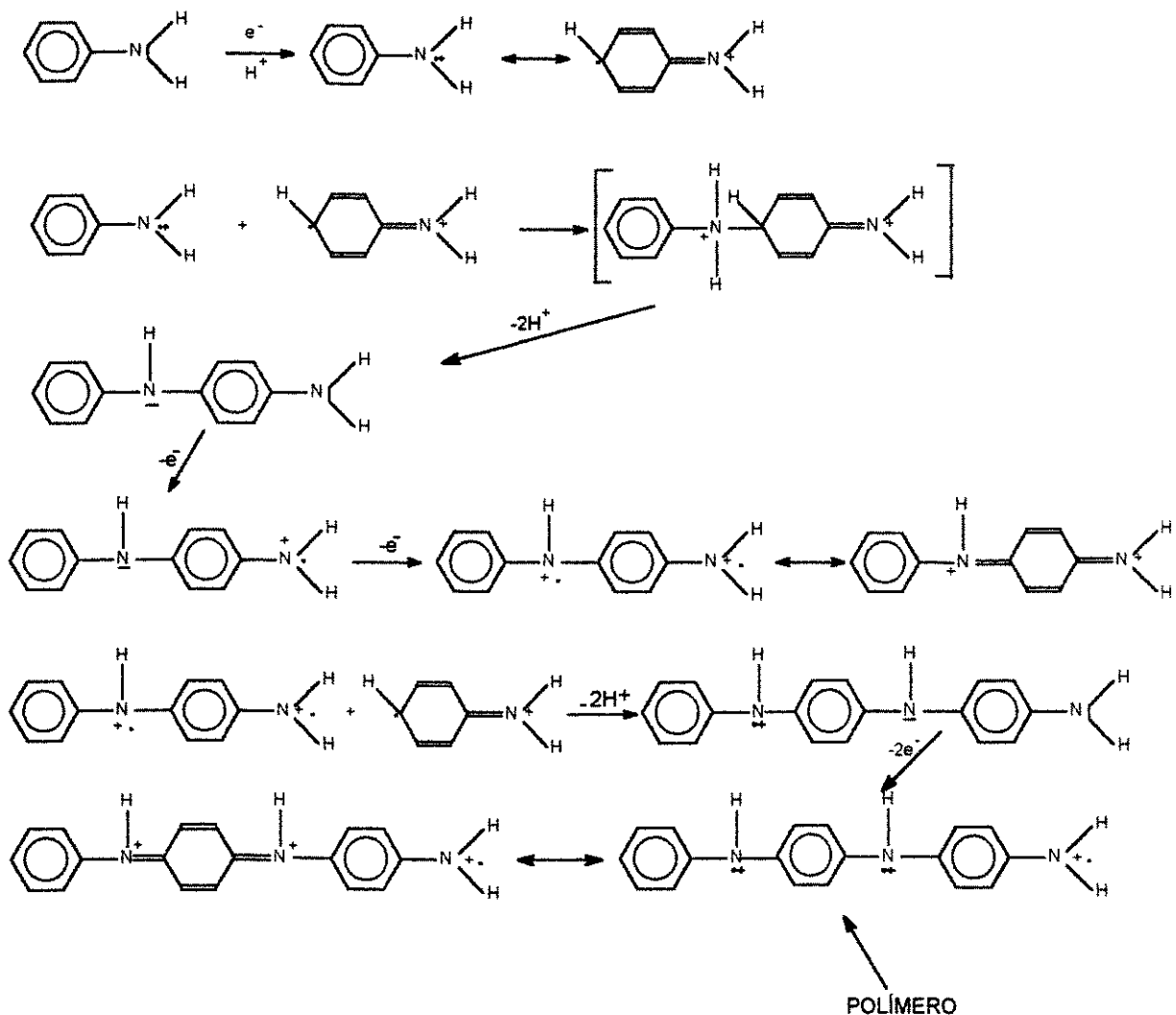


Figura IV-9 Mecanismo da síntese eletroquímica da Pani, proposto por Genies e cols. [29].

Durante a deposição eletroquímica da Pani (potenciostática ou potenciodinâmica) nós monitoramos o crescimento através de medidas de variação de frequência (Figura IV-8) e de

R' (Figura IV-10). Podemos observar que, os filmes depositados em temperaturas mais baixas apresentam um crescimento mais lento. No caso dos depósitos potenciodinâmicos (curva (b), $T = 10^\circ\text{C}$), notamos um número maior de ciclos de variação de frequência em relação aos filmes depositados pela mesma técnica a 30°C . Para os filmes depositados potenciostaticamente a 10°C o crescimento também é mais lento, devido ao tempo maior de deposição (Figura IV-8). Isto implica provavelmente em uma morfologia mais ordenada.

A Figura IV-10 mostra a relação da frequência de ressonância com a resistência de ressonância do cristal de quartzo, obtidos durante a deposição dos filmes de Pani. Podemos notar que, nos primeiros estágios de crescimento (até próximo de 1500 Hz) a variação da resistência de ressonância praticamente não se altera, tanto para os filmes depositados potenciostaticamente a 10 e 30°C (curvas (C e D)) como para os potenciodinamicamente (curvas (A e B)). Este resultado sugere um comportamento de um filme rígido para o filme de Pani, nesta região. Após esta região de frequência, a resistência de ressonância aumenta de maneira não linear com a variação da frequência de ressonância. Isto indica que, a estrutura do filme varia gradualmente passando de um filme rígido para um filme viscoelástico no decorrer do crescimento. Podemos notar também, que os filmes depositados potenciostaticamente a temperaturas de 10°C (curva (C)) apresentam um valor de R' maior que os depositados a 30°C . Os filmes depositados potenciodinamicamente tanto a 10°C como a 30°C (curvas A e B) apresentaram valores maiores de R' que os filmes depositados a potencial constante. Este comportamento também foi observado por Muramatzu e cols.[25] e Frubose e col.[17] no estudo do comportamento microreológico dos filmes de polipirrol através de uma microbalança de cristal de quartzo.

A variação da resistência de ressonância durante o crescimento do filme está relacionada com a energia dissipada do sistema em contato com o eletrólito, refletindo de maneira indireta a morfologia do filme formado. Quanto maior o R' , podemos dizer que a estrutura apresenta um caráter viscoelástico, isto porque, parte da energia aplicada ao sistema cristal de quartzo/filme é perdida em forma de energia de atrito, devido a viscoelasticidade do filme.

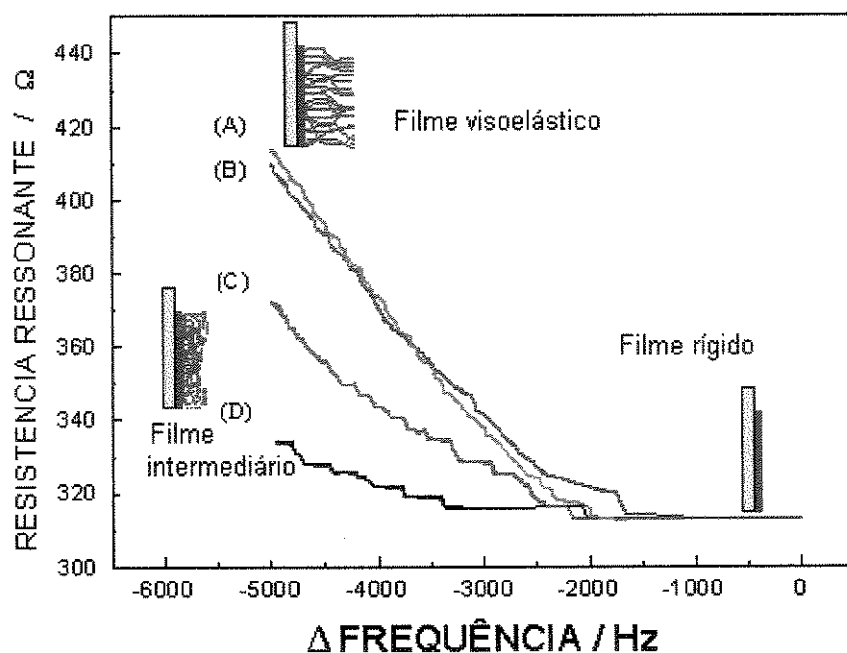


Figura IV-10 Variação da frequência em função da resistência ressonância para os depósitos eletroquímicos da Pani (A) e (b) potenciodynamicamente à 10 e 30 °C , respectivamente e (C) e (D) potenciostaticamente a 10 e 30 °C, respectivamente..

IV-4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PANI

A Figura IV-11 ilustra as variações de massa e de corrente com a varredura de potencial, para os filmes de Pani preparados potenciostaticamente nas temperaturas de 10 e 30 °C. Podemos observar, um contínuo aumento de massa durante a oxidação da Pani em ambos os casos, na faixa de potencial de -0,05 a 1,0 V vs Ag/AgCl, indicando uma inserção de íons durante este processo. Provavelmente estamos observando a dopagem com o ânion ClO_4^- . Quando revertermos o potencial, processo de redução, notamos uma diminuição de massa nesta mesma região de potencial, indicando a saída do ânion ou a desdopagem do polímero. Na região catódica -0,05 a -0,2 V vs ECS ocorre um ligeiro aumento de massa, provavelmente devido a inserção de cátion, no caso íons de lítio.

É interessante também notar, as diferenças nas curvas de massa para os filmes depositados potenciostaticamente a 10 e a 30°C. Nos filmes formados a 30 °C notamos a presença de uma acentuada histerese na curva de variação de massa (Figura IV-11(b)), praticamente não existindo nos filmes crescidos a 10 °C (Figura IV-11(a)). Este

comportamento provavelmente se deve ao fato da morfologia do filme formado a 30 °C oferecer uma resistência maior a mobilidade dos ânions ClO_4^- .

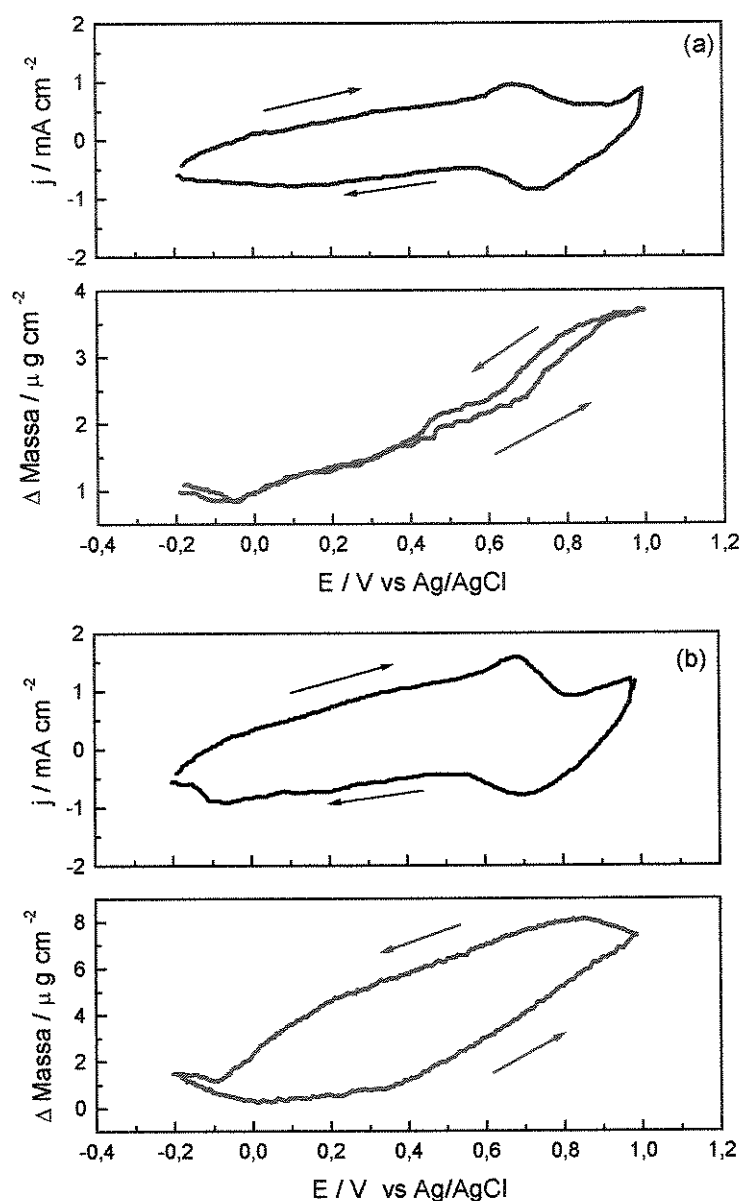


Figura IV-11 Variação do ganho de massa de filmes de Pani, depositados potenciostaticamente e durante voltametria cíclica em solução de 0.1M LiClO_4 em CP $v=0,005 \text{ Vs}^{-1}$ na faixa de potencial de -0,20 a 1,0 V vs Ag/AgCl: (a) 10 °C e (b) 30 °C.

Os filmes de Pani depositados pela técnica potenciodinâmica a 10 e a 30 °C apresentaram um comportamento bastante semelhante entre si. Durante o crescimento dos

filmes depositados potenciodinamicamente, Figura IV-10, a variação do R' é praticamente idêntica e maior que os filmes formados potenciostaticamente.

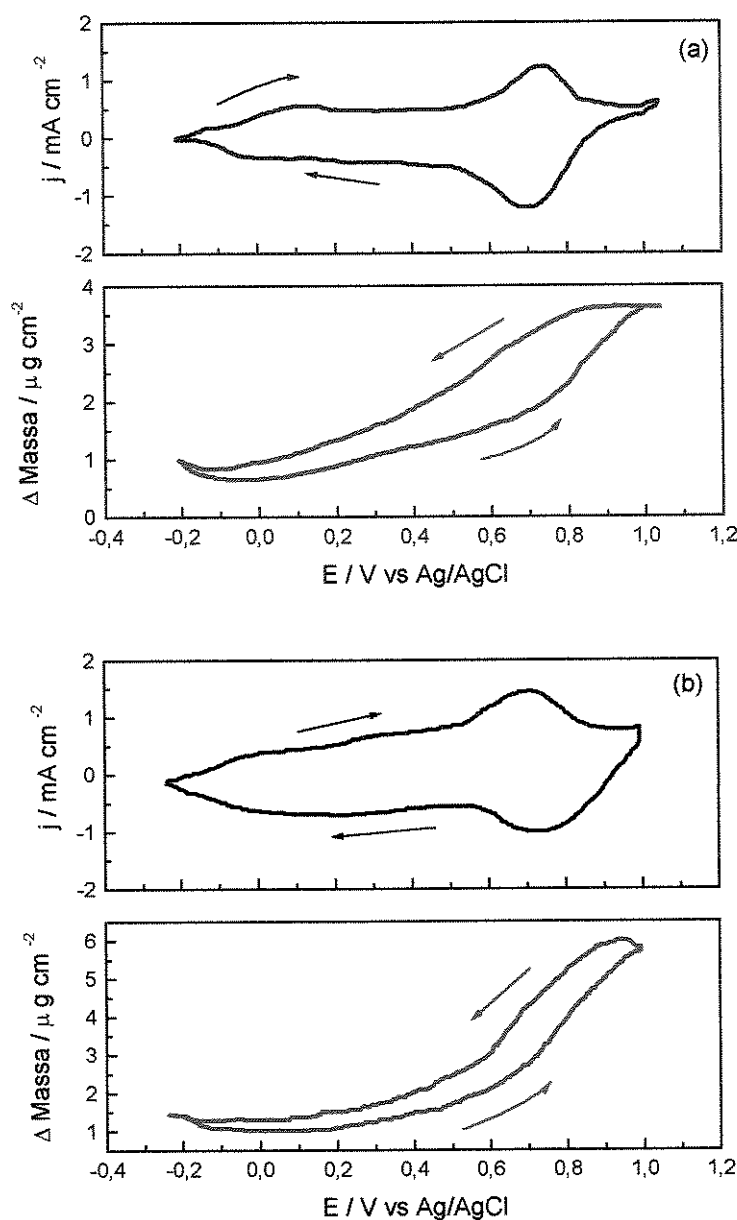


Figura IV-12 Variação do ganho de massa de filmes de Pani, depositados potenciodinamicamente, durante a voltametria cíclica em solução 0.10 M de LiClO_4 em CP $v=0,005 \text{ Vs}^{-1}$ na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V vs Ag/AgCl: (a) 10 e (b) 30 °C.

O comportamento da voltametria cíclica em solução 0,10 M de LiClO_4 em CP é aparentemente similar aos observados em meios aquosos com exceção do primeiro processo redox pouco definido (próximo de 0,1V) [30]. Entretanto, a resposta da variação de massa é completamente diferente (Figuras IV-11 e 12). Em meio aquoso, o segundo processo redox apresenta uma perda de massa referente a desprotonação dos nitrogênios da Pani. Entretanto, em meio orgânico, é observado um contínuo aumento de massa desde o primeiro até o final segundo processo redox. A inserção do ânion ocorre durante toda a oxidação da Pani.

A inserção do cátion ocorre na região de potencial catódico da Pani entre -0,2 e 0,0V, durante a redução do material. A análise quantitativa do cátion Li^+ ($6,9 \text{ g mol}^{-1}$) ficou comprometida devido provavelmente, a saída dos ânions ClO_4^- ($99,5 \text{ g mol}^{-1}$) não ter sido totalmente finalizada na faixa de potencial catódico estudado.

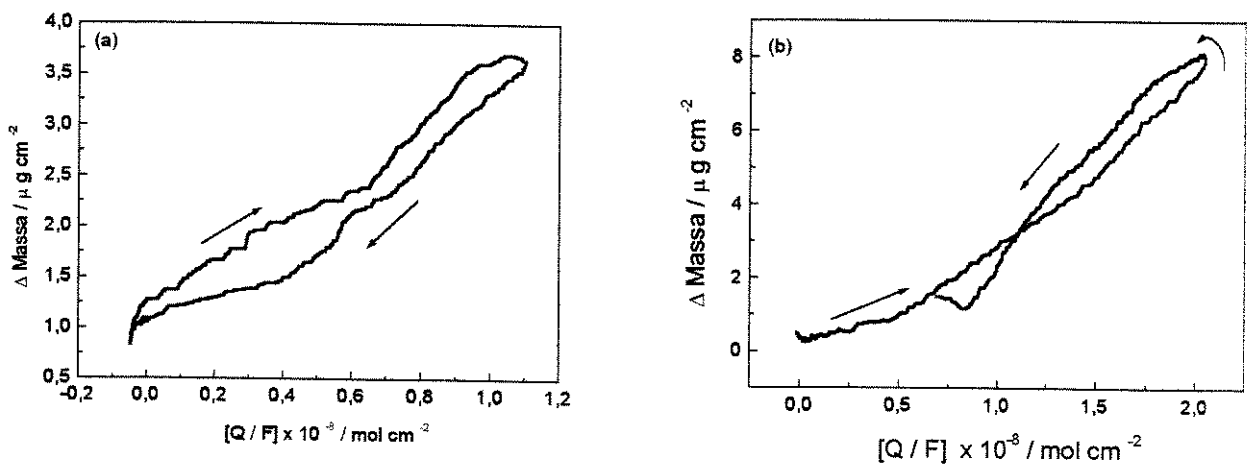


Figura IV-13 Variação de massa em função $[Q/F]$ para os filmes de Pani depositados potenciostaticamente a: (a) 10 e (b) 30 °C.

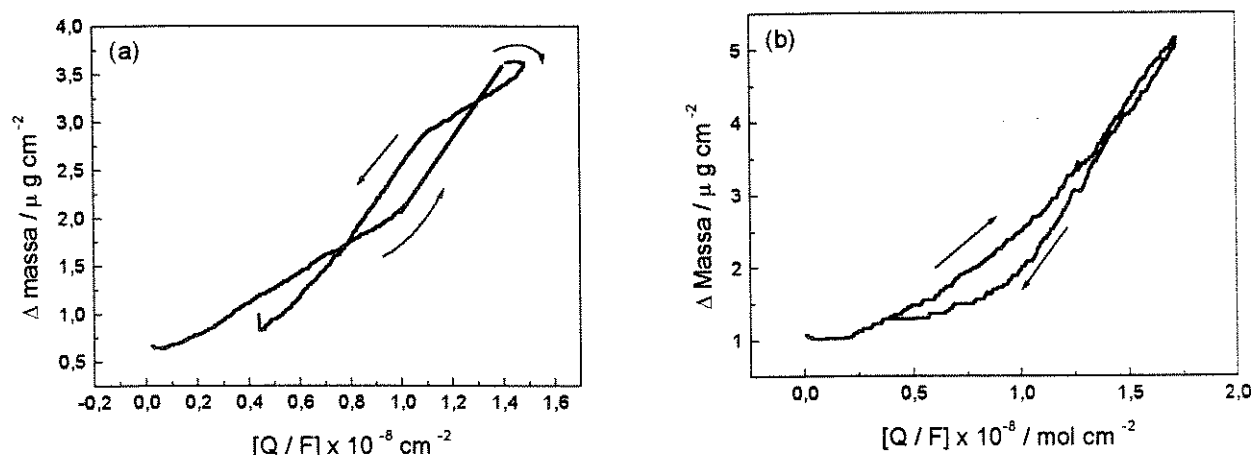


Figura IV-14 Variação de massa em função $[Q/F]$ para os filmes de Pani depositados potenciodinamicamente a: (a) 10 e (b) 30 °C.

A massa molar equivalente efetiva das espécies foram calculadas através das inclinações das curvas Δm vs $[Q/F]$ (Figuras 13 e 14). A análise quantitativa *in situ*, indica que a dopagem aniônica na Pani em meio orgânico, ocorre sem que haja qualquer tipo de solvatação do ânion.

A Figura IV-15 apresenta o mecanismo redox da Pani em solução 0,10 M de LiClO_4 em CP, obtido através dos resultados de variação de massa durante a voltametria cíclica. Durante a oxidação da Pani ocorre a inserção do ânion no primeiro e no segundo processo redox. Este mecanismo foi anteriormente proposto por Orata e col. [30] com o estudo do comportamento da Pani em meio orgânico:

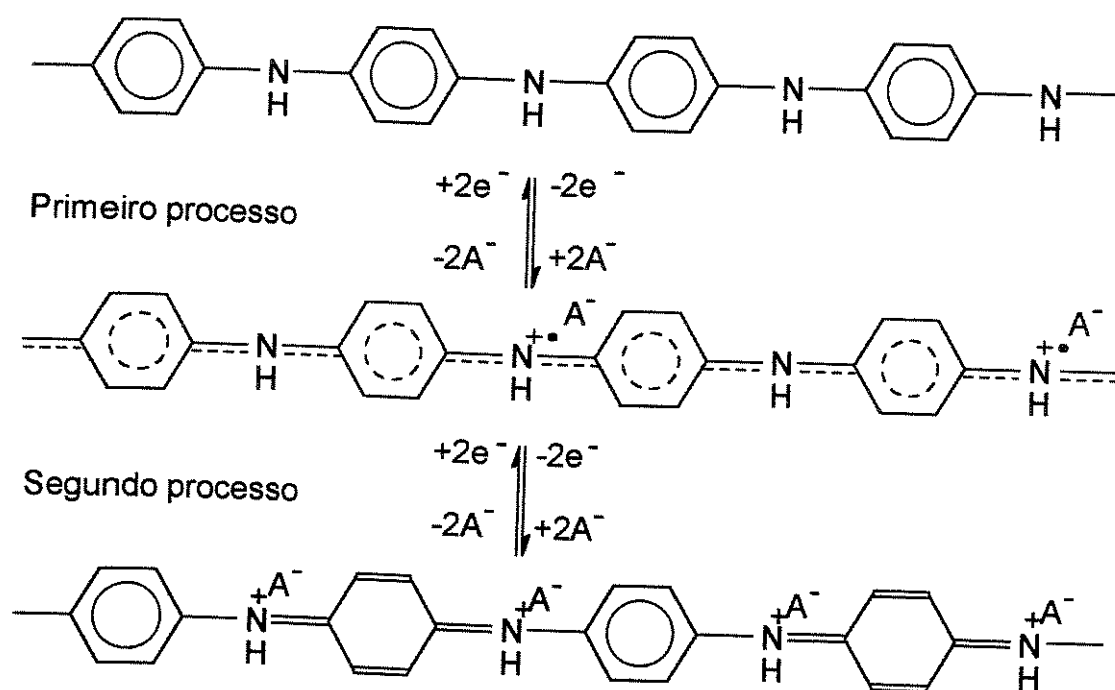


Figura IV-15 Mecanismo de reação para o processo redox da Pani em meio orgânico.

O processo de carga e descarga de um eletrodo polimérico, está relacionado com os transportes eletrônicos, através da adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica e com o transporte de massa, através da inserção (dopagem) ou expulsão (desdopagem) de íons. Como resultado destes transportes, deve ocorrer uma correspondente variação de volume no filme, devido a modificações no comprimento e no tipo de ligação da cadeia polimérica [31,32], diferentes interações entre as cadeias e separações físicas, através da inserção ou expulsão de íons ou de solvente [33].

A Figura IV-16 mostra a dependência de R' com o potencial de varredura, durante a voltametria cíclica, para filmes de Pani depositados potenciostaticamente e potenciodinamicamente a 10 e 30 °C, em ambos os casos. Os filmes depositados potenciodinamicamente apresentam um valor de R' maior que os filmes depositados potenciostaticamente. Este mesmo comportamento foi observado durante o crescimento dos filmes (Figura IV-10). Além disso, a variação do R' para os filmes crescidos potenciodinamicamente é praticamente constante em toda a varredura de potencial. Este fato sugere uma morfologia mais aberta e ordenada, oferecendo pouca resistência a entrada e saída das espécies dopantes.

A variação de R' observada nos filmes potenciostáticos, é mais pronunciada e supõe-se que a rede polimérica esteja menos ordenada para os filmes depositados a 30 °C (Figura IV-16 ▼). Isto porque, a rede polimérica oferece uma maior resistência à entrada e/ou saída dos íons dopantes. Neste caso, o R' aumenta e diminui durante a oxidação e redução do material, respectivamente. Esta variação é constante e reversível durante toda a caracterização eletroquímica deste filme.

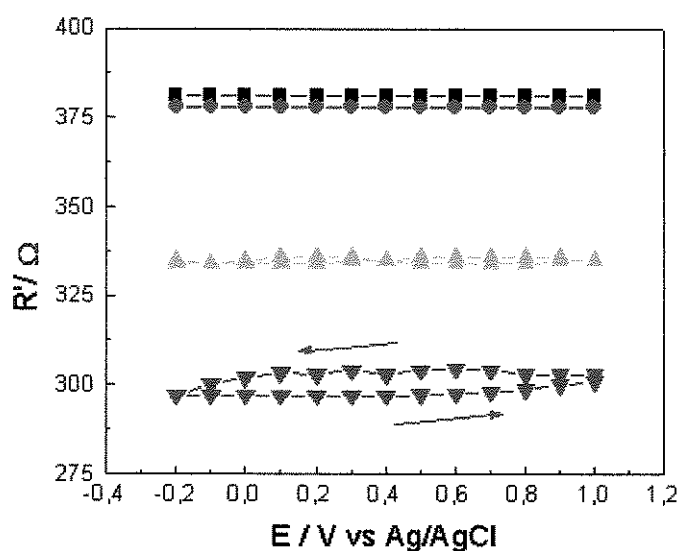


Figura IV-16 Variação do R' com o potencial para os filmes de Pani depositados: potenciódinamicamente a (●) 10 °C e (■) 30 °C e potenciostático a (▲) 10 °C e (▼) 30 °C durante experimento de voltametria cíclica a 0,005V/s na faixa de -0,2 a 1,0 V vs Ag/AgCl.

IV-4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Kitani e cols.[34] observaram que a morfologia da Pani é influenciada pelas condições de síntese eletroquímica. O fator determinante do tamanho das estruturas do tipo granular ou fibrilar foi atribuído à taxa de polimerização. As polianilinas com estruturas fibrilares apresentam maior resistência mecânica que as granulares.

Wan [35] obteve as estruturas granulares e fibrilares com o eletrólito HCl 1,0M. A eletropolimerização a corrente constante produziu uma estrutura do tipo granular, enquanto

que para potencial constante obteve-se uma morfologia fibrilar. Segundo o autor, a qualidade do filme obtido é inversamente proporcional a sua velocidade de crescimento.

Os difratogramas de raios-X dos eletrodos de platina recobertos por filmes de Pani (Figura IV-17 (a) e (b)) depositados potenciodinamicamente e potenciostaticamente, respectivamente, mostram três picos em 31,4; 39,6 e 46,0 ° referentes a estrutura cristalográfica da platina. Além destes picos podemos notar a presença de dois pequenos picos em 18,9 e 28,5° (Figura IV-17(a)) referente a polianilina depositada por voltametria cíclica. No difratograma referente aos filmes de Pani crescida potenciostaticamente observamos apenas um halo amorfo nesta mesma região. A presença destes picos sugere que os filmes de Pani depositados por voltametria cíclica exibem um certo grau de cristalinidade [36].

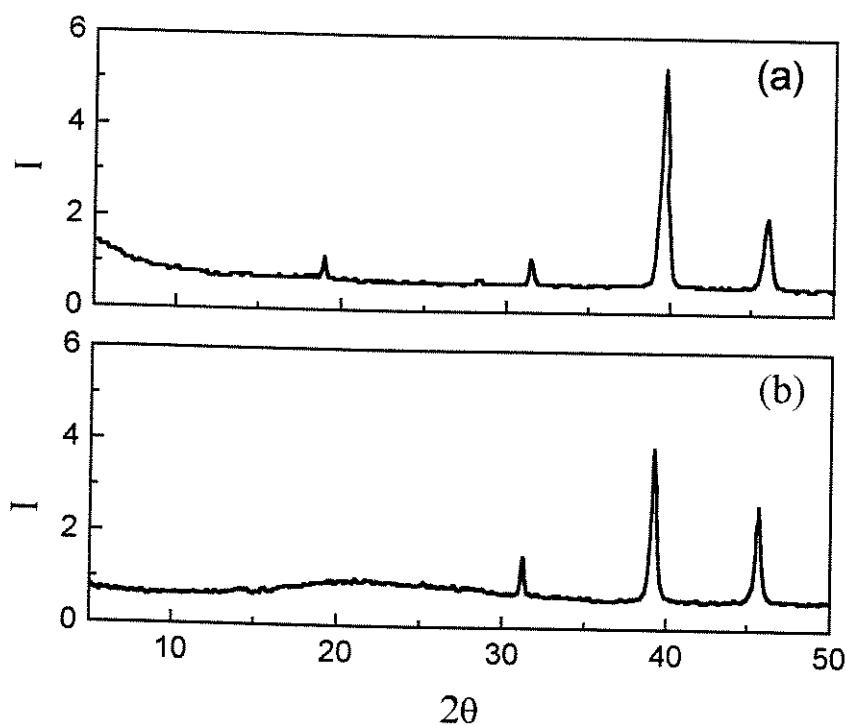


Figura IV-17 Difratogramas de raios-X dos filmes de Pani depositados (a) potenciodinamicamente e (b) potenciostaticamente.

IV-5 CONCLUSÕES

Através dos estudos eletrogravimétricos da síntese e dos processos redox da Pani podemos obter as seguintes conclusões:

- A técnica de eletrogravimetria utilizando uma microbalança de cristal de quartzo, nos permitiu a análise de variação de massa durante o crescimento e nos processos redox de filmes de Pani. Além disto, analisamos simultaneamente as propriedades microreológicas dos filmes depositados, tanto durante o crescimento como no decorrer da caracterização eletroquímica.
- Os filmes de Pani depositados eletroquimicamente comportam-se nos primeiros estágios de crescimento como um filme rígido. Após este estágio os filmes apresentam carácter de filmes viscoelásticos.
- A morfologia do filme varia conforme a técnica eletroquímica de deposição utilizada e com a variação da temperatura.
- A resistência de ressonância reflete a energia dissipada entre o filme e o eletrólito. Durante o crescimento esta variação é maior para os filmes depositados potenciodinamicamente a baixas temperaturas, indicando características viscoelásticas.
- Durante a caracterização eletroquímica dos filmes depositados a potencial constante, observamos variações na resistência de ressonância do cristal de quartzo durante o processo de dopagem e desdopagem iônica. Provavelmente a morfologia do filme dificulta a entrada e saída de íons.
- A análise de raios-X dos filmes de Pani formados pelos dois métodos eletroquímicos de deposição, utilizados neste trabalho, mostrou que há diferenças morfológicas. Observou-se uma morfologia mais ordenada nos filmes depositados por voltametria cíclica, confirmando os resultados obtidos pela técnica eletrogravimétrica.

REFERÊNCIAS

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang e A. J. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578, (1977).
2. E. M. Genies e M. Lapkowski; *Synth. Met.*, **24**, 61, (1988).
3. J. Heinze; *Top. Curr. Chem.*, **152**, 1, (1990)
4. G. K. Chandler e D. Pletcher; *Electrochemistry*, **10**, 117, (1985).
5. R. M. Crooks, O. M. R. Chyan e M. S. Wrighton; *Chem. Mater.*, **1**, 2, (1989).
6. R. B. Kaner e A. G. MacDiarmid; *Synth. Met.*, **14**, 3, (1986).
7. B. François e C. Mathis; *J. Phys. C3*, **44**, 21, (1986).
8. N. S. Murthy, R. H. Baughmen, L. W. Shacklette, H. Fark e J. Fink; *Solid state Commun.*, **78**, 691, (1991).
9. K. Kaneto, S. Ura, K. Yoshino e Y. Inuishi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L189, (1984).
10. K. Kaeriyama, S. Tanaka, M.-A Sato e K. Hamada *Synth. Met.*, **28**, C611, (1989).
11. T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura; *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 293, (1984).
12. W. S. Huang, B. D. Humphrey e A. G. Macdiarmid; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 2385, (1986).
13. E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. L. Woo, K. L. Tan, C. H. A. Huan, e A. T. S. Wee; *Synth. Met.*, **53**, 333, (1993).
14. A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein; *Synth. Met.*, **65**, 103, (1994).
15. C. Lu., e A. W. Czanderna, "Aplications os Piezoelectric Crystal Microbalance", J. R. MacCallun and C. A. Vincent eds., Elsevier, New York, 1984
16. S. Bruckenstein e M. Shay; *Electrochim. Acta*, **30**, 1295, (1985).
17. C. Frubose e K. Doblhofer; *Synth. Met.*, **55-57**, 1329, (1993).
18. G. Sauerbrey; *Z. Phys. Chem.*, **155**, 206, (1959).
19. J. Kanazawa e G. Gordon; *Anal. Chem.*, **57**, 1770, (1985).
20. R. Beck, U. Pettermann e K. G. Weil; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, 1363, (1988).
21. H. Muramatsu, A. Egawa e T. Ataka; *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 89, (1995).
22. F. Eggers e Th. Funck; *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **20**, 523, (1987).
23. D. M. Soares, M. A. Tenan e S. Wasle; *Electrochim. Acta*, Submetido
24. R. Schumacher; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 329, (1990).

-
25. H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhara e T. Ataka; *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 311, (1992).
 26. D. M. Soares, W. Kautek, C. Fruböse e K. Doblhofer; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 219, (1994).
 27. Mohilner, D. M., Adams, R. N. e J. Argersinger; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, (1962)
 28. E. M. Genies, J. Lapkowski e F. Penneau; *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 97, (1988).
 29. E. M. Genies e C. Tsintavis; *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 109, (1985).
 30. D. Orata e D. A. Buttry; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3574, (1987).
 31. H. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Ohsaka e N. Oyama; *J. Electroanal. Chem.*, **274**, 313, (1989).
 32. N. S. Murthy, L. W. Shacklette e R. H. Baughman; *J. Chem. Phys.*, **87**, 2346, (1987).
 33. E. Smela, O. Inganäs, Q. Pei, e I. Lundström; *Adv. Mater.*, **9**, 630, (1993).
 34. A. Kitani, M. Kaya, S. I. Tsujioka e K. Sasaki; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 1531, (1988).
 35. M. Wan; *Synth. Met.*, **31**, 51, (1989).
 36. M. E. Vela, J. L. Zubimendi, P. Ocón, P. Herrasti, R. C. Salvarezza, L. Vázquez e A. J. Arvia; *Electrochim. Acta*, **41**, 1891, (1996).

CAPÍTULO V

CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

*"Do not underestimate the power of poetry.
Poets are the unacknowledged legislators of the world"*
P. B. Shelley

V-1 INTRODUÇÃO

Capacitor de Placas Paralelas

Os capacitores são dispositivos muito úteis e de grande interesse industrial. Eles podem ser usados como acumuladores de energia, em síncrotrons. A energia acumulada em capacitores, durante um tempo relativamente longo, é liberada intermitentemente para a aceleração dos elétrons, através da descarga dos capacitores em um tempo muito curto. Eles também são utilizados para reduzir a flutuação de voltagem nas fontes eletrônicas de tensão, para gerar ou detectar oscilações eletromagnéticas de rádio frequência, para produzir atrasos na programação de sinais, filtros de frequência, etc.

A Figura V-1 mostra um capacitor de *placas paralelas*. A sua capacitância pode ser calculada com o auxílio da Lei de Gauss e é dada pela equação (1) onde C é a capacitância, q é o módulo da carga, V a diferença de potencial entre os condutores ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, A é a área dos condutores de placas paralelas e d é a distância que os separam.

$$C = q / V = \epsilon_0 A / d \quad (1)$$

A equação (1) é somente válida para capacitores de placas paralelas. Podemos observar que a capacitância depende da geometria dos condutores.

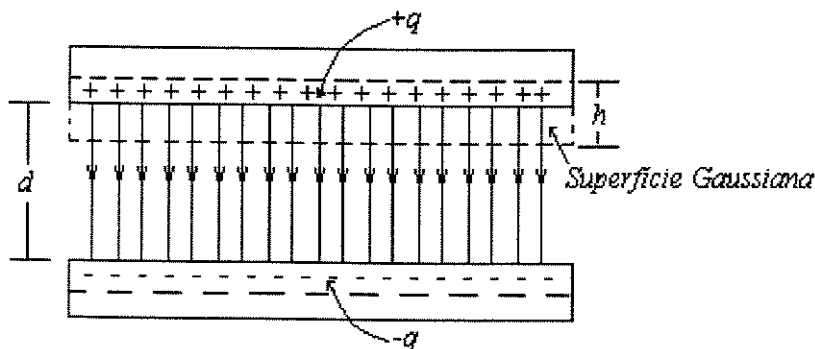


Figura V-1 Um capacitor de placas paralelas de área A . A linha tracejada representa uma superfície Gaussiana cilíndrica de altura h cujas bases são idênticas às placas do capacitor.

Quando um capacitor é carregado este possui uma certa energia potencial elétrica E , que é igual ao trabalho despendido para carregá-lo. Esta energia pode ser recuperada, permitindo-se a descarga do capacitor e é dada segundo a equação (2), onde E é a energia elétrica liberada na descarga do capacitor, C é a capacitância e V a diferença de potencial entre os condutores.

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

A energia do capacitor encontra-se acumulada no seu campo elétrico. Quando q e V aumentam, por exemplo, também cresce o valor de E ou quando q e V são nulos o mesmo acontece com E [1].

O capacitor eletroquímico proposto neste trabalho é semelhante aos de placas paralelas, sendo composto de eletrodos de Pani e separado por um eletrólito sólido. Apesar da semelhança com os capacitores convencionais, um capacitor eletroquímico comporta-se como uma bateria, exceto quanto ao armazenamento de carga, que é de origem puramente capacitiva. O processo de carga e descarga envolve somente transferência de carga iônica e eletrônica através dos domínios condutores iônicos e eletrônicos, respectivamente. A densidade de energia de um capacitor eletroquímico é muito maior do que a de um capacitor comum, mas é tipicamente menor do que uma bateria (10 Wh/Kg). Entretanto, um capacitor eletroquímico pode atingir tempos de vida altos ($>10^5$ ciclos de carga e descarga galvanostáticas) e altas densidades de potência (superior a 500 Wkg⁻¹). Estas vantagens sobre as baterias são atribuídas ao fato do armazenamento de carga ser de origem eletrostática, não necessitando de transformação de fase.

Nos últimos anos, o interesse nos sistemas de armazenamento de energia por capacitores vem aumentando progressivamente, devido à sua possível aplicação em veículos elétricos, operando em paralelo com uma bateria. O capacitor será descarregado rapidamente durante a aceleração e durante uma subida, e será recarregado quando a viagem ocorrer em velocidade constante e durante a desaceleração através de uma bateria.

Existem dois tipos de capacitores eletroquímicos, o de dupla camada e o redox. O modo de armazenamento de carga entre eles é diferente: a capacitância, no caso dos capacitores de dupla camada, se origina da separação do elétron e das cargas iônicas na interface entre o eletrodo com alta área específica e o eletrólito aquoso ou orgânico. Neste

caso, a reação faradaica não contribui nos processos de carga-descarga. Nos capacitores redox, uma rápida transferência de carga faradaica ocorre no material do eletrodo como em uma bateria e produz a chamada pseudocapacitância [2].

Os principais objetivos nesta área são o desenvolvimento de materiais para eletrodos com alta área específica, para maximizar o armazenamento de energia, rápidos processos de carga e descarga e diminuir a resistência elétrica para maximizar a potência. O eletrólito em um capacitor eletroquímico deve possuir uma janela de estabilidade eletroquímica larga, de aproximadamente 4,0 V e alta condutividade iônica ($>10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$).

Nos últimos dez anos, os polímeros condutores têm recebido significativa atenção graças, em parte, ao seu grande potencial de aplicação em dispositivos eletroquímicos, como por exemplo: catodos para baterias [3], mostradores eletrocromáticos [4], dispositivos eletrônicos [5] e em inúmeros outros sistemas de interesse industrial [6,7]. A mais recente aplicação destes materiais é a sua utilização como material ativo nos eletrodos de capacitores eletroquímicos [8].

O processo de dopagem nos eletrodos de polímeros condutores é um processo de carregamento e ocorre em todo o volume de filme ativo. A polianilina, por exemplo, possui um alto nível de dopagem, um elétron por duas unidades monoméricas, isto corresponde a uma densidade de carga de 500 Cg^{-1} . O carregamento em todo o volume do material ativo é uma vantagem dos polímeros condutores sobre, por exemplo, os eletrodos constituídos de carbono com alta área superficial. Neste tipo de material o processo de carregamento é confinado à interface eletrodo/eletrólito [9]. Inicialmente os óxidos de metais, principalmente os óxidos de rutênio foram propostos para serem utilizados como material ativo nos eletrodos dos capacitores eletroquímicos [10]. O carregamento em tais eletrodos também ocorre em todo o volume do material e, como resultado, a carga e a densidade de energia observadas são comparáveis ou superiores às obtidas por eletrodos de polímeros condutores [10]. Entretanto, eletrodos relativamente simples de polímeros condutores, tais como: polianilina, polipirrol e politiofeno, podem ser fabricados com um custo bem menor que os eletrodos de carbono e um custo menor ainda quando comparados com os eletrodos de óxidos de metálicos. Esta combinação de materiais de baixo custo e alta densidade de energia tornam os polímeros condutores um material muito atraentes para o uso em capacitores eletroquímicos. O processo de armazenamento de carga nos polímeros condutores requer o transporte eletrônico, através da cadeia polimérica, e o transporte iônico através do filme para balanceamento de carga.

condutores requer o transporte eletrônico, através da cadeia polimérica, e o transporte iônico através do filme para balanceamento de carga.

O mecanismo de dopagem eletroquímica em um filme de polímero condutor é descrito esquematicamente por uma dopagem -p, Figura V-2 (a), e por uma dopagem-n, Figura V-2(b). A dopagem -p nos polímeros condutores ocorre pela retirada de elétrons da cadeia polimérica, através de um circuito externo e incorporação do ânion da solução para dentro do filme polimérico a fim de contrabalançar cargas eletrônicas positivas. O mecanismo da dopagem eletroquímica do tipo-n ocorre de maneira reversa, como mostra a Figura V-2(b). Os elétrons são transportados para dentro da cadeia polimérica através de um circuito externo, e a inserção do cátion ocorre para manter a carga geral neutralizada. Muitos polímeros condutores podem ser dopados tipo-p e desdopados. Este processo geralmente ocorre em potenciais que são acessíveis em soluções aquosas. Ao contrário, apenas um número limitado de polímeros condutores podem ser dopados reversivelmente tipo -n, pois necessitam de eletrólito não aquoso catodicamente estável, devido à utilização de potenciais altamente catódicos.

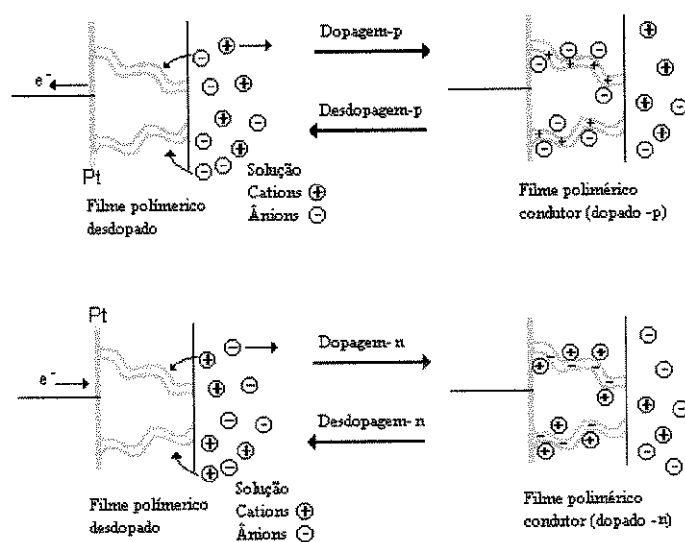


Figura V-2 Representação esquemática dos processos de carga e descarga em eletrodos constituídos de polímeros condutores (a) dopados tipo-p e (b) dopados tipo-n.

Muitos trabalhos apontam as vantagens em se utilizar os polímeros condutores em dispositivos eletroquímicos. No caso dos capacitores eletroquímicos, Rudge e cols. [9] descreveram a existência de três diferentes tipos de capacitores eletroquímicos, nos quais os

polímeros condutores podem ser utilizados. As Figuras V-3 a 5 apresentam esquematicamente as características eletroquímicas dos três tipos de capacitores. Para cada tipo considerado é apresentado um voltamograma generalizado de um único eletrodo, contendo o polímero condutor como material ativo, (Figura V-3(a), 4(a) e 5(a)), junto com o correspondente decaimento de potencial esperado na curva de descarga a corrente constante de um capacitor (Figura V-3(b), 4(b) e 5(b)). As formas esquemáticas dos voltamogramas apresentadas nesta Figura são características de polímeros condutores, os quais podem sofrer conversões de um estado desdopado para um estado dopado.

Tipicamente, tais conversões eletroquímicas estão associadas com os picos apresentados nos voltamogramas. As quedas de potenciais à corrente constante, mostradas na parte (b) das Figuras V-3 a 5, foram construídas para cada caso através dos voltamogramas genéricos. A energia, E , liberada durante a descarga do capacitor, pode ser calculada através da área sob a curva atual de descarga, de acordo com a equação (3), onde I é a corrente de descarga constante e V a voltagem medida através do capacitor.

$$E = I \int V dt \quad (3)$$

No capacitor eletroquímico do tipo I (Figura V-3), o material ativo dos dois eletrodos é igual, filme de polímero condutor dopado tipo-p. Quando o capacitor é totalmente carregado, um dos filmes está na forma desdopada, e o outro na forma totalmente dopada, o potencial de cela é V_1 . Durante a descarga do capacitor o filme desdopado se oxida (torna-se dopado: linha cheia) enquanto que, o dopado se reduz (torna-se desdopado: linha tracejada), Figura V-3(a), até que ambos estejam com uma diferença de potencial igual a zero. Portanto a carga liberada na descarga, Q_1 , é metade da carga do estado completamente dopado.

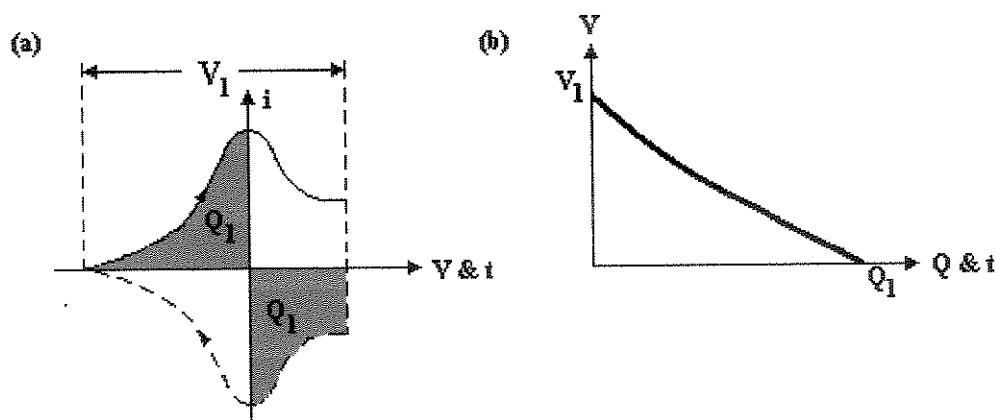


Figura V-3 Características genéricas esperadas para um capacitor eletroquímico do Tipo I; sistema simétrico usando um polímero condutor dopado do tipo-p em cada um dos eletrodos do capacitor. (a) voltamograma genérico para o material ativo e (b) a linha sólida descreve o decaimento do potencial sob descarga, a corrente constante.

A Figura V-4 apresenta o esquema para um capacitor eletroquímico do Tipo II, onde dois polímeros condutores diferentes, dopados do tipo -p, são usados como material ativo nos dois eletrodos. Estes polímeros são seleccionados em virtude da diferença de potencial sob o qual eles se tornam dopados, como apresentado na voltametria cíclica, Figura V-4(a). Esta configuração proporciona um aumento na faixa de potencial do capacitor no estado totalmente carregado, V_2 , e conseqüentemente proporciona uma maior quantidade de carga liberada durante a descarga do capacitor, Q_2 . A densidade de energia é maior que a observada para o capacitor do Tipo I, fato este observado pelo aumento na área da curva de decaimento de potencial (Figura V-4 (b)).

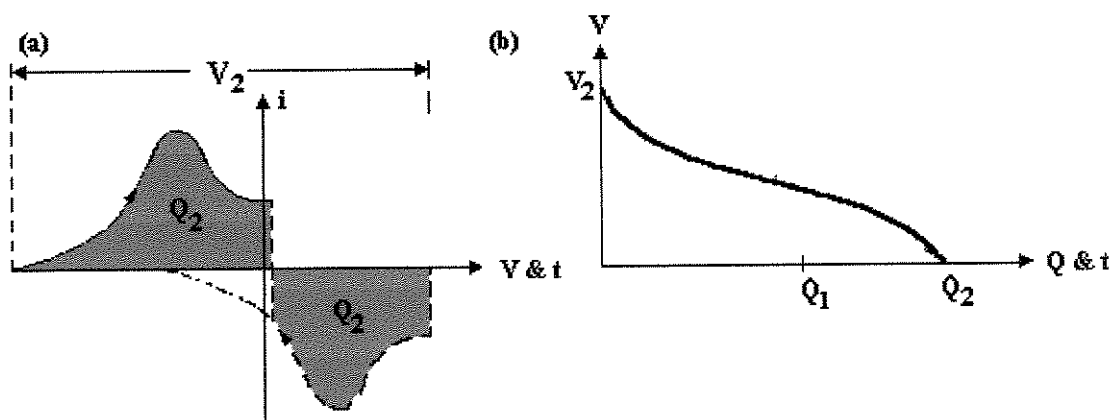


Figura V-4 Características genéricas esperadas para um capacitor eletroquímico do Tipo

II; um sistema assimétrico baseado em dois polímeros condutores diferentes dopados do tipo -p. a) voltamograma e b) curva de descarga do capacitor.

No caso de um capacitor do Tipo-III mostrado na Figura V-5, o potencial de cela é ainda maior. Os polímeros condutores utilizados neste tipo de capacitor são dopados do tipo p e n. Quando o capacitor é carregado, um eletrodo está completamente dopado-p e o outro está totalmente dopado -n. Como resultado o potencial de cela inicial é aumentado a V_3 (Figura V-5) e a carga Q_3 é liberada durante a descarga do capacitor. Quando a cela está completamente descarregada, ambos os eletrodos estão em seu estado desdopado. O capacitor do Tipo III possui duas vantagens sobre o capacitores do tipo I e II. Primeiro, a densidade de potência na descarga deste capacitor é muito maior, devido a ambos os eletrodos quando carregados estarem no estado dopado, estado condutor. Em contraste nos capacitores do Tipo I e II, onde um dos filmes poliméricos está no estado desdopado, (estado de baixa condutividade) há uma alta resistência interna no dispositivo. Em segundo lugar nos capacitores do Tipo III toda a carga é liberada em alto potencial de cela, aumentando a energia liberada.

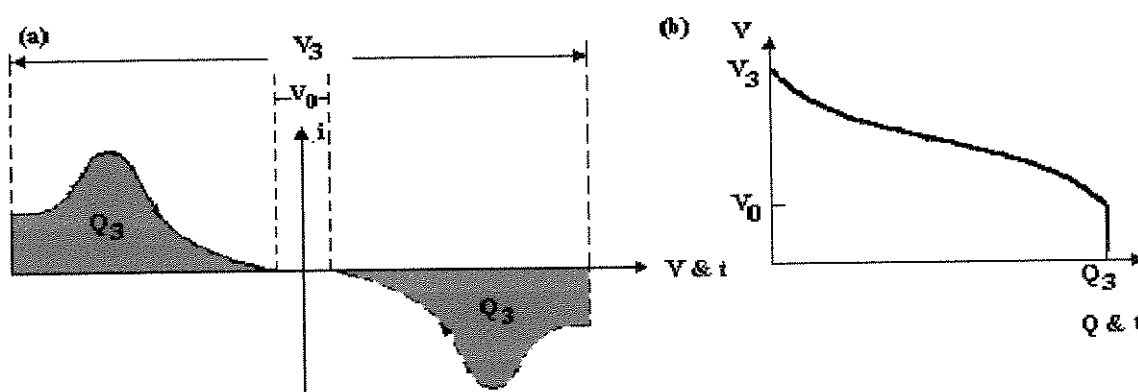


Figura V-5 Características esperadas para um capacitor eletroquímico do Tipo III; um sistema simétrico baseado em um polímero condutor dopado tanto n como p. a) voltamograma cíclico para um único eletrodo e b) curva de descarga

V-2 EXPERIMENTAL

Os filmes de Pani utilizados na construção dos capacitores eletroquímicos foram depositados pela técnica de voltametria cíclica. A análise eletrogravimétrica mostrou que a morfologia destes filmes não dificulta a entrada e saída de íons, durante os processos redox da Pani. Isto implica, em um maior tempo de vida para os eletrodos de Pani, durante os processos de carga e descarga do capacitor.

Os filmes de polianilina foram depositados potenciodinamicamente sobre substrato de platina, através da oxidação do monômero. A síntese foi feita na faixa de potencial de -0,1 a 0,85 V (vs SCE) com $v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ usando uma solução 0,10 M de anilina, 1,0 M de HCl e 3,0 M de NaCl. A solução foi deaerada com argônio e a síntese foi realizada em atmosfera inerte a temperatura ambiente. Os filmes foram lavados e secos sob vácuo por 10 min. A espessura dos filmes de Pani foi de 5,0 μm .

O capacitor eletroquímico foi construído por evaporação do eletrólito sobre os eletrodos previamente recobertos pelos filmes de Pani. Os eletrólitos usados foram Hydrin-C®/LiClO₄, Pebax®/LiClO₄ e a blenda PEO/Hydrin-C®/LiClO₄. A espessura dos eletrólitos poliméricos foi de 25 μm . O dispositivo foi fechado dentro de uma câmara seca e a caracterização eletroquímica do capacitor eletroquímico foi efetuada por experimentos de cronopotenciometria, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram utilizados nesta caracterização um potenciostato EG & G PAR 273 acoplado a um analisador de frequência Solartron Schlumberger 1255 HF, ambos interfaceados a um microcomputador IBM PC/ AT 286. Toda a caracterização foi realizada com o dispositivo dentro de uma câmara seca MBraun em atmosfera de argônio com umidade menor que 1ppm.

V-3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capacitor eletroquímico apresentado neste trabalho é do Tipo I, composto de eletrodos recobertos com filmes de Pani e diferentes eletrólitos sólidos poliméricos.

Caracterizamos a performance do capacitor eletroquímico polimérico segundo a análise dos parâmetros que são mais significativos para este tipo de dispositivo, que são: capacitância de carga, C_{carga} ; carga armazenada, Q_a onde i é a corrente aplicada e t é o tempo; eficiência coulombica, η_{coul} , calculada a partir da quantidade de carga armazenada e liberada (Q_a e Q_l); diferença de potencial entre os eletrodos, ΔV ; energia de carga e descarga, E_{carga} e E_{descarg} ; eficiência energética do capacitor, η_E ; resistência do dispositivo e a R_e (calculada a partir da queda ôhmica iR). Estes parâmetros são definidos pelas equações (4 a 9) [11]:

$$Q = it \text{ (mC cm}^{-2}\text{)} \quad (4)$$

$$\eta_{\text{coul}} = (Q_a / Q_l) \times 100 \text{ (\%)} \quad (5)$$

$$C_{\text{carga}} = Q_{\text{carga}} / \Delta V \text{ (mFcm}^{-2}\text{)} \quad (6)$$

$$E_{\text{carreg.}} = 1/2 C (\Delta V)^2 \text{ (mJ cm}^{-2}\text{)} \quad (7)$$

$$E_{\text{descarga}} = i \int V(t) dt \text{ (mJ cm}^{-2}\text{)} \quad (8)$$

$$\eta_E = E_{\text{descarga}} / E_{\text{carreg.}} \times 100 \text{ (\%)} \quad (9)$$

V-3.1 CRONOPOTENCIOMETRIA

As curvas características de carga/descarga dos capacitores foram analisadas em repetitivos ciclos galvanostáticos a corrente constante de 1,0 mA. A Figura V-6 mostra a carga armazenada e a liberada do primeiro processo. O capacitor foi carregado até 1,75V e descarregado a 0,0V.

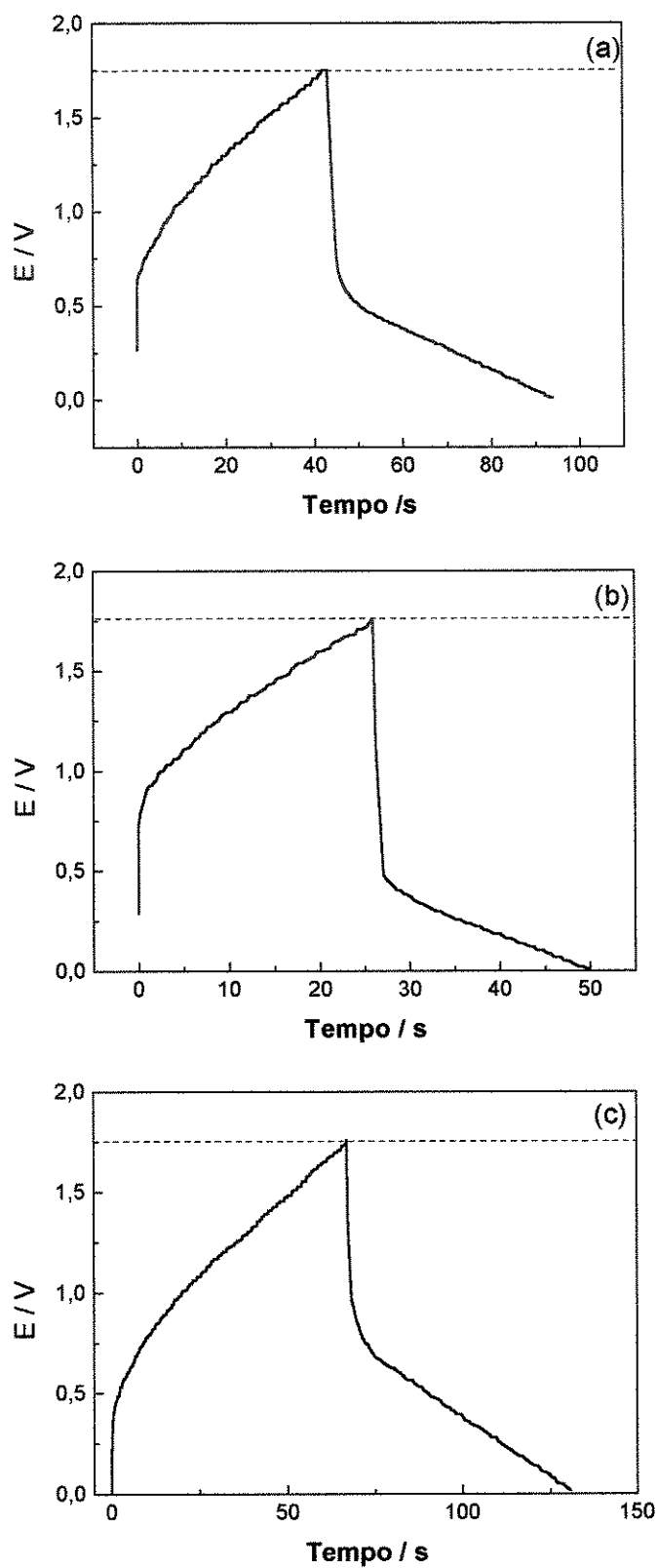


Figura V-6 Curvas de carga/descarga dos capacitores poliméricos com diferentes eletrólitos sólidos a temperatura ambiente (a) Hydrin-C[®] / LiClO₄; (b) Pebax[®] / LiClO₄ e (c)

blenda PEO/Hydrin-C[®] /LiClO₄ com uma densidade de corrente de 1.0mA, com potencial limite de 1.75V a temperatura ambiente dentro de uma câmara seca.

Tabela 1 Análise dos capacitores eletroquímicos poliméricos com os diferentes eletrólitos sólidos no estado carregado.

Pani/eletrolito/Pani	$Q_{carga}/mC\ cm^{-2}$	$C_{carga}/mF\ cm^{-2}$	$E_{carga}/mJ\ cm^{-2}$
Hydrin-C [®] / LiClO ₄	43	25	38
Pebax [®] / LiClO ₄	25	15	23
[PEO/HydrinC [®] / LiClO ₄]	67	38	59

Tabela 2 Análise dos capacitores eletroquímicos poliméricos com os diferentes eletrólitos sólidos no estado de descarga.

Pani/E.P	$Q_{desc}/mCcm^{-2}$	$C_{desc}/mFcm^{-2}$	$\eta_{coul.}/\%$	$E_{desc}/mJcm^{-2}$	$\eta_E/\%$
/Pani					
Hydrin- C [®] / LiClO ₄	43	24	96	24	50
Pebax [®] / LiClO ₄	22	13	85	6	30
PEO / HydrinC [®] / LiClO ₄	63	36	94	27	50

Comparando os resultados obtidos nesta tese com os resultados relatados na literatura para um capacitor usando um compósito polímero /carbono [12, 13], vemos que nossos resultados são muito promissores, considerando a geometria do dispositivo testado (área=1.0 cm² e espessura = 60 µm).

A medida de descarga galvanostática com diferentes densidades de corrente foi utilizada para analisar o comportamento dos capacitores e da resistência interna, frente a diferentes correntes de drenagem. A transferência de carga de um eletrodo para o outro ocorre durante o processo de descarga. Portanto, no estado completamente descarregado um

eletrodo está no estado totalmente dopado (carregado) e o outro no estado completamente desdopado (descarregado) e somente metade da carga é liberada e armazenada. A Figura V-7 apresenta as curvas de descarga galvanostática para os capacitores de Pani com três diferentes eletrólitos, obtidas com diferentes densidades de corrente. A diferença entre os três dispositivos é evidente. O capacitor composto dos eletrólitos Hydrin-C[®]/LiClO₄ e o Pebax[®]/LiClO₄ apresentam uma queda ôhmica maior que o capacitor montado com a blenda. Podemos notar também que, estes capacitores conseguem sustentar uma corrente de drenagem menor que o capacitor montado com a blenda.

Observamos um aumento na resistência interna do dispositivo (aumento da queda iR), com o aumento da corrente de descarga em todos os dispositivos. Este aumento se deve à diferença de estados de condutividade gerada no dispositivo pela corrente de drenagem.

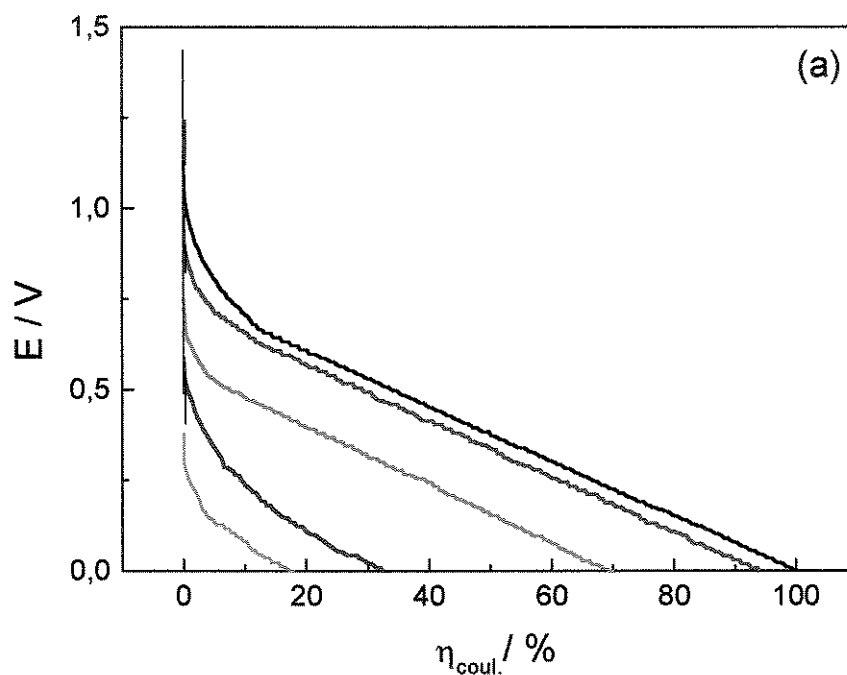


Figura V-7 Curvas de descarga galvanostática para os capacitores eletroquímicos compostos de eletrodos de Pani com diferentes eletrólitos sólidos poliméricos (a) Hydrin-C[®]/PEO/LiClO₄; em várias densidades de corrente ((—) 0.75, (---) 1.0, (—) 1.5, (—) 2.0 e (—) 2.5mA). Potencial limite de carregamento 1,75V, carga total liberada, = (a) Hydrin-C[®]/PEO/LiClO₄ 70 mC cm⁻².

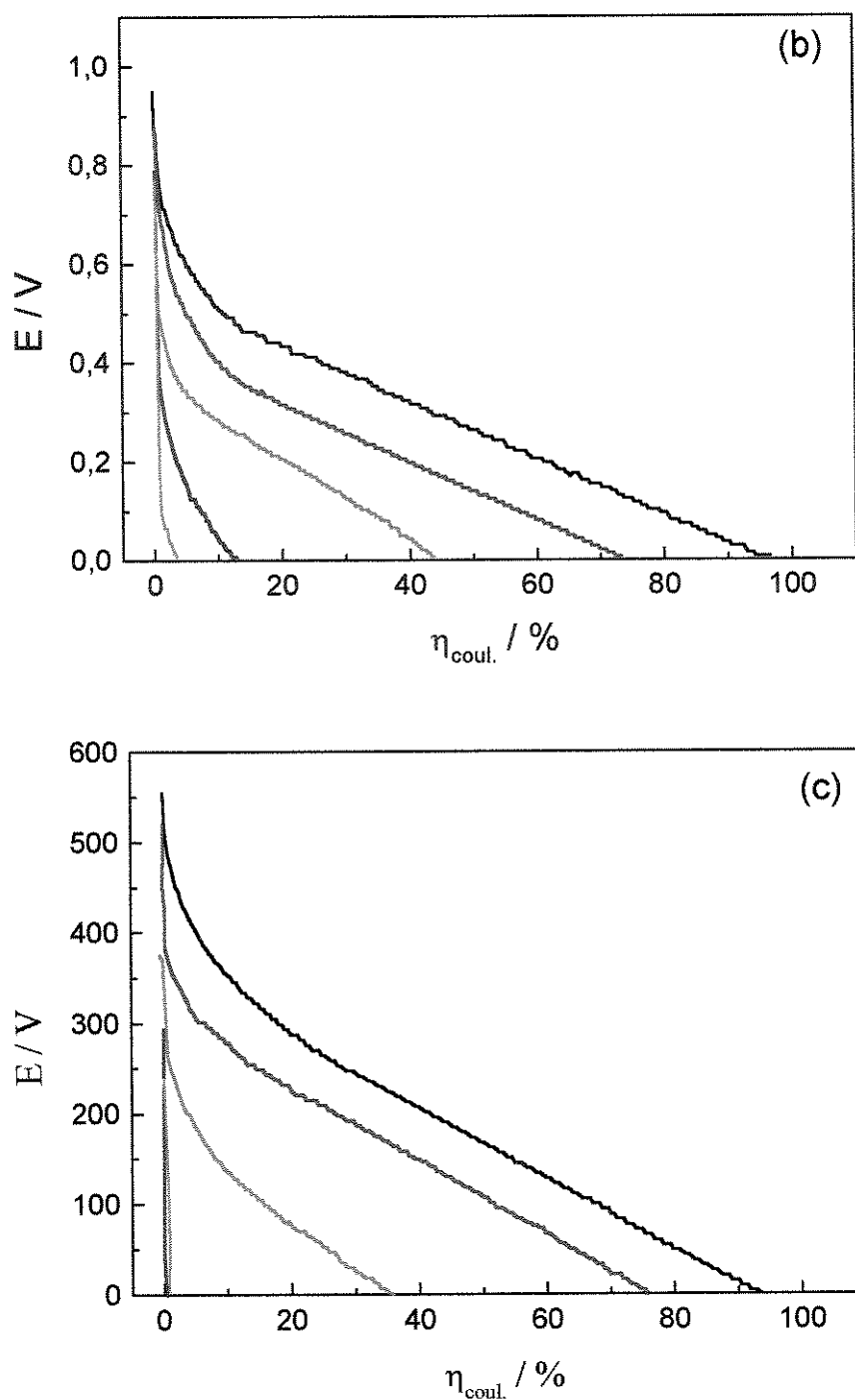


Figura V-7 Curvas de descarga galvanostática para os capacitores eletroquímicos compostos de eletrodos de Pani com diferentes eletrólitos sólidos poliméricos (a) Hydrin-C[®]/PEO/LiClO₄; (b) Hydrin-C[®]/ LiClO₄ e (c) Pebax[®] / LiClO₄ em várias densidades de corrente ((—) 0.75, (—) 1.0, (—) 1.5, (—) 2.0 e (—) 2.5mA). Potencial limite de carregamento 1,75V, carga total liberada, = (a) Hydrin - C[®]/PEO/LiClO₄ 70 mC cm⁻², (b) Hydrin-C[®] / LiClO₄ 45 mC cm⁻² e (c) Pebax[®] / LiClO₄ 26 mC cm⁻².

Os três capacitores eletroquímicos também foram testados por repetitivos processos de carga e descarga galvanostática com corrente de 1,0 mA. A eficiência coulômbica após o condicionamento dos capacitores (aproximadamente 100 processos de carga e descarga) permaneceu próxima de 99%. Neste caso, a carga armazenada e a liberada são praticamente idênticas. A Figura V-8 apresenta a carga armazenada ou a liberada em função do número de processos de carga e descarga. A carga liberada permaneceu praticamente constante durante todo o processo de carga e descarga galvanostático, em todos os casos.

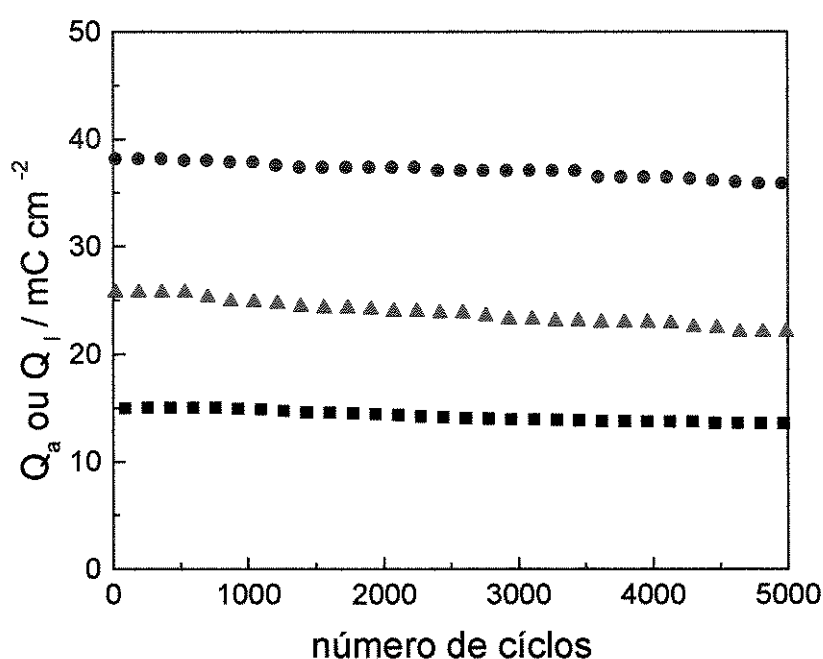


Figura V-8 Carga armazenada ou liberada durante repetitivos ciclos galvanostáticos para os capacitores de Pani com diferentes eletrólitos, (●) blenda de PEO/Hydrin-C[®]/LiClO₄, (▲) Hydrin-C[®]/LiClO₄ e (■) Pebax[®] / LiClO₄ com corrente de 1,0 mA entre 0,0 e 1,75 V.

V-3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica oferece informações a respeito das diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos do eletrodo, sendo possível relacioná-las a componentes de um circuito elétrico, como resistores, capacitores ou indutores.

O princípio da técnica consiste em introduzir no sistema uma perturbação senoidal de tensão, de pequena amplitude e de frequência ω , de modo a estudar a reação do sistema no estado estacionário. Da aplicação de uma pequena perturbação num ponto de equilíbrio, teoricamente, é possível explorar a resposta por meio de equações linearizadas. A impedância do sistema é representada por um vetor caracterizado por uma parte real $[R'(\omega)]$ e por uma parte imaginária $[R''\text{Im}(\omega)]$ onde $J = (-1)^{1/2}$. Essa grandeza vetorial representa o defasamento entre o sinal senoidal do potencial imposto ao sistema (E) e o sinal senoidal da corrente medida (I). O módulo da impedância é representado pela razão $|\Delta E/\Delta I(\omega)|$. Desta forma, a impedância complexa é representada pela equação (10):

$$Z(\omega) = R'(\omega) + R''\text{Im}(\omega) \quad (10)$$

A representação de um espectro de impedância eletroquímica é geralmente feita através de um diagrama de Nyquist $[R'(\omega), -R''\text{Im}(\omega)]$, Figura V-8, onde podemos definir as várias regiões do espectro de impedância com base nas faixas de frequências:

- Em limites de altas -médias frequências (KHz), onde a resposta está associada a processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. O efeito de relaxação de transferência de carga é mostrado no diagrama, como um semicírculo centrado sobre o eixo Z' . A primeira interseção com o eixo Z' , em mais altas frequências, representa a resistência do eletrólito (R_e), a segunda é a chamada resistência de transferência de carga (R_{ct}). Esta faixa do espectro corresponde à região de controle cinético da reação, isto é, a corrente é limitada pela cinética de transferência de elétrons.
- Em limites de baixas frequência (Hz) o diagrama de Nyquist apresenta uma linha reta com inclinação igual a 45° em relação ao eixo real, sendo denominada de impedância de

Warburg. Nesta região a impedância é controlada por uma difusão linear semi-infinita. A resistência que representa a parte da energia dissipada no processo de difusão dos íons no polímero, é a chamada resistência limite, R_l .

- Em limites de mHz, onde o transporte de matéria (difusão) é progressivamente limitado em favor de um acúmulo de carga. A impedância do sistema se aproxima de uma resposta puramente capacitiva, chamada de capacitância limite (C_l). Esta mudança é devido à saturação de carga do filme e depende da sua espessura. A capacitância em baixa frequência é a medida da capacidade de armazenamento de carga do filme polimérico.

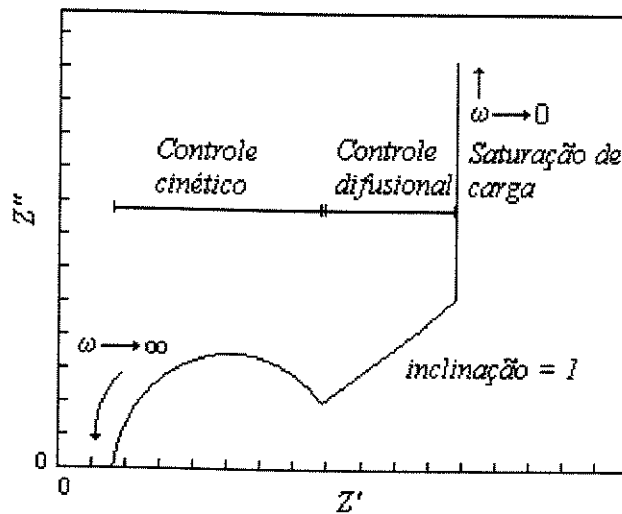


Figura V-9 Gráfico de Nyquist ideal para filmes de polímeros condutores.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para medir a resistência e a capacitância associadas ao processo de carga e descarga. Os experimentos de impedância foram realizados com o capacitor eletroquímico dentro de uma câmara seca. Os dados de impedância foram analisados usando um programa de ajuste baseado em um circuito de Randles modificado (Figura V-10). Para os dados em altas frequências utilizou-se o circuito (a) e para regiões de baixas frequência o circuito (b), Figura V-10.

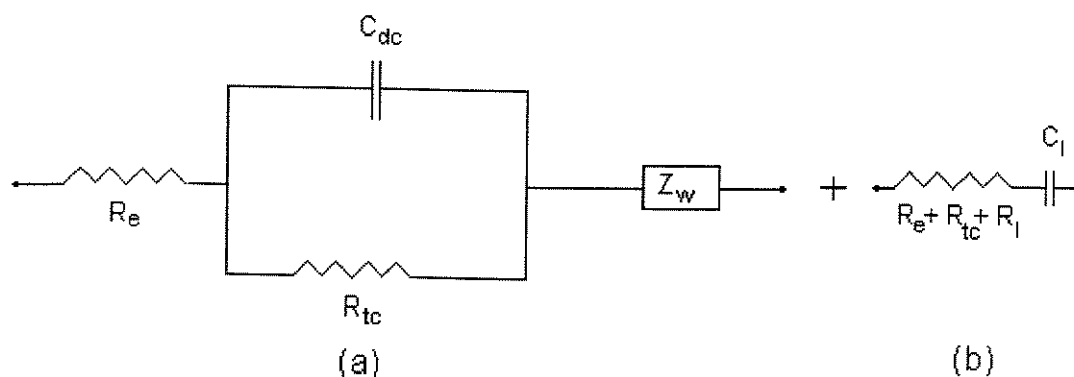


Figura V-10 Esquemas do circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados de impedância eletroquímica, (a) região de altas frequências onde R_e , R_{tc} , C_{dc} e Z_w são resistência do eletrólito, resistência de transferência de carga, capacitância de dupla camada e elemento de Warburg, respectivamente e (b) R_l e C_l resistência limite e capacitância limite, respectivamente.

A Figura V-11 apresenta os espectros de impedância dos três diferentes capacitores eletroquímicos na faixa de frequência de 0,1 MHz a 10 mHz. A Tabela V-3 apresenta os valores obtidos de R_e , R_{tc} , C_{dc} , C_l e R_l .

Inicialmente a resistência do eletrólito aumenta conforme se varia o eletrólito sólido. Esta variação se deve a diminuição da condutividade iônica do eletrólito sólido (Blenda = 1×10^{-4} , Hydrin-C[®] = 1×10^{-5} e Pebax[®] = 1×10^{-6} Scm⁻¹, capítulo III). A resistência de transferência de carga obtida a partir da segunda interseção com o eixo real também aumenta com a variação do eletrólito e com o potencial em todos os casos. Este resultado sugere que o processo é afetado por uma cinética de difusão lenta, devido a resistência do eletrólito sólido e também se deve ao fato do capacitor possuir um dos eletrodos de Pani em um estado pouco condutor (estado reduzido).

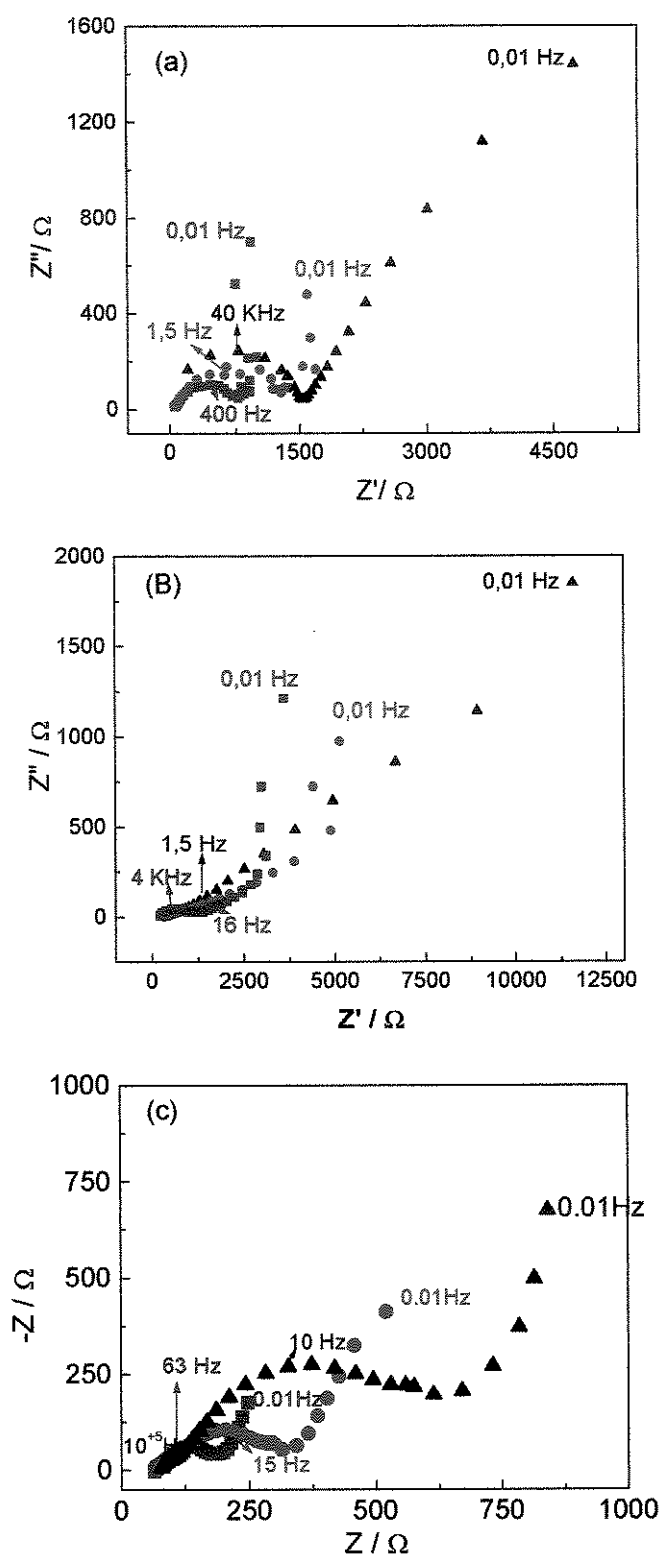


Figura V-11 . Espectro de impedância eletroquímica para o capacitor polimérico composto dos eletrólitos poliméricos (a) Hydrin-C[®]/LiClO₄ (b) Pebax[®]/LiClO₄ e (c) blenda PEO/Hydrin-C[®]/LiClO₄ como eletrólito, em diferentes estados de carga ((■) 0,0; (●) 1,0; (▲) 1,75 V) a temperatura ambiente e dentro de uma câmara seca, faixa de frequência 0.01 a 10⁵ Hz, amplitude 0,01 V.

Tabela 3 Dados obtidos das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

<i>Pani/eletró lito/Pani</i>	<i>E / V</i>	<i>R_e / Ω</i>	<i>R_{tc} / Ω</i>	<i>C_{dc} / mF</i>	<i>R_l / Ω</i>	<i>C_l / mF</i>
<i>Pebax[®]/</i>	0	340	200	$7,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^3$	1
<i>LiClO₄</i>	1	340	511	$1,5 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^3$	1,5
	1,75	380	1420	0,1	$3,5 \times 10^3$	1,7
<i>Hydrin-C[®]/</i>	0	52	731	$3,5 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^2$	1,0
<i>LiClO₄</i>	1	52	1233	5×10^{-1}	$1,4 \times 10^3$	1,5
	1,75	58	1422	$2,0 \times 10^{-6}$	-	0,2
<i>PEO/</i>	0	72	140	0,7	$1,0 \times 10^2$	11
<i>Hydrin-C[®]/</i>	1	74	276	0,3	$3,2 \times 10^2$	8
<i>LiClO₄</i>	1,75	74	576	0,5	$6,6 \times 10^2$	12

A análise da capacitância do dispositivo foi feita por dois métodos distintos, o primeiro por cronopotenciometria apresentado anteriormente e o segundo por espectroscopia de impedância eletroquímica mostrado agora. A tabela 4 apresenta os resultados de capacitância obtidos pelas duas técnicas.

Tabela 4 Valores de capacitância em mFcm^{-2} obtidos através de experimentos de cronopotenciometria e impedanciometria eletroquímica para os três capacitores eletroquímicos em 1,75 V.

	Hydrin-C [®]	Pebax [®]	Blenda
Cronopotenciom.	25	15	38
Impedância eletroq.	0,2	1,7	12

Podemos notar que, os valores de capacitância obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica são significativamente menores que os obtidos por cronopotenciometria. A discrepância entre os dados obtidos por técnicas usando diferentes amplitudes de perturbações de potencial, vem sendo notada em diversos trabalhos relacionados com medidas de capacitâncias nos polímeros condutores. Tanguy e cols. [14] estudaram este fenômeno e concluíram que esta discrepância é devida à imobilização dos

contra-íons em armadilhas profundas no polímeros condutor em experimentos *ac*, enquanto que, nas medidas *dc* estes contra-íons conseguem difundir para o eletrólito. Naoi e cols. [15] atribuíram a capacitância *ac* à superfície do polímero e para as medidas *dc* a capacitância é atribuída ao interior do polímero.

Estas explicações assumem que, a discrepância entre os resultados das medidas *ac* e *dc* ocorre porque a capacitância nos polímeros condutores é devida a processos lentos de difusão que são observados nos experimentos *dc* (voltametria cíclica), enquanto que, em medidas *ac* o tempo de medida é muito menor. Rubinstein e cols. [16] estudaram a capacitância da polianilina por técnica de voltametria cíclica (medida *dc*) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (medida *ac*) e observaram que, a capacitância depende da amplitude do potencial de perturbação e que, em experimentos de impedância a capacitância é menor porque as medidas geralmente são realizadas com amplitudes de potencial bem menores. Meerholz e col.[17] e Ren e col.[18] sugerem que a natureza das variações conformacionais (de uma forma não coplanar na sua forma desdopada para uma conformação coplanar quando dopada) são as responsáveis pela variação da capacitância com a amplitude de potencial nos polímeros condutores.

Em nosso caso, por se tratar de experimentos de cronopotenciometria, isto é, aplicação de uma corrente constante, acreditamos que esta discrepância se deva ao fato de estarmos gerando um acúmulo de carga constante durante todo o experimento, o que não ocorre nos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Este acúmulo de carga leva a uma estrutura morfológica mais estável nos eletrodos, pois a polianilina em um dos eletrodos estará na forma coplanar (estado oxidado) e no outro na forma não coplanar (estado reduzido), enquanto que nos experimentos de impedanciometria nós estamos promovendo a oxidação e a redução dos eletrodos constantemente pela perturbação senoidal de potencial.

V-3.3 CORRENTE DE ESCOAMENTO

A corrente de escoamento em um capacitor eletroquímico é a corrente residual após o processo de descarga em circuito aberto. Esta corrente reflete a estabilidade química dos capacitores após os processos de carga e descarga, isto é, quanto menor a corrente de escoamento mais estável será o sistema, pois os eletrodos ou mesmo o eletrólito polimérico não estão sofrendo processos de degradação. A corrente residual nos capacitores comuns é menor que $1,0 \mu\text{A}$ [12].

As curvas de descarga de corrente à potencial igual a $0,0 \text{ V}$ após o capacitor ser carregado nos respectivos potencial apresentados na Figura V-12 ($0,5$ a $1,75 \text{ V}$) apresentaram um comportamento simétrico na faixa de potencial investigada. As correntes de escoamento decrescem gradualmente de $0,8$ a $0,03 \text{ mA}$ após 6 hs nos potenciais mais altos de carga ($1,75$ e $1,5 \text{ V}$). Já nos potenciais $0,5$ e $1,0 \text{ V}$ as correntes de escoamento são consideravelmente menor ($<10 \mu\text{A}$ após 6 hs.). A alta corrente de escoamento observada na região de potencial entre $1,75$ e $1,5 \text{ V}$ se deve principalmente a possível degradação do eletrólito polimérico, pois estamos trabalhando no limite de sua estabilidade eletroquímica. Para os demais capacitores eletroquímicos necessitou-se de um tempo muito maior para uma corrente de escoamento similar (Pani//Pebax[®]/LiClO₄/Pani $t \approx 30 \text{ h}$ e Pani//HydrinC[®]/LiClO₄/Pani $t \approx 24 \text{ h}$). Este comportamento se deve a resistência do eletrólito sólido.

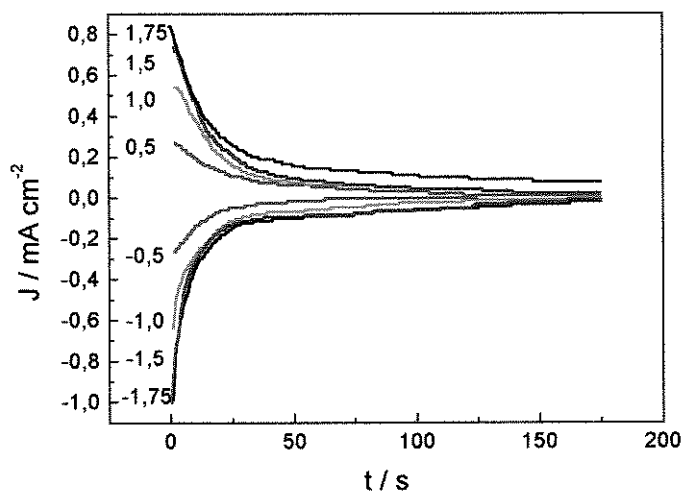


Figura V-12 .Curva de descarga do capacitor eletroquímico polimérico Pani//PEO/HydrinC[®]/LiClO₄, capacitor carregado em diferentes potenciais e descarregado a $0,0 \text{ V}$.

V-4 CONCLUSÃO

O eletrólito polimérico constituído da blenda de PEO/Hydrin-C®/LiClO₄ permitiu um melhor desempenho do capacitor eletroquímico, constituído de eletrodos de Pani e eletrólito polimérico, dentre os três eletrólitos estudados. Isto se deve principalmente à sua alta condutividade iônica a temperatura ambiente (10^{-4} Scm^{-1}), a sua janela de estabilidade eletroquímica (3,5 V vs Li⁰) e a baixa densidade de corrente farádica. A flexibilidade da blenda permitiu um excelente contato entre o eletrodo e o eletrólito, possibilitando o carregamento em todo o volume do polímero condutor sem que ocorra fragmentação do eletrólito polimérico.

Nesta parte do trabalho também mostramos que a polianilina é um material promissor para o desenvolvimento de capacitores eletroquímicos.

Comparando-se a performance do capacitor eletroquímico Pani// blenda PEO/Hydrin-C®/LiClO₄// Pani com outros tipos de capacitores eletroquímicos, (Tabela 5) notamos uma boa performance considerando as dimensões geométricas do protótipo.

Tabela 5 Valores capacitância para diferentes capacitores eletroquímicos

Capacitores Eletroquímicos	Área/cm ² ou Volume /cm ³		Capacit./ F cm ⁻² ou F cm ⁻³	
Pani//Peo/Hydrin-C®/LiClO ₄ /Pani	1,0	0,6	0,038	6,3
carbono/EP*/carbono [13]	2,3		0,4	
Compósito de RuO ₂ -Nafion [19]	6,45		0,5	
Carbono/EP*/carbono [20]		0,26		2,7

* Eletrólito polimérico.

V-5 REFERÊNCIAS

1. D. Halliday e R. Resnick "Física 3", 4^a edição, Livros Técnicos e Científicos, R.J., 1985.
2. A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld e J. P. Ferraris; *J. Power Source*, **47**, 89, (1994).
3. C. Arbizzani, A. M. Marinangeli, M. Mastragostino, T. Hamaide e A. Guyot; *Synth. Met.*, **41-43**, 1147 (1991).
4. W. Gazoti Jr., R. Faez e M.-A. De Paoli; *J. Electroanal. Chem.*, **451**, 107, (1996).
5. E. W. Paul, A. J. Ricco e M. S. Wrightton; *J. Phys. Chem.*, **89**, 1441, (1985).
6. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri e J. Heeger; *Nature*, **357**, 477, (1992).
7. G. Cooper, R. Noufi, A. J. Frank e A. J. Nozik; *Nature*, **297**, 578, (1982).
8. B. E. Conway; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539, (1991).
9. A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld e J. P. Ferraris; *Electrochim. Acta*, **39**, 273, (1994).
10. I. D. Raistryck, "Electrochemistry of Semiconductors and Electronics- Processes and Devices", J. MacHardy e F. Ludwig eds., New Jersey, 1992.
11. C. Arbizzani, M. Mastragostino e L. Meneghello; *Electrochim. Acta*, **41**, 21, (1996).
12. J. M. Pernaut e G. Goulart; *J. Power Sources*, **55**, 93, (1995).
13. M. Ishikawa, M. Morita, M. Lhara e Y. Matsuda; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1730, (1994).
14. J. Tanguy, N. Mermilliod e M. Hoclet; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 795, (1987).
15. K. Naoi, M. M. Lien, W. H. Smyrl e B. B. Owens; *App. Phys. Comm.*, **9**, 147, (1989).
16. I. Rubinstein, E. Sabatani e J. Rishpon; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3078, (1987).
17. K. Meerholz e J. Heinze; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 629, (1990).
18. X. Ren e P. G. Pickup; *J. Electroanal. Chem.*, **372**, 289, (1994).
19. S. Sarangapani, P. Lessner, J. Forchione, A. Griffith e A. B. Laconti; *J. Power Sources*, **29**, 355, (1990).
20. T. Kanbara, M. Inami e T. Yamamoto; *J. Power Source*, **36**, 87, (1991).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES GERAIS

*“Deus não é como um homem mortal, nem como um animal,
nem como qualquer outro ser que possa se ver ou tocar,
Deus é a Lei sublime que rege o universo visível e invisível,
o pequeno e o grande, é uma lei perfeita, maravilhosa, imutável,
que contém todas as leis e todas as razões de todas as coisas”*
Leonardo Da Vinci

VI - CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho nós apresentamos o estudo de três diferentes eletrólitos sólidos poliméricos, Hydrin-C[®]/ LiClO₄, Pebax[®]/ LiClO₄ e a blenda de PEO/ Hydrin-C[®]/ LiClO₄. Todos os eletrólitos apresentaram ótimas condições para serem utilizados em dispositivos eletroquímicos. No caso dos capacitores eletroquímicos constituído de eletrodos de Pani e eletrólito sólido polimérico, o eletrólito que apresentou melhores resultados foi a blenda de PEO/ Hydrin-C[®]/ LiClO₄.

O estudo eletrogravimétrico nos permitiu, além da análise tradicional de variação de massa durante o crescimento e nos processos redox do filme de Pani, uma caracterização microreológica dos filmes de Pani depositados por diferentes técnicas eletroquímicas à diferentes temperaturas.

Através destes estudos nós conseguimos chegar ao objetivo desta tese que foi o desenvolvimento de um capacitor eletroquímico polimérico com uma boa performance.