

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Rosa Cristina Dias Peres e aprovado pela comissão julgadora.

Campinas, 26 de fevereiro de 1992.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Título: "Síntese, Propriedades e Aplicações do Poli-  
Pirrol Dopado com Ânions Anfifílicos."

Autor: Rosa Cristina Dias Peres

Tese de Doutorado

Fevereiro / 1992

Orientador: Prof. Marco-Aurelio De Paoli.†

9204 565/BC

*aos meus pais.*

## AGRADECIMENTOS

- ao Marco pela amizade e orientação.
- ao Prof. Bruno Scrosati por ter me recebido em seu laboratório.
- à amiga Stefania Panero pelo dedicado auxílio durante a realização deste trabalho.
- ai cari amici italiani: Patrizia, Rosanna, Paola, Stefano, Fausto, Franco B., Alessandro, Federico, ecc, pelo carinho e amizade.
- aos amigos do laboratório Phoenix pelo convívio e amizade, especialmente ao Valmir por tantas vezes que refez os programas POT e FAC.
- ao Roberto Torresi pela ajuda nos experimentos de eletrogravimetria.
- ao prof. Oswaldo Alves pelo empréstimo do  $CeCl$ .
- à Marcia e Maria Luiza técnicas do laboratório.
- à diretoria e aos funcionários do IQ.
- ao CNPq e ao programa RHAIE pelas bolsas concedidas.
- à minha família pelo apoio e carinho.
- a todos que direta ou indiretamente me apoiaram na realização deste trabalho.

## ABREVIACÕES

BC = Banda de Condução

BV = Banda de Valência

Cp = Capacitância

DBS = Dodecilbenzenosulfonato

DS = Dodecilsulfato

$D_{ap}^{ox}$  = Coeficiente de Difusão Aparente no processo anódico

$D_{ap}^{rd}$  = Coeficiente de Difusão Aparente no processo catódico

$\Delta E_p$  = Separação dos potenciais de pico

$\Delta m$  = Ganho de Massa

ECS = Eletrodo de Calomelano Saturado

$E^\circ$  = Potencial Redox Padrão

$E_p$  = Potencial de Pico

$E_s$  = Potencial do eletrodo de trabalho durante a síntese

$I_p$  = Corrente de Pico

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

$n$  = Número de Moles

$\eta_{EC}$  = Eficiência Cromática

PPI = Poli(pirrol)

PPiDBS = Poli(pirrol) dopado com dodecilbenzenosulfonato

PPiDS = Poli(pirrol) dopado com dodecilsulfato

$Q_s$  = Carga Eletroquímica de Síntese

$Q^{ox}$  = Carga envolvida no processo anódico

$Q^{rd}$  = Carga envolvida no processo catódico

SDBS = Dodecilbenzenosulfonato de Sódio

SDS = Dodecilsulfato de Sódio

TOS = p-toluenosulfonato

$v$  = Velocidade de Varredura

VC = Voltametria Cíclica

$\chi_{A^-}$  = Fração Molar do ânion

$\chi_{M^+}$  = Fração Molar do cátion

$Y$  = Grau de Dopagem

$z$  = Número de elétrons envolvidos na reação

## ÍNDICE

Resumo

Synopsis

Capítulo 1 - Introdução Geral .....	1
1.1 - Bibliografia .....	8
Capítulo 2 - Caracterização por Metodos Não Eletroquímicos	
2.1 - Introdução .....	10
2.2 - Objetivos .....	12
2.3 - Parte Experimental .....	13
2.4 - Resultados e Discussão .....	14
2.5 - Conclusões .....	19
2.6 - Bibliografia .....	20
Capítulo 3 - Propriedades Eletroativas em Meio Aquoso	
3.1 - Introdução .....	21
3.2 - Objetivos .....	30
3.3 - Parte Experimental .....	31
3.4 - Resultados e Discussão .....	32
3.5 - Conclusões .....	58
3.6 - Bibliografia .....	59
Capítulo 4 - Eletroatividade em Meio Orgânico - Baterias	
4.1 - Introdução .....	63
4.2 - Objetivos .....	65
4.3 - Parte Experimental .....	66
4.4 - Resultados e Discussão .....	67
4.5 - Conclusões .....	74
4.6 - Bibliografia .....	75

<b>Capítulo 5 - Propriedades Eletrocromicas</b>	
5.1 - Introdução .....	76
5.2 - Objetivos .....	80
5.3 - Parte Experimental .....	81
5.4 - Resultados e Discussão .....	83
5.5 - Conclusões .....	101
5.6 - Bibliografia .....	102
<b>Capítulo 6 - Estudos Eletrogravimétricos</b>	
6.1 - Introdução .....	103
6.2 - Objetivos .....	105
6.3 - Parte Experimental .....	106
6.4 - Resultados e Discussão .....	107
6.5 - Conclusões .....	117
6.6 - Bibliografia .....	118
<b>Conclusões Gerais .....</b>	<b>119</b>

## RESUMO

A pesquisa de polímeros condutores intrínsecos cresceu nos últimos anos em decorrência das suas potenciais aplicações tecnológicas. Polímeros condutores intrínsecos podem ser reversivelmente levados da forma isolante a um estado de condutor eletrônico através de um processo redox. Este processo envolve a introdução de íons no material a fim de se manter a eletroneutralidade de carga. Em geral isto ocorre simultaneamente à preparação do polímero. No caso do poli(pirrol), PPI, a ciclagem entre os estados reduzido e oxidado, envolve a entrada e saída de íons do material e depende das características do ânion dopante empregado na síntese.

Neste trabalho se estudou as propriedades redox do PPI preparado galvanostaticamente pela oxidação eletroquímica do pirrol em meio aquoso e com o ânion dodecilbenzenosulfonato (DBS) como dopante.

A avaliação da estrutura morfológica do polímero, através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X, mostrou que a topografia da superfície depende das condições de síntese do filme e da espessura do mesmo. As mudanças devem-se principalmente à variações na cinética de crescimento do filme. Os difratogramas de Raios-X revelaram que o grupo polar do ânion anfifílico possui um maior ordenamento com relação à cadeia polimérica amorfa.

O estudo das propriedades eletroativas do polímero em meio aquoso, por técnicas de voltametria cíclica, revelou que estas são influenciadas pela condição de síntese do material, devido a mudanças morfológicas que afetam a sua ciclabilidade. Os dados voltamétricos revelaram que a cinética da reação depende da difusão dos íons e da transferência eletrônica. Verificou-se que a difusão dos íons na matriz de PPI depende da natureza do sal eletrólito empregado e da espessura do filme. Para o PPI/DBS o processo redox envolve a participação do cátion em solução. Devido ao seu peso molecular e sua afinidade com a cadeia pirrólica, o ânion DBS fica imobilizado na matriz polimérica quando o material é reduzido. Em conseqüência, a fim de manter a eletroneutralidade de cargas, o cátion da solução é inserido no polímero. Quando este

é oxidado o cátion é expelido do material. Estudos eletrogravimétricos revelaram que quando o polímero é levado a um estado de super-oxidação, o ânion do eletrólito também participa do processo. Esta característica do processo de oxi-redução do PPIDBS possibilita a aplicação desse material como trocador iônico; dependendo do potencial aplicado, o polímero pode retirar cátions ou ânions da solução.

Outra característica importante do processo redox é a presença de dois picos catódicos, os quais são atribuídos ao arranjo ordenado do íon dopante. Isto interfere nos processos de relaxação da cadeia polimérica como pôde ser verificado em experimentos onde a variação de transmitância do material foi monitorada.

O comportamento electrocrômico se mantém durante 3000 ciclos de oxi-redução, com o polímero passando de amarelo claro (reduzido) ao marrom (oxidado). As propriedades electrocrômicas também são influenciadas pelo cátion do eletrólito, que provavelmente atua nos processos de relaxação dos anéis pirrólicos durante a sua dopagem/desdopagem.

O estudo das propriedades redox em meio orgânico indicou que a difusão dos íons se dá apenas em uma camada superficial, originando a degradação do material e diminuindo a sua ciclabilidade. Os valores de capacidade e densidade de energia específicas são comparáveis àqueles de uma bateria chumbo/ácido sulfúrico. Isto coloca o PPI dopado com ânions anfifílicos como um bom candidato a ser empregado como eletrodo em baterias recarregáveis.

Os resultados mostram que o PPIDBS pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas. A sua síntese é feita facilmente em meio aquoso e emprega materiais de baixo custo. O filme mostra boa aderência a substratos metálicos e estabilidade eletroquímica, sendo suas propriedades moduladas de acordo com o estado de oxidação da cadeia polimérica.

## SYNOPSIS

Research on intrinsically conducting polymers has grown in the last years due their potential technological applications. They can be reversively driven to their conductive or insulator states by a redox process. This involves the introduction of ions into the material in order to maintain the charge electroneutrality and, generally, occurs during polymer synthesis. In the case of poly(pyrrole), PPy, the doping ions are inserted or expelled from the film during the cycling between the oxidized and reduced states and depends on the nature of the doping anion used in the synthesis.

In this work we studied the redox properties of PPy galvanostatically synthesized by oxidation of pyrrole in an aqueous solution containing dodecylbenzenesulfonate anion.

A study of the morphology of the polymer by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Scattering showed that the surface topography of film depends on the synthesis conditions and its thickness. These changes are due to different kinetics of film growth. The X-Ray difratograms revealed that the amphiphilic anion has a higher degree of order than that of the polymer chain. The study of the redox properties in aqueous solutions revealed that the synthesis conditions affect these properties, probably due to the morphological changes.

The cyclic voltammograms indicate that ion diffusion and electron transfer have an important effect on the kinetics of the redox reactions. The nature of the electrolyte and the thickness of the film influences the ion diffusion into the polymer matrix. Cation diffusion is the driving force of the redox process. In this case, the high molecular weight and affinity of the doping anion immobilize it in the polymeric matrix when the pyrrolic chain is reduced. In order to hold the charge electroneutrality the cation of the electrolyte is inserted into polymer. When the pyrrolic matrix is oxidized the cation is expelled from the material. Electrogravimetric studies showed that when the polymer is overoxidized the anion of the electrolyte also participates in the process. This redox process behavior allows the application of

PPyDBS as ionic exchangers depending on its doping level.

Another important characteristic of the redox process is that two cathodic peaks can be seen which are assigned to the ordered arrangement of the doping anion. This arrangement influences the relaxation processes of the polymeric chain, as can be observed in the transmittance variation measurements as a function of potential.

The film of PPyDBS maintains its electrochromic behavior when switched for 3000 cycles. The color changes from yellow (reduced form) to brown (oxidized). These properties were also influenced by the electrolyte.

The study of the redox properties in an organic solvent showed that the ion diffusion occurs only in a superficial layer. This causes polymer degradation and decreases its cyclability. The capacity and specific energy values are similar to those of a Pb/sulfuric acid battery. The results obtained show that PPy doped with amphiphilic anions is a good candidate for electrode in rechargeable batteries.

The data obtained in this work shows that PPyDBS can be used in several technological applications. It is easily prepared in aqueous solution and uses low cost raw materials. The film has good adherence to a metallic substratum and electrochemical stability. The properties of the film can be modified by the doping level of the polymeric chain.

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO GERAL

Desde o final da década de 70 a pesquisa na área de polímeros condutores de corrente elétrica tem recebido grande atenção. Isto se deve, em parte, ao novo campo de pesquisa proporcionado por estes materiais e pelas suas potenciais aplicações tecnológicas. O poli(acetileno), PAC, foi o primeiro polímero a ser obtido com uma condutividade elevada. Shirakawa e cols.<sup>1</sup> observaram que um filme de PAC quando exposto a agentes doadores ou aceitadores de elétrons (denominados dopantes), tinha sua condutividade elevada a  $500 \text{ S.cm}^{-1}$ . Dez anos mais tarde, Naarmam e Theophilou<sup>2</sup> já publicavam a preparação de um filme de PAC cuja condutividade, à temperatura ambiente, é comparável a do cobre metálico ( $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Estes dados mostram a intensa pesquisa existente nesta área.

Após o sucesso obtido por Shirakawa em 1977, novos materiais poliméricos começaram a ser obtidos com boa condutividade elétrica, dentre eles: o poli(para-fenileno), o poli(sulfeto de fenileno), o poli(pirrol), o poli(tiofeno), a poli(anilina), etc.

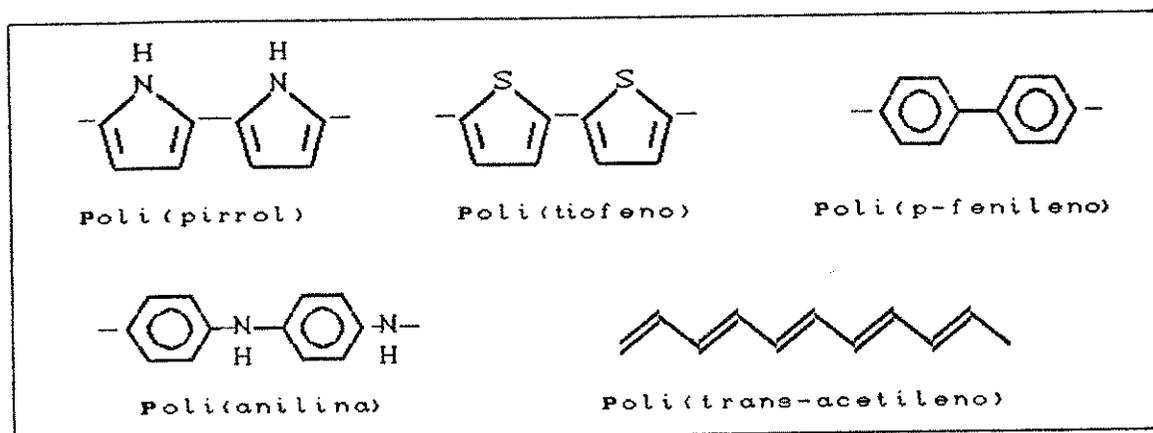


Figura 1.1: Estrutura dos polímeros mais estudados.

Pela Figura 1.1 se observa que todos os polímeros possuem duas características básicas: possuem um sistema de ligações duplas  $C=C$  e, baixo potencial de oxidação.

O poli(pirrol), PPI, é conhecido como polímero desde 1968,

quando Dall'Olio<sup>3</sup> obteve um pó preto aderido à superfície do eletrodo, ao eletrolisar uma solução de pirrol em ácido sulfúrico. O PPI passou a receber grande atenção a partir de 1979, quando Diaz e cols.<sup>4,5</sup> obtiveram um filme preto de PPI quando eletrolisaram uma solução de pirrol em acetonitrila e tetrafluorborato de tetrametil amônio. Além de obter uma elevada condutividade ( $100 \text{ S.cm}^{-1}$ ), os autores demonstraram que o material podia ser ciclado repetidamente entre um estado oxidado condutor e um estado reduzido isolante, evidenciando um processo de oxi-redução entre a cadeia polimérica e o agente dopante. Desde então a pesquisa com o PPI tem crescido grandemente.<sup>6,7,8</sup>

O processo pelo qual polímeros como o PPI ou PAC são levados a um estado de condução elétrica é chamado "dopagem". Contudo, nestes materiais este processo difere daquele que ocorre em semi-condutores inorgânicos como o silício ou germânio. Para os materiais orgânicos poliméricos o processo envolve a oxi-redução do sistema de elétrons  $\pi$ , sendo a integridade da cadeia polimérica mantida pelas ligações  $\sigma_{\text{C-C}}$ . No caso do PPI o polímero neutro ou reduzido (isto é, sem carga) é convertido, através da oxidação das duplas ligações C=C, em um complexo iônico constituído de um cátion polimérico e um contra-íon (agente dopante). Outra característica deste processo é a alteração da geometria da macromolécula.<sup>9</sup>

O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica em polímeros é o Modelo de Bandas. A estrutura eletrônica de moléculas e sólidos é determinada pelo número, tipo e distribuição espacial dos átomos que nele interagem. Em um sólido ou polímero, com a combinação de  $10^{20}$  ou mais átomos, associado à periodicidade do arranjo cristalino, os níveis de energia são tantos e tão próximos que se tornam indistinguíveis, formando uma faixa contínua de energias chamada BANDA. Estas são separadas por regiões de energia proibida chamada *gap*. Os níveis eletrônicos preenchidos de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia, a banda de condução (BC). A diferença de energia entre essas duas bandas, que constitui o *gap*, juntamente com o preenchimento dos níveis eletrônicos da BV, determinam as propriedades elétricas intrínsecas do material: isolante, metálico ou semi-condutor.<sup>9</sup> Nos

polímeros com sistemas de ligações duplas conjugadas, como PAC, PPI, etc, a BV pode ser entendida como consequência do agrupamento dos orbitais moleculares  $\pi$  ligantes, enquanto a BC como o agrupamento dos orbitais  $\pi$  antiligantes.

Quando uma cadeia polimérica com duplas ligações conjugadas sofre um processo de oxidação, a localização da carga criada é energeticamente favorecida com a subsequente distorção do retículo. Isto conduz à formação de estados eletrônicos no *gap* causando um deslocamento energético para cima da BV e um deslocamento para baixo da BC. A remoção de um elétron da cadeia polimérica conduz à formação de um *polaron*, que em termos químicos se trata de um cátion-radical, cuja formação produz uma perda de conjugação (ligações C=C se tornam mais localizadas).<sup>10</sup>

Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, podemos ter a formação de outro *polaron* ou a formação de um *bipolaron* (que em termos químicos representa um dicátion). A formação de um *bipolaron* é energeticamente favorável, devido a maior relaxação do retículo em torno de duas cargas. Em consequência, ocorre um alargamento do *gap*. A presença desses níveis *bipolarons* possibilitam duas transições eletrônicas, as quais são observadas na região do visível e infravermelho próximo.<sup>10</sup>

Na Figura 1.2 é mostrada a evolução da estrutura de bandas para o PPI em diversos níveis de dopagem. Esta estrutura foi obtida através de cálculos teóricos e confirmada experimentalmente por medidas espectroscópicas.<sup>10</sup> No estado neutro (reduzido) o *gap* de energia é de 3,2 eV (400 nm). Quando um elétron é retirado da cadeia polimérica (baixos graus de oxidação) ocorre a formação de um *polaron*, cuja distorção da cadeia se estende por quatro anéis pirrólicos. O espectro eletrônico mostra três absorções abaixo da energia do *gap* situadas a 0,7 eV (1771 nm), 1,4 eV (886 nm) e 2,1 eV (590 nm). A níveis intermediários de oxidação a transição a 1,4 eV desaparece (associada a transição entre os níveis *polarons*). A altos níveis de dopagem aparecem duas absorções, abaixo da transição interbandas, centradas a 1,0 eV (1240 nm) e 2,7 eV (959 nm) em concordância com a existência de duas bandas *bipolaron* formadas no *gap*.

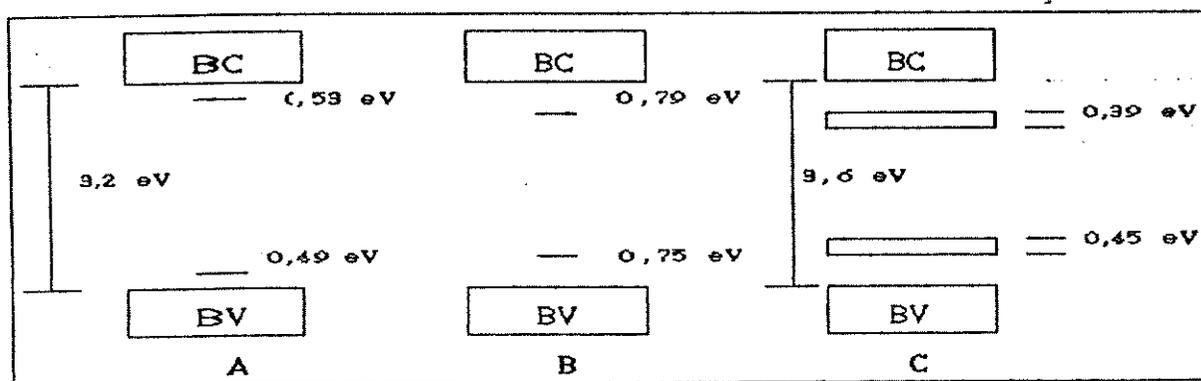


Figura 1.2: Evolução da estrutura de bandas para o PPI em diferentes estados de oxidação. A) baixo nível de dopagem: *polarons*; B) nível intermediário: *bipolarons*; C) alto nível de dopagem: *bandas bipolarons*.

O modelo mencionado esclarece principalmente o fenômeno de eletrocromismo em polímeros condutores. A elucidação do mecanismo de condutividade ainda é um desafio nesta área, pois os modelos teóricos existentes aplicam-se bem a um tipo de polímero, mas falham para outros. Além disso, vários efeitos não são totalmente compreendidos tais como: o efeito da coplanaridade dos anéis, o papel do contra-íon (dopante), uniformidade da dopagem, etc. Um importante avanço na compreensão destes efeitos foi dado por Galvão e cols.<sup>11,12</sup> que, através de cálculos teóricos, verificaram que para a poli(anilina) o sistema é energeticamente favorecido quando os grupos quinóides-benzenóides, formados durante a protonação do átomo de nitrogênio, distribuem-se aleatoriamente pela cadeia polimérica. Resultados semelhantes foram obtidos por Wu e Phillips<sup>13,14</sup> que também verificaram a aleatoriedade dos grupos benzênicos e quinólicos para o poli(p-fenileno).

O PPI, bem como outros polímeros condutores, pode ser sintetizado por via química ou via eletroquímica. A primeira leva à formação de um pó preto quando se coloca uma solução de pirrol em contato com uma solução de um agente oxidante (p. ex.  $\text{FeCl}_3$ ). Contudo, se as soluções forem de solventes imiscíveis, forma-se um filme polimérico na interface.<sup>15</sup> A síntese por via eletroquímica é feita pela eletrólise de uma solução de pirrol e um sal eletrólito, cujo ânion atuará como contra-íon na matriz polimérica.

As vantagens de se empregar o método eletroquímico são:

- o filme polimérico é formado diretamente na superfície do eletrodo de trabalho (anodo),
- a espessura do filme pode ser controlada pela quantidade de carga eletroquímica consumida na reação,
- o polímero é dopado simultaneamente ao seu crescimento,
- o método permite a utilização de vários contra-íons, bastando variar o sal eletrólito.

A principal desvantagem do método eletroquímico é a sua baixa reprodutibilidade, decorrente da quantidade de parâmetros que podem ser variados e que afetam as propriedades finais do material: potencial e densidade de corrente aplicados durante a síntese, concentração de monômero e do eletrólito, natureza química do sal eletrólito, solvente, material do eletrodo, temperatura, etc.

A eletropolimerização do pirrol pode ser feita por três técnicas diferentes:

- potenciostática, que consiste em se aplicar uma diferença de potencial constante entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.

- potenciodinâmica, na qual o potencial do eletrodo de trabalho é variado entre dois valores extremos, a uma dada velocidade durante um certo tempo.

- galvanostática, que consiste em se manter uma corrente constante através da solução durante determinado tempo. Geralmente se exprime em termo de densidade de corrente, isto é, corrente por unidade de área ( $A \cdot cm^{-2}$ ).

No PPI as cadeias poliméricas constituem-se de unidades aromáticas, ligadas através dos átomos de carbono nas posições 2,5 do anel, embora existam evidências experimentais de ligações 2,4.<sup>7</sup> O polímero é pouco cristalino e insolúvel nos solventes comumente empregados. A morfologia do material é grandemente afetada pela natureza do contra-íon e pelos demais parâmetros que podem ser variados em uma síntese eletroquímica.

Em conseqüência às características redox do processo de dopagem, polímeros como o PPI são eletroativos; podem ser ciclados de um estado oxidado a um estado reduzido e vice-versa.<sup>16</sup> Como já mencionado anteriormente, o processo redox envolve a oxidação do

sistema  $\pi$  altamente deslocalizado pela cadeia polimérica. No caso do PPI a reação de oxidação é reversível e, dependendo do contra-íon, o polímero pode ser ciclado repetidamente sem perda da sua eletroatividade. Quando no estado reduzido, o polímero é sensível ao oxigênio devido ao seu baixo potencial redox. O comportamento eletroativo depende da solução utilizada durante o processo de ciclagem e na preparação do filme.<sup>6</sup> O processo redox é acompanhado pelo movimento do eletrólito (solvente e ânion) dentro e fora do filme, a fim de neutralizar a carga catiônica da cadeia pirrólica<sup>5</sup> e portanto depende da difusão do íon através do filme.<sup>17</sup> Como a velocidade de dopagem e desdopagem é limitada pela mobilidade do ânion através do material, isto torna a taxa de ciclagem sensível ao dopante. Entretanto, este influencia apenas a cinética do processo redox, não interferindo no potencial redox do polímero.<sup>6</sup>

Como consequência das suas propriedades eletroativas os polímeros condutores são de grande interesse tecnológico e podem ser empregados como eletrodos em baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromicos, recobrimento antiestático, blindagem eletromagnética, etc.<sup>6</sup> Porém a aplicação em larga escala depende da obtenção de materiais processáveis e com boas propriedades mecânicas, sem contudo perder suas propriedades originais. Várias linhas de pesquisa têm sido adotadas, dentre elas a preparação de PPI na presença de compostos anfifílicos.<sup>18,19,20</sup> A vantagem de se empregar esses compostos é que a síntese pode ser feita em meio aquoso, com reagentes de baixo custo e facilmente encontrados no mercado.

Wegner e cols.<sup>18</sup> foram os primeiros a utilizar compostos anfifílicos como o dodecilsulfato de sódio (SDS) na síntese do PPI. Observaram que o filme possuía boas propriedades elétricas e mecânicas e o ânion dodecilsulfato ( $DS^-$ ) era incorporado na matriz polimérica. Em 1987, Warren e Anderson<sup>19</sup> também registraram a síntese na presença de outros compostos anfifílicos, como o dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e verificaram as boas propriedades elétricas e mecânicas do filme.

Trabalhos desenvolvidos por De Paoli e cols. têm demonstrado que filmes preparados na presença de SDS apresentam o ânion DS como agente dopante, conferindo ao material boas propriedades

mecânicas e elétricas<sup>21</sup>, além de propriedades eletroquímicas<sup>22</sup> e eletrocromicas<sup>23</sup> interessantes.

Filmes de PPI dopados com ânions inorgânicos pequenos como o perclorato mostram apenas a inserção e desinserção do ânion durante ciclos de oxidação e redução, enquanto filmes de PPI dopados com  $DS^-$  (PPiDS) apresentam um processo redox complexo que envolve a entrada e saída do cátion e do ânion do eletrólito, além de boa estabilidade ao ambiente quando no estado reduzido. Este processo envolvendo a participação de ambos os íons do eletrólito também é observado em filmes de PPI dopados com polieletrólitos<sup>24</sup>, sugerindo que o tamanho do íon dopante também é responsável pelo comportamento eletroativo do polímero. Filmes de PPiDS podem também ser ciclados em KOH aquoso, mostrando uma mudança de cor do amarelo ao azul escuro, quando reduzido e oxidado respectivamente.<sup>25</sup>

## 1.1 - Bibliografia

- <sup>1</sup>H. Shirakawa, E.J. Lowr, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1977); 578.
- <sup>2</sup>H. Naarman, N. Theophilou; *Synth. Met.*; 22; (1987); 1.
- <sup>3</sup>A. Dall'Olivo, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi; *Comptes Rendus*; C267; (1968); 433.
- <sup>4</sup>A.F. Diaz, G.P. Gardini, K. Kanazawa; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1979); 635.
- <sup>5</sup>A.F. Diaz, J.I. Castilho, J.A. Logan, W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*; 129; (1981); 115.
- <sup>6</sup>A.F. Diaz e J. Bargon; em "*Handbook of Conductive Polymers*", ed por T.A. Skotheim; Marcel Dekker, Inc.; Vol 1; (1986); 82.
- <sup>7</sup>R.J. Waltman, J. Bargon; *Can. J. of Chem.*; 64; (1986); 76.
- <sup>8</sup>J. Heinze; Electronically Conducting Polymers em "*Topics in Current Chemistry*"; ed por E. Steckhan; Springer-Verlag; 152; (1990); pag 1.
- <sup>9</sup>O.D. Cowan, F.M. Wlygul; *Chem. Eng. News*; julho; (1986); 28.
- <sup>10</sup>J.L. Bredas, G.B. Street; *Acc. Chem. Res.*; 18; (1985); 309.
- <sup>11</sup>D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C. P. de Melo e M.J. Caldas; *Phys. Rev. Lett.*; 63; 786; (1989).
- <sup>12</sup>P.A. Schulz, D.S. Galvão, M.J. Caldas; *Phys. Rev. Lett.*; 65; 527; (1990).
- <sup>13</sup>P. Phillips, H.-L. Wu; *Science*; 252; 1805; (1991).
- <sup>14</sup>H. Dunlap, H.-L. Wu, P. Phillips; *Phys. Rev. Lett.*; 65; 88; (1990).
- <sup>15</sup>V. Bocchi, G.P. Gardini; *J. Chem. Soc., Chem Commun.*; 148; (1986).
- <sup>16</sup>\* A ciclagem do polímero entre os estados oxidado e reduzido corresponde à sua dopagem e desdopagem respectivamente.
- <sup>17</sup>E. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz; *J. Electroanal. Chem.*; 149; (1983); 101.

- <sup>18</sup>W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner; *Makromol. Chem. Rapid Commun.*; 5; (1984); 157.
- <sup>19</sup>L.F. Warren; D.P. Anderson; *J. Electrochem. Soc.*; 134; (1987); 101.
- <sup>20</sup>R.C.D. Peres, J.M. Pernaut, M.A. De Paoli; *Synth. Met.*; 28; (1989); C59.
- <sup>21</sup>R.C.D. Peres, J.M. Pernaut, M.A. De Paoli; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; 29; 225; (1991).
- <sup>22</sup>J.M. Pernaut, V.F. Juliano, R.C.D. Peres, M.A. De Paoli; *J. Electroanal. Chem.*; 275; (1989); 225.
- <sup>23</sup>M.A. De Paoli, S. Panero, P. Prospero, B. Scrosati; *Electrochim. Acta*; 35; (1990); 1145.
- <sup>24</sup>T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Yoda; *J. Electroanal. Chem.*; 225; (1987); 123.
- <sup>25</sup>M.A. De Paoli; S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati; *Adv. Mater.*; 2; (1990); 480.

## Capítulo 2

### CARACTERIZAÇÃO POR MÉTODOS NÃO ELETROQUÍMICOS

#### 2.1- Introdução

Devido à sua insolubilidade e baixa cristalinidade, os progressos na caracterização da estrutura e propriedades físicas do PPI se devem a uma variedade de medidas indiretas. Em geral são empregados métodos que permitam a caracterização do polímero no seu estado sólido tais como: espectroscopia de infravermelho e Raman, RMN-<sup>13</sup>C (ângulo mágico), ESR, EPR, Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão, etc. A utilização desses métodos visa principalmente a elucidação da estrutura morfológica do polímero, na tentativa de relacioná-la com as propriedades elétricas e eletroquímicas do material.

Embora pouco seja conhecido sobre a estrutura do PPI, vários autores tentam relacionar o seu comportamento eletroativo com as suas características morfológicas superficiais. Diaz e cols.<sup>1,2</sup> estudando as propriedades do PPI em acetonitrila, observaram que as superfícies do filme neutro e do oxidado não diferem entre si. Contudo a sua topografia depende da natureza do ânion dopante, indicando a complexidade da reação de eletropolimerização. Resultados semelhantes foram obtidos por Osaka e cols.<sup>3,4</sup> que ao sintetizarem o PPI em carbonato de propileno também verificaram a dependência da morfologia com o ânion dopante. Observaram também que um aumento na espessura do filme provoca um aumento na rugosidade da superfície, sendo esta característica também influenciada pelo potencial de síntese do material. Segundo estes autores este comportamento pode ser consequência da velocidade de formação do filme. Este efeito da rugosidade foi explicado por Park e cols.<sup>5</sup> como consequência do aumento da hidrofobicidade do filme com o aumento do comprimento das cadeias poliméricas. Os autores basearam-se no fato de que filmes mais rugosos e porosos foram obtidos em meio aquoso, enquanto filmes mais compactos e lisos foram preparados em acetonitrila. Contudo, se filmes preparados em solução aquosa são rugosos, a sua área de contato com o eletrólito é muito maior que no caso de solvente orgânico,

na verdade isto significa um aumento da hidrofiliçidade da superfície.

Os dados de MEV mostram que o aspecto da superfície dos filmes é bastante influenciado pelo ânion dopante e pelas condições de síntese empregadas, refletindo assim o arranjo das cadeias no interior do polímero. Isto pode ser determinado através da Difração de Raios-X ou por outras técnicas de estado sólido usadas para a determinação do arranjo molecular no interior do material. Embora o PPI seja um polímero amorfo, a Difração de Raios-X tem sido empregada para a caracterização da estrutura cristalina quando o polímero é sintetizado com ânions anfifílicos. Wegner e cols.<sup>6</sup> foram os primeiros a obter eletroquimicamente filmes de PPI a partir de soluções aquosas de compostos anfifílicos (sulfatos e sulfonatos de n-alkila). Os difratogramas desses polímeros apresentaram dois picos: um bem definido a  $2\theta = 5^\circ$ , atribuído ao ânion e outro mais largo a  $2\theta = 20^\circ$  devido à cadeia pirrólica. Como a posição do pico a baixos ângulos variou com o tamanho da cadeia hidrocarbônica do ânion, os autores postularam que o polímero é estruturalmente empacotado em camadas duplas, de tal forma que cada camada pirrólica tem em sua vizinhança duas camadas de ânion.

Posteriormente, Wneck e cols.<sup>7</sup>, estudando o PPI dopado com diferentes ânions (perclorato, p-tolueno sulfonato e dodecilbenzenosulfonato), verificaram que as cadeias pirrólicas situam-se paralelamente à superfície do eletrodo. Também observaram que o dopante intervem no ordenamento do material, porém este é governado pelas condições de síntese.

A síntese do PPI na presença de compostos com características anfifílicas também tem sido estudada por Warren e cols.<sup>8</sup> Estes autores obtiveram resultados de Difração de Raios-X semelhantes aos obtidos pelos autores anteriores. Encontraram que o PPI dopado com dodecilbenzenosulfonato, DBS, apresenta um maior ordenamento, porém não existe uma relação entre este ordenamento e o tamanho do cristalito.

Técnicas de Espalhamento de Neutrons e Raios-X também podem fornecer dados sobre a estrutura do material. Estas técnicas têm sido empregadas por Mitchell e Davis,<sup>9,10</sup> que observaram que o PPI dopado com ânions aromáticos, como p-tolueno sulfonato, TOS,

possui uma organização molecular anisotrópica, na qual os planos das unidades pirrólicas e do contra-íon situam-se preferencialmente paralelos à superfície do eletrodo, sendo o grau de ordenamento dependente das condições de síntese. Tal efeito não foi encontrado para polímeros dopados com ânions inorgânicos "esféricos" (percloratos ou sulfatos).

De acordo com o exposto nos parágrafos precedentes torna-se claro que o grau de ordenamento do polímero é determinado pela combinação de diversos fatores, dentre os quais as condições de preparação e a natureza do ânion dopante, sendo que estes exercem um importante papel nesse ordenamento. É bastante evidente que ânions derivados do benzeno, ou que possuam uma estrutura planar, produzem um maior grau de ordenamento, cujas consequências se refletirão nas propriedades do polímero final.

## 2.2- Objetivos

Nesta parte do trabalho pretende-se verificar como as condições de síntese empregadas afetam as características morfológicas do PPI dopado com dodecilbenzenosulfonato, PPI/DBS. Para tanto empregou-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X. Os dados obtidos neste capítulo visam principalmente auxiliar a compreensão do comportamento redox do polímero, que será estudado nos próximos capítulos.

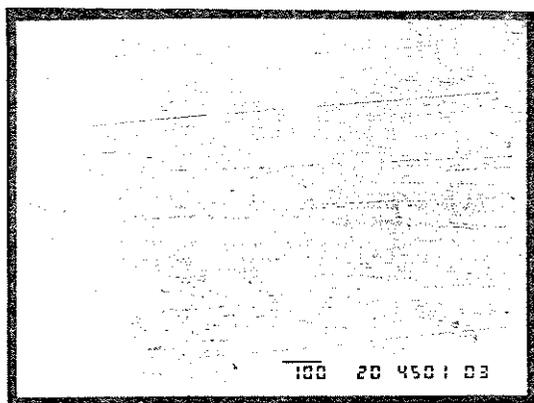
### 2.3- Parte Experimental

Os filmes para análise de Raios-X foram preparados em solução aquosa de pirrol recém destilado  $5,0 \times 10^{-2}$  M e dodecil-benzenosulfonato de sódio (SDBS - Fluka)  $2,5 \times 10^{-2}$  M. O filme foi depositado a diferentes densidades de corrente: 0,1; 1,0 e 2,0 mA.cm<sup>-2</sup>. Também preparou-se filmes em diferentes concentrações de SDBS: 1,0 e  $4,0 \times 10^{-2}$  M. A carga eletroquímica de síntese foi constante e igual à 360 mC.cm<sup>-2</sup>. Duas placas de platina foram utilizadas como contra eletrodo e eletrodo de trabalho. Empregou-se um galvanostato/potenciostato Omnimetra PG-05. Os filmes foram lavados com água bidestilada, retirados do eletrodo e colocados em um suporte de vidro adequado para a análise. Usou-se um Difratorômetro de Raios-X Shimadzu XD3A.

Os filmes para MEV foram preparados como descrito acima. Porém como eletrodo de trabalho se empregou placas de Platina de dimensões de 3 x 3 mm. Após a síntese os filmes foram lavados com água, deixados em dessecador por 24 horas e colocados no suporte para amostra, depositando-se em seguida uma camada de ouro de 300 Å por evaporação a vácuo. As amostras foram analisadas em um Microscópio Eletrônico Jeol JS-T300 (energia do filamento 20 kV).

## 2.4- Resultados e Discussão

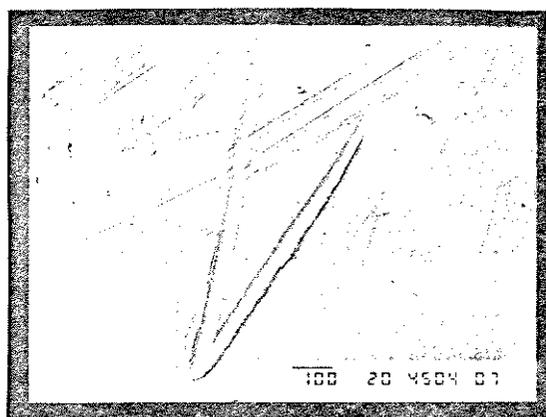
Na Figura 2.1 são mostradas 3 fotos de MEV para filmes eletropolimerizados em 3 densidades de corrente. As fotos da superfície voltada para a solução, revelam que os filmes são bastante compactos e uniformes (as marcas são causadas por irregularidades no eletrodo de Platina). O filme depositado a  $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Fig. 2.1b) possui uma região de formação de glóbulos. Embora isto ocorra em uma região localizada do eletrodo, estes glóbulos são comparáveis em tamanho e forma com aqueles encontrados em outras amostras. Provavelmente nesta condição este tipo de crescimento seja mais favorecido.



a)



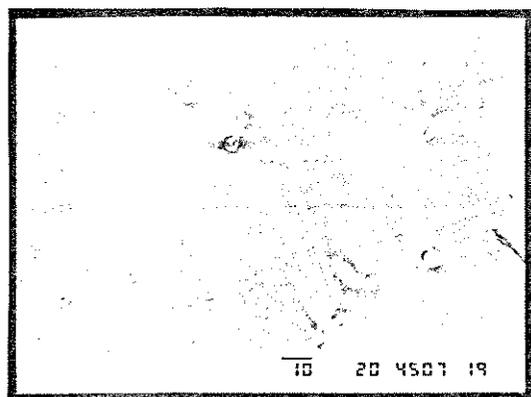
b)



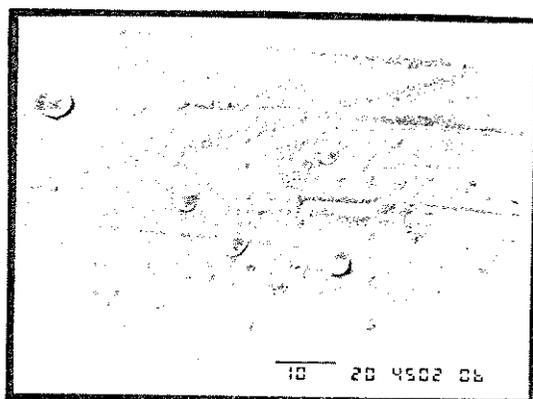
c)

Figura 2.1 - MEV para três filmes de PPI DBS com espessura de  $2,5 \mu\text{m}$  preparados em solução  $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ : a)  $0,1$ ; b)  $1,0$  e c)  $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ . A barra representa a escala em  $\mu\text{m}$ .

Outro parâmetro estudado, que também influencia as características morfológicas do material, é a concentração do eletrólito utilizado na síntese. Na Figura 2.2 estão as fotos da superfície de filmes crescidos em três concentrações diferentes de SDBS. São evidentes as alterações provocadas pela mudança de concentração. Verifica-se um fundo compacto e regular sobre o qual formam-se glóbulos. Estes tornam-se mais numerosos com o aumento da concentração, indicando que a cinética de crescimento do filme é mais rápida. Na Figura 2.2c observa-se algumas formações dendríticas.



a)



b)



c)

Figura 2.2 - MEV para três filmes de PPI DBS com espessura de  $2,5 \mu\text{m}$  preparados a  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : a)  $1,0$ ; b)  $2,5$  e c)  $4,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  em SDBS. A barra representa a escala em  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 2.3 é mostrada a ampliação de um glóbulo bastante simétrico, cuja superfície é constituída por "estrias" uniformemente distribuídas. Esta homogeneidade pode ser originária de um ordenamento causado pelo ânion DBS. O aparecimento destes tipos de glóbulos não é mencionada na literatura.

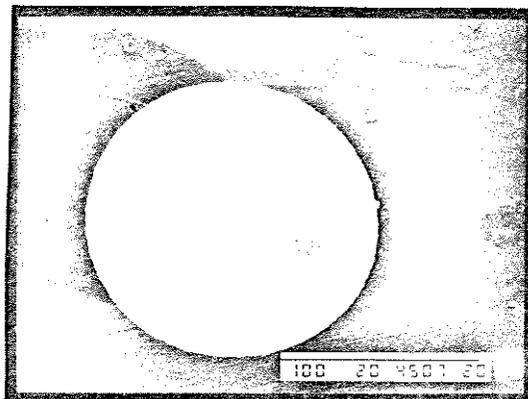
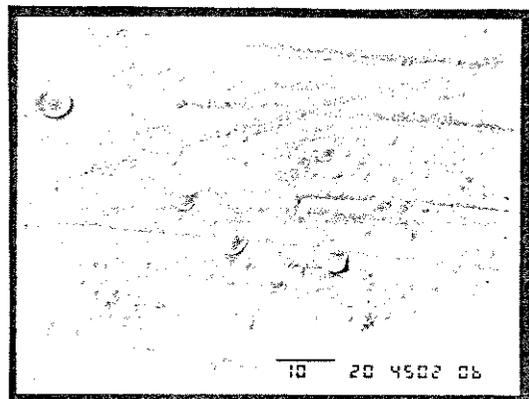


Figura 2.3 - Ampliação de um glóbulo da Figura 2.2a. A barra representa a escala em  $\mu\text{m}$ .

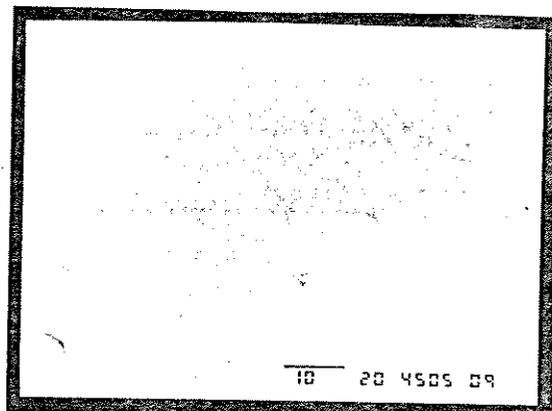
Esta superfície é rugosa, sugerindo que o filme cresce preferencialmente nestas formações. Isto pode ser melhor compreendido observando-se a Figura 2.2C. Nas primeiras etapas o filme se forma com uma estrutura bastante compacta que se mantém em contato com a superfície metálica do eletrodo. Sobre esta camada, que atuará como um novo eletrodo, cresce o restante do polímero, o qual possui uma estrutura globular e/ou dendrítica dependendo do estágio de crescimento das cadeias poliméricas. Este efeito pode ser melhor visualizado quando se observa os resultados de MEV para filmes com diferentes espessuras (Figura 2.4). A medida que os filmes tornam-se mais espessos a característica globular da superfície cresce, além de um aparente aumento de porosidade. Isto indica também um aumento da área real do eletrodo e que, como será visto no próximo capítulo, tem consequência nas propriedades eletroativas do filme.

Embora a densidade de corrente também influencie na formação e no crescimento da cadeia polimérica, no caso de filmes finos

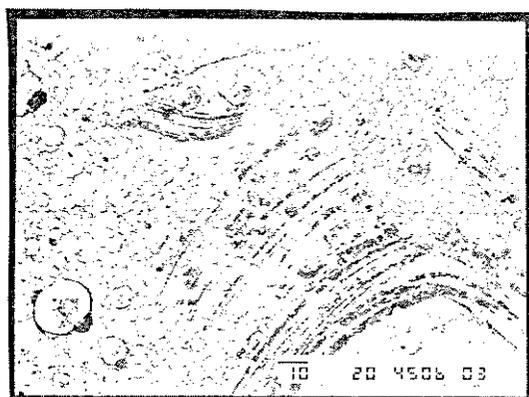
isto contribui em menor intensidade para a morfologia superficial do polímero.



a)



b)



c)

Figura 2.4 - Fotos de MEV para PPI DBS preparados em SDBS  $2,5 \times 10^{-2} M$  e  $1,0 mA.cm^{-2}$  com diferentes espessuras: a) 2,5; b) 5 e c) 10  $\mu m$ . A barra representa a escala em  $\mu m$ .

A MEV fornece dados sobre a superfície do filme, sem permitir especulações sobre a estrutura interna do polímero. Para isto foram feitos difratogramas de Raios-X de filmes crescidos a diferentes densidades de corrente e concentrações de SDBS, cujos resultados são mostrados na Figura 2.5 onde verifica-se sempre a presença de dois picos: um a baixos ângulos ( $2\theta \approx 12^\circ$ ) e outro largo, característico de sistemas poliméricos altamente desordenado e não cristalino, situado em  $2\theta \approx 20^\circ$ . A presença destes picos concorda com dados da literatura, estando o primeiro

associado ao ordenamento do ânion dopante e o segundo, ao ordenamento da cadeia pirrólica.<sup>8</sup>

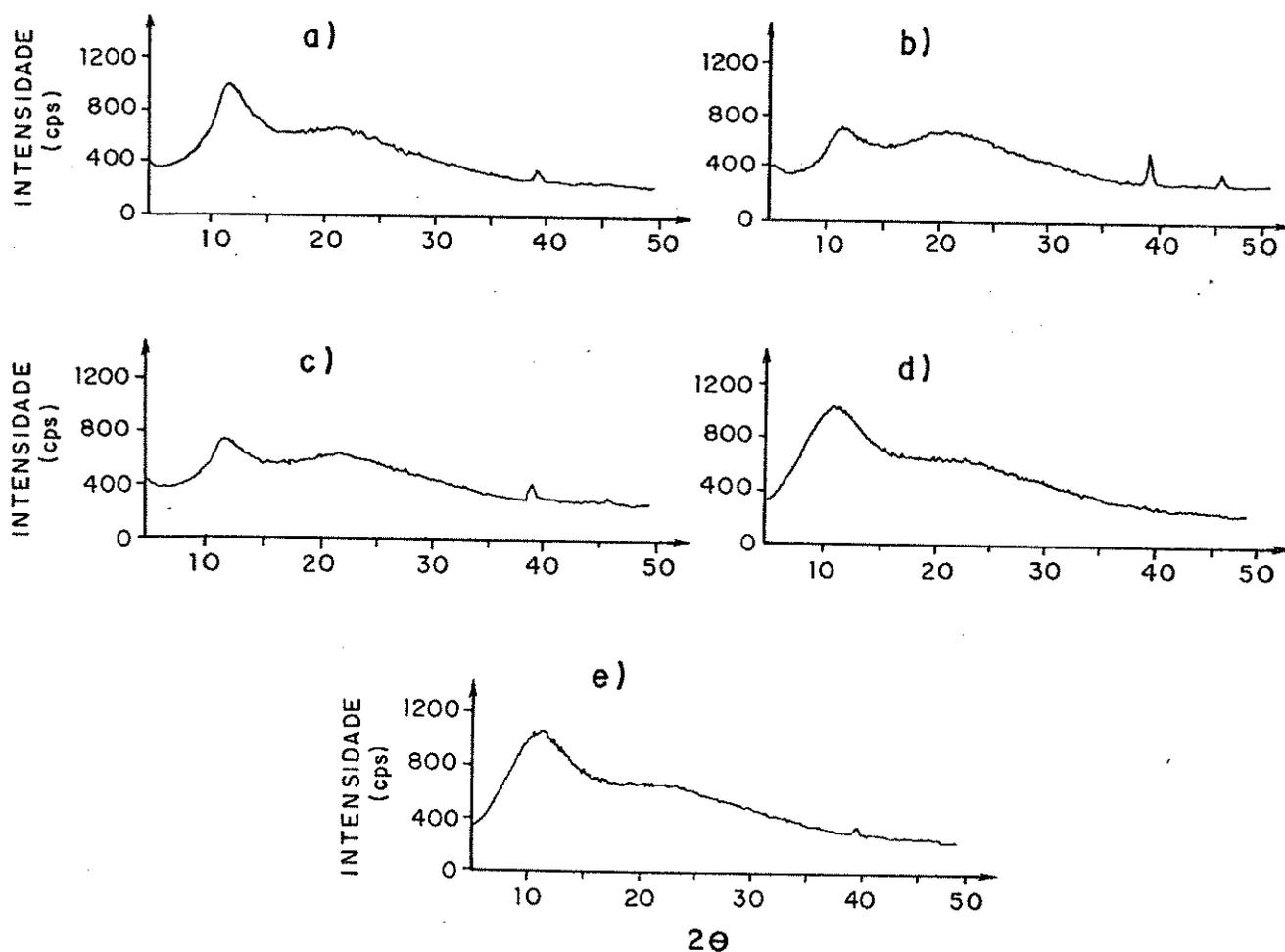


Figura 2.5 - Difratoogramas de Raios-X para diferentes amostras de PPIDBS. Preparadas em SDBS  $2,5 \times 10^{-2}$  M e densidade de corrente: a) 0,1; b) 1,0 e c) 2,0  $\text{mA.cm}^{-2}$ . Amostras preparadas a 1,0  $\text{mA.cm}^{-2}$  em SDBS: d) 1,0 e e)  $4,0 \times 10^{-2}$  M. Espessura estimada 2,5  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 2.5A, B e C tem-se os difratogramas para filmes depositados em três densidades de correntes. A Figura mostra que este parâmetro influencia principalmente o ordenamento dos ânions. Picos intensos, causados pelo grupo fenil-sulfonato do ânion, são observados para baixas e altas densidades de corrente. Por outro lado nenhuma variação de intensidade foi observada para o pico devido ao arranjo da cadeia polimérica, sugerindo que o seu ordenamento não é afetado pelas condições de síntese empregadas

neste trabalho.

A preparação de filmes em diferentes concentrações de SDBS (Figura 2.5b, d e e) conduz a um comportamento semelhante. O aumento da concentração leva a alterações nos difratogramas, devido provavelmente a mudanças na cinética de crescimento do filme. Este resultado coincide com os dados de MEV, o qual revelou que filmes preparados em baixas concentrações possuem uma estrutura compacta, enquanto uma superfície dendrítica é obtida para filmes depositados a altas concentrações.

## 2.5 - Conclusões

Os resultados obtidos nesta parte auxiliarão a compreensão do comportamento eletroquímico do PPIDBS. Os dados de MEV revelam que os filmes têm uma superfície irregular e, quando se estuda a morfologia de filmes finos, a densidade de corrente influencia pouco estas características. Por outro lado, a espessura do filme e a concentração do eletrólito revelam uma relação com a topografia. Este comportamento pode ser consequência da cinética de crescimento do filme. A análise dos difratogramas de Raios-X, mostrou o baixo ordenamento da cadeia pirrólica em relação ao ânion DBS. O ordenamento do dopante, principalmente a altas concentrações de eletrólito, sugere que mudanças no processo de crescimento do polímero não afetam o ordenamento do ânion.

## 2.6 - Bibliografia

- <sup>1</sup>M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, M. Krounbi, J. Bargon; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 83; 265; (1982).
- <sup>2</sup>A.F. Diaz, J.I. Castilho, J.A. Logan, W-Y. Lee; *J. Electroanal. Chem.*; 129; 115; (1981).
- <sup>3</sup>T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, S. Nakamura; *J. Electrochem. Soc.*; 134; 2096; (1987).
- <sup>4</sup>T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano; *J. Electrochem. Soc.*; 135; 1071; (1988).
- <sup>5</sup>J.M. Ko, H.W. Rhee, S-M. Park, C.Y. Kim; *J. Electrochem. Soc.*; 137; 905; (1990).
- <sup>6</sup>W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; 5; 157; (1984).
- <sup>7</sup>L.J. Buckley, D.K. Roylance, G. Wneck; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; 25; 2179; (1987).
- <sup>8</sup>L.F. Warren, J.A. Walker, D.P. Anderson, C.G. Rhodes, L.J. Buckley; *J. Electrochem. Soc.*; 136; 2286; (1989).
- <sup>9</sup>G.R. Mitchell, F.J. Davis, C.H. Legge; *Synth. Met.*; 26; 247; (1988).
- <sup>10</sup>G.R. Mitchell, F.J. Davis, R. Cywinsky, A.C. Hannon; *Polym. Commun.*; 30; 98; (1989).

## Capítulo 3

### PROPRIEDADES ELETROATIVAS EM MEIO AQUOSO

#### 3.1 - Introdução

A pesquisa na área de polímeros condutores foi muito intensa na década de oitenta como pode ser visto no grande número de trabalhos publicados e pela publicação de um *Handbook*<sup>1</sup> e de vários artigos de revisão.<sup>2,3,4,5,6,7</sup> Esta intensa pesquisa tem sido impulsionada pelo grande potencial tecnológico desses materiais. Porém, a sua utilização depende da compreensão de suas propriedades eletroativas.

O PPI tem sido um dos polímeros mais estudados. O interesse por este polímero iniciou-se a partir de 1979 quando Diaz e cols.<sup>8</sup> observaram que o polímero apresentava comportamento eletroativo. O estudo das propriedades eletroquímicas baseou-se inicialmente nas teorias desenvolvidas para casos de eletroquímica em camada fina<sup>9</sup> e eletrodos quimicamente modificados<sup>10</sup> os quais possuem espécies redox aderidas à superfície do eletrodo.

Diaz e demais pesquisadores do Centro de Pesquisas da IBM nos Estados Unidos<sup>11</sup> foram os primeiros a estudar o comportamento redox do PPI. Este grupo de pesquisadores observou que filmes finos (20 nm) podiam ser ciclados repetidamente entre um estado oxidado e um estado reduzido. A curva voltamétrica mostrava um comportamento semelhante àquele de uma espécie redox em camada fina: simétrica com relação ao valor do potencial de pico e uma relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura. Um único sistema de picos foi observado: um pico anódico bem definido a -0,1V seguido de uma estabilização da corrente e um pico catódico largo a -0,3V (ECS). Este alargamento do pico catódico foi atribuído à repulsão eletrostática entre sítios eletroativos. Os autores observaram que o aumento na espessura do filme, provocava uma diminuição da reversibilidade da reação redox. Os voltamogramas cíclicos não mostraram modificações quando os filmes foram ciclados em soluções com concentrações de eletrólito entre 0,1 e 1 M. Porém um alargamento dos picos foi verificado pelos autores para concentrações da ordem de  $1,0 \times 10^{-2}$ M. Alterações

também foram provocadas por diferentes eletrólitos. Este comportamento demonstrou que o sal eletrólito influencia a reação redox, não apenas a sua cinética (mobilidade dos íons), mas também através de interações específicas com a cadeia polimérica. Este resultado indicou que, como acontece com outros polímeros com sítios redox<sup>12</sup>, a reação redox possui limitações cinéticas originárias do movimento molecular das cadeias mais o transporte de íons e solvente no filme. Posteriormente Yoneyama<sup>13</sup>, estudando a eletroatividade do PPI em meio aquoso, observou o mesmo comportamento.

Embora a reação de oxi-redução possa ser vista de maneira simples, a elucidação do processo de transporte de íons no filme polimérico é de grande importância. Bard e cols.<sup>14</sup> foram os primeiros a observar que o PPI sintetizado em meio aquoso possui uma estrutura porosa e portanto o transporte de íons se dá através dos poros do material. Porém um aspecto importante observado por estes autores foi um forte comportamento capacitivo (da ordem de mF) no voltamograma cíclico quando o filme foi ciclado acima de 0,2V (ECS). Isto pode ser visto pela corrente residual que ocorre após o pico anódico.

Além do efeito capacitivo que ocorre durante o processo difusional, outra característica interessante foi observada por Genies, Bidan e Diaz<sup>15</sup> utilizando técnicas cronoamperométricas. Verificaram que a difusão de íons é mais rápida durante a reação de redução.

Com base nos resultados obtidos até então, a reação redox pôde ser escrita segundo a equação 01.



Durante a oxidação da cadeia polimérica o ânion dopante, A<sup>-</sup> (responsável pela eletroneutralidade de cargas) é inserido no filme polimérico, enquanto durante a redução o ânion é expelido para a solução eletrolítica.

Os dados de voltametria cíclica mostraram que o processo de dopagem/desdopagem da cadeia polimérica é acompanhado da difusão de íons provavelmente através da estrutura porosa do material. Além disso, um comportamento capacitivo, já relatado no trabalho

de Diaz,<sup>11</sup> pode ser visualizado quando o filme é ciclado em potenciais acima de 0,0V (ECS), sendo responsável pela alta corrente residual na varredura anódica (corrente capacitiva).

A origem desse efeito capacitivo observado nos voltamogramas foi objeto de estudos de vários pesquisadores. Feldberg<sup>16</sup> atribuiu a alta corrente capacitiva à dupla camada elétrica formada na interface polímero/solução no interior dos poros, que tinha por consequência a super-oxidação do polímero e a sua atuação como um capacitor. Com base neste modelo, e nos valores experimentais de Bard,<sup>14</sup> o polímero se constituiria de fibrilas de 4 nm de diâmetro. Neste trabalho, o autor conclui que em experimentos voltamétricos a separação das componentes capacitiva e farádica não pode ser feita sem o auxílio de informações físicas adicionais.

A origem deste efeito capacitivo também foi estudado por outros autores. Murray e cols.<sup>17</sup> obtiveram valores de capacitância da ordem de  $200 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$  o que os levou a discordarem do modelo proposto por Feldberg, pois seus dados experimentais conduzem a fibrilas de 2 nm, o que implica em uma estrutura finamente dividida do polímero. Um estudo mais detalhado foi realizado por Mermilliod e Tanguy<sup>18,19</sup> utilizando técnicas de espectroscopia de impedância. Observaram que a natureza do eletrólito influencia no valor da capacitância e deve ser constante para diferentes amostras. Estes autores concordam com a idéia do polímero poroso, contudo a origem do efeito capacitivo deve-se ao movimento dos íons dopantes em pequenos domínios formados pelas cadeias poliméricas e não no eletrólito. Segundo os autores este efeito deve ser visto como uma super-oxidação do polímero e que também contribui para carga total necessária para a sua dopagem, ou seja, o efeito capacitivo está diretamente ligado ao processo de dopagem o qual pode ser dividido em duas partes. Sítios eletroativos nos quais a interação polímero/dopante é mais forte (não capacitivos) representam a oxidação necessária para transformar o material em um condutor eletrônico. Por outro lado, aumentando-se o potencial ocorre o acúmulo de carga (super-oxidação), responsável pelos níveis dopagem de 33 % e que está relacionado a interações mais fracas entre sítios ativos e o íon dopante. Esta super-oxidação é representada pela alta corrente capacitiva e seria, provavelmente, resultante de reações redox não-Nernstiana, o qual estaria

associada a um contínuum de potenciais de oxidação.

Uma estratégia interessante tem sido usada por Heinze e cols.<sup>20</sup> para a elucidação do mecanismo redox em polímeros condutores. Estes autores têm estudado oligômeros de baixo peso molecular (tetrâmeros geralmente) e estruturalmente semelhantes ao PPI e ao poli(tiofeno). Os resultados obtidos mostraram que com o aumento da cadeia polimérica cresce o número de etapas redox possíveis sendo as diferenças de energia deslocadas para limites uniformes de potencial. Com base nestes dados Heinze atribuiu a corrente capacitiva nos voltamogramas à distribuição de pesos moleculares. Além disso, o autor discute mudanças geométricas que podem ocorrer durante o processo de carga e descarga do polímero. O processo de oxidação envolve a distorção geométrica de segmentos do polímero e é acompanhado da formação de estruturas quinóides. Durante o processo de redução as cadeias continuam distorcidas, voltando à estrutura planar após a completa redução do polímero.

Os trabalhos de Mermilliod<sup>18,19</sup> e Heinze<sup>20</sup> refletem duas maneiras diferentes de se estudar o mesmo problema. Sem dúvida o processo capacitivo que ocorre nos polímeros condutores está relacionado com o armazenamento de carga no material. Isto pode ser visto como uma oxidação da cadeia e como tal conduz a modificações estruturais nos anéis pirrólicos. Se estes processos de relaxação acompanham a oxidação, devem ser influenciados pelo tamanho do ânion dopante, ou seja, o processo capacitivo torna-se dependente do dopante do polímero.

A esse respeito, resultados interessantes foram obtidos por Pickup<sup>21,22,23</sup> que estudou o comportamento redox do PPI em meio de sais fundidos. Nestas condições o processo de oxidação é mais susceptível a limitações cinéticas que a redução. Além disso, o autor fez o tratamento dos dados experimentais seguindo dois modelos: o transporte de carga se dá exclusivamente por processos farádicos, ou o transporte de carga se dá pela condução de carga através do polímero para a solução, ou seja, o polímero atua como um metal poroso e toda a corrente do voltamograma pode ser tratada como o carregamento de uma dupla camada elétrica. Este segundo modelo baseia-se nos dados experimentais de Bard<sup>14</sup> que demonstrou que o PPI é um material poroso. Os resultados obtidos demonstraram que o processo de oxi-redução não pode ser descrito somente por

natureza difusional. Contudo, um modelo baseado em "metais porosos" não é totalmente satisfatório.

Métodos elipsométricos também têm sido empregados no estudo da reação redox do PPI.<sup>24</sup> Estes estudos, juntamente com a simulação matemática do processo, demonstraram que a difusão ocorre no sentido interface polímero/solução para a interface eletrodo/polímero. Segundo os autores, isto está de acordo com um processo onde o transporte de íons e não a transferência de elétrons governa a cinética da reação.

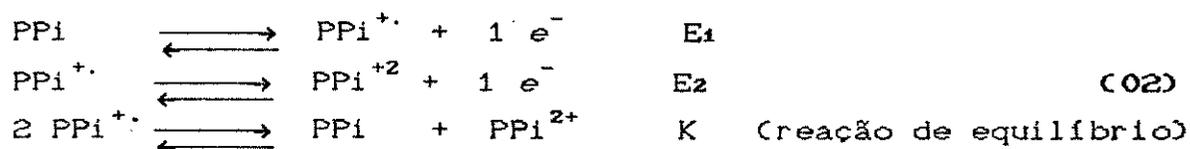
Um modelo que descreva o processo redox em polímeros condutores se encontra ainda em desenvolvimento. Contudo a entrada e saída do contra-íon durante o processo de dopagem/desdopagem é comumente aceito. Isto foi experimentalmente demonstrado por Pietro,<sup>25</sup> através de espectroscopia Auger. Filmes finos de PPI dopados com perclorato podem ter seu contra-íon trocado fazendo-se a ciclagem do material em outro eletrólito. Outros autores também têm demonstrado a entrada e saída de íons no filme polimérico.<sup>26,27</sup>

Os trabalhos encontrados na literatura indicam uma grande controvérsia sobre o mecanismo do processo redox em polímeros condutores. As espécies químicas envolvidas não estão totalmente elucidadas, tão pouco a natureza difusional e/ou capacitiva. A esse respeito Martin<sup>28,29,30</sup> propôs um modelo que embora simples é mais realista com respeito aos processos que ocorrem no polímero. Segundo Martin o processo redox do PPI deve ser separado em três regimes definidos pelo potencial aplicado ao eletrodo: i) o potencial aplicado é tal que o polímero atua como um isolante eletrônico (neste caso o efeito difusional é predominante), ii) o polímero atua como um condutor eletrônico e neste caso o polímero atua como um capacitor e iii) em potenciais intermediários o polímero é um condutor eletrônico mas nenhum dos modelos, difusional ou capacitivo, pode ser aplicado. A compreensão do processo redox baseia-se no estudo da interface em questão. No primeiro caso a interface de interesse é eletrodo/polímero e nela ocorrem processos farádicos de transferência de elétrons e o seu tratamento deve ser análogo à oxidação de polímeros redox. No segundo regime, onde o polímero é totalmente oxidado, o material é altamente poroso e a interface de interesse é polímero/eletrólito

interno. Aqui o acúmulo de carga se dá pela interação entre a cadeia polimérica e o contra-íon. Nestas condições o polímero atua como um capacitor. Em regiões intermediárias existem zonas em que atuam processos difusionais e outras que atuam efeitos capacitivos, porém a localização da interface de interesse torna-se complicada. Neste regime misto, os processos difusional e capacitivo são operativos e uma resposta eletroquímica intermediária é obtida.

Os trabalhos desenvolvidos até o momento esclareceram o aparecimento da corrente capacitiva nos voltamogramas do PPI. Contudo, o comportamento eletroquímico do polímero continua sendo objeto de estudos. Um modelo teórico que esclareça o transporte de carga e o processo difusional ainda não foi elaborado. Além disso, a relação entre as espécies responsáveis pela condução elétrica do material e a sua eletroatividade ainda não está esclarecida. Este pouco conhecimento das características da reação redox tem motivado a pesquisa nesta área.

Uma das questões em estudo diz respeito ao processo redox em si, isto é, quais espécies químicas são formadas durante a oxidação do polímero. Genies e Pernaut<sup>31,32</sup> estudaram o processo de dopagem do PPI dopado com perclorato associando técnicas eletroquímicas com medidas ópticas e magnéticas *in situ*. Segundo os autores, o processo de oxidação ocorre em duas etapas: 1) o polímero neutro é inicialmente oxidado a um estado estável formado por *polarons*; 2) estes são oxidados a *bipolarons*. O processo é representado na equação 02.



Os autores tentam associar a oxidação do polímero com o modelo proposto para o aparecimento da condutividade nestes materiais (capítulo 1). Observaram que os potenciais de formação de cada forma catiônica são muito próximos. Por meio de medidas magnéticas (ESR) verificaram que a concentração máxima de *polarons* ocorre em  $E^0$  sendo que o aumento da ciclagem e o aparecimento de carga no material ocorrem apenas na forma de dicátions. Os

resultados experimentais mostraram também que o processo não é Nernstniano e que ocorrem interações eletrostáticas entre os sítios eletroativos. Recentemente, Zotti e cols.<sup>33</sup> verificaram dois processos subsequentes de 1 elétron, com uma diferença de  $E^\circ$  de 75 mV, ou seja indistinguíveis por técnicas eletroquímicas. Porém, segundo estes autores estes dados não fornecem a estequiometria do processo de dopagem, pois o comportamento de transientes de Q/E (carga versus potencial em experimentos voltamétricos) corresponde a um processo mono-eletrônico.

As propriedades eletroativas do PPI têm sido estudadas por diversas técnicas eletroquímicas, em diversos meios (aquoso, orgânico), diferentes condições de síntese do polímero, diferentes morfologias do material, diferentes ânions dopantes, etc. Esta diversidade de parâmetros dificulta a compreensão do processo redox, porém demonstra que filmes, com várias características, podem ser preparados dependendo do método empregado na sua síntese.

Osaka e cols.<sup>34,35,36,37,38</sup> estudaram a dependência da eletroatividade do PPI com a espessura do filme, ânion dopante e potencial de síntese, em solvente orgânico. Os autores verificaram que o aumento da espessura influencia a difusão do ânion na matriz, enquanto potenciais de síntese mais elevados conduzem a filmes menos densos e interferem na reversibilidade do processo redox. O ânion dopante também afeta as propriedades do polímero; filmes polimerizados na presença de hexafluorofosfato de lítio possuem maior eletroatividade (maior grau de dopagem e cinética menos dependente da difusão) que filmes polimerizados em perclorato. Conseqüentemente, o polímero apresenta melhor desempenho em experimentos de ciclabilidade. O comportamento observado foi atribuído à participação do ânion  $PF_6^-$  no processo de polimerização, provocando mudanças morfológicas no material. Além disso, os autores observaram que a morfologia do polímero exerce um papel importante na determinação da cinética do processo de oxi-redução.

O solvente empregado na síntese também pode influenciar a ciclabilidade do polímero.<sup>39</sup> Filmes preparados em acetonitrila têm demonstrado melhores características de transferência eletrônica, que aqueles sintetizados em meio aquoso. Estes, contudo, são mais

porosos. A espessura também influencia o processo de transferência eletrônica, tornando-o mais lento.

O papel do ânion dopante foi estudado recentemente por Barendrecht<sup>40</sup> por técnicas cronoamperométricas. O PPI foi preparado galvanostaticamente com diversos ânions dopantes em solução aquosa. Os resultados indicaram que a cinética do processo redox é mais rápida quando o polímero é dopado com cloreto ou perclorato. Quando o polímero foi dopado com TOS, a cinética tornou-se mais lenta e controlada pela difusão dos ânions. Estudos elipsométricos revelaram que o crescimento do polímero em TOS é bastante complexo.

Os coeficientes de difusão obtidos nos diversos trabalhos são mostrados na Tabela 3.1.

$D^{ox} \times 10^9$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	$D^{rd} \times 10^9$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	Eletrólito	Referência
0,8	0,11	LiClO <sub>4</sub>	41
0,7	0,30	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	41
0,3	*	LiClO <sub>4</sub>	35
0,04	*	NaTOS	40
3,1	*	KCl	40
3,0	*	NaClO <sub>4</sub>	40
0,39	0,62	LiClO <sub>4</sub>	42

Tabela 3.1 - Valores de coeficientes de difusão encontrados na literatura.<sup>41,42</sup> \* não fornecido.

Segundo o exposto torna-se claro que o ânion possui um papel importante na eletroatividade do PPI. Porém este comportamento reflete-se também na condutividade e nas propriedades mecânicas. A associação dessas três propriedades é de grande importância para a aplicação desses materiais. Com esse aspecto De Paoli tem estudado a síntese do PPI na presença de ânion anfifílico como o DS. Neste caso boas propriedades mecânicas e elétricas<sup>43</sup> foram obtidas. O estudo da eletroatividade do polímero, demonstrou que a sua ciclabilidade aumenta com a diminuição do raio de hidratação do cátion em solução, ou seja, o processo redox é dependente do cátion.<sup>44</sup>

Além de De Paoli, outros autores têm estudado a síntese do PPI na presença de moléculas anfifílicas,<sup>45, 46, 47</sup> principalmente com SDS. Porém as propriedades eletroquímicas do polímero não têm sido exploradas. Wegner observou que o polímero perde sua eletroatividade, quando ciclado em meio aquoso, após 100 ciclos de oxi-redução.

Zhong e Doblhofer<sup>48, 49</sup> estudaram detalhadamente o comportamento redox do PPI dopado com DS<sup>-</sup>. Estes autores, como De Paoli e cols.<sup>50</sup>, observaram que o polímero ao ser ciclado em solução aquosa de KCl, entre -1,00 e 0,40 V (ECS), apresenta dois picos anódicos, sendo que a posição dos picos depende da concentração de KCl. Um conjunto de picos foi detectado à -0,60 V e um outro pico anódico à 0,20 V. Ambos os picos foram atribuídos à oxidação/redução da cadeia polimérica. Contudo o primeiro envolve a difusão do cátion a fim de manter a eletroneutralidade de cargas e no segundo pico a carga seria compensada pela inserção do ânion na matriz.

Os trabalhos de Doblhofer<sup>48, 49</sup> e De Paoli<sup>50</sup> demonstram que durante o primeiro processo de oxidação do polímero envolve a difusão do cátion. Porém, uma característica importante conferida ao polímero pelo ânion anfifílico é um segundo processo de oxidação acima de 0,0 V. Diaz e demais pesquisadores<sup>11</sup> já mencionaram a presença de um segundo pico de oxidação em um dos primeiros trabalhos sobre a eletroatividade do PPI, contudo isto não tem sido explorado e também acredita-se que a ciclagem do polímero a potenciais muito anódicos conduza à sua degradação.<sup>51</sup> Porém o polímero dopado com DS<sup>-</sup> apresentou boa ciclabilidade mesmo quando oxidado em potenciais muito anódicos. Isto revela que o ânion confere estabilidade eletroquímica ao polímero.

A participação do cátion no processo redox tem sido também uma característica do polímero preparado na presença de poli(eletrólitos),<sup>52, 53, 54</sup> o que indica que ânions dopantes, cuja mobilidade seja pequena devido ao seu alto peso molecular, permitem modular as propriedades redox do polímero.

### 3.2 - Objetivos

A síntese do PPI na presença de substâncias anfifílicas (tenso ativos ou surfactantes), permite a utilização de produtos de baixo custo e a obtenção de um polímero com propriedades mais atraentes do ponto de vista tecnológico. Como foi estudado em trabalhos anteriores,<sup>43</sup> a dopagem com ânions como DS, leva à formação de filmes poliméricos com boas propriedades mecânicas e elétricas. Também pode-se verificar a grande diversidade de resultados existentes na literatura a respeito do processo redox; esta diversidade deriva da grande quantidade de parâmetros que influenciam a eletroatividade do polímero.

O objetivo principal deste trabalho é a síntese do polímero com o ânion anfifílico dodecilbenzenosulfonato, e verificar como o seu comportamento redox em meio aquoso é influenciado pelas condições de síntese, pela natureza do eletrólito suporte e pela espessura do filme.

### 3.3 - Parte Experimental

O pirrol foi eletropolimerizado segundo o procedimento descrito abaixo, variando-se os parâmetros de interesse.

Os filmes foram preparados sobre eletrodo de Platina (previamente polida com alumina), em cela de um compartimento. Como eletrodo de referência usou-se ECS e uma placa de platina como contra eletrodo. O eletrólito de síntese constituiu-se de pirrol (Aldrich, recém destilado)  $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  e SDBS (Fluka)  $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$  em água bidestilada. A carga de síntese (Qs) foi de  $360 \text{ mC. cm}^{-2}$  (espessura estimada dos filmes  $2,5 \mu\text{m}$ ) e a densidade de corrente  $1,0 \text{ mA. cm}^{-2}$ . Durante a síntese o potencial do eletrodo de trabalho (Es) foi monitorado conectando-se o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho a um multímetro. Após a síntese os filmes foram lavados com água e mantidos sobre o eletrodo.

As propriedades eletroativas dos filmes foram estudadas por voltametria cíclica (VC), com varreduras de potencial entre  $-1,00$  e  $0,60 \text{ V}$  (ECS) e experimentos de cronoamperometria em KCl (Fluka) aquoso  $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  previamente deaerado com  $\text{N}_2$ . A configuração da cela foi idêntida àquela de síntese. Como o efeito do eletrólito nas propriedades foi também estudado, as modificações necessárias foram realizadas no momento adequado. Todos os demais sais empregados na caracterização foram da marca Fluka e todas as soluções foram previamente deaeradas com  $\text{N}_2$ .

A síntese foi realizada com um potenciostato/galvanostato AMEL 549. Os experimentos de VC empregaram um potenciostato AMEL 551 acoplado a um gerador de sinal AMEL 567 e um registrador XY. A carga envolvida nos processos de oxidação e redução foi avaliada com um Coulômetro AMEL 731. Os experimentos cronoamperométricos foram realizados com um potenciostato/galvanostato FAC 200A interfaceado a um microcomputador PC. Os programas para aquisição dos dados foram desenvolvidos em nosso laboratório.<sup>55</sup>

### 3.4 - Resultados e Discussão

O filme de PPIDBS depositou-se facilmente sobre o eletrodo de Platina, mostrando uma boa adesão à superfície.

A espessura dos filmes foi estimada utilizando-se a equação 03 derivada da Lei de Faraday onde L é a espessura do filme (cm),  $M_{Pi}$  é o peso molecular do pirrol (65 g.mol<sup>-1</sup>),  $M_{DBS}$  o peso molecular do ânion DBS (325 g.mol<sup>-1</sup>),  $Q_s/A$  a densidade de carga de síntese (C.cm<sup>-2</sup>), y o grau de dopagem,  $\rho$  a densidade do material (1,11 g.cm<sup>-3</sup>)<sup>47</sup> e F a constante de Faraday (96500 C.eq<sup>-1</sup>).

$$L = \frac{(M_{Pi} + y M_{DBS})}{(2 + y) F \rho} \times \frac{Q_s}{A} \quad (03)$$

O grau de dopagem (Y) foi determinado pela carga catódica obtida no voltamograma, através da equação 04,<sup>56</sup> onde  $Q^{rd}$  é a carga catódica em mC e  $Q_s$  a carga de síntese em mC. Para a determinação do grau de dopagem tomou-se os valores de carga catódica (redução do polímero), pois a carga anódica envolve a oxidação irreversível de sítios ativos e portanto não é ciclável. A determinação do grau de dopagem por técnicas eletroquímicas conduz a erros no valor obtidos devido a carga capacitiva que faz parte de todo o processo anódico e, também pela adoção de uma linha base adequada para o cálculo da carga. Contudo a determinação por análise elementar também conduz a erros, pois não se trata de uma técnica seletiva.

$$Y = \frac{2 \times Q^{rd}}{Q_s - Q^{rd}} \quad (04)$$

O tratamento dos dados obtidos a partir das curvas voltamétricas e dos cronoamperogramas será feito assumindo-se as seguintes aproximações:

i- a etapa determinante da cinética da reação de oxi-redução é a difusão dos íons na matriz polimérica.

ii- para o cálculo dos respectivos coeficientes de difusão serão empregadas equações desenvolvidas na eletroquímica clássica.<sup>57</sup> Como no caso em estudo, o material eletroativo se encontra aderido à superfície do eletrodo, o coeficiente de difusão determinado será consequência do movimento dos íons na matriz polimérica, considerando-se que a difusão dos mesmos no

eletrólito não interfere no processo redox.

iii- a reação redox ocorre apenas na interface polímero/eletrólito.

iv- não existem mudanças morfológicas no material durante o processo redox.

v- a área do eletrodo será considerada a área geométrica, embora dados da literatura demonstrem que a área real pode ser até 55 vezes maior que a área geométrica.<sup>58</sup>

As curvas  $i/E$  para os filmes de PPIDBS mostram um perfil semelhante aos encontrados na literatura, um sistema de picos com o pico anódico seguido de uma alta corrente capacitiva. Na Figura 3.1 é mostrado o voltamograma estabilizado para um filme crescido a  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $E_s = 0,68 \text{ V}$ ).

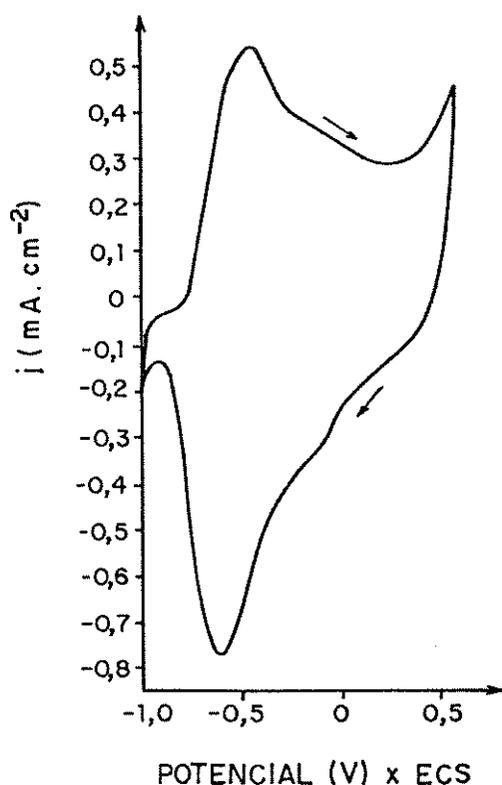


Figura 3.1 - Curva  $i \times E$  de um filme de PPIDBS ( $2,5 \mu\text{m}$ ). Solução KCl  $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ .  $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

A curva mostra um pico anódico a  $-0,45 \text{ V}$ . Após atingir o valor máximo a corrente decresce sendo observado a partir de  $-0,30 \text{ V}$  a presença de uma corrente capacitiva. Embora a corrente volte a crescer a partir de  $0,25 \text{ V}$ , a varredura de potencial foi feita até

0,60 V, pois a potenciais superiores a 0,85 V observa-se a perda de eletroatividade do material. Através da curva da Figura 3.1 pode-se determinar o valor do potencial padrão formal  $E^0$ , através da média geométrica dos potenciais de pico. O potencial padrão assim determinado foi de -0,53 V.

Como acontece com outros poli(pirrois) um efeito capacitivo é observado entre -0,30 e 0,50 V. Supondo-se que não ocorram processos farádicos, o valor da capacitância ( $C_p$ ), em um dado potencial, pode ser calculado a partir da corrente e da velocidade de varredura de acordo com a equação 05<sup>19</sup>. Dessa forma, pôde-se determinar o valor da  $C_p$  para diferentes velocidades de varredura em um potencial fixo de 0,5 V. Os dados obtidos são mostrados na Figura 3.2.

$$i = C_p \times \frac{dV}{dt} \quad \text{ou} \quad C_p = \frac{i}{\nu} \quad (05)$$

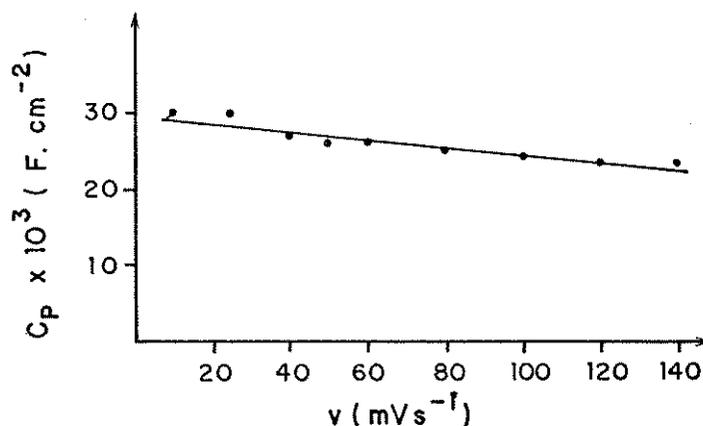


Figura 3.2 -  $C_p$  versus velocidade de varredura. ( $E = 0,5V \times ECS$ ).

A figura mostra uma dependência linear de  $C_p$  com  $\nu$ , indicando que o processo nesta região de potencial é tipicamente capacitivo. Outro dado importante mostrado pela figura é que a ordem de grandeza dessa capacitância é de  $mF.cm^{-2}$  (ou aproximadamente  $100 F.cm^{-3}$ ). Estes valores concordam com dados da literatura.<sup>14,17</sup>

Na Figura 3.3 é mostrado o comportamento dessa capacitância em função do potencial ( $\nu$  de  $50 mV.s^{-1}$ ). Pode ser observado que a capacitância se mantém constante em uma pequena faixa de potencial

(0,2 a 0,5 V). Em potenciais menores que 0,2V Cp começa a crescer, indicando a presença de processos farádicos nesta região de potencial.

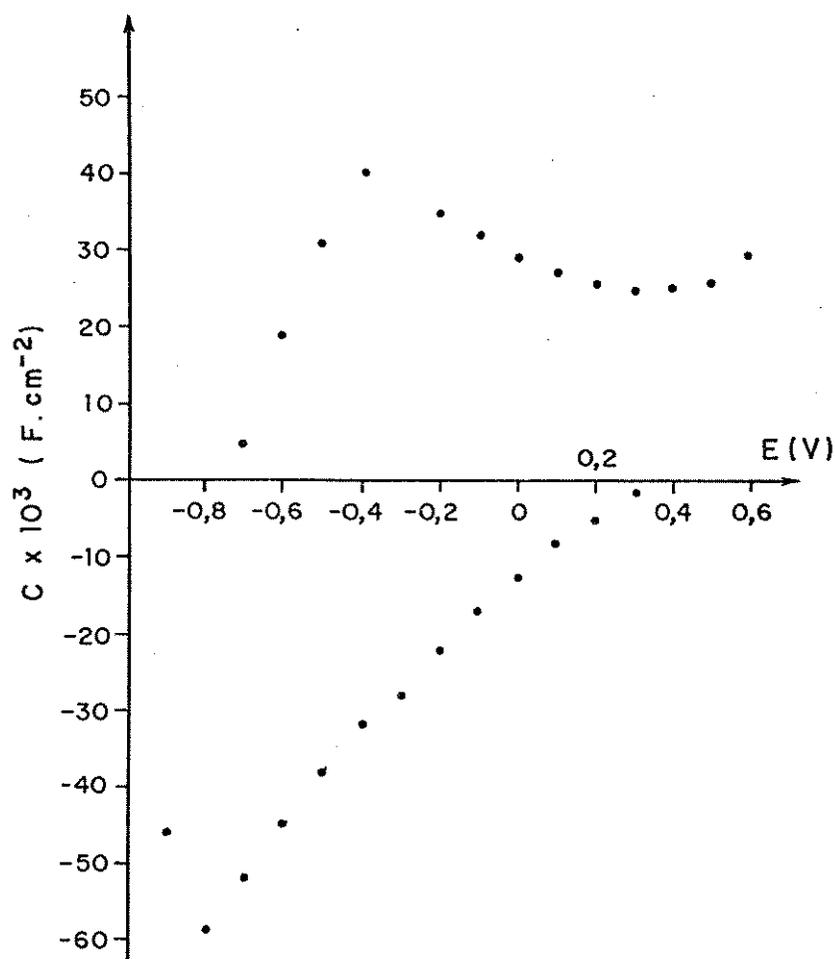


Figura 3.3 - Cp em função do potencial.  $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

De acordo com o modelo proposto por Mermilliod<sup>19</sup> o efeito capacitivo é consequência do processo de dopagem do polímero e estaria relacionado com íons mais ou menos fortemente ligados à matriz polimérica. Porém o modelo de relaxação proposto por Heinze<sup>20</sup> prevê diferenças nos perfis  $i/E$  quando se realiza a varredura em diferentes faixas de potenciais. Isto significa mudar o grau de oxidação da cadeia polimérica e consequentemente o grau de estruturas quinóides.

Na Figura 3.4 são mostrados os voltamogramas para o PPiDBS ciclado em 4 diferentes faixas de potencial.

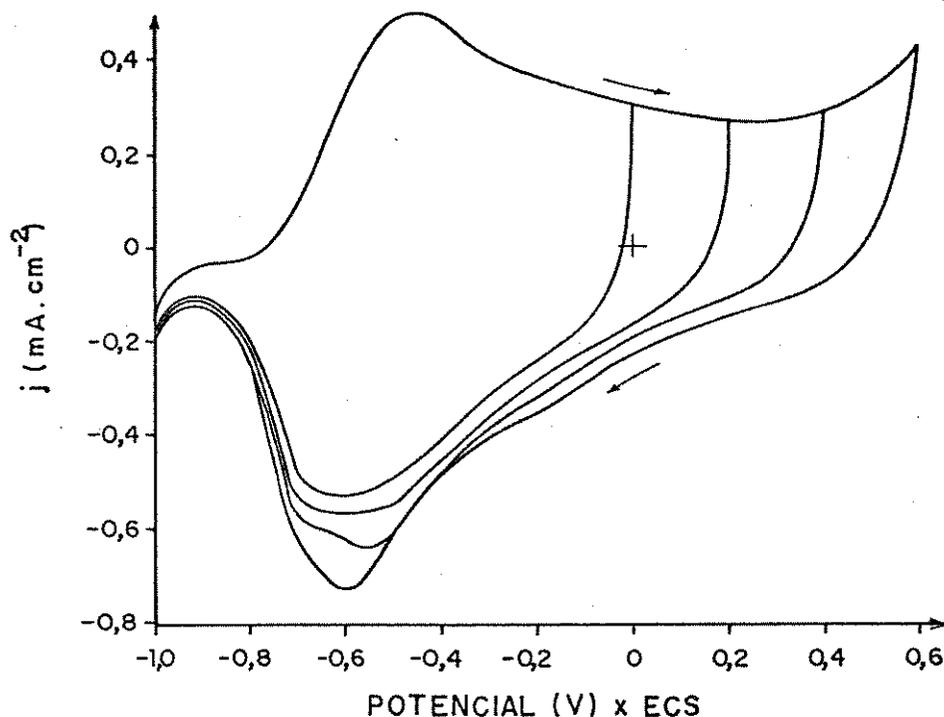


Figura 3.4 - Voltamogramas para PPI DBS em diferentes faixas de potencial.  $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Pode ser observado que a varredura em diferentes faixas de potencial não provoca alterações no pico anódico. Contudo, a medida que o potencial de varredura se dirige para valores mais anódicos, dois picos catódicos podem ser vistos. Em alguns trabalhos encontrados na literatura,<sup>45,47</sup> principalmente sobre PPI dopado com ânions anfifílicos, a detecção de dois picos catódicos foi feita, porém os autores não os discutem. A análise dos difratogramas de Raios-X (ver capítulo 2) mostra que no PPI DBS os ânions DBS possuem um certo grau de ordenamento. Como este arranjo dos ânions deve se dar em regiões definidas do material, pode provocar interações diferentes entre o dopante e a matriz pirrólica. Tipos diferentes de sítios ativos devem existir e conseqüentemente ocorrem alterações no voltamograma a medida que estes sítios tornam-se ativos, segundo o modelo proposto por Mermilliod<sup>19</sup> no qual o ânion dopante está mais ou menos adsorvido. É bem conhecido na literatura<sup>59</sup> que moléculas adsorvidas diferentemente provocam desdobramentos nos picos voltamétricos. O fato de se verificar dois picos catódicos também pode estar relacionada com os processos de relaxação da cadeia<sup>20</sup> que seriam

favorecidos pela presença da cadeia hidrocarbônica do DBS. A medida que o potencial aumenta, cresce o caráter quinóide dos anéis pirrólicos o que torna os processos de relaxação mais evidentes, provocando o desdobramento do pico catódico.

Obviamente, este prolongamento do processo de oxidação conduz a erros na determinação de  $E^{\circ}$ . A fim de obter valores mais reais, preparou-se filmes de PPIDBS mais finos e fez-se a varredura de potencial a  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  na tentativa de obter picos anódicos mais bem definidos. Porém, como pode ser visto na Figura 3.5, esta estratégia não produziu os resultados desejados. De acordo com estes resultados, os valores de  $E^{\circ}$  determinados neste trabalho, serão utilizados apenas para efeito de comparação entre amostras.

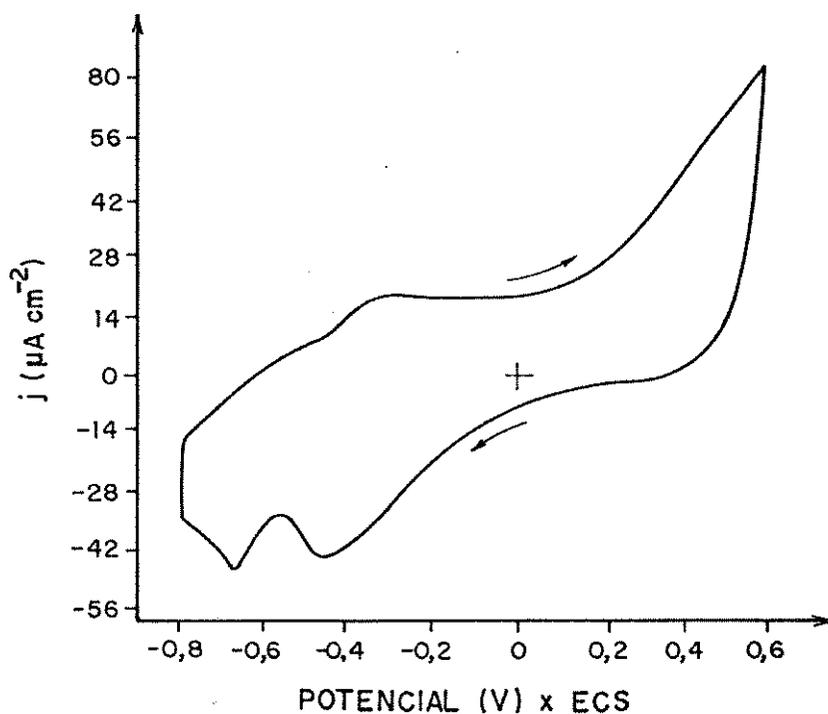


Figura 3.5 - Voltamograma para um filme de PPIDBS de  $0,25 \mu\text{m}$ .  $\nu = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Um mecanismo básico para a elucidação do processo redox de polímeros condutores ainda é objeto de estudos. Isto se deve à diversidade de formas dos voltamogramas mesmo quando os polímeros são preparados em condições similares. De modo geral, a análise da cinética da reação é feita utilizando-se as teorias desenvolvidas para casos de eletroquímica em camada fina e/ou

polímeros redox (filmes poliméricos contendo sítios redox e que são depositados na superfície do eletrodo). Porém, estas teorias são válidas para casos de camada monomolecular. No caso de polímeros como o PPI, onde filmes com espessuras da ordem de  $\mu\text{m}$  são utilizados, deve-se considerar que o transporte de carga é dependente da reação de transferência de elétrons entre sítios oxidados e reduzidos e do fluxo de íons que participam do processo a fim de manter a eletroneutralidade.<sup>5</sup> Nestes casos todas as variações de transporte difusivo de massa são possíveis, da difusão finita até o caso da difusão semi-infinita dependendo da espessura do filme, dos coeficientes de difusão e da escala de tempo do experimento. Isto implica que em experimentos voltamétricos a medida que a velocidade de varredura ( $\nu$ ) aumenta, cresce a assimetria da curva voltamétrica e a corrente de pico pode depender de  $\nu$  ou  $\nu^{1/2}$ .

Como ocorre com o PPI dopado com ânions pequenos, espera-se que a cinética da reação redox no PPI dependa da difusão de íons na matriz polimérica. A avaliação da cinética da reação foi feita através de experimentos voltamétricos a velocidades de varredura entre 10 e 120  $\text{mV.s}^{-1}$ . As correntes de pico anódico e catódico foram graficadas em função da velocidade de varredura e da sua raiz quadrada, como mostrado na Figura 3.6

As retas da Figura 3.6 mostram que a cinética da reação redox do PPI/DBS é complexa. As variações que ocorrem podem ser melhor visualizadas estudando-se o efeito da espessura do filme polimérico.

Como mencionado anteriormente, a corrente de pico pode ter uma relação linear com  $\nu$  ou com  $\nu^{1/2}$ . Supondo-se um processo reversível, podemos ter as equações 06 e 07<sup>60</sup> onde  $z$  é o número de elétrons trocados (1),  $A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  a velocidade de varredura ( $\text{V.s}^{-1}$ ),  $C^*$  é a concentração de sítios ativos ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) e  $V$  é o volume da solução (neste caso o volume do filme).

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C^* \quad (06)$$

$$I_p = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot \nu \cdot V \cdot C^*}{4 R T} \quad (07)$$

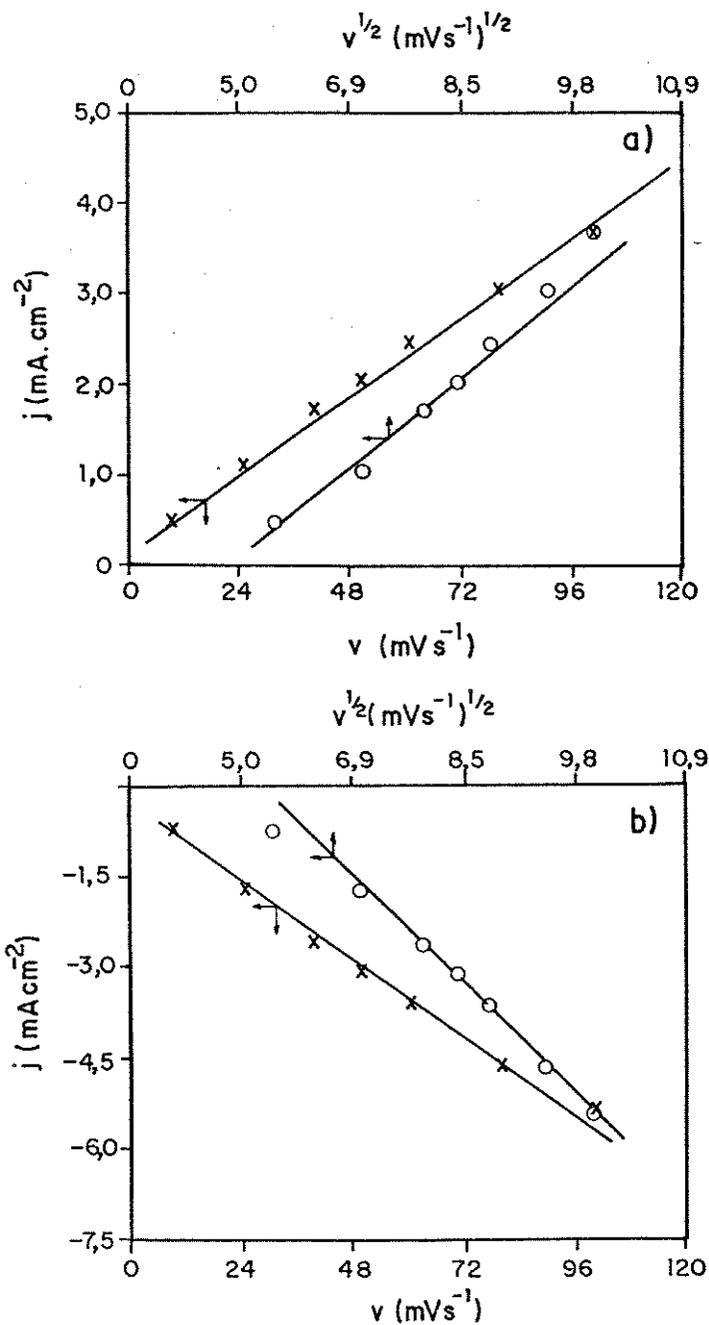


Figura 3.6 - Gráficos de  $I_p \times v$  e  $I_p \times v^{1/2}$ . a) corrente de pico anódico e b) corrente de pico catódico.

Estas equações podem ser representadas genericamente pela equação 08 onde  $n$  varia de 0,5 a 1 dependendo da cinética da

reação. Gráficos de  $\log I_p$  x  $\log v$  levam à retas cuja inclinação fornece o valor de  $n$ . As retas obtidas para os processos anódico e catódico para filmes com diferentes espessuras (0,25; 2,5 e 8,5  $\mu\text{m}$ ) são apresentadas na Figura 3.7.

$$\log I_p = \log C + n \log v \quad (08)$$

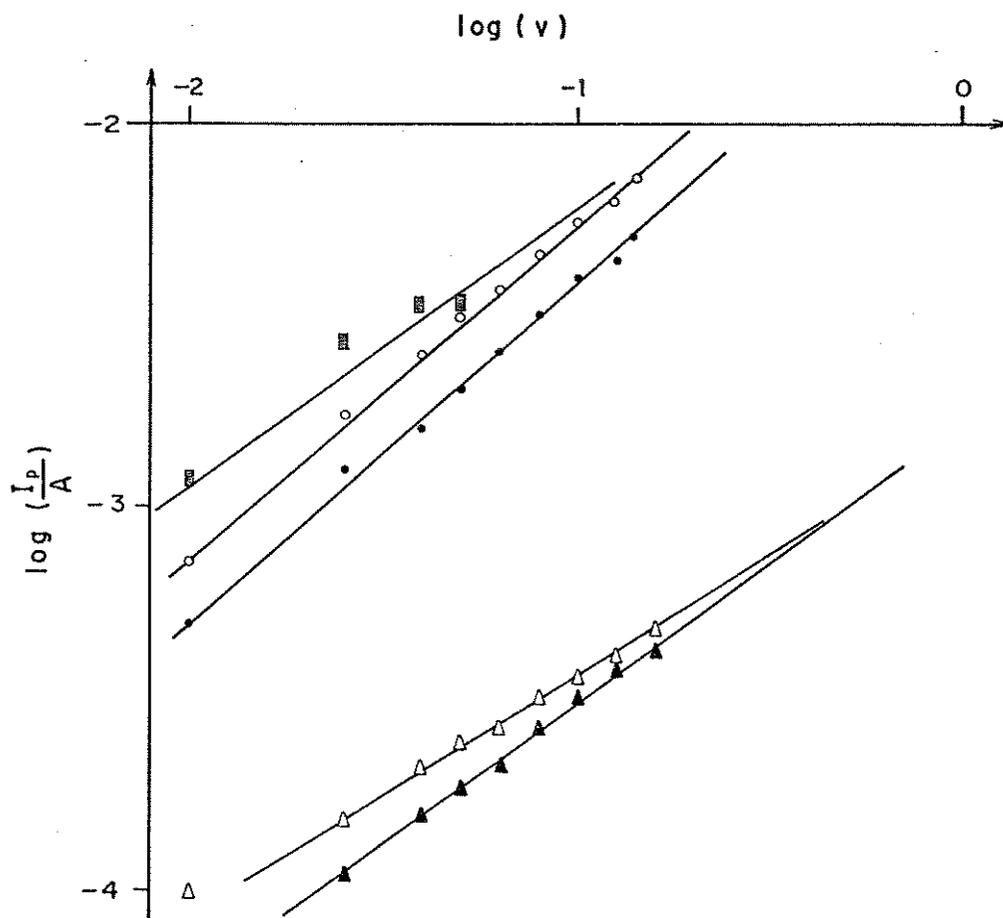


Figura 3.7 -  $\log I_p$  x  $\log v$  para filmes de PPiDBS com 3 espessuras diferentes: ( $\bullet, \circ$ ) oxidação e redução 2,5  $\mu\text{m}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ ) 0,25  $\mu\text{m}$  e ( $\blacksquare$ ) 8,5  $\mu\text{m}$ . Corrente de síntese 1,0  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Os valores de  $n$  obtidos das inclinações das retas estão na Tabela 3.2. Para um caso de difusão linear semi-infinita (cinética depende da difusão das espécies) o valor de  $n$  seria 0,5, enquanto que para um caso de difusão finita (cinética depende da transferência de elétrons)  $n$  seria igual a um. Os dados da Tabela 3.2 indicam a tendência da cinética da reação redox.

espessura ( $\mu\text{m}$ )	oxidação n	redução n
0,25	0,75	0,60
2,5	0,86	0,85
8,5	0,63	--

Tabela 3.2 - Tendência da cinética da reação redox com a espessura dos filmes de PPIDBS.

Em nenhuma das três espessuras verifica-se um processo puramente difusivo. A amostra mais espessa possui  $n = 0,63$  o que indica uma dependência maior da difusão. Isto era esperado visto que o caminho percorrido pelos íons deve ser maior. Contudo, resultados surpreendentes foram obtidos para as amostras mais finas. O filme de  $0,25 \mu\text{m}$  apresenta uma cinética de natureza difusiva, enquanto o filme com  $2,5 \mu\text{m}$  aproxima-se de um processo de transferência de elétrons. Este comportamento pode ser compreendido através das MEV dos filmes (capítulo 2); filmes mais espessos tendem a ser mais porosos, enquanto aqueles mais finos são mais compactos e densos. Estes, devido à sua baixa porosidade têm dificultado a difusão dos íons através do material, o que torna a cinética da reação dependente deste processo.

O valor de  $n$  (0,83) obtido para o filme com  $2,5 \mu\text{m}$  de espessura (espessura utilizada em todo o trabalho), embora próximo de 1, indica que a cinética da reação depende também da difusão. Assumindo-se que o processo redox seja reversível e 1 elétron seja intercambiado, o coeficiente de difusão aparente  $D_{ap}$  para cada uma das reações pode ser calculado pela equação 06. A concentração de sítios ativos ( $C^*$ ) em  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  é determinada através do grau de dopagem usando-se a equação 09.

$$C^* = \frac{Y \times \rho}{(M_{Pi} + Y M_{DBS})} \quad (09)$$

A inclinação das curvas de  $I_p \times \nu^{1/2}$  (Figura 3.6 A e B) fornece a relação  $I_p/\nu^{1/2}$ , que substituindo na equação 06 fornece o coeficiente de difusão aparente. Para o filme em estudo os coeficiente de difusão encontrados foram:  $D_{ap}^{ox} = 7,6 \times 10^{-10}$  e  $D_{ap}^{rd} =$

$1,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , onde os expoentes ox e rd referem-se ao processo de oxidação e redução.

A ordem de grandeza dos valores obtidos é compatível com os dados da literatura. O coeficiente de difusão para a reação de redução é superior ao da oxidação; isto demonstra que a morfologia do filme varia durante o processo. Durante a oxidação tem-se inicialmente a difusão dos íons em uma matriz isolante que passa a condutora eletrônica, enquanto na redução tem-se o processo inverso.

Além da técnica de voltametria cíclica, empregou-se também técnicas de cronoamperometria e cronocoulometria. Foram aplicados duplos saltos de potencial de  $-0,8$  a  $-0,4$ ;  $-0,2$  e  $0,0$  V com tempos de  $10$  s. Na Figura 3.8 tem-se os transientes  $i/t$  para os três saltos de potencial.

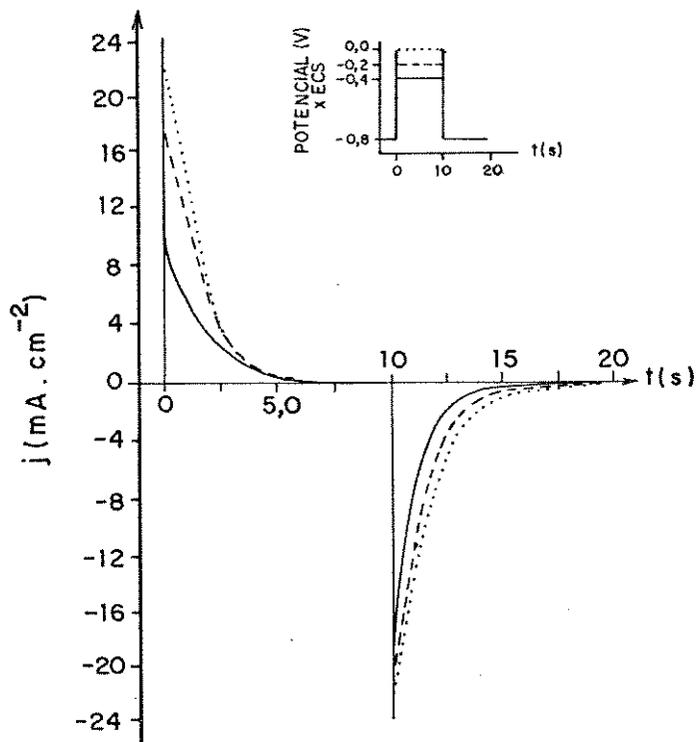


Figura 3.8 - Transientes  $i/t$  para 3 saltos de potencial: (—) de  $-0,8$  a  $-0,4$  V; (- - -) de  $-0,8$  a  $-0,2$  V e (....) de  $-0,8$  a  $0,0$  V. Todos os potenciais referem-se ao ECS.

As curvas mostram que o potencial final influencia a cinética da reação. Verifica-se também que a corrente chega a valores mais elevados no processo de redução. Isto se deve à baixa resistência

do polímero, que neste caso está no seu estado condutor. A integral da curva  $i/t$  nos fornece a relação carga/tempo segundo a equação 10<sup>61</sup>

$$Q = \frac{2 \cdot z \cdot F \cdot A \cdot C^* \cdot D^{1/2} \cdot t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (10)$$

Pela equação 10 é possível determinar os coeficientes de difusão para os processos através da inclinação da reta de  $Q \times t^{1/2}$  tomando-se valores de  $t$  inferiores a 1 s. Na Tabela 3.3 estão os valores de  $D$  obtidos nos diferentes saltos de potencial.

E inicial (V)	E final (V)	$D_{ap}^{ox} \times 10^9$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_{ap}^{rd} \times 10^9$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
-0,80	-0,40	5,9	4,0
-0,80	-0,20	17	20
-0,80	0,0	14	20

Tabela 3.3: Coeficientes de Difusão Aparentes determinados por Cronocoulometria

Os valores de  $D_{ap}$  obtidos por cronocoulometria foram superiores àqueles determinados na técnica de voltametria. Olhando-se o voltamograma da Figura 3.1 nota-se que o potencial de pico situa-se a -0,50 V sendo a diminuição de corrente até aproximadamente -0,40 V. Em potenciais entre -0,40 e 0,0 V observa-se um comportamento quase linear da corrente com o potencial. Os dados da capacitância indicam que nesta faixa de potencial a reação redox é uma combinação de processos farádicos e capacitivos. Os coeficientes de difusão aparentes da Tabela 3.3 confirmam esta hipótese. Em saltos de potencial entre -0,8 e -0,4 V os valores de  $D_{ap}$  aproximam-se dos valores determinados por voltametria. Contudo em saltos de potencial mais anódicos os coeficientes de difusão são aproximadamente iguais, mas diferentes dos dados anteriores. Isto sugere que ocorre um outro processo, com natureza difusional diferente. Este processo pode ser consequência de um *continuum* de potenciais de oxidação. Esta hipótese é confirmada pela presença de dois picos catódicos que podem ser detectados em varreduras lentas de potencial (Figura 3.4).

Outro aspecto interessante é o efeito da concentração de eletrólito na eletroatividade do polímero. Diaz e cols.<sup>11</sup> e Doblhofer<sup>49</sup> observaram diferenças no voltamograma cíclico do PPI dopado com tetrafluorobotato e DS respectivamente. A fim de se verificar este efeito, um filme de PPI/DBS preparado a  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $E_s = 0,68 \text{ V}$ ) foi ciclado em KCl 0,1 e 1,0 M. Os respectivos voltamogramas são mostrados na Figura 3.9, onde claramente se verifica que estes são influenciados pela concentração de KCl. Comparando-se as Figuras 3.1 e 3.9 vê-se que o pico catódico torna-se mais definido e mais intenso com o aumento da concentração, porém o pico anódico é menos influenciado por este parâmetro. No entanto, para concentrações elevadas o pico anódico torna-se mais definido, sendo o efeito capacitivo observado entre -0,20 e 0,20 V. Acima deste potencial um outro pico anódico pode ser visto, porém este comportamento será discutido mais a seguir. Outro dado importante é que os potenciais de pico anódico e catódico deslocam-se muito pouco quando a varredura de potencial é aumentada. Os coeficientes de difusão determinados neste tipo de experimento são mostrados na Tabela 3.4.

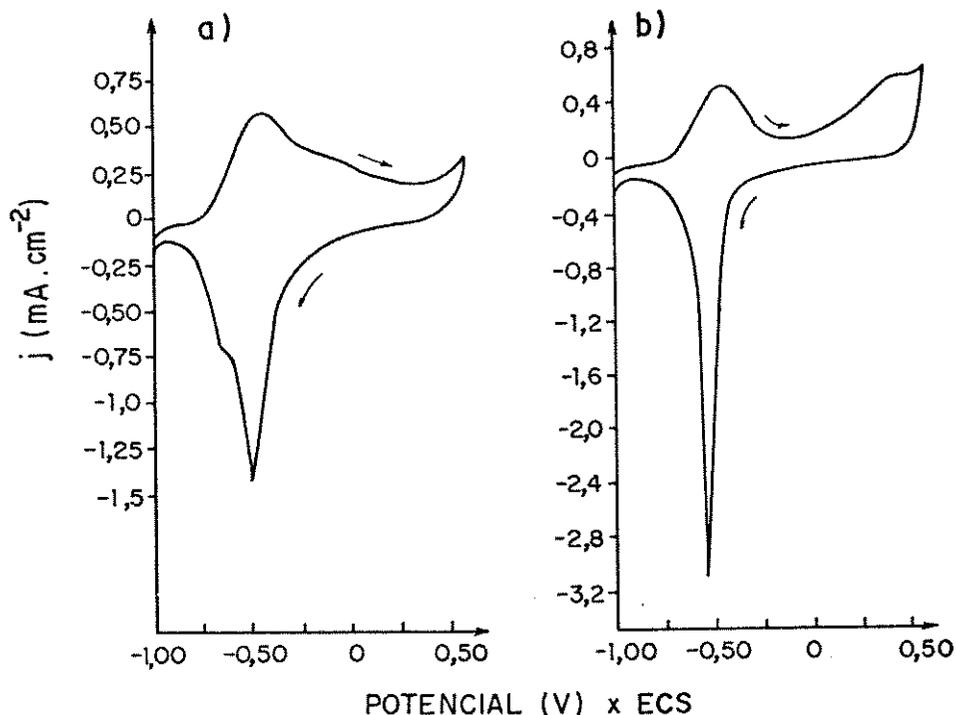


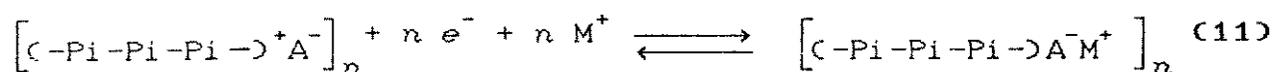
Figura 3.9 - Voltamogramas para o PPI/DBS ciclado em KCl: a) 0,1 e b) 1,0 M.  $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Conc. KCl (mol.l <sup>-1</sup> )	D <sub>ap</sub> <sup>ox</sup> x 10 <sup>9</sup> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D <sub>ap</sub> <sup>rd</sup> x 10 <sup>9</sup> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
0,05	0,76	1,4
0,1	1,7	3,8
1,0	2,3	13

Tabela 3.4 - Coeficientes de Difusão Aparentes determinados em eletrólitos de diferentes concentrações.

Os dados da Tabela 3.4 indicam que o coeficiente de difusão aparente aumenta com a concentração de KCl. As curvas voltamétricas mostram que o efeito capacitivo também sofre alterações. O valor da capacitância calculada pela equação 05 passa de 100 para 90 e 50 F.cm<sup>-3</sup> em KCl 0,05; 0,1 e 1,0 M, respectivamente. Os dois primeiros valores foram tomados em 0,5 V, enquanto para 1,0 M tomou-se o valor a 0,0 V pois em potenciais mais elevados outro processo farádico ocorre. Estes dados sugerem que o mecanismo de compensação de cargas é influenciado, aumentando a difusão de íons na cadeia polimérica. Estes resultados mostram que a comparação entre dados da literatura torna-se difícil, devido à diversidade de eletrólitos que são utilizados.

Além da concentração do eletrólito, o processo redox também pode ser influenciado pela natureza do sal e do ânion dopante. É bem conhecido na literatura que o processo redox do PPI dopado com ânions como perclorato e tetrafluorborato, implica na entrada e saída do ânion da matriz polimérica.<sup>1</sup> Contudo, se o dopante é um ânion de peso molecular elevado a sua mobilidade será baixa e conseqüentemente o cátion do eletrólito deve se inserir no filme polimérico a fim de que a neutralidade de cargas seja mantida, de acordo com a equação 11. Isto é, durante a reação de oxidação o cátion é expelido da matriz polimérica, enquanto durante a redução ocorre a sua inserção. Este tipo de mecanismo tem sido demonstrado para o PPI dopado com polieletrólitos<sup>53</sup> e dodecilsulfato.<sup>49,50</sup>



Como neste trabalho empregou-se o ânion DBS como dopante, cujo peso molecular é 325 g.mol<sup>-1</sup> espera-se que o seu processo

redox seja semelhante àquele descrito pela equação 11. Isto pode ser demonstrado estudando-se o efeito do cátion na eletroatividade do material. Na Figura 3.10 tem-se os voltamogramas do PPIDBS para três eletrólitos.

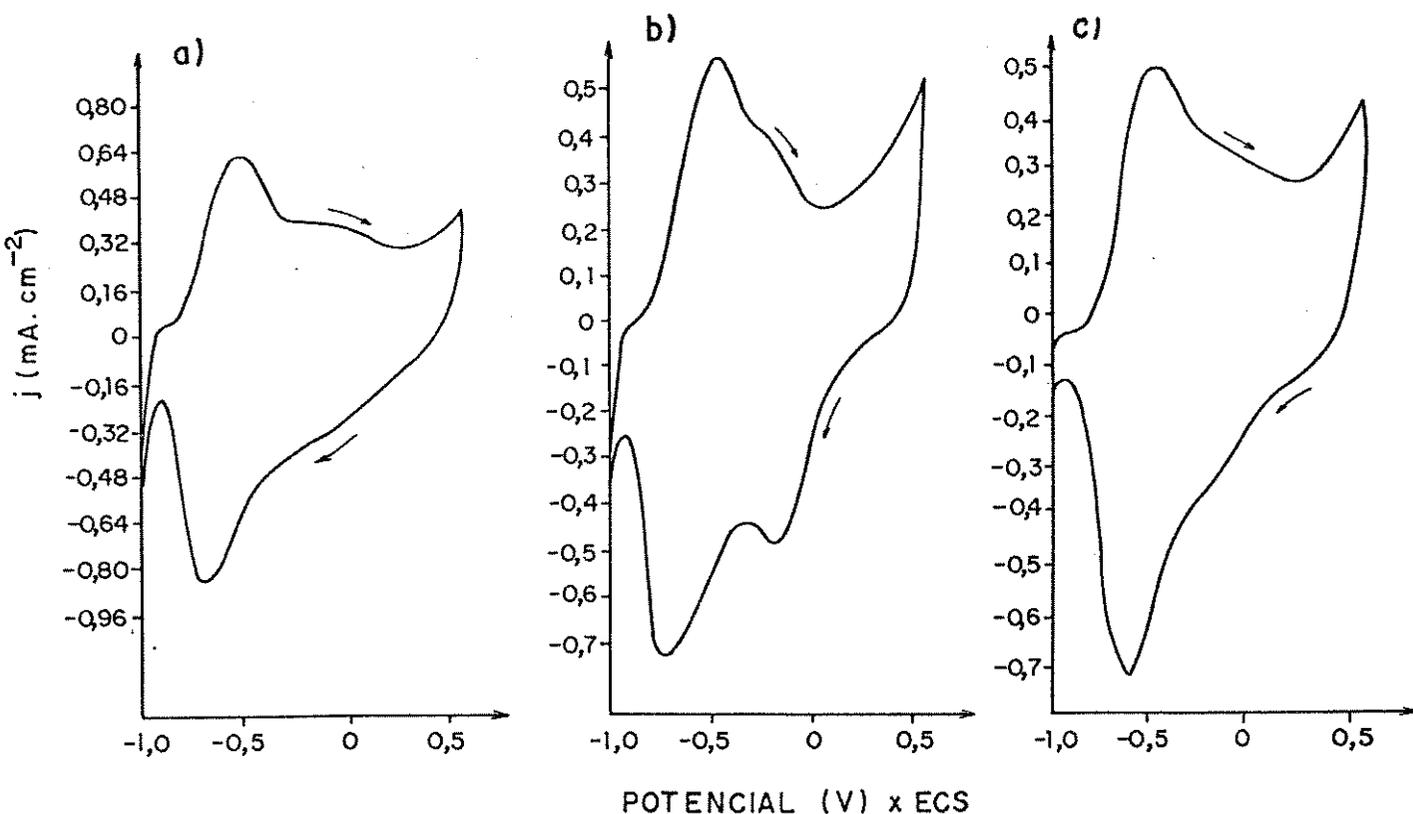


Figura 3.10 - Voltamograma para o PPIDBS em três eletrólitos: a) LiCl; b) NaCl e c) KCl  $5,0 \times 10^{-2} M$ .  $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Na figura se vê claramente que o cátion influencia a eletroatividade do polímero. Em NaCl o filme apresenta dois picos catódicos em  $-0,70$  e  $-0,20$  V, que não aparecem nos outros dois sais. Na Tabela 3.5 estão os parâmetros determinados nos experimentos voltamétricos.

SAL	$E^0$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$\gamma$ (%)	$D_{ap}^{ox} \times 10^9$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$D_{ap}^{rd} \times 10^9$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
LiCl	-0,575	0,225	22	7,3	14
NaCl	-0,550	0,275*	25	5,9	8,9
KCl	-0,525	0,150	26	0,8	1,4

Tabela 3.5: Dados determinados das curvas voltamétricas obtidas em diferentes soluções de cloreto. \* pico catódico a  $-0,70$  V

Os coeficientes de difusão aparente foram determinados de maneira análoga como foi mostrado na Figura 3.6, através da equação 06. Os dados da Tabela 3.5 mostram resultados aparentemente contraditórios. Como o íon  $\text{Li}^+$  possui o maior raio de hidratação (3,4; 2,76 e 2,32 Å para lítio, sódio e potássio respectivamente <sup>62</sup>) espera-se que o seu coeficiente de difusão seja menor, porém a Tabela 3.5 mostra o contrário. Este comportamento pode ser causado por uma maior interação entre os íons  $\text{K}^+$  e o grupo benzenosulfonato (dodecilbenzenosulfonato de potássio é insolúvel em solução aquosa) que dificultaria a sua difusão na matriz polimérica. Está maior interação também levaria a uma maior reversibilidade da reação (menor  $\Delta E_p$ ) como é verificado em KCl, pois neste caso a estabilização de cargas se daria mais efetivamente. Esta maior interação entre o cátion e o íon dopante deve influenciar os processos de relaxação dos anéis pirrólicos, de tal forma que o íon  $\text{Na}^+$  deve provocar um maior efeito sobre esses processos, visto que a voltametria mostra dois picos catódicos e um ombro pode ser visualizado na varredura anódica. Outra hipótese é uma maior solubilidade do sal de lítio na matriz de PPI (é bem conhecido que sais de lítio são bastante solúveis em solventes orgânicos), isto levaria a uma difusão maior do cátion lítio.

Outro aspecto importante é a participação do ânion nesse processo. Na Figura 3.11 são mostradas as voltametrias para o PPI/DBS em diferentes sais de lítio mostrando claramente que o ânion também influencia o processo redox do polímero. Os coeficientes de difusão obtidos a partir de experimentos voltamétricos a diferentes velocidades de varredura são mostrados na Tabela 3.6.

SAL	$D_{ap}^{ox} \times 10^9$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_{ap}^{rd} \times 10^9$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
LiCl	7,3	14
$\text{LiClO}_4$	0,8	1,5
$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	0,2	0,8

Tabela 3.6 - Coeficientes de difusão aparente obtidos para os diferentes sais de lítio.

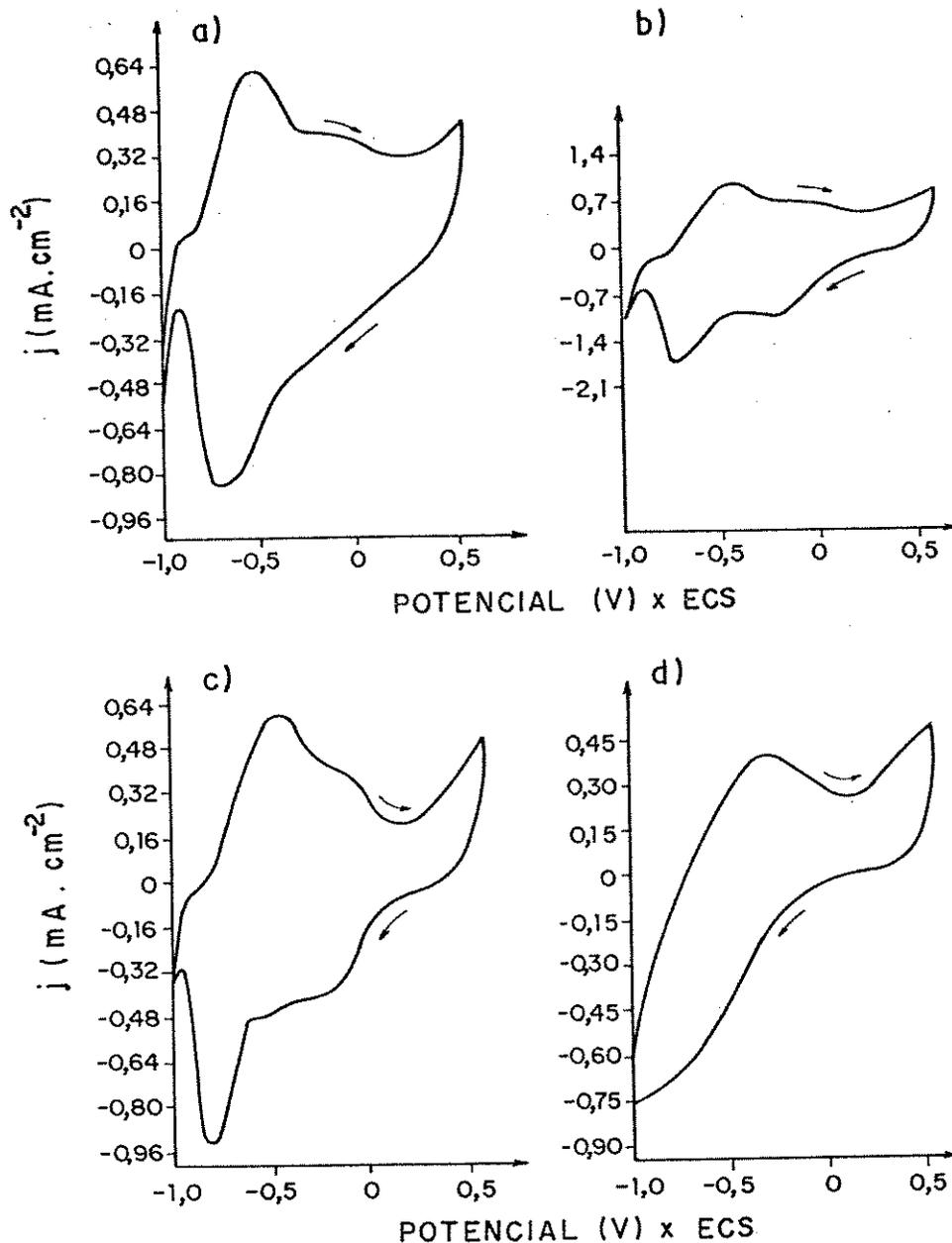
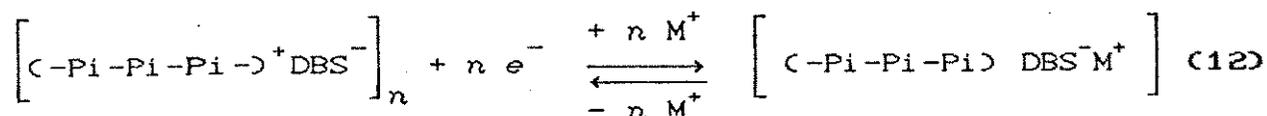


Figura 3.11 - Voltamogramas cíclicos para o PPIBDS em diferentes eletrólitos: a)  $\text{LiCl}$ ; b)  $\text{LiClO}_4$ ; c)  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e d)  $\text{LiBF}_4$ .  $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Observa-se na Tabela 3.6 que o coeficiente de difusão aparente diminui com o tamanho do ânion, demonstrando que esta espécie iônica interfere no processo difusional. Isto deve ocorrer em consequência da superoxidação do polímero a medida que a varredura é feita para potenciais mais anódicos. A compensação de cargas polímero/dopante deve ser comprometida nestas condições, provocando a inserção do ânion do eletrólito a fim de que a

neutralidade de cargas seja mantida. O valor da capacitância  $C_p$  para o PPI/DBS ciclado nos diferentes sais de lítio foi de  $100 \text{ F.cm}^{-2}$  em  $0,5 \text{ V}$ . A participação do ânion no processo redox do PPI será discutido com mais detalhes no Capítulo 6.

Os dados obtidos demonstram que o PPI/DBS apresenta um processo de compensação de carga semelhante àquele descrito para polímeros dopados com ânions imobilizados na matriz de PPI, segundo a equação 12.



Este processo também pode ser demonstrado quando se faz a ciclagem do material em um sal cujo cátion é suficientemente grande, dificultando a sua difusão na matriz de PPI, como por exemplo o perclorato de tetrametilamônio:  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{ClO}_4^-$ , (Figura 3.12). Verifica-se que o cátion tem uma influência acentuada sobre os processos de relaxação da cadeia pirrólica.

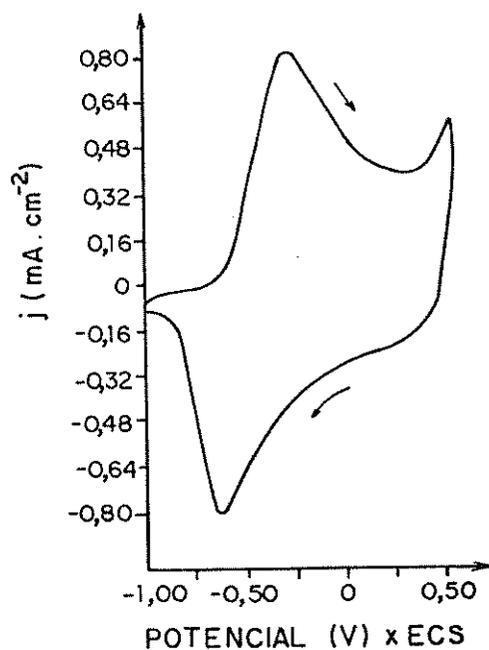


Figura 3.12 - Voltamograma para o PPI/DBS em  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{ClO}_4^-$ .  $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Sabendo-se que o processo de compensação de cargas envolve a entrada do cátion, é possível esclarecer o segundo pico anódico que aparece no voltamograma do PPIDBS ciclado em KCl 1,0 M, Figura 3.9 B. Pode ser claramente visto em todos os voltamogramas do PPIDBS que nos potenciais mais anódicos a corrente tende a crescer. De Paoli e cols.<sup>50</sup> e Zhong e Doblhofer<sup>49</sup> têm observado que o PPI dopado com DS (PPI<sub>2</sub>DS) mostra um segundo pico anódico situado a 0,5 V (ECS). Segundo estes últimos autores, o processo de dopagem do PPI<sub>2</sub>DS envolve duas etapas: uma como foi descrita na equação acima e outro que envolve a entrada do ânion (análoga ao que denominou-se neste trabalho de superoxidação). A cada um desses processos Zhong e Doblhofer aplicaram a equação de Nernst obtendo as equações 13 e 14, onde E e E<sup>o</sup> representam os potenciais de pico e padrão respectivamente para cada um dos processos.

$$E_a = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[PPI^+ X^-]}{[PPI][X^-]} \quad (13)$$

$$E_b = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[PPI^+ DS^-][M^+]}{[PPI DS^- M^+]} \quad (14)$$

O dado mais importante que se obtém dessas equações é que o aumento da concentração de ânion em solução desloca o potencial E<sub>a</sub> para valores mais catódicos. Olhando-se a Figura 3.9 B (concentração de KCl 1,0 M) verifica-se que o aumento da concentração de KCl conduziu ao aparecimento de um segundo pico anódico causado pela inserção do ânion. Isto diferencia o PPIDBS do PPI<sub>2</sub>DS, pois neste último, mesmo em concentrações mais baixas de KCl, o segundo pico anódico pode ser detectado, enquanto no primeiro os resultados experimentais demonstram que o segundo processo de intercalação ocorre a potenciais mais anódicos. Este resultado experimental demonstra que o tipo de surfactante, ou o tipo de grupo polar, influenciam esta característica do polímero.

A comparação entre diferentes trabalhos encontrados na literatura torna-se difícil devido à grande variedade de preparações que podem ser utilizadas. Considerando-se estes fatos, estudou-se como as propriedades eletroativas são influenciadas

pelas diferentes condições de síntese.

Na Figura 3.13 são mostrados os voltamogramas obtidos em KCl  $5,0 \times 10^{-2}M$  para filmes de PPIDBs preparados em três densidades de corrente. Observa-se que a resposta em corrente diminui a medida que a densidade de corrente de síntese aumenta, o que representa uma diminuição da eletroatividade. Na Tabela 3.7 encontram-se os dados obtidos nos experimentos voltamétricos.

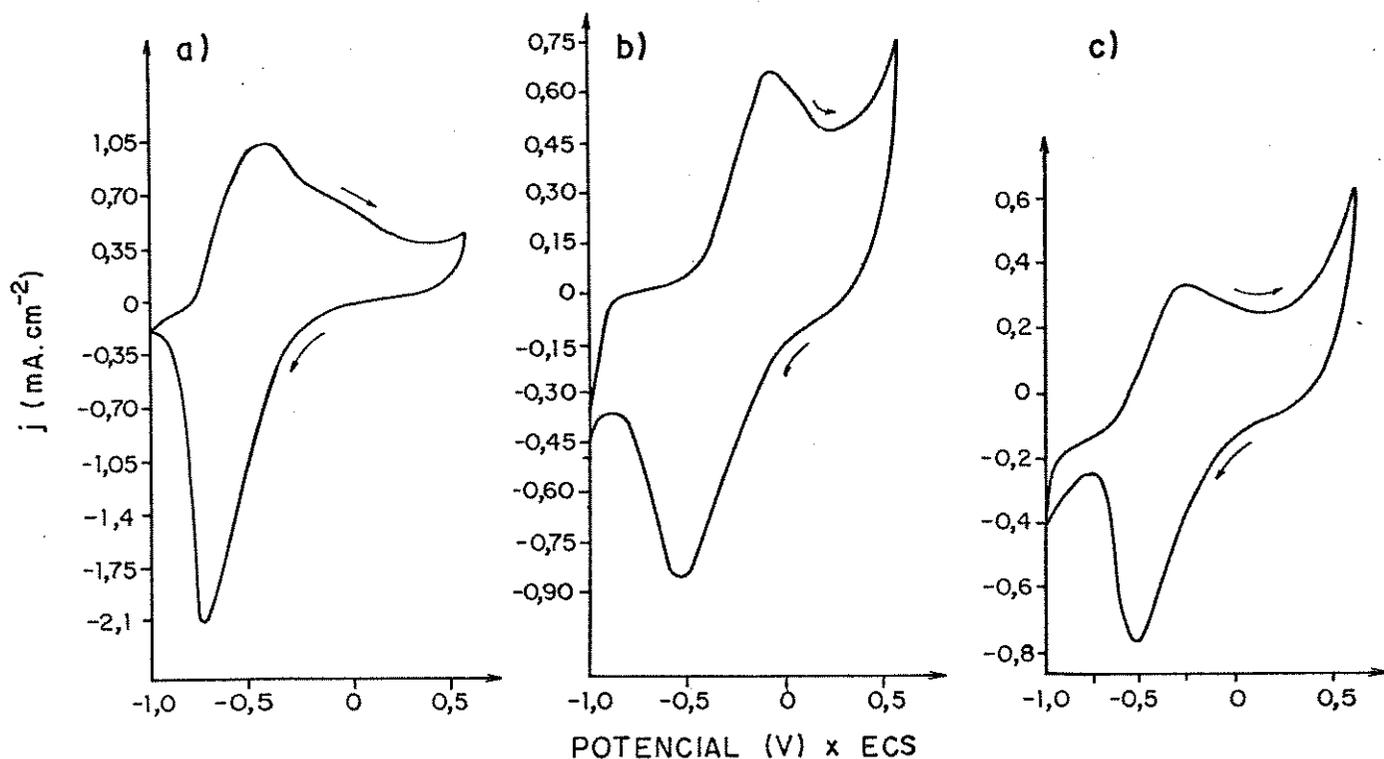


Figura 3.13 - Voltamogramas para filmes de PPIDBs preparados a: a) 0,1 ; b) 2,0 e c) 5,0 mA.cm<sup>-2</sup>. Espessura 2,5 μm.  $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sup>o</sup> (V)	ΔE <sub>p</sub> (V)	Y (%)	D <sub>a,p</sub> <sup>rd</sup> x 10 <sup>9</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	D <sub>a,p</sub> <sup>ox</sup> x 10 <sup>9</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
0,1	-0,525	0,275	59	3,1	1,3
1,0	-0,530	0,190	26	0,14	0,76
2,0	-0,275	0,450	25	0,65	0,61
5,0	-0,350	0,250	22	1,1	7,2

Tabela 3.7: Dados determinados a partir das curvas voltamétricas do PPIDBS preparado em diferentes densidades de corrente.

O potencial padrão  $E^0$  tende a diminuir, o que pode ser causado por uma diferença de pesos moleculares do polímero; o aumento da densidade de corrente conduz à formação elevada de cátions radicais na superfície do eletrodo, que reagem rapidamente entre si gerando cadeias poliméricas menores. Já é bem conhecido na literatura que o dímero, trímero, tetrâmero do pirrol possuem um potencial padrão menor que o monômero<sup>63</sup>, ou seja quanto maior a cadeia polimérica, mais catódico é o potencial padrão. A maior eletroatividade observada para o filme obtido a  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$  pode ser consequência do alto grau de dopagem deste polímero, que implica em maior concentração de sítios ativos. Além disso, o coeficiente de difusão aparente deste filme foi maior, embora os dados de MEV (Capítulo 2) demonstrem que densidades de corrente menores produzam filmes mais compactos e uniformes. Contudo, os difratogramas de Raios-X mostraram que nestas condições existe um ordenamento maior do ânion anfifílico. Este ordenamento deve se refletir por todo o filme, originando regiões uniformes nas quais os íons possam se difundir mais facilmente. A diminuição desse ordenamento deve provocar um maior entrelaçamento entre as cadeias dificultando a difusão iônica no material.

A separação entre os picos é, em geral, um método utilizado para se caracterizar uma reação redox como reversível ( $\Delta E_p < 0,09 \text{ V}$ ) ou não. Observa-se que este parâmetro possui valores muito dispersos, impedindo uma comparação ainda que qualitativa. Porém, os dados mostram que a reação redox não é reversível. Trabalhos na literatura têm demonstrado que a reação redox não tem um comportamento Nernstniano, devido a interações entre os sítios eletroativos.<sup>31</sup> Supondo-se que este comportamento seja consequência do processo de transferência de elétrons e que se trata de difusão linear semi-infinita, a corrente de pico se relaciona com o potencial de pico pela equação 15,<sup>64</sup> onde  $z$  é o número de elétrons transferidos,  $A$  a área do eletrodo,  $C^*$  concentração de sítios eletroativos,  $K^0$  constante de transferência de elétrons da reação redox,  $\alpha$  o coeficiente de transferência (geralmente 0,5) e  $n$  o número aparente de elétrons transferidos.  $K^0$  é um parâmetro importante na avaliação do processo redox, pois revela a dependência da cinética da reação com a transferência de elétrons. A equação 15 prediz que o  $\ln I_p$  tem um comportamento linear com

$(E_p - E^0)$ , sendo que  $K^0$  pode ser obtido da interseção da reta com o eixo y, de acordo com a equação 16.

$$I_p = 0,227 z F A C^* K^0 \exp \left[ -\frac{(\alpha n a F)}{R T} (E_p - E^0) \right] \quad (15)$$

$$\ln \frac{I_p}{A} = \ln (0,227 n F C^* K^0) + \frac{(\alpha n a F)}{R T} (E_p - E^0) \quad (16)$$

Na Figura 3.14 são mostrados os gráficos de  $\ln I_p/A$  vs  $(E_p - E^0)$  para a reação de oxidação do polímero sintetizado nas diferentes densidades de corrente. Os gráficos da Figura e a Tabela 3.7 mostram que o filme polimerizado a  $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  desvia-se do comportamento mostrado pelas outras amostras. Isto sugere que algum processo (p.ex. degradação) ocorreu durante a preparação da amostra, devendo-se descartá-la da análise dos dados.

Observa-se na Figura 3.14 que os filmes preparados a  $0,1$ ;  $1,0$  e  $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  mostram retas paralelas entre si, indicando que o fator  $(-\alpha n a)$  é igual para todos os polímeros. Os valores obtidos para  $K^0$  foram:  $1,1 \times 10^{-5}$ ;  $1,1 \times 10^{-5}$  e  $3,9 \times 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$ , respectivamente. A ordem de grandeza dos dados demonstra que a reação de transferência de elétrons não é totalmente reversível<sup>65</sup> e que este parâmetro também influencia a cinética da reação. Revendo-se a Figura 3.7, onde  $\log I_p \times \log v$  foram representados, obteve-se valores nos quais a cinética da reação era determinada pela difusão das espécies no filme, mas não idealmente. Os valores de  $K^0$  obtidos a partir da equação 16 demonstraram que a transferência eletrônica também contribui na cinética da reação, ou seja é um sistema quase reversível. Isto corrobora o modelo proposto por Aoki<sup>66</sup> de que a difusão dos sítios oxidados através da cadeia polimérica devem ser considerados na análise da cinética da reação redox.

A tendência dos valores de  $K^0$  concorda com os dados da Tabela 3.7 com respeito a  $E^0$ . Os filmes preparados a altas densidades de corrente possuem menor  $E^0$  e  $K^0$ , indicando que quanto menor o comprimento de cadeia mais lenta será a transferência de elétrons. Este efeito deve-se ao fato que a carga positiva gerada na oxidação do polímero é mais localizada em cadeias menores.

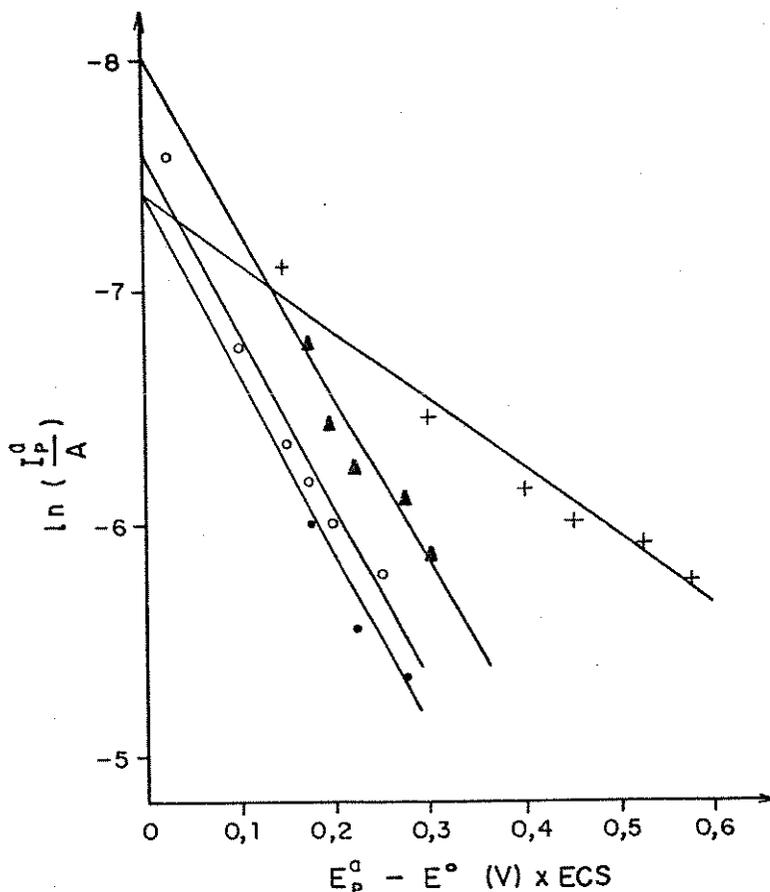


Figura 3.14 - Gráficos  $\ln I_p^0 \times (E_p^a - E^0)$  para os filmes de PPIBSE (■) 0,1; (□) 1,0; (+) 2,0 e (Δ) 5,0 mA.cm<sup>-2</sup>.

Além da densidade de corrente, a concentração de eletrólito usado na reação de eletrodeposição pode afetar as propriedades do filme. Neste caso, preparou-se filmes em soluções contendo diferentes concentrações de SDBS acima da concentração micelar crítica em solução aquosa: 1,0 e 4,0 x 10<sup>-2</sup> M.<sup>67</sup>

Os voltamogramas mostrados na Figura 3.15 indicam mudanças acentuadas, sugerindo que a concentração do eletrólito de síntese possui um papel importante no comportamento eletroquímico. Filmes preparados em soluções mais concentradas possuem picos mais definidos.

As diferenças verificadas nos voltamogramas refletem-se principalmente nos valores de  $\Delta E_p$ , Tabela 3.8. Nota-se que os valores do potencial padrão não diferem muito entre si, contudo, a separação entre os picos torna-se menor, indicando uma maior reversibilidade do processo redox. Os coeficientes de difusão

aparentes, embora muito dispersos, tendem a aumentar. Como visto no Capítulo 2, o aumento da concentração de SDBS produz filmes com um maior ordenamento dos ânions dopantes e um crescimento dendrítico acentuado, sugerindo um direcionamento das cadeias. Estas mudanças morfológicas devem ser responsáveis pela resposta eletroquímica do polímero.

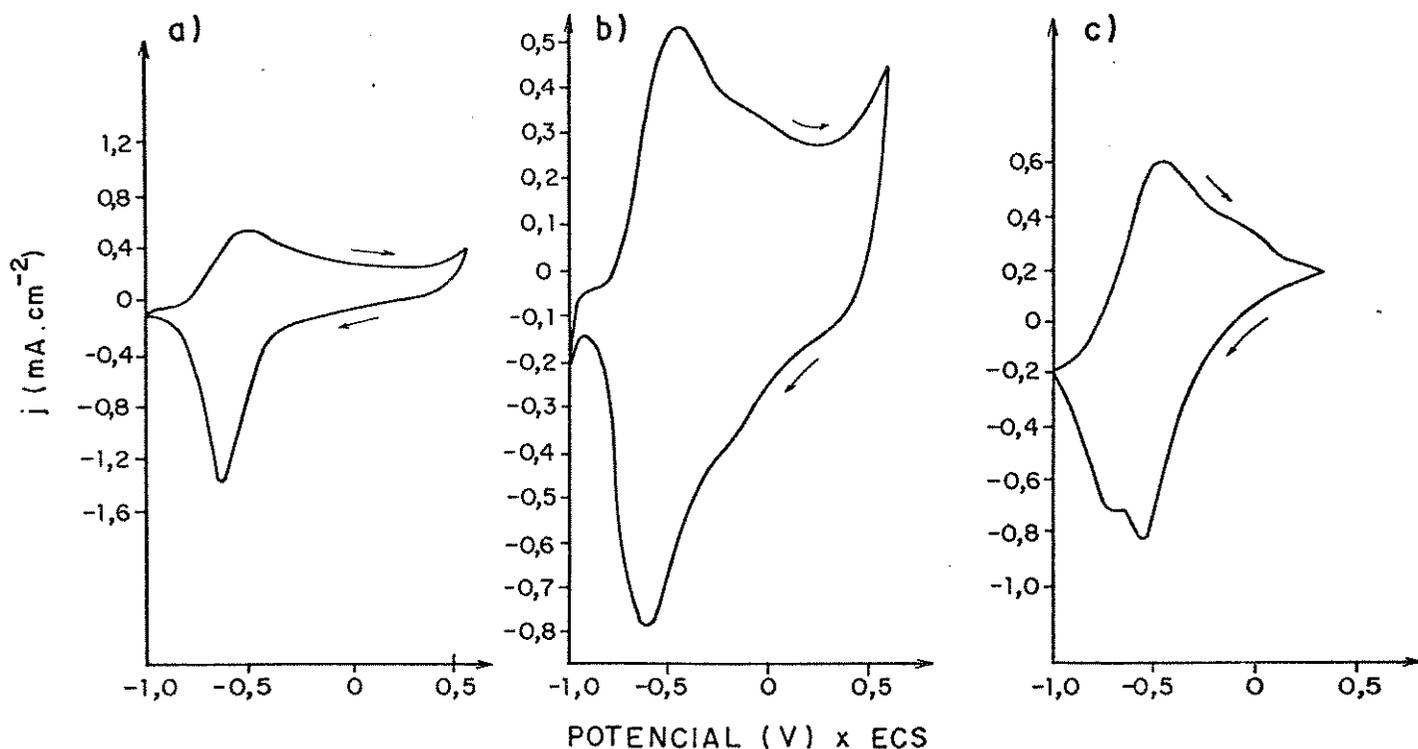


Figura 3.15 - Voltamogramas para filmes de PPIBDS sintetizados em diferentes concentrações de SDBS: a)  $1,0$ ; b)  $2,5$  e c)  $4,0 \times 10^{-2}$  M.,  $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$[\text{SDBS}]$ $\text{M} \times 10^{-2}$	$E^0$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$\gamma$ (%)	$D_{\text{ap}}^{\text{ox}} \times 10^9$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_{\text{ap}}^{\text{rd}} \times 10^9$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
1,0	-0,55	0,18	31	0,3	0,8
2,5	-0,53	0,19	28	1,4	0,8
4,0	-0,50	0,13	35	1,0	20

Tabela 3.8 : Dados determinados a partir das curvas voltamétricas do PPIBDS preparado em diferentes concentrações de SDBS.

As diferenças verificadas nos voltamogramas refletem-se principalmente nos valores de  $\Delta E_p$ , Tabela 3.8. Nota-se que os valores do potencial padrão não diferem muito entre si, contudo, a separação entre os picos torna-se menor, indicando uma maior reversibilidade do processo redox. Os coeficientes de difusão, embora muito dispersos, tendem a aumentar. Como visto no Capítulo 2, o aumento da concentração de SDBS produz filmes com um maior ordenamento dos ânions dopantes e um crescimento dendrítico acentuado, sugerindo um direcionamento das cadeias. Estas mudanças morfológicas devem ser responsáveis pela resposta eletroquímica do polímero.

Os resultados obtidos neste trabalho têm demonstrado que a análise das curvas voltamétricas do PPIDBS é bastante complexa. Os voltamogramas apresentam picos largos, sendo que um forte efeito capacitivo é observado na varredura anódica. Este efeito ainda é bastante discutido na literatura, porém um modelo bastante aceito é que o polímero atua como um capacitor e este comportamento se deve a interações diferentes entre o ânion dopante e a cadeia pirrólica. Outro modelo trata este efeito como um processo de relaxação dos anéis pirrólicos.

Os voltamogramas do PPIDBS apresentaram dois picos catódicos, os quais aumentam de intensidade a medida que a varredura de potencial se estende a potenciais mais anódicos. Este comportamento não é relatado na literatura e pode ser uma característica do ânion dopante estudado, o qual possui como grupo polar a função fenil-sulfonato e como grupo apolar uma cadeia hidrocarbônica de 12 átomos de carbono. Estes dois fatores devem atuar sinergisticamente, provocando o desdobramento do pico catódico, causando interações diferenciadas entre o íon dopante e a cadeia polimérica, ou interferindo nos processos de relaxação da cadeia visto que os anéis benzênicos e pirrólicos tendem a se arranjar de forma paralela.

O arranjo entre os anéis da cadeia polimérica e do anel benzênico do dopante também interfere no processo de transferência de carga. Os dados obtidos demonstraram que a cinética da reação redox depende da transferência eletrônica, o que torna o processo quase-reversível.

O processo de compensação de carga deve se dar pela difusão

do cátion para dentro da matriz de PPI, visto que o ânion dopante possui um peso molecular elevado e existe uma forte interação entre os anéis aromáticos da cadeia e do dopante, o que deve impedir a sua difusão durante a ciclagem do polímero.

A utilização do polímero dopado com este tipo de ânion depende da sua ciclabilidade. Na Figura 3.16 são mostradas duas voltametrias cíclicas em  $KCl\ 5 \times 10^{-2}M$  de um filme preparado a  $1,0\ mA.cm^{-2}$  ( $Qs$  de  $360\ mC.cm^{-2}$ ). As curvas foram obtidas com o filme recém preparado e após 100 ciclos voltamétricos a  $50\ mV.s^{-1}$ . O resultado obtido demonstra que o polímero possui boa ciclabilidade e uma relação entre carga catódica/carga anódica de 95 %, tornando-o um bom candidato para ser empregado em baterias recarregáveis.

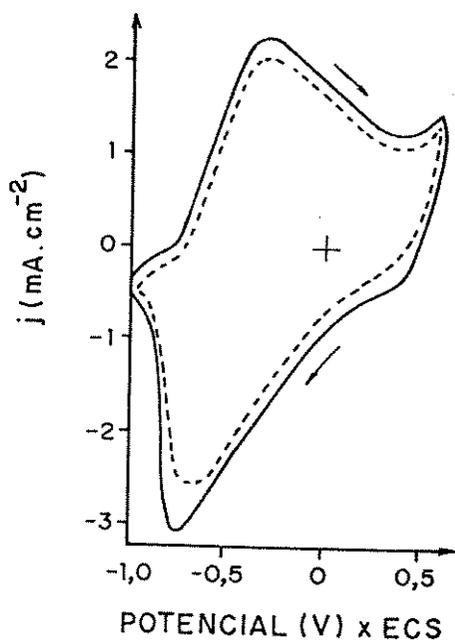


Figura 3.16 - Ciclabilidade de um filme de PPI/DBS. (—) 1º ciclo; (---) 100º ciclo.

### 3.5 - Conclusão

O filme de PPIDBS foi eletrodepositado galvanostaticamente sobre eletrodo de Platina a partir de uma solução aquosa de pirrol e SDBS. O método permitiu a obtenção de filmes homogêneos e com boa aderência ao eletrodo.

O comportamento redox do polímero em meio aquoso é bastante complexo. Um forte efeito capacitivo foi observado, sendo causado por: i) uma diferença da interação polímero-dopante e ii) por processos de relaxação da cadeia. Ambos devem ser causados pelo tipo de grupo polar do dopante, o qual provoca alterações morfológicas no polímero. Em consequência, dois picos catódicos podem ser detectados nos experimentos voltamétricos. Estudos empregando cronoamperometria, também revelaram que ocorrem processos redox em potenciais acima do potencial de pico anódico.

Como acontece com o PPIDS, o ânion dopante é imobilizado na matriz polimérica, sendo a neutralidade de cargas, durante o processo redox, mantida pela difusão do cátion embora existam evidências de que o ânion também participe da reação.

Os resultados demonstraram que as condições de síntese influenciam o processo redox e sua cinética depende da difusão dos íons do eletrólito e da transferência eletrônica.

### 3.6 - Bibliografia

- <sup>1</sup> "Handbook of Conducting Polymer"; ed por T.A Skotheim; Marcel Dekker; New York; 1986.
- <sup>2</sup> J. Bargon, R.J. Waltman; *Can. J. of Chem.*; 64; 76; (1986).
- <sup>3</sup> B. Scrosati; *Progress in Solid State Chemistry*; 18; 1; (1988).
- <sup>4</sup> B. Malhotra, N. Kumar, S. Chandra; *Prog. in Polym. Sci.*; 12; 179; (1986).
- <sup>5</sup> J. Heinze; em "Topics in Current Chemistry"; ed por E. Steckhan; Springer-Verlag; Heidelberg; (1990); 152; artigo de revisão com 395 referências.
- <sup>6</sup> N.C. Billingham, P.D. Calvert; em "Advances in Polymer Science 90"; Springer-Verlag; Heidelberg; (1989); revisão com 632 referências.
- <sup>7</sup> M.G. Kanatzidis; *Chem. Eng. News*; dezembro; 36; (1990).
- <sup>8</sup> A.F. Diaz, K. Kanazawa, G.P. Gardini; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 635; (1979).
- <sup>9</sup> A.T. Hubbard, F.C. Anson; em "Electroanalytical Chemistry"; ed. por A.J. Bard; Marcel Dekker; NY; (1970); vol 4; 129.
- <sup>10</sup> R.W. Murray; em "Electroanalytical chemistry"; ed por A.J. Bard; Marcell Dekker; New York e Basel; (1984); vol 13; 191.
- <sup>11</sup> A.J. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.-Y. Lee; *J. Electroanal. Chem.*; 129; (1981).
- <sup>12</sup> F.B. Kaufman, A.H. Schroeder, E.M. Engler, S.R. Kramer, J.Q. Chambers; *J. Am. Chem. Soc.*; 102; 483; (1980)
- <sup>13</sup> S. Kuwabata, H. Yoneyama, H. Tamura; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 57; 2247; (1984).
- <sup>14</sup> R.A. Bull, F-R.F. Fan, A. Bard; *J. Electrochem. Soc.*; 129; 1009; (1982).
- <sup>15</sup> E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz; *J. Electroanal. Chem.*; 149; 101; (1983).
- <sup>16</sup> S. Feldberg; *J. Am. Chem. Soc.*; 106; 4671; (1984).

- <sup>17</sup>B.J. Feldman, P. Burgmayer, R.W. Murray; *J. Am. Chem. Soc.*; 107; 872; (1985).
- <sup>18</sup>N. Mermilliod, J. Tanguy, F. Petiot; *J. Electrochem. Soc.*; 133; 1073; (1986).
- <sup>19</sup>M. Mermilliod, J. Tanguy, M. Hoclet; *J. Electrochem. Soc.*; 134; 795; (1987).
- <sup>20</sup>J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 91; 960; (1987).
- <sup>21</sup>P.G. Pickup, R.A. Osteryoung; *J. Am. Chem. Soc.*; 106; 2294; (1984).
- <sup>22</sup>P.G. Pickup, R.A. Osteryoung; *J. Electroanal. Chem.*; 195; 271; (1985).
- <sup>23</sup>H. Mao, J. Ochmanska, C.D. Paulse, P.G. Pickup; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*; 88; 165; (1989).
- <sup>24</sup>C. Lee, J. Kwak, A.J. Bard; *J. Electrochem. Soc.*; 136; 3720; (1989).
- <sup>25</sup>L.S. Curtin, G.C. Koplum, W. Pietro; *J. Phys. Chem.*; 92; 12; (1989).
- <sup>26</sup>M. Iseki, K. Saito, K. Kuhura, A. Mizukami; *Synth. Met.*; 40; 117; (1991).
- <sup>27</sup>E. Beelen, J. Riga, J.J. Verbist; *Synth. Met.*; 41; 449; (1991).
- <sup>28</sup>R.M. Penner, L.S. Van Dyke, C.R. Martin; *J. Phys. Chem.*; 92; 5274; (1988).
- <sup>29</sup>R.M. Penner, C. Martin; *J. Phys. Chem.*; 93; 984; (1989).
- <sup>30</sup>Z. Cai, C. Martin; *J. Electroanal. Chem.*; 300; 35; (1991).
- <sup>31</sup>E.M. Genies, J.M. Pernaut; *J. Electroanal. Chem.*; 191; 111; (1985).
- <sup>32</sup>M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J.M. Pernaut, E. Genies; *Synth. Met.*; 15; 59; (1986).
- <sup>33</sup>G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso; *Electrochimica Acta*; 35; 1815; (1990).

- <sup>34</sup>T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, S. Nakamura; *Chem. Lett.*; 1687; (1986).
- <sup>35</sup>K. Naoi, T. Osaka; *J. Electrochem. Soc.*; 134; 2479; (1987).
- <sup>36</sup>T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano; *J. Electrochem. Soc.*; 134; 2096; (1987).
- <sup>37</sup>T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, S. Ogano; *J. Electrochem. Soc.*; 134; 285; (1987).
- <sup>38</sup>T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano; *J. Electrochem. Soc.*; 135; 1071; (1988).
- <sup>39</sup>J.M. Ko, H.W. Rhee, S.-M. Park, C.Y. Kim; *J. Electrochem. Soc.*; 137; 905; (1990).
- <sup>40</sup>F.T. Vork, B.C. Schuermans, E. Barendrecht; *Electrochimica Acta*; 35; 567; (1990).
- <sup>41</sup>J.M. Pernaut; Tese de Doutorado; Instituto Nacional Politécnico de Grenoble; Grenoble; (1986).
- <sup>42</sup>E. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz; *J. Electroanal. Chem.*; 149; 101; (1983).
- <sup>43</sup>R.C.D. Peres, J.M. Pernaut, M.-A. De Paoli; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; 29; 225; (1991).
- <sup>44</sup>J.M. Pernaut, R.C.D. Peres, V.F. Juliano, M.-A. De Paoli; *J. Electroanal. Chem.*; 274; 225; (1989).
- <sup>45</sup>L. Warren, D. Anderson; *J. Electrochem. Soc.*; 134; 101; (1987).
- <sup>46</sup>W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 118; 193; (1985).
- <sup>47</sup>W. Wernet, G. Wegner; *Makromol. Chem.*; 188; 1465; (1987).
- <sup>48</sup>C. Zhong, K. Doblhofer, G. Weinberg; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*; 88; 307; (1989).
- <sup>49</sup>C. Zhong, K. Doblhofer; *Electrochimica Acta*; 35; 1971; (1990).
- <sup>50</sup>M.-A. De Paoli, S. Panero, P. Prospero, B. Scrosati; *Electrochimica Acta*; 35; 1145; (1990).

- <sup>51</sup>A.A. Yakovleva, V.V. Kras'ko, Ya. M. Kolotyarkin; *Soviet Electrochem.*; 22; 1; (1986).
- <sup>52</sup>T. Yoda, A. Ohtani, T. Shimidzu, K. Honda; *Synth. Met.*; 18; 747; (1987).
- <sup>53</sup>T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Yoda, K. Honda; *J. Electroanal. Chem.*; 224; 123; (1987).
- <sup>54</sup>T. Shimidzu, A. Ohtani, K. Honda; *J. Electroanal. Chem.*; 251; 323; (1988).
- <sup>55</sup>V.F. Juliano; Tese de Mestrado; IQ-UNICAMP; Campinas; (1991).
- <sup>56</sup>CS. Visy, J. Iukkari, T. Pajunen, J. Kankare; *Synth. Met.*; 33; 289; (1989).
- <sup>57</sup>A. Bard, L. Faulkner; "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications"; John Wiley and Sons; New York; (1980).
- <sup>58</sup>L.L. Madsen, K. Carneiro, B.N. Zaba, A.E. Underhill, M.J. Van der Sluijs; *Synth. Met.*; 43; 2931; (1990).
- <sup>59</sup>R. Geef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher; "Instrumental in Electrochemistry Methods"; John Wiley and Sons; (1987); 206.
- <sup>60</sup>referência 57 págs 218 e 410.
- <sup>61</sup>referência 57 pag. 200
- <sup>62</sup>F.A. Cotton, G. Wilkson; "Química Inorgânica"; Livros Técnicos e Científicos Editora; RJ e SP; (1978); 232.
- <sup>63</sup>referência 1, vol 1, pag. 82.
- <sup>64</sup>referência 57, pag. 223.
- <sup>65</sup>referência 58, pag. 188.
- <sup>66</sup>Y. Tetzuka, K. Aoki, K. Shinozaki; *Synth. Met.*; 30; 369; (1989).
- <sup>67</sup>K. Shinoda, T. Nakagawa, B.-I. Tamamushi, T. Isemura; "Colloidal Surfactant, Some Physicochemical Properties". Academic Press; New York and London; (1963); 50.

## Capítulo 4

### ELETROATIVIDADE EM MEIO ORGANICO - BATERIAS

#### 4.1 - Introdução

O grande esforço na pesquisa básica e tecnológica de polímeros condutores está relacionada com a aplicação desses materiais. O desenvolvimento de baterias recarregáveis baseia-se na vantagem que esses materiais apresentam em relação àqueles comumente empregados: baixa massa específica e benefícios ambientais.

O PPI é um candidato promissor para ser empregado como material ativo em baterias recarregáveis pois possui maior estabilidade química que o poli(acetileno). Como a eletroatividade do PPI conduz a estados neutros (reduzidos), isto é sem carga elétrica, e estados catiônicos (oxidados) os estudos realizados com este polímero têm empregado lítio metálico como anodo em meio de carbonato de propileno.

Mermilliod e Tanguy<sup>1</sup> estudaram a utilização do PPI, sintetizado quimicamente na presença de  $\text{ClO}_4^-$ , como eletrodo em uma bateria PPI/Li em meio de carbonato de propileno. Os autores obtiveram valores de capacitância específica de  $93 \text{ Ah.kg}^{-1}$ , estável por 50 ciclos de carga/descarga. Resultados semelhantes foram obtidos por Mastragostino<sup>2</sup> e cols. que estudaram o PPI dopado com perclorato mas preparado eletroquimicamente. Os resultados obtidos por estes autores demonstraram que o polímero, possui baixa retenção de carga, como já fora observado por Lundström,<sup>3</sup> e alta capacidade ( $54 \text{ Ah.kg}^{-1}$ ), alta densidade de energia ( $151 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) e potencial de circuito aberto de 3,3 V (Li/Li<sup>+</sup>). Outros autores observaram que o polímero perde aproximadamente 70 % de sua capacidade de carga após 50 ciclos.<sup>4</sup>

Como foi demonstrado no Capítulo 3, as condições de síntese e o eletrólito suporte influenciam a eletroatividade do polímero, portanto espera-se que o desempenho do material como eletrodo em uma bateria recarregável também seja afetado. Este aspecto foi pesquisado por Osaka e cols.<sup>5,6,7,8</sup> que verificaram o efeito de i) ânion usado na síntese, ii) o potencial de síntese e iii) a

espessura do filme. Filmes crescidos em hexafluorofosfato mostraram uma ciclabilidade em perclorato de 1800 ciclos de carga/descarga, densidade de energia de  $80 \text{ Wh.kg}^{-1}$  e capacidade específica de  $32 \text{ Ah.kg}^{-1}$ . Os autores observaram que o filme depositado em hexafluorofosfato possui melhores propriedades eletroativas e melhor desempenho, devido a mudanças morfológicas causadas pela participação do ânion no processo de polimerização. A espessura do filme também afeta a difusão dos íons na matriz polimérica.

O efeito do ânion no desempenho do PPI como eletrodo em baterias recarregáveis também foi estudado por Nishio e cols.<sup>9</sup> A síntese química do polímero foi realizada utilizando vários agentes oxidantes e verificando-se que o PPI dopado com perclorato possui uma eficiência coulombia de 100 % em 100 ciclos de carga/descarga.

O solvente empregado na síntese também pode influenciar o desempenho do PPI. Novak e Vielstich<sup>10</sup> observaram que quando o polímero é obtido em solvente orgânico com pequenas quantidades de água, a sua ciclabilidade e retenção de carga, verificada por experimentos voltamétricos, é maior do que para o polímero crescido em condições anidras.

Além de baterias recarregáveis com eletrólito líquido, o PPI também pode ser empregado em baterias de estado sólido.<sup>11</sup> A adição de um substituinte de cadeia hidrocarbônica longa ao N do pirrol foi utilizada, a fim de aumentar a compatibilidade interfacial entre o polímero e o eletrólito de poli(óxido de etileno). Nestas condições o polímero perde 50 % da carga ciclável após 600 ciclos.

A utilização de PPI dopado com ânions de alto peso molecular, cujo comportamento redox inclua a inserção do cátion durante a redução do polímero, é interessante pois pode permitir a obtenção de valores de capacitância específica mais elevados. Experimentos empregando uma bateria com dois eletrodos poliméricos foram realizados por Ohtani<sup>12</sup> que estudou a ciclabilidade de uma bateria cujo catodo foi um PPI dopado com poli(vinil sulfato) e anodo um filme de PPI dopado com cloreto. Experimentos voltamétricos mostraram que o potencial entre os eletrodos alcança 1,7 V em KCl aquoso 0,3 M.

Conforme foi mencionado acima, uma bateria de PPI/Li possui

boas características de capacidade. Contudo, o polímero tem demonstrado baixa retenção de carga, ou seja, baixa ciclabilidade. Embora já exista no Japão uma bateria recarregável de poli(anilina)<sup>13</sup>, resultados semelhantes não foram obtidos para o PPI.

#### 4.2 - Objetivos

Embora o PPI dopado com ânions de peso molecular elevado possua propriedades eletroativas interessantes em meio aquoso, não se encontra na literatura dados sobre a sua ciclabilidade em meio orgânico. Assim, um dos objetivos deste trabalho é avaliar o comportamento eletroquímico do polímero dopado com DBS em meio de carbonato de propileno e, a sua ciclabilidade como eletrodo em uma bateria PPI/DBS/Li.

### 4.3 - Parte Experimental

O filme de PPIDBS foi preparado a  $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  ( $E_s = 0,70 \text{ V} \times \text{ECS}$ ) semelhantemente como descrito no ítem 3.3. O filme mantido sobre o eletrodo de Pt foi lavado com água bidestilada, imerso em acetonitrila por 24 horas e colocado em um becker contendo carbonato de propileno (PC) por três dias dentro de uma câmara seca.

A caracterização do filme foi realizada em PC e  $\text{LiClO}_4$  (Fluka) 1,0 M. Como contra-eletrodo e eletrodo de referência empregou-se lítio metálico. O filme foi ativado por voltametria cíclica, entre 2,2 e 3,8 V ( $\text{Li/Li}^+$ ). Após foram feitos ciclos contínuos de carga e descarga entre 2,5 e 4,0 V a diferentes densidade de corrente:  $\pm 50$ ,  $\pm 100$ ,  $\pm 150$  e  $\pm 200 \mu\text{A.cm}^{-2}$ . Também foi avaliado o potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) do polímero.

O equipamento utilizado foi o mesmo descrito no ítem 3.3. Para avaliar o número de ciclos de carga/descarga usou-se um galvanostato AMEL 545.

#### 4.4 - Resultados e Discussão

Antes dos experimentos de carga/descarga o filme foi lavado com solventes orgânicos e ativado por voltametria cíclica, cuja curva  $i \times E$  é mostrado na Figura 4.1.

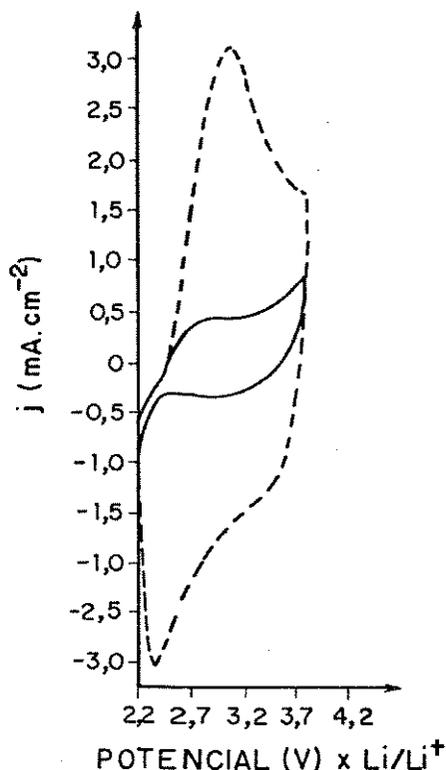


Figura 4.1 - Voltamograma para PPIBDS em PC e LiClO<sub>4</sub> 1,0 M.  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ . (—) 1<sup>o</sup> ciclo, (---) 20<sup>o</sup> ciclo.

A figura mostra que inicialmente o polímero não é eletroativo, apresentando resposta significativa de corrente somente após 20 ciclos voltamétricos. Isto indica que, nestas condições existe uma energia de ativação do processo redox, que pode ser causada pela difusão do solvente na matriz de PPI. Outro dado importante mostrado na figura é que a razão entre  $I_p^a$  e  $I_p^c$  é aproximadamente igual a 1, característica de um processo reversível. A razão entre as cargas envolvidas em cada um dos processos também foi igual à unidade.

Realizou-se experimentos a várias velocidades de varredura, sendo os gráficos  $I_p \times \nu$  e  $I_p \times \nu^{1/2}$  obtidos mostrados na Figura 4.2. Como no eletrólito aquoso (ver capítulo 3), estes gráfico não fornecem muitas informações. Contudo, os valores de  $I_p$  tendem a

ser mais lineares com  $v$ . Utilizou-se o artifício de se obter curvas de  $\log I_p \times \log v$ , cujas inclinações indicam o grau de dependência entre estas variáveis. As inclinações obtidas nestes tipo de gráfico foram de 0,70 (para ambos os processos), indicando que o processo difusional caracteriza a cinética da reação.

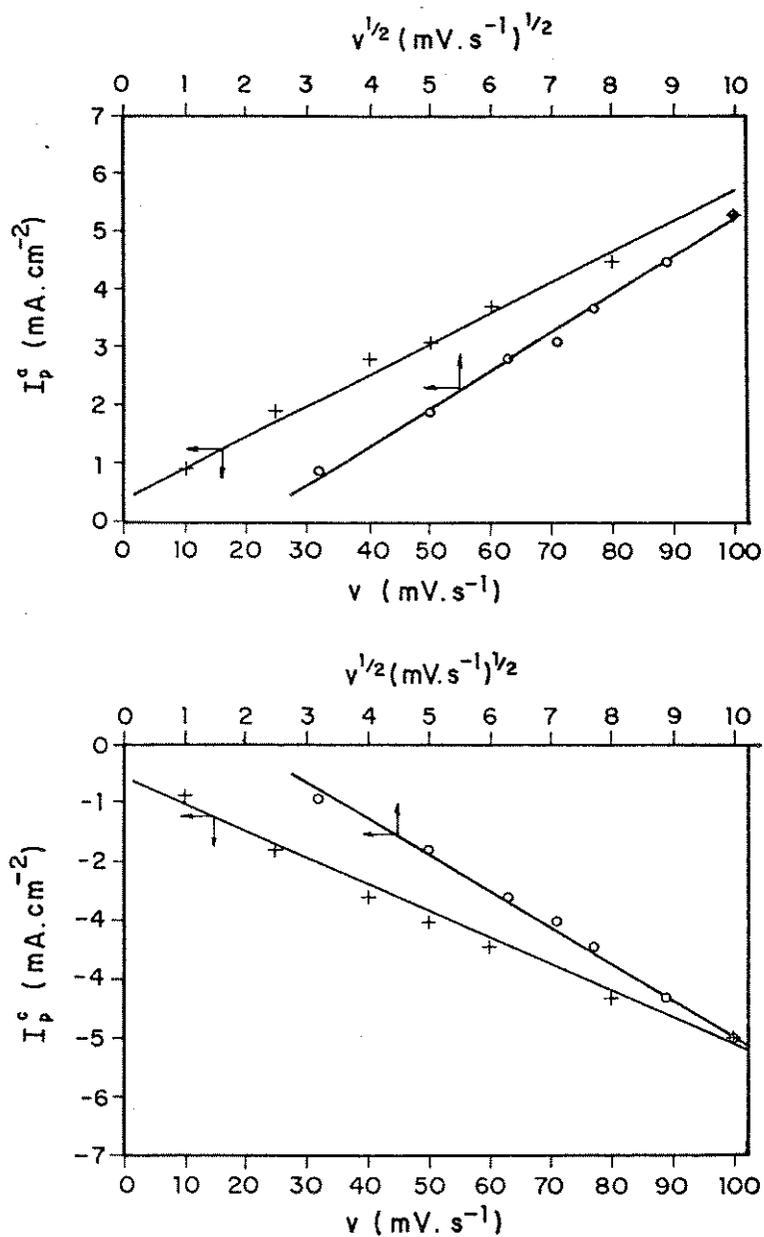


Figura 4.2 - Gráficos de  $I_p \times v$  e  $I_p \times v^{1/2}$  para o PPiDBS em PC e  $\text{LiClO}_4$  1,0 M.

A inclinação da reta  $I_p \times v^{1/2}$  permitiu o cálculo do coeficiente de difusão aparente analogamente ao procedimento usado

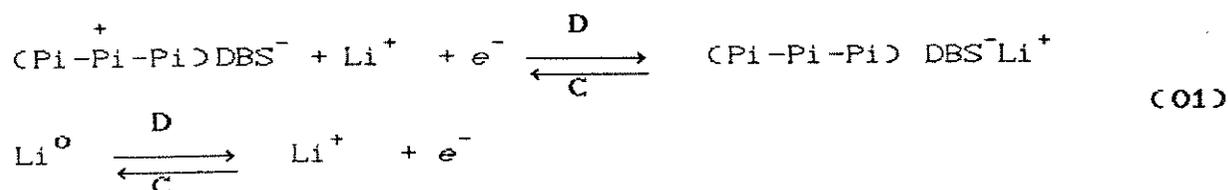
no Capítulo 3, Tabela 4.1.

$E^o$ (V) *	$\Delta E_p$ (V) *	Y (%)	$D_{ap}^{ox} \times 10^9$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	$D_{ap}^{rd} \times 10^9$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )
2,7	0,65	40	3,7	3,5

Tabela 4.1 - Dados determinados a partir das curvas voltamétricas para o PPI-DBS em solvente orgânico. \* em relação ao eletrodo de Lítio.

Um resultado importante é que os coeficientes de difusão aparente nos dois processos são iguais, indicando que o processo é reversível. Contudo o valor de  $\Delta E_p$  é bastante elevado; este comportamento pode ser consequência da alta resistência ôhmica do solvente orgânico. Os resultados de voltametria cíclica indicam que o filme possui boa ciclabilidade nestas condições.

Segundo a cela eletroquímica estudada e supondo-se que o cátion se difunda no filme polimérico, as reações envolvidas são mostradas na equação 01. No processo de carga o polímero é oxidado e na descarga é reduzido.



Na Figura 4.3 se encontram as curvas de carga e descarga para o polímero submetido a diferentes densidades de corrente. Observa-se que a  $+50 \mu A \cdot cm^{-2}$  o potencial cresce lentamente, indicando que o gradiente de concentração de íons na interface polímero/eletrólito não é acentuado, ou seja, a difusão de íons é efetiva. A medida que a densidade de corrente de carga/descarga aumenta, a inclinação da curva cresce mostrando que o sistema desvia-se do equilíbrio difusão/reacção redox. Conseqüentemente o filme se degrada, como pode ser visto pela queda ôhmica no início do processo de carga do polímero.

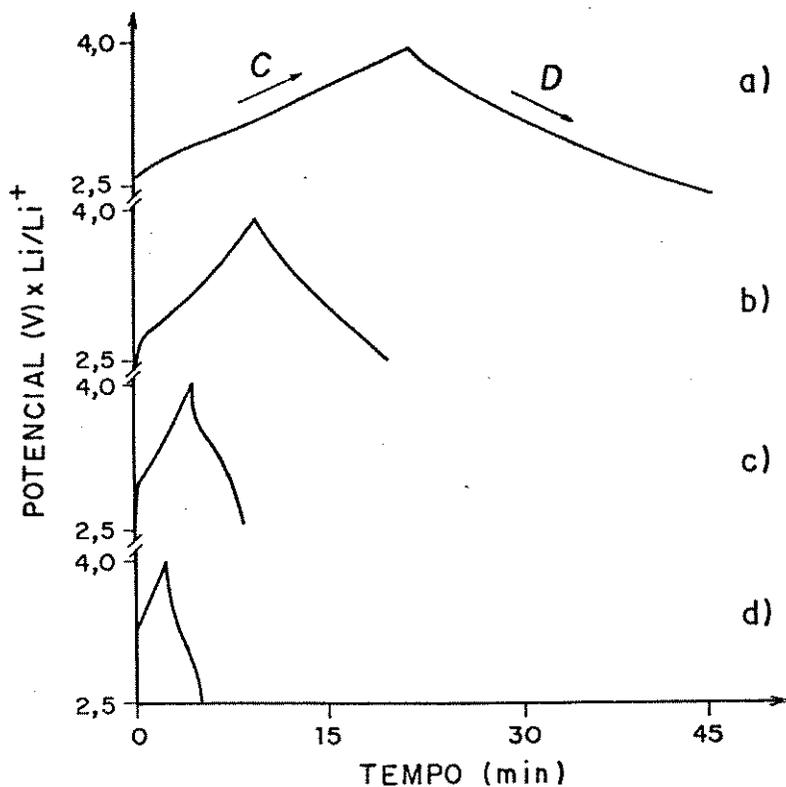


Figura 4.3 - Ciclos de carga/descarga para a bateria PPI/DBS/ $\text{LiClO}_4$ , PC / Li. a)  $\pm 50$ , b)  $\pm 100$ , c)  $\pm 150$  e d)  $\pm 200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Na Figura 4.4 está representada a carga eletroquímica consumida no processo de descarga do polímero (redução). Esta mostra nitidamente a perda de sítios eletroativos, ou seja, a degradação do material. Deve-se lembrar, que a carga eletroquímica está relacionada diretamente com o grau de dopagem do polímero.

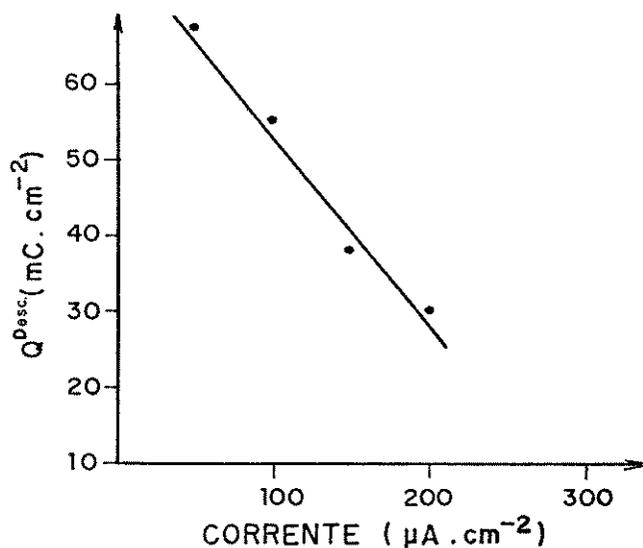


Figura 4.4 - Carga eletroquímica consumida na redução do polímero em função da corrente aplicada. Valores obtidos nos ciclos iniciais.

Um dos obstáculos para a aplicação do PPI como material eletroativo em baterias secundárias é a sua baixa retenção de carga. Pode ser visto na Figura 4.5 a evolução da carga de redução com o número de ciclos. Tomando-se a corrente aplicada de  $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  como exemplo. Verifica-se que o polímero degrada rapidamente, perdendo cerca de 33 % de sua capacidade de armazenamento em 70 ciclos de carga/descarga.

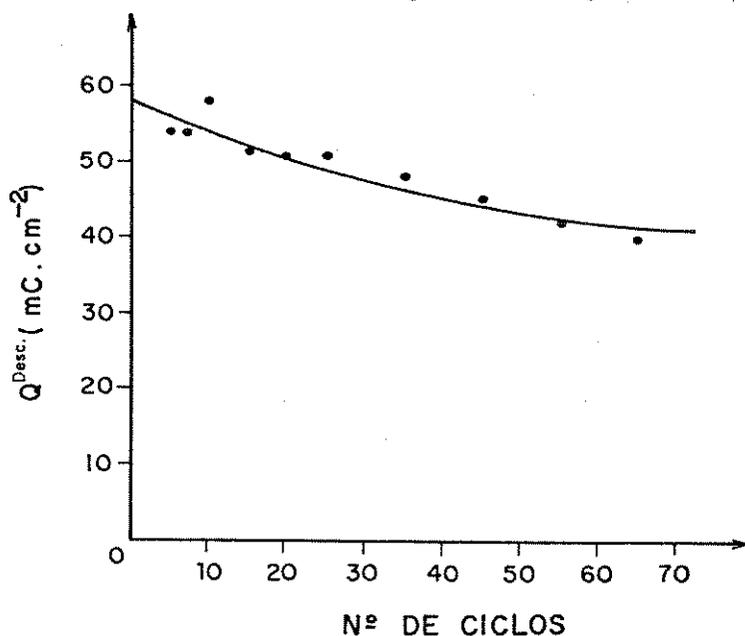


Figura 4.5 - Carga de redução do polímero em função do número de ciclos.

Um parâmetro muito utilizado para se caracterizar uma bateria é a eficiência coulombica ( $\eta_c$ ) que é dada pela razão entre a carga catódica e carga anódica. Em todos os experimentos este o seu valor foi de 100 %. Contudo como mostrado na Figura 4.5 a degradação do polímero ocorre rapidamente, possuindo igual intensidade em ambos os processos, o que torna as cargas em cada um dos processos sempre iguais. Neste caso a eficiência coulombica não é um parâmetro adequado para a avaliação da estabilidade do material.

O processo de auto-descarga é um efeito importante na caracterização de materiais eletroativos. Para o filme de PPI/DBS em estudo este efeito é mostrado na Figura 4.6, onde se verifica que o potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) decai bruscamente nas primeiras 12 horas, diminuindo lentamente até 30 horas, tendendo a

3,2 V. O processo de auto-descarga tem sido atribuído à impurezas no solvente empregado, contudo o comportamento da curva sugere um processo de equilíbrio causado pela distribuição uniforme dos íons no polímero.<sup>2</sup> Além disso, o processo de auto-descarga deve ser acompanhado da relaxação dos anéis pirrólicos.

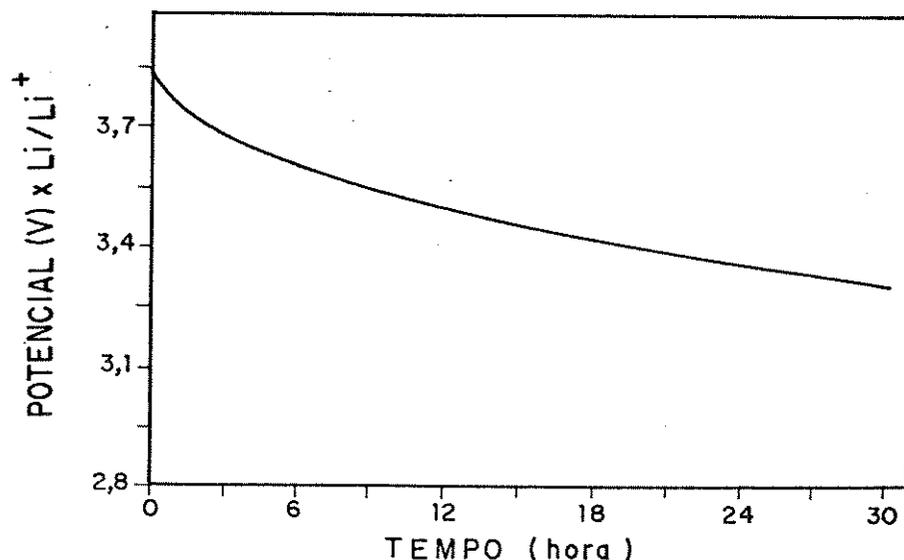


Figura 4.6 - Potencial de circuito aberto em função do tempo.

Outros parâmetros também são utilizados para avaliar o desempenho de acumuladores de energia. Um deles é a capacitância específica dada pela equação 02, onde  $z$  é o número de elétrons e  $M$  é a massa de material ativo (ânodo e cátodo).

$$C_s = \frac{z \cdot F}{3600 \cdot (M)} \quad (02)$$

No caso dos polímeros condutores a equação se transforma na equação 03, onde  $Y$  é o grau de dopagem do polímero,  $M_{P_1}$  é o peso molecular do pirrol ( $65 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $M_{DBS}$  o peso molecular do dodecilbenzenosulfonato ( $325 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Neste caso a massa de lítio não é adicionada à massa de material ativo, pois ao mesmo tempo que o íon  $\text{Li}^+$  é formado no ânodo, ele se difunde para a matriz polimérica no cátodo.

$$C_s = \frac{Y F}{(M_{Pi} + Y M_{DBS}) 3600} \times 1000 \quad (03)$$

Aplicando-se a equação 03 e assumindo que o grau de dopagem é de 0,40 (obtido na voltametria cíclica) a capacitância específica é de 53 Ah/kg.

Pode-se calcular também a energia específica como 170 Wh/kg pela equação 04.

$$E_s = C_s \times E_{ca} \quad (04)$$

Estes valores para uma bateria chumbo/ácido sulfúrico são 83,5 Ah/kg e 161 Wh/kg<sup>14</sup>. Portanto, os valores obtidos para o PPIBDS são bastante promissores.

Os resultados deste trabalho demonstraram que o PPIBDS possui uma baixa retenção de carga em ciclos de carga/descarga, decorrente principalmente da degradação do material. Contudo, em experimentos voltamétricos este efeito não ocorreu. Fazendo-se o tratamento logarítmico dos dados do gráfico  $I_p \times \nu$  (Figura 4.2), foi encontrado um valor de 0,70, muito longe do valor esperado (1). Este comportamento indica que a reação redox ocorre apenas na superfície do material. Isto trás como consequência a degradação do material quando este é submetido a ciclos de oxidação/redução mais intensos, pois a difusão dos íons não se dá por todo o material. Talvez a utilização de filmes mais finos conduza a resultados mais satisfatórios.

#### 4.5 - Conclusões

A síntese do PPIDBS foi feita em meio aquoso aplicando-se uma corrente constante de  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Esta técnica permitiu obter um filme, cuja ciclagem, por técnicas voltamétrica, em carbonato de propileno e perclorato de lítio, apresentou um processo reversível com uma cinética dependente da difusão de íons na matriz pirrólica. Nestas condições o filme mostrou boa ciclabilidade e uma eficiência coulombica de 100 %.

Experimentos de carga e descarga em diferentes densidades de corrente mostraram que o polímero se degrada rapidamente e portanto possui uma baixa retenção de carga eletroquímica. Este comportamento deve ser causado pela baixa difusão de íons na matriz polimérica, o que não ocorre em experimentos voltamétricos. O potencial de circuito aberto encontrado foi de 3,2 V e os valores de capacitância específica e energia específica são comparáveis àqueles para uma bateria chumbo/ácido sulfúrico, o que faz desse polímero um material promissor para ser empregado em uma bateria recarregável.

#### 4.6 - Bibliografia

- <sup>1</sup>N. Mermilliod, J. Tanguy, F. Petiot; *J. Electrochem. Soc.*; 133; 1073; (1986).
- <sup>2</sup>S. Panero, P. Prospero, F. Bonino, B. Scrosati, A. Corradini, M. Mastragostino; *Electrochimica Acta*; 32; 1007; (1987).
- <sup>3</sup>A. Mohammadi, O. Inganäs, I. Lundström; *J. Electrochem. Soc.*; 133; 947; (1986).
- <sup>4</sup>F. Trinidad, J. Alonso-Lopez, M. Nebot; *J. Appl. Electrochem.*; 17; 215; (1987).
- <sup>5</sup>T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, S. Ogano; *J. Electrochem. Soc.*; 134; 285; (1987).
- <sup>6</sup>T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, S. Nakamura; *J. Electrochem. Soc.*; 134; 2096; (1987).
- <sup>7</sup>K. Naoi, A. Ishihima, T. Osaka; *J. Electroanal. Chem.*; 217; 203; (1987).
- <sup>8</sup>T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano; *J. Electrochem. Soc.*; 135; 1071; (1988).
- <sup>9</sup>K. Nishio, M. Fujimoto, N. Yoshinaga, O. Ando, H. Ono, T. Suzuki; *J. Power Sources*; 34; 153; (1991).
- <sup>10</sup>Petr Novák, Wolf Vielstich; *J. Electrochem. Soc.*; 137; 1036; (1990).
- <sup>11</sup>C. Arbizzani, A. Marinangeli, M. Mastragostino; *Synth. Met.*; 41; 1147; (1991).
- <sup>12</sup>T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 327; (1987).
- <sup>13</sup>T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima, T. Kawagoe; *Polym. for Advanced Technologies*; 1; 33; (1990).
- <sup>14</sup>Eugene Weissman, em "Batteries", ed. por K. Kordesch; Marcell Dekker, Inc.; New York; (1977); 5

### PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS

#### 5.1 - Introdução

Como já foi discutido em capítulos anteriores, o processo de dopagem/desdopagem no PPI envolve a oxi-redução do sistema de duplas ligações conjugadas  $C=C$  da cadeia polimérica. Quando o polímero se encontra no seu estado oxidado, ocorre o aparecimento de cargas positivas nos anéis pirrólicos, enquanto no seu estado reduzido a cadeia é eletricamente neutra. Dessa forma, a estrutura eletrônica da cadeia varia de acordo com o seu estado de oxidação (ver Cap. 1). Conseqüentemente, quando filmes finos do polímero são ciclados entre o estado oxidado e reduzido, pode-se observar a sua mudança de coloração. Para o PPI o filme passa de amarelo a azul quando é ciclado do estado reduzido ao oxidado. Este fenômeno de mudança de coloração sob o efeito de um potencial elétrico é denominado eletrocromismo e pode ser responsável por uma das aplicações tecnológicas desses polímeros.

A associação de técnicas espectroscópicas, principalmente na região do espectro visível e infravermelho próximo, com métodos eletroquímicos (espectroeletroquímica) fornece importantes dados sobre a evolução da estrutura eletrônica da cadeia polimérica nos seus diferentes graus de oxidação e parâmetros para a elucidação da cinética do processo redox. Além disto, o monitoramento da absorvância durante o crescimento do filme também pode auxiliar a elucidação do mecanismo de formação da cadeia. A vantagem de se utilizar uma técnica espectroeletroquímica é que esta permite observar *in situ* as mudanças que ocorrem na espécie que sofre a reação redox. Porém, o principal obstáculo experimental consiste no projeto de celas eletroquímicas que sejam adaptáveis ao compartimento de amostra do espectrofotômetro e materiais que possam ser utilizados como eletrodo de trabalho e não absorvam energia na região espectral em estudo. Na região do espectro visível, o material mais empregado é o óxido de índio dopado com estanho (ITO) depositados sobre vidro ou quartzo<sup>1</sup>.

Um dos primeiros pesquisadores a empregar técnicas es-

pectroeletróquímicas ao estudo da eletroatividade do PPI foram Genies, Bidan e Diaz.<sup>2</sup> Estes pesquisadores estudaram o crescimento e as propriedades redox do PPI em acetonitrila e  $\text{LiClO}_4$ . Durante a reação de polimerização a absorvância variou linearmente com o tempo, indicando que o crescimento das cadeias se dá por acoplamento de radicais. Embora este processo ainda seja bastante discutido na literatura, este trabalho foi o primeiro a mostrar evidências experimentais de que o mecanismo da reação de polimerização ocorre via acoplamento de radicais. A utilização de técnicas espectroeletróquímicas também mostrou que o coeficiente de difusão determinado experimentalmente depende do método empregado. Os autores obtiveram valores diferentes empregando técnicas cronocoulométricas e cronoabsorciométricas. Os resultados demonstraram que a cinética de reação desvia-se de um processo de difusão linear semi-infinita e depende da difusão dos íons no interior do filme, sendo mais rápida durante a reação de redução.

O acompanhamento da absorvância simultaneamente a experimentos voltamétricos demonstrou um fenômeno de histerese no mesmo sentido da voltametria cíclica<sup>3</sup>, sendo que mudança na inclinação da curva  $\text{Abs}/E$  ocorreu no potencial de pico. Este tipo de experimento demonstra como a associação de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas pode auxiliar a elucidação do processo redox.

O mecanismo de condução em polímeros condutores (capítulo 1) baseia-se experimentalmente na evolução do espectro eletrônico do polímero de acordo com o seu grau de oxidação. Dessa forma, o acompanhamento da evolução da absorvância, em determinados comprimentos de onda, durante experimentos eletroquímicos pode auxiliar a determinação das espécies envolvidas no processo redox, sua cinética de conversão e suas concentrações.<sup>4,5</sup> Este tipo de experimento demonstrou que durante a ciclagem o material sofre mudanças estruturais e conseqüentemente perde as suas propriedades redox. Um dado importante obtidos desses experimentos é que os potenciais para as reações polímero neutro/polímero oxidado (*polaron*) e polímero oxidado (*polaron*)/polímero oxidado (*bipolaron*) são muito próximos, não podendo ser detectados por técnicas eletroquímicas isoladas.

Em geral, as técnicas eletroquímicas monitoram a natureza

difusional do processo redox, a qual pode ser avaliada pelo fluxo dos íons no eletrodo. Porém, no caso dos polímeros condutores o material eletroativo se encontra na superfície do eletrodo e mudanças na absorvância serão causadas por perturbações na cadeia do polímero e qualquer medida difusional depende da difusão desta perturbação pela cadeia polimérica. Com base nisto, Aoki e pesquisadores<sup>6</sup> propõem que a difusão de domínios condutores, formados na oxidação da cadeia, através do filme polimérico é um processo mais importante que a difusão dos íons no material. O monitoramento da absorvância foi o método mais indicado para este estudo, pois não inclui os efeitos capacitivos que aparecem nos experimentos eletroquímicos. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que a geração de *bipolarons* depende mais da conversão química do que da propagação de *polarons* através da cadeia. Outro resultado importante é que, filmes muito espessos não possuem uma distribuição uniforme de regiões oxidadas. Estes resultados obtidos por estes pesquisadores concordam com as conclusões de experimentos eletroquímicos. Geralmente filmes mais espessos possuem um menor coeficiente de difusão, isto é, se a carga positiva da cadeia não é prontamente neutralizada pelo contra-íon, a sua propagação no filme não é favorecida.

Visto que a cinética do processo de oxi-redução depende da difusão dos íons, Kankare e cols.<sup>7,8</sup> estudaram o papel do ânion na eletroatividade do PPI e do poli(N-metil-pirrol) em acetonitrila. Estudos de espectrocronoamperometria demonstraram que filmes preparados com tetrafluorborato têm maior grau de dopagem que com perclorato ou hexafluorarsenato. Este comportamento foi explicado baseando-se na maior interação do íon  $\text{BF}_4^-$  com o grupo N-H da unidade monomérica.; esta atuaria como um *template* para a polimerização e, seria ainda importante durante o processo redox. Resultados opostos foram obtidos por Osaka,<sup>9</sup> que estudou a síntese do PPI em meio de carbonato de propileno e em Platina. Este autor coloca a participação do íon  $\text{PF}_6^-$  na reação de eletropolimerização como responsável pelo comportamento observado.

Estes dois trabalhos, embora contraditórios, demonstram como o método utilizado na síntese do polímero influencia a sua eletroatividade e que o ânion empregado na preparação tem um importante papel na reação de eletropolimerização. A proposta de

Kankare, a respeito da interação do grupo N-H com o contra-íon é uma visão interessante do problema, o qual pode auxiliar a sua elucidação.

A fim de empregar o PPI em um dispositivo eletrocromico, Kuwabata e cols.<sup>3</sup> observaram que o PPI suporta até  $1 \times 10^4$  ciclos de dopagem/desdopagem em solução aquosa de KCl, sendo a mudança de cor observável a olho nu.

O estudo das propriedades eletrocromicas do PPI visando a sua aplicação em um dispositivo foi realizado por De Paoli e cols.<sup>10,11</sup> os quais estudaram o PPI dopado com DS<sup>-</sup>. Os autores verificaram que a ciclagem do material (saltos de potenciais entre -0,80 e 0,00 V vs ECS) em KOH pode ser feita por  $2 \times 10^4$  ciclos com o filme mudando de amarelo claro (reduzido) para marrom escuro (oxidado), com a transmitância (em luz branca) variando em 50 %. Estes dados são encorajadores, demonstrando que este material pode ser empregado em dispositivos.

## 5.2 - Objetivos

Como foi demonstrado através da literatura, o processo de dopagem do material tem sido grandemente estudado, porém a sua elucidação parece bastante complexa. Os métodos eletroquímicos isoladamente não permitem um maior conhecimento do processo, sendo mais adequada sua utilização juntamente com outros métodos que permitam o estudo das transformações *in situ*. Embora um dos campos de interesse tecnológico desses polímeros seja a preparação de dispositivos eletrocromicos, o PPI tem sido muito pouco estudado.

Neste trabalho pretende-se estudar as propriedades eletrocromicas do PPI dopado com DBS. Estas propriedades serão avaliadas em função da condição de síntese empregada (diversas densidades de corrente) e do eletrólito suporte. O efeito da espessura do filme será estudado a fim de se obter uma boa relação propriedades eletroativas/eletrocromicas. A estabilidade do material também será avaliada objetivando a sua utilização em dispositivos eletrocromicos.

### 5.3 - Parte Experimental

O estudo das propriedades electrocrômicas pode ser dividido em duas partes:

- A - efeito das condições de síntese e do eletrólito suporte.
- B - efeito da espessura.

5.3.A - Efeito das condições de síntese e do eletrólito suporte.

Os filmes de PPIDBS foram eletrodepositados sobre um eletrodo de ITO ( $5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) de maneira análoga à descrita no item 3.3. As densidades de corrente usadas foram: 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  com densidade de carga de 25  $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$  (espessura estimada 0,25  $\mu\text{m}$ ), sendo mais uniformes aqueles preparados com maior densidade de corrente.

Os filmes foram caracterizados por voltametria cíclica com monitoramento simultâneo da variação de transmitância e da resposta em corrente. Utilizou-se uma cela de um compartimento, com duas janelas ópticas, montada no interior de um sistema óptico constituído de uma fonte de luz policromática, um filtro com transmitância de 1 % (1 % de luz branca atravessa o filtro) um monocromador (Applied Physics modelo 7/34) com uma unidade de controle de motor (Applied Physics), um compartimento para amostra, um detector, e um amplificador. Todo o sistema foi interfaceado a um microcomputador (IBM XT) para aquisição de dados. O zero de transmitância foi avaliado na ausência de luz e o 100 % com a cela completa (eletrólito e eletrodos) sem amostra.

O eletrodo de trabalho foi colocado em frente às janelas ópticas da cela. Uma placa de platina foi utilizada como contra-eletrodo e ECS foi a referência empregada. Como eletrólito usou-se soluções de KCl, NaCl e LiCl 1,0 M em água bidestilada previamente deaerada. Os filmes foram ciclados a 50  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  e a variação de transmitância medida em três comprimentos de onda: 500, 600 e 700 nm.

### 5.3.B - Efeito da espessura do filme.

Nesta etapa os filmes de PPIDBS foram preparados a 5,0 mA.cm<sup>-2</sup> em três densidades de carga diferentes: 25, 50 e 75 mC.cm<sup>-2</sup>.

As propriedades eletrocromicas foram estudadas montando-se a cela eletroquímica em uma cubeta de espectrofotômetro. Foi utilizado um fio de platina como contra-eletrodo e como referência ECS com capilar de Lugins imerso alguns milímetros em solução. Os eletrodos foram presos em um suporte adaptado ao compartimento de amostra do espectrofotômetro. Este tipo de montagem permitiu que o monitoramento da transmitância fosse feito diretamente em um espectrofotômetro Micronal B280.

Os filmes foram ciclados em solução aquosa de KCl 1,0 M. Os experimentos eletroquímicos foram realizados com um potenciostato/galvanostato FAC 200A interfaceado a um microcomputador. Tanto o equipamento como os programas de aquisição de dados de voltametria, cronoamperometria e monitoramento da transmitância foram desenvolvidos em nosso laboratório.<sup>12</sup>

O suporte para eletrodos permitiu que se fizesse a aquisição do espectro de absorção de 350 a 800 nm de um filme de PPIDBS, polarizado em diferentes potenciais, diretamente em um espectrofotômetro Baush Lomb (Spectronic 2000).

## 5.4 - Resultados e Discussão

A eletropolimerização do pirrol sobre eletrodos de ITO levou à formação de um depósito escuro não uniforme aderido à superfície. Este depósito apresentava pontos escuros, sendo estes maiores e em maior quantidade a medida que se aumentou a densidade de corrente (densidade de carga constante), até que a  $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  obteve-se um filme uniforme.

Na Figura 5.1 são mostrados os espectros de absorção para um filme de PPIDBS, preparado a  $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ , polarizado em diferentes potenciais, ou seja, diferentes graus de dopagem, em KCl 1,0 M.

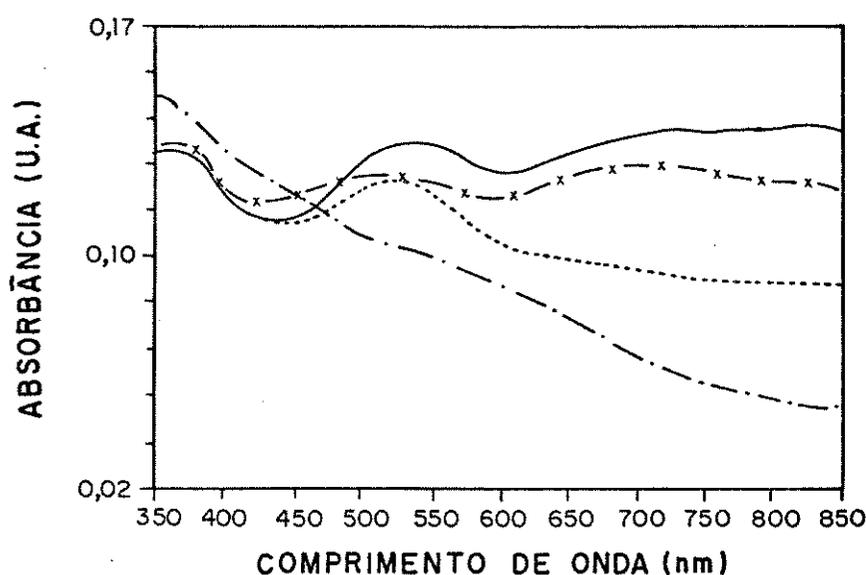


Figura 5.1 - Espectro de Absorção para o PPIDBS em diferentes potenciais: (---) -0,75; (....) 0,0; (x-x-x) 0,50 e (—) 1,0 V versus ECS.

A faixa de comprimento de onda estudada foi de 350 a 850 nm, portanto a absorção causada pela transição interbandas não aparece nitidamente no espectro e a absorção da transição entre a Banda de Valência (BV) e o nível *bipolaron* aparece apenas em parte. Como é esperado o polímero reduzido (-0,75 V) mostra na região do visível apenas a cauda da banda intensa que ocorre no UV. Quando o polímero está oxidado (0,0 V) uma absorção a 530 nm aparece e é atribuída à transição entre a BV e os níveis *polarônicos*; verifica-se também um aumento da absorção na região acima de 650 nm, que no entanto, é menos intensa. Esperava-se que a intensidade

desta banda fosse maior, pois como será visto a seguir nos voltamogramas, a 0,0 V o polímero já está oxidado. O espectro de absorção revela que, mesmo oxidado, o PPIDBS possui uma baixa concentração de *bipolarons*. O aumento do grau de oxidação da cadeia (polarização a 0,50 V) conduz a um aumento acentuado da absorção acima de 650 nm, devido à recombinação de *polarons* formando *bipolarons*. Porém, observa-se que a absorção a 530 nm continua com a mesma intensidade, sugerindo que *polarons* continuam sendo gerados. Nos níveis mais elevados de oxidação (1,0 V) nota-se o mesmo comportamento.

Os dados obtidos pelo espectro de absorção indicam que o PPIDBS possui uma grande capacidade de carga, devido à grande concentração de *polarons* mesmo a altos graus de oxidação da cadeia. Estes dados também auxiliaram a compreensão das propriedades eletrocromáticas do PPI.

As propriedades eletrocromáticas foram avaliadas através do monitoramento da mudança de transmitância durante experimentos Voltamétricos. Na Figura 5.2 são mostrados os voltamograma e %T x E para um filme preparado a  $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  ( $E_s = 0,63 \text{ V}$ ) e ciclado entre -0,75 e 0,55 V em KCl 1,0 M. O voltamograma mostra um conjunto de picos bem definidos, cujo  $E^0$  situa-se a -0,05 V com um  $\Delta E_p$  de 0,12 V. A reta no meio do voltamograma refere-se à linha base tomada para o cálculo da carga envolvida em cada processo. A razão entre carga anódica/carga catódica, para este filme, foi de 1,9, ou seja, a carga consumida no processo de oxidação é o dobro da carga necessária para reduzir o polímero. Este valor pode ser devido à incerteza em se determinar a linha base ou a degradação da cadeia polimérica. O fenômeno de histerese do voltamograma também está presente nas curvas % T x E.

Nos três comprimentos de onda estudados, verifica-se que o polímero atinge um valor constante de transmitância aproximadamente quando se inicia o processo redox. Outra característica mostrada nas curvas % T x E da Figura 5.2 é que a histerese tende a diminuir com o aumento do comprimento de onda. Como a cada comprimento de onda uma espécie catiônica é monitorada, os dados mostram que os estados *bipolarônicos* (700 nm) envolvem processos de deformação da cadeia semelhantes entre si, quando o polímero é oxidado ou reduzido. A alta histerese

verificada a 500 nm, demonstra que a formação de estados polaronicos não segue o mesmo processo de relaxação durante a ciclagem do material. Além disso, um pequeno ombro é observado no estado reduzido do polímero. Isto sugere que os processos de relaxação da cadeia envolvidos favorecem a formação de bipolarons.

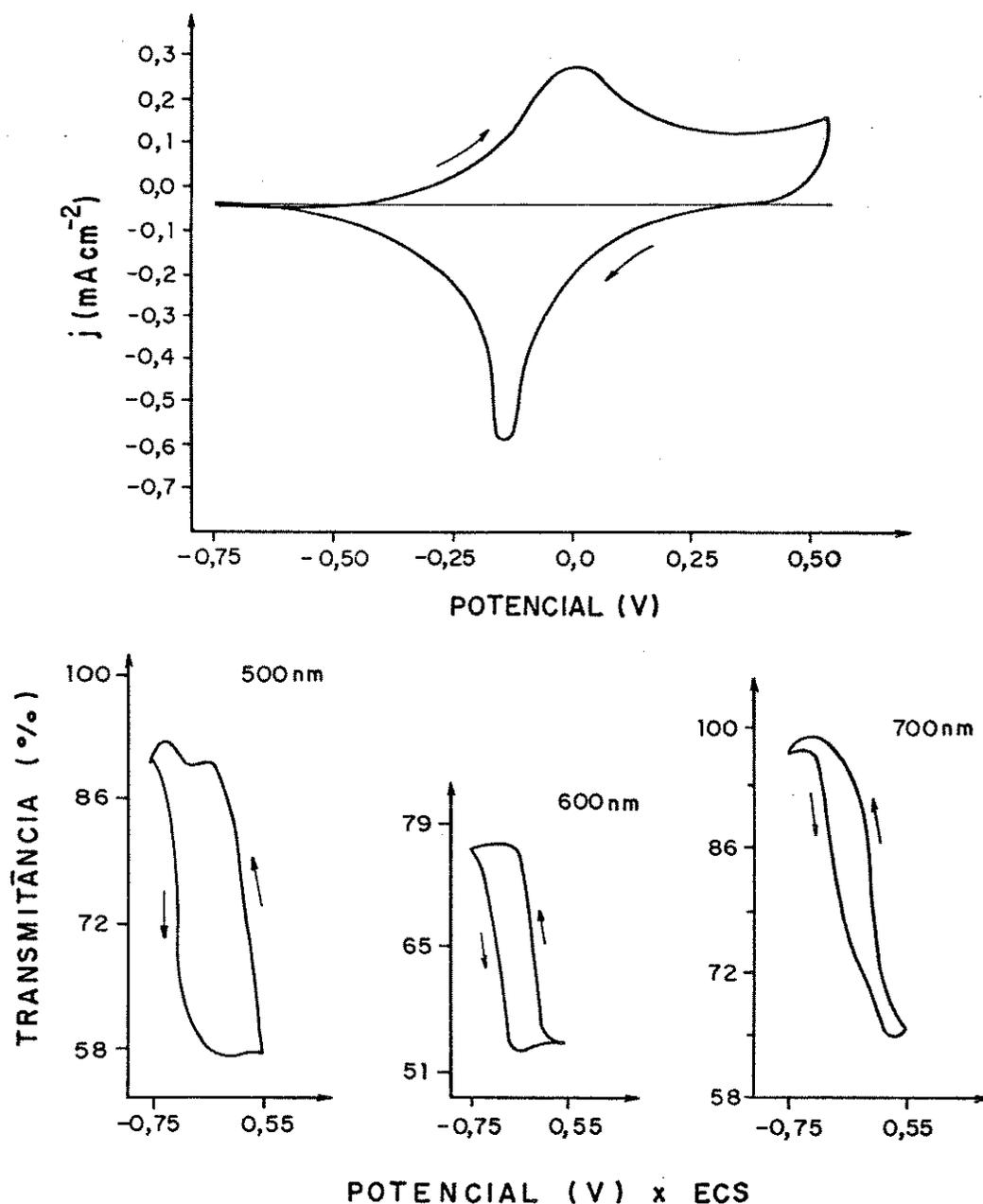


Figura 5.2 - Voltamograma e %T x E para um filme preparado a 0,5 mA.cm<sup>-2</sup>.  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

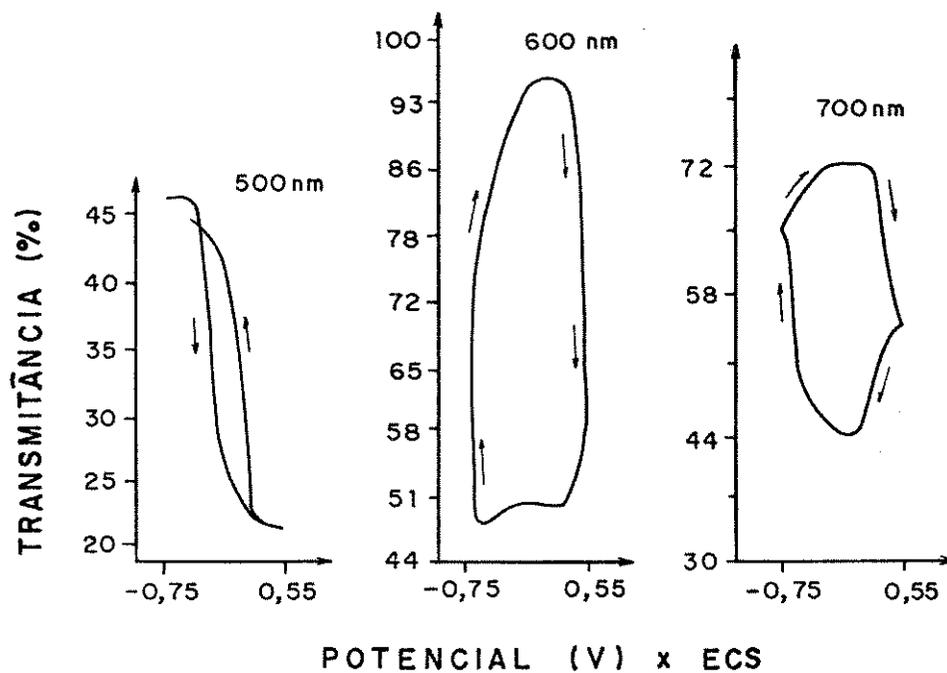
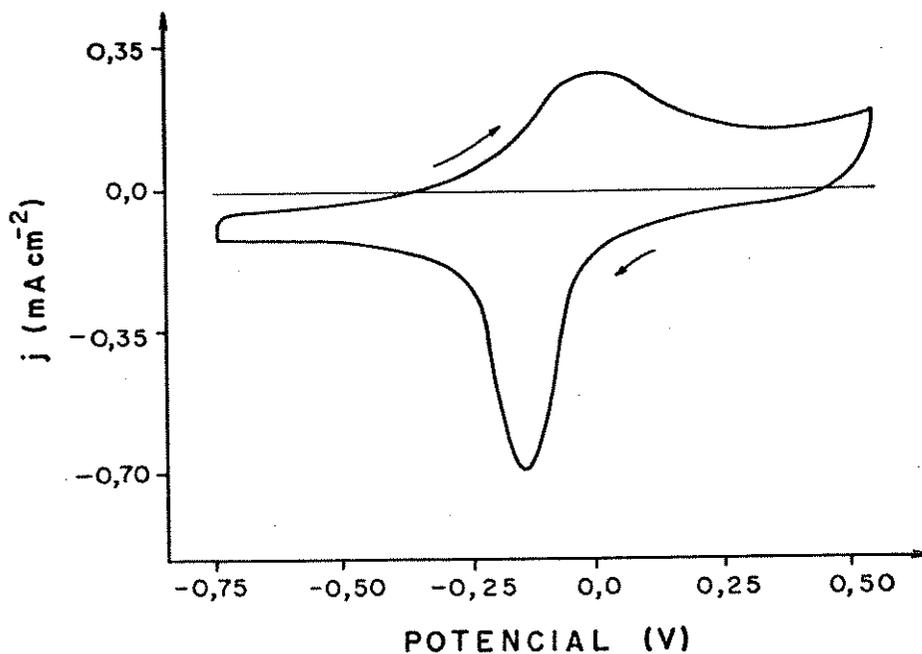


Figura 5.3 - Voltamograma e % T x E para um filme preparado a  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  KCl  $1,0 \text{ M}$  e  $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 tem-se os voltamograma e %T x E para os filmes preparados a  $1,0$  ( $E_s = 0,75 \text{ V}$ ),  $2,0$  ( $E_s = 1,8 \text{ V}$ ) e  $5,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $E_s = 1,2 \text{ V}$ ) respectivamente. O filme preparado a  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  apresenta um sistema de picos bem definidos (Figura 5.3) também a  $-0,05 \text{ V}$  com uma razão entre as cargas de aproximadamente 1. As curvas % T x E mostram a  $500 \text{ nm}$  uma pequena histerese e o

seu sentido é igual ao da Figura 5.2. Contudo, a 600 nm e 700 nm as curvas de variação de transmitância têm um comportamento diferente. Além de uma acentuada histerese, mostram principalmente que o filme possui o seu clareamento máximo quando se inicia o processo de oxidação e não no potencial mais catódico. O mesmo se verifica para o processo anódico. Este comportamento pode ser compreendido como um retardamento dos processos de mudança de conformação dos anéis pirrólicos.

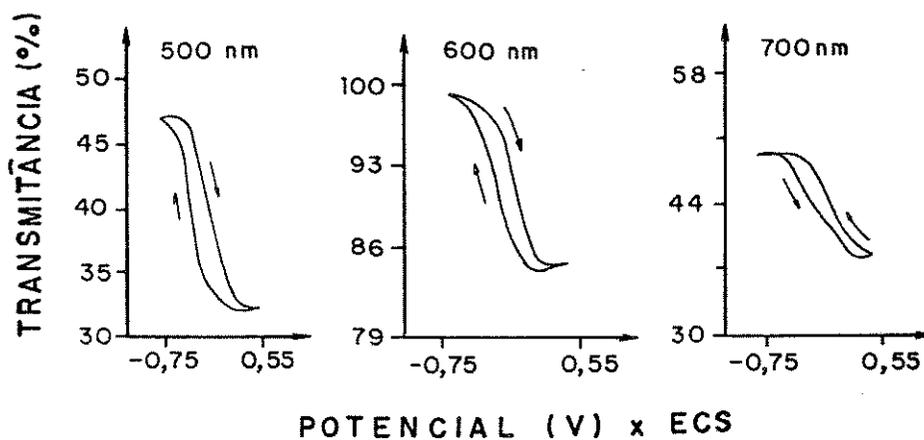
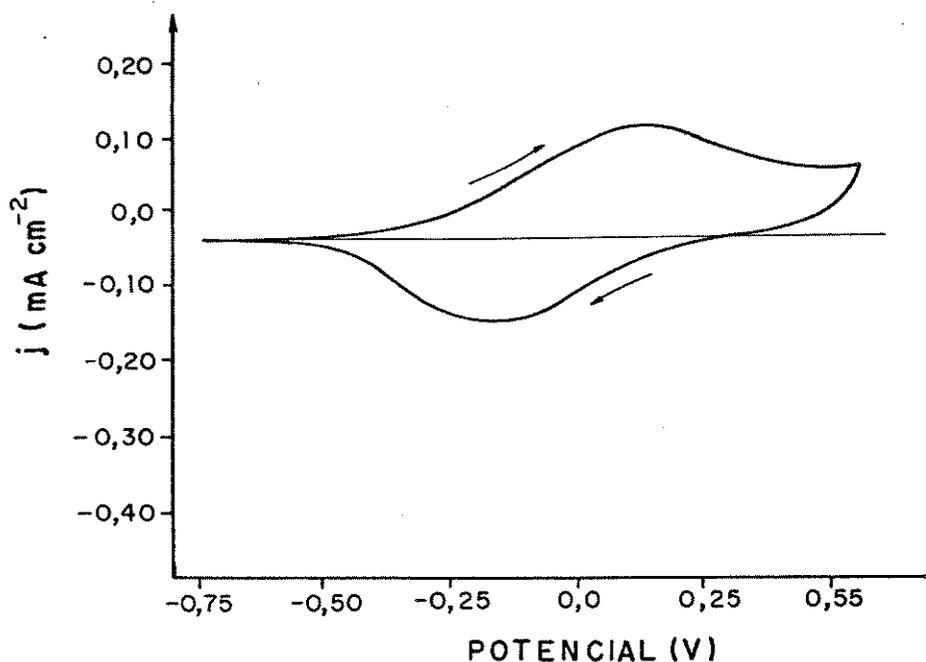


Figura 5.4 - Voltamograma e % T x E para um filme preparado a  $2,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . KCl  $1,0 \text{ M}$  e  $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Os dados obtidos para o filme preparado a  $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  estão na Figura 5.4, onde o voltamograma mostra picos pouco definidos e uma pequena histerese nas curvas % TxE em relação às anteriores. Contudo, o potencial de síntese neste caso foi excessivamente elevado (1,8 V), desviando-se dos valores esperados. Isto deve ter influenciado as suas propriedades, impedindo a comparação com outros filmes aqui estudados.

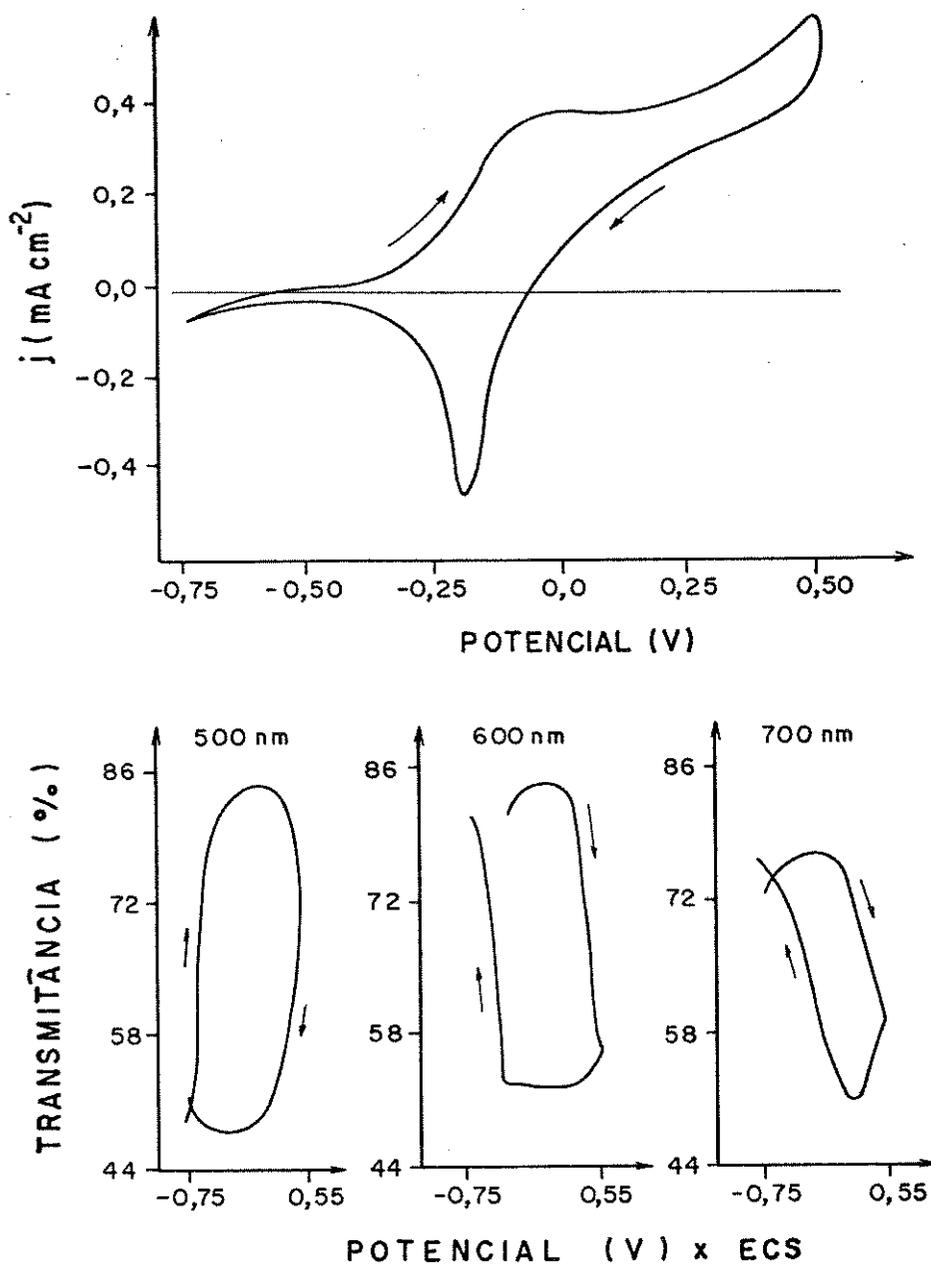


Figura 5.5 - Voltamograma e % T x E para um filme preparado a  $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ .  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Com o filme sintetizado a  $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Figura 5.5) pode ser observado um conjunto de picos situados à  $\approx -0,10 \text{ V}$  com uma razão de cargas igual a 1,5. As curvas de variação de transmitância possuem um grande efeito de histerese, mesmo a  $500 \text{ nm}$ , comportando-se de forma semelhante ao filme da Figura 5.3.

Em todas as densidades de corrente estudadas, obteve-se filmes cujos valores de  $E^0$  são aproximadamente iguais. As maiores diferenças foram observadas nas curvas de % TxE, onde um acentuado efeito de histerese foi encontrado. Além disso, nota-se que o sentido das curvas % TxE (com respeito ao sentido da varredura de potencial) varia com a densidade de corrente usada na síntese do filme. Estes resultados são provavelmente causados por diferenças morfológicas no material (capítulo 2), afetando os processos de relaxação da cadeia de anéis pirrólicos.

A caracterização dos filmes de PPIDBS foi feita entre  $-0,75$  e  $0,55 \text{ V}$  porque esperava-se a detecção de dois picos anódicos como ocorre com o polímero dopado com dodecilsulfato.<sup>10,1</sup> Como nenhum pico acima de  $0,0 \text{ V}$  foi observado, decidiu-se fazer a varredura extendendo-se o potencial até  $1,00 \text{ V}$ . Na Figura 5.6 tem-se a curva voltamétrica para um filme preparado a  $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  ciclado entre  $-0,75$  e  $1,00 \text{ V}$ . A curva apresenta um sistema de picos como nas varreduras anteriores, porém acima de  $0,25$  ocorre um acentuado acréscimo da corrente e um pequeno ombro a  $0,90 \text{ V}$ . A presença deste segundo pico anódico pode ser mais claramente vista através das curvas de % T x E, onde se observa que o efeito de histerese aumenta com o comprimento de onda. Este segundo pico se deve a uma super-oxidação. Pelo espectro de absorção da Figura 5.1 nota-se que o filme polarizado a  $1,00 \text{ V}$  possui duas absorções intensas a  $530$  e  $700 \text{ nm}$ . A pequena histerese a  $500 \text{ nm}$  mostrada na Figura 5.6 sugere que nestas condições, a cinética de formação e redução de *polarons* é rápida, enquanto a  $700 \text{ nm}$  o forte efeito de histerese é provavelmente causado pela maior oxidação da cadeia, o que equivale a uma maior localização das duplas ligações.

A fim de se estudar o efeito do eletrólito nas propriedades electrocrômicas, filmes de PPIDBS sintetizados a  $5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  foram ciclados em soluções de  $\text{NaCl}$  e  $\text{LiCl}$   $1,0 \text{ M}$  entre  $-0,75$  e  $1,00 \text{ V}$ , Figuras 5.7 e 5.8. Estas indicam que o eletrólito influencia tanto a eletroatividade como as propriedades electrocrômicas. O

voltamograma para o filme ciclado em NaCl (Figura 5.7) mostra dois picos catódicos e um pico anódico largo como observado com o filme suportado em Platina.

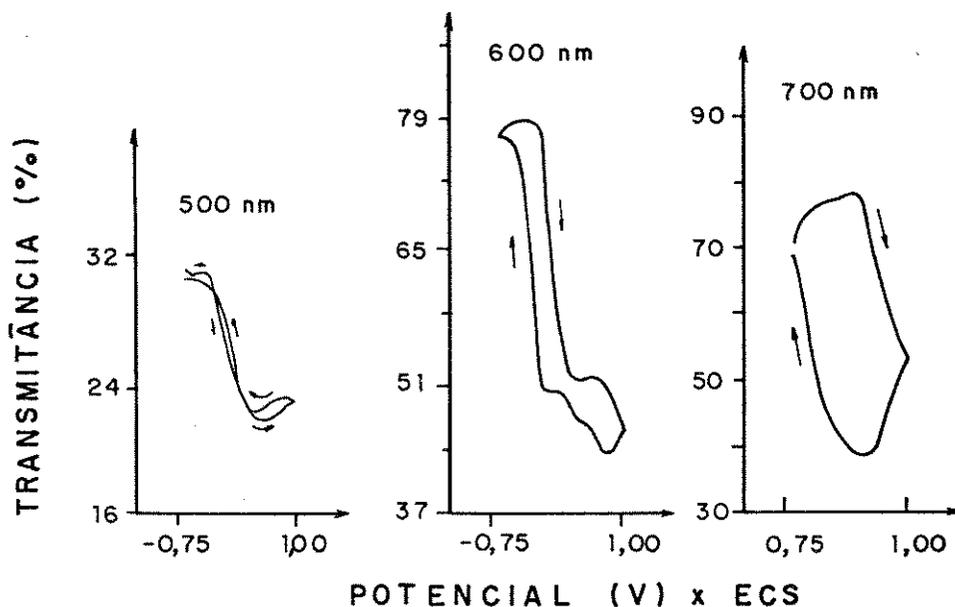
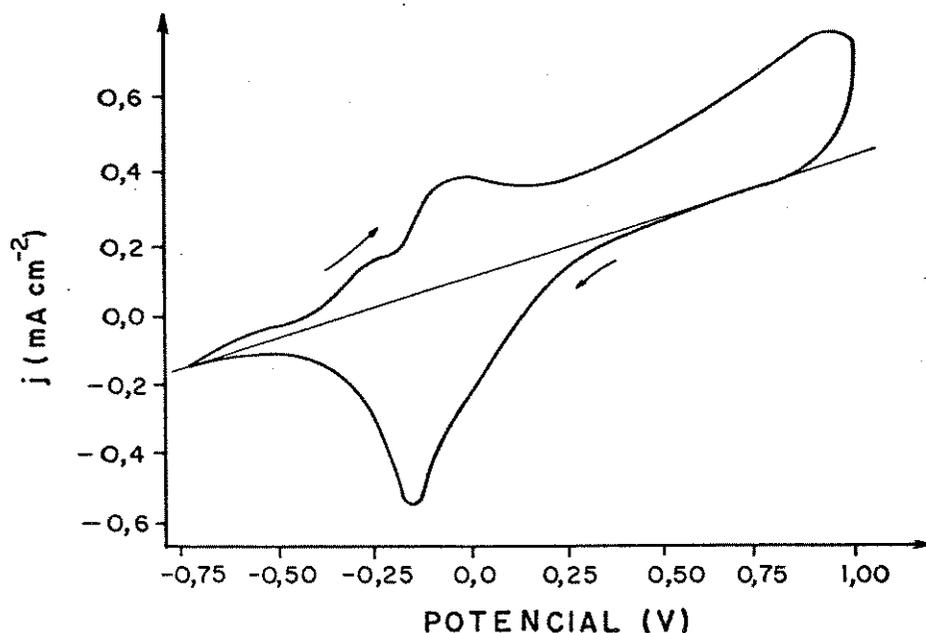


Figura 5.6 - Voltamograma e % T x E para um filme crescido a  $5,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .  $E_i = -0,75$  e  $E_f = 1,00$  V. KCl 1,0 M.  $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

As curvas de % T x E mostram um efeito de histerese mais acentuado a 500 que a 700 nm. Segundo o modelo para a reação redox proposto por Pernaut<sup>4</sup> os potenciais padrões para a oxidação do

polímero neutro em polarons e estes em bipolarons são muito próximos. Os picos catódicos da Figura 5.7 estão separados por 0,250 V. Porém a concentração de bipolarons é evidenciada pela grande variação de transmitância a 700 nm. A presença de dois picos catódicos deve ser causada por íons diferentemente adsorvidos na cadeia, os quais dificultariam a difusão do cátion durante a redução do polímero.

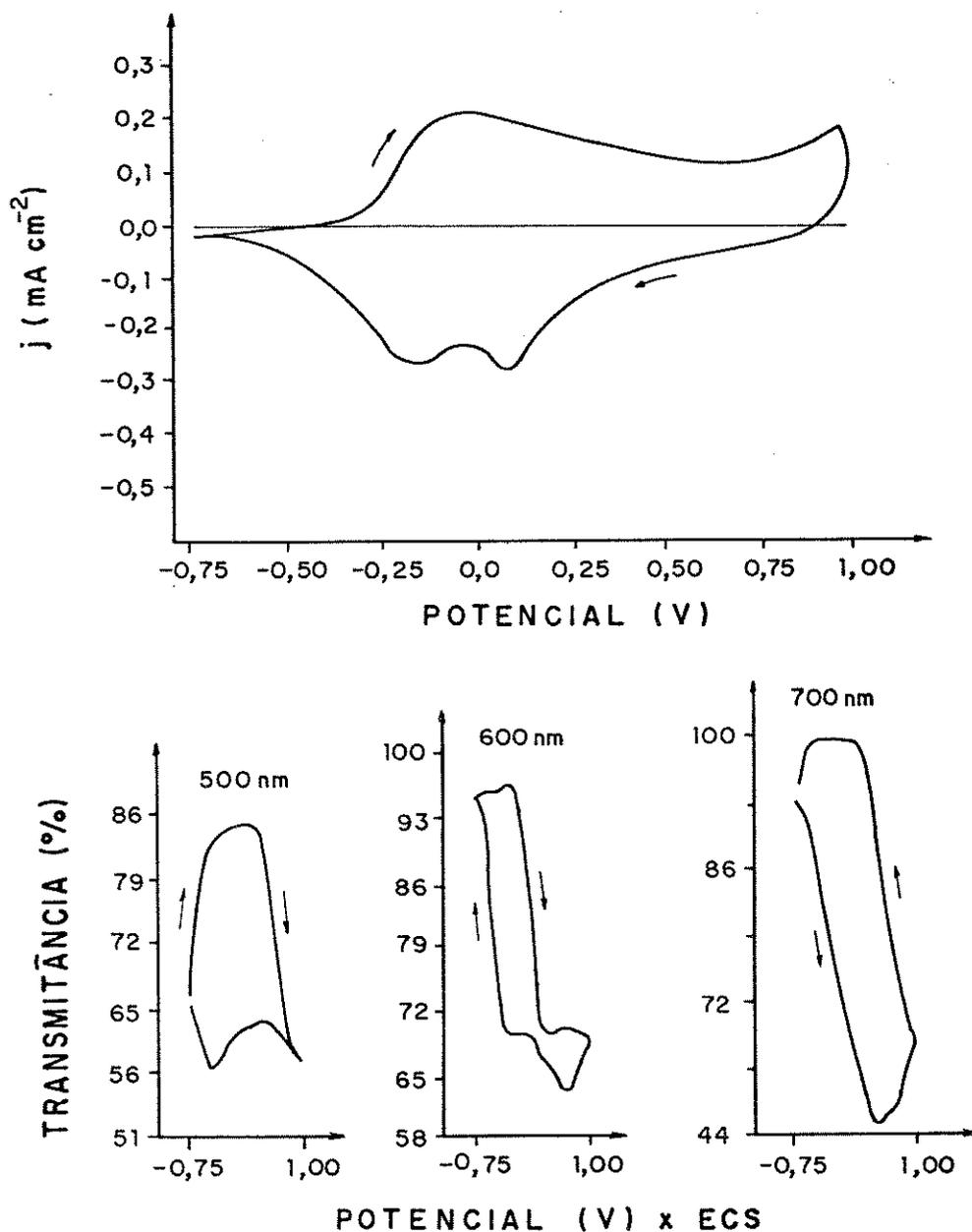


Figura 5.7 - Voltamograma e % T x E para o PPiDBS ciclado em NaCl.  
 $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Um comportamento semelhante foi verificado para o filme ciclado em LiCl (Figura 5.8). Um ombro na varredura catódica pode ser visto entre -0,2 e -0,4 V. As curvas de % T x E mostram um pequeno efeito de histerese, contudo observa-se a presença de *loopings*, principalmente na região de potencial acima de 0,0 V, que podem ser atribuídos à processos de relaxação dos anéis pirrólicos.

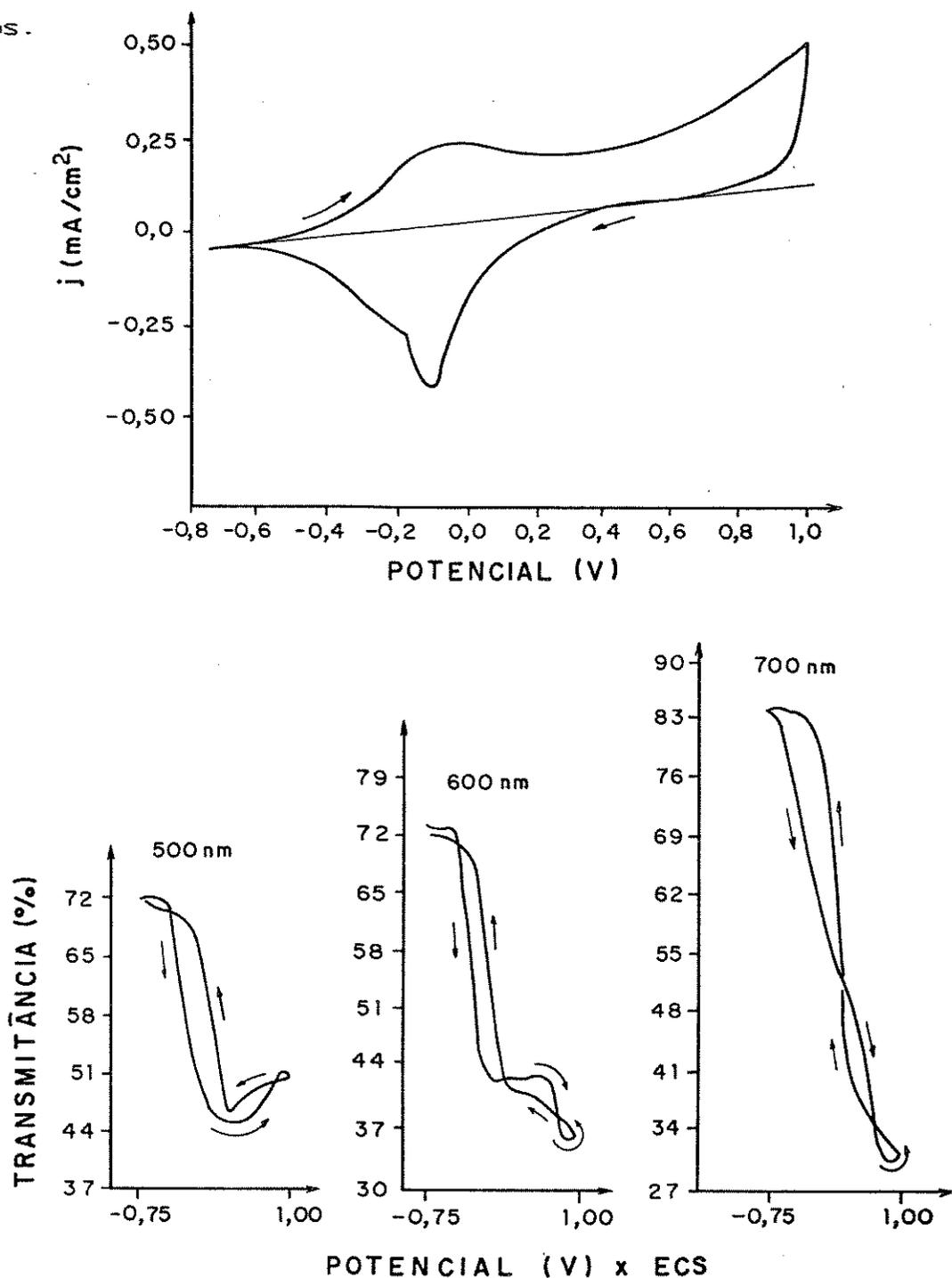


Figura 5.8 - Voltamograma e %T x E para o filme ciclado em LiCl.  
 $\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Os resultados obtidos demonstram que as propriedades eletrocromicas são afetadas pelas condições de síntese do polímero e pelo eletrólito. Este provavelmente influencia os processos de relaxação da cadeia durante a redução. Os experimentos realizados, embora auxiliem a compreensão das etapas envolvidas na oxidação e redução da cadeia polimérica, não fornecem dados sobre a estabilidade eletrocromica; um parâmetro importante para a sua utilização em dispositivos.

Como foi visto no Capítulo 3, a espessura do filme tem um importante papel na eletroatividade do PPI. Os filmes estudados nesta primeira parte foram sintetizados a densidade de carga controlada; isto contudo, não garante que todos fossem da mesma espessura. Por isso foram crescidos dois filmes, um a 1,0 e outro a 5,0 mA.cm<sup>-2</sup>, monitorando-se a transmitância (40 %) a 700 nm. Este experimento (e todos a seguir) foram executados em um equipamento descrito no item 5.3B, que permitiu obter dados de transmitância para vários ciclos de oxidação/redução. Ambos os filmes foram ciclados em KCl 1,0 M, sendo as respostas i/E e % T/E mostradas na Figura 5.9.

Os dados da Figura 5.9A diferem daqueles apresentados na Figura 5.3. Embora os filmes tenham sido preparados na mesma densidade de corrente (1,0 mA.cm<sup>-2</sup>), o filme da Figura 5.9A consumiu uma densidade de carga de polimerização maior, ou seja, é mais espesso e conseqüentemente o caráter difusional da cinética do processo redox é mais acentuado. Os transientes na Figura 5.9 mostram que filmes preparados a baixas densidades de corrente perdem suas propriedades mais rapidamente que aqueles a altas densidades. Após 10 ciclos voltamétricos a Figura 5.9A mostra uma variação de transmitância de 10 %, enquanto uma variação de 35 % é verificada na Figura B, ou seja, filmes preparados a altas densidades de corrente são mais estáveis. Outro dado interessante é que com a ciclagem o efeito de histerese na transmitância diminui, indicando um equilíbrio entre *polarons* e *bipolarons*.

Com os dados da Figura 5.9B, observa-se que filmes preparados a 5,0 mA.cm<sup>-2</sup> possuem melhor propriedade eletrocromica do ponto de vista de estabilidade e variação de transmitância. Dessa forma, sintetizou-se filmes nesta densidade de corrente com diferentes

densidades de carga de síntese (25, 50 e 75  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), isto é, diferentes espessuras, os quais foram caracterizados por técnicas cronoamperométricas.

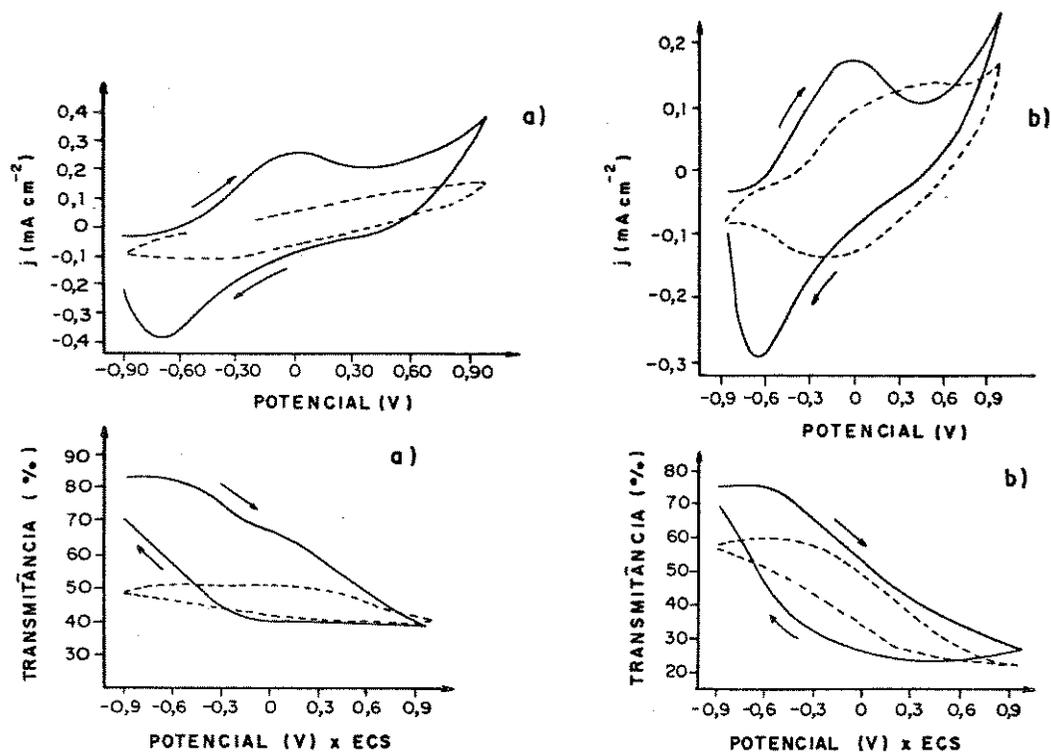


Figura 5.9 - Voltamogramas e % T x E para filmes crescidos até 40 % de T. a) 1,0 e b) 5,0  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .  $\lambda = 700 \text{ nm}$  (—) 1<sup>o</sup>; (- - -) 10<sup>o</sup> ciclo.

Na Figura 5.10 se tem os transientes de corrente e transmitância em função do tempo para um filme polimerizado a 25  $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . As curvas mostram que, embora a resposta em corrente diminua após 10 ciclos, a transmitância a 700 nm permanece inalterada. Outro dado interessante é que o processo de clareamento (redução) do filme se dá mais rapidamente que o processo de escurecimento (oxidação).

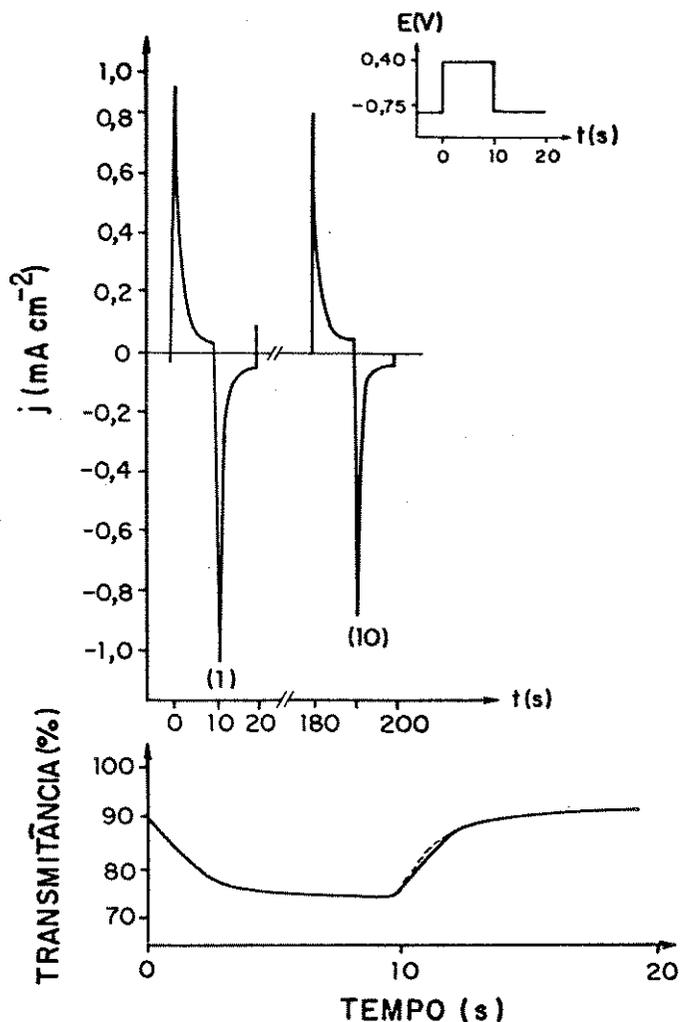


Figura 5.10 - Transientes  $i/t$  e %  $T/t$ .  $Q_s = 25 \text{ mC.cm}^{-2}$   $\lambda = 700 \text{ nm}$ . Tempo do pulso 10 s. (—) 1<sup>o</sup>; (- - -) 10<sup>o</sup> ciclo.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 estão os transientes para filmes crescidos com 50 e 75  $\text{mC.cm}^{-2}$  respectivamente. Os transientes  $i/t$  da Figura 5.11 indicam que o filme tende a se degradar rapidamente. Após 10 ciclos de oxi-redução o filme perde cerca de 30 % de carga anódica, sendo o efeito degradativo menos intenso para o processo catódico. Os valores de transmitância também diminuem, indicando um escurecimento do filme. Estes dois fatos mostram que nestas condições a degradação ocorre pela perda de sítios ativos, isto é, o filme se oxida irreversivelmente. Isto pode se dar pela dificuldade dos íons em se difundirem no polímero.

Para o filme mais espesso este efeito não foi verificado, (Figura 5.12). Este comportamento pode ser consequência da difusão dos íons e o tempo de experimento. Os dados podem ser melhor

vistos em perfis de Abs em função da carga utilizada na síntese (Figura 5.13).

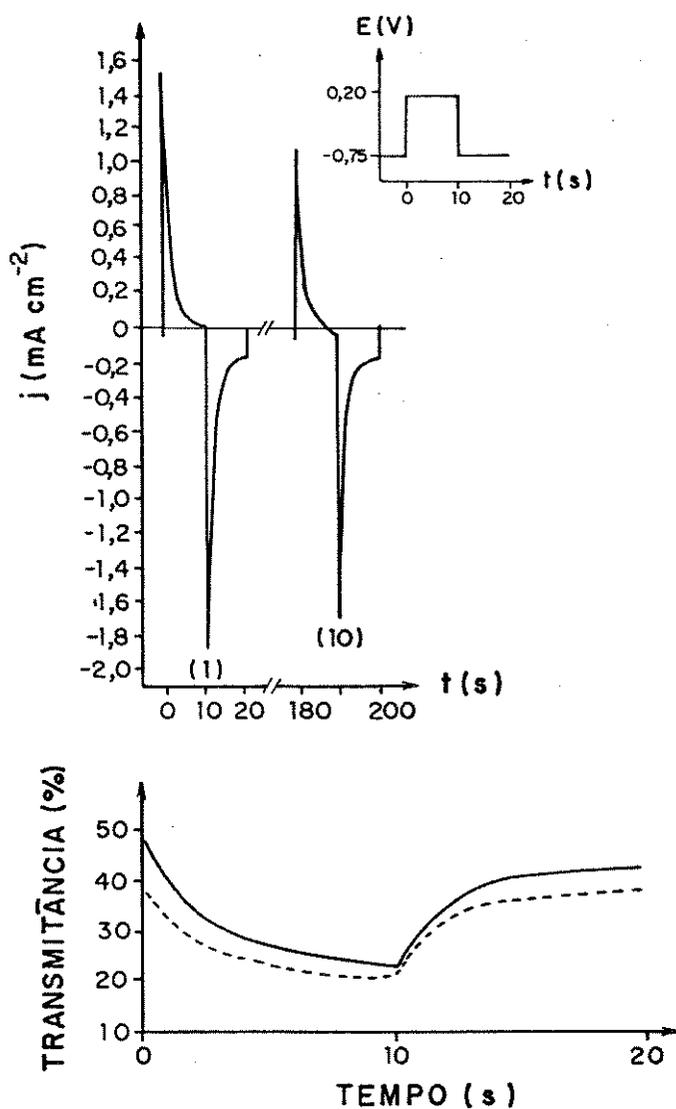


Figura 5.11 - Transientes  $i/t$  e  $\% T/t$ .  $Q_s = 50 \text{ mC. cm}^{-2}$   $\lambda = 700 \text{ nm}$ . Tempo de pulso 10 s. (—) 1<sup>o</sup>; (---) 10<sup>o</sup> ciclo.

Na Figura 5.13 se observa que a absorbância possui uma relação quase linear com a espessura. Esta perda de linearidade pode ser causado pela dificuldade dos sítios oxidados difundirem-se pelo filme.

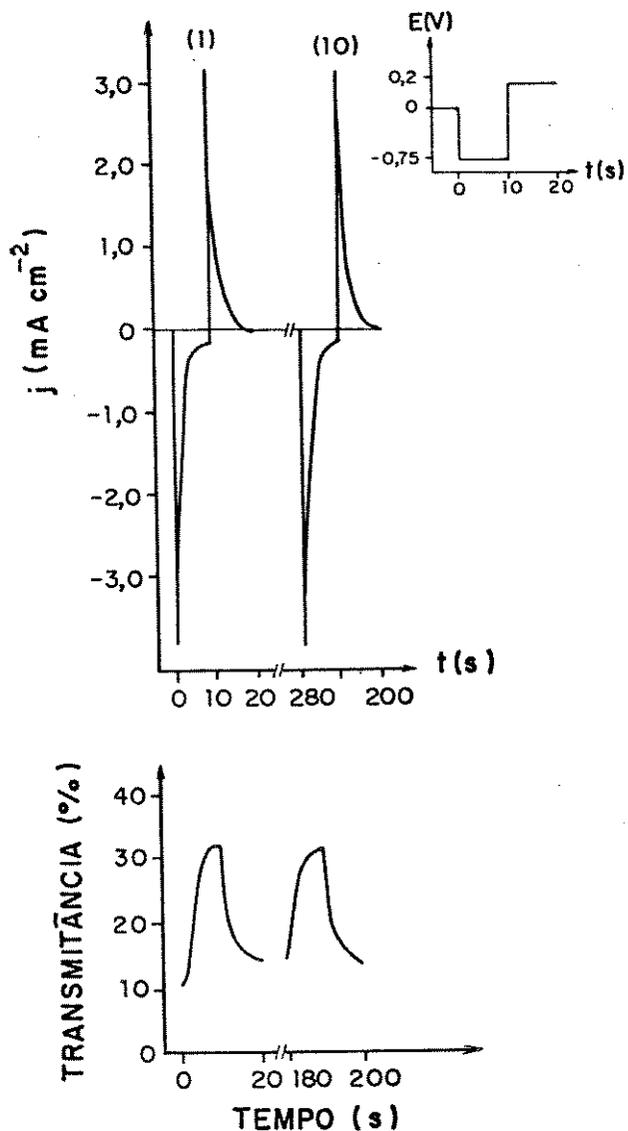


Figura 5.12 - Transiente  $i/t$  e  $\% T/t$ .  $Q_s = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ .  $\lambda = 700 \text{ nm}$ . Tempo de pulso 10 s.

Estudos sobre a ciclabilidade do material em solução de KCl 1,0 M foram realizados por cronoamperometria com vários filmes. Obteve-se o melhor resultado com aquele preparado com  $75 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Após 300 ciclos de oxi-redução, o polímero ainda apresenta uma variação de transmitância e corrente constantes, Figura 5.14.

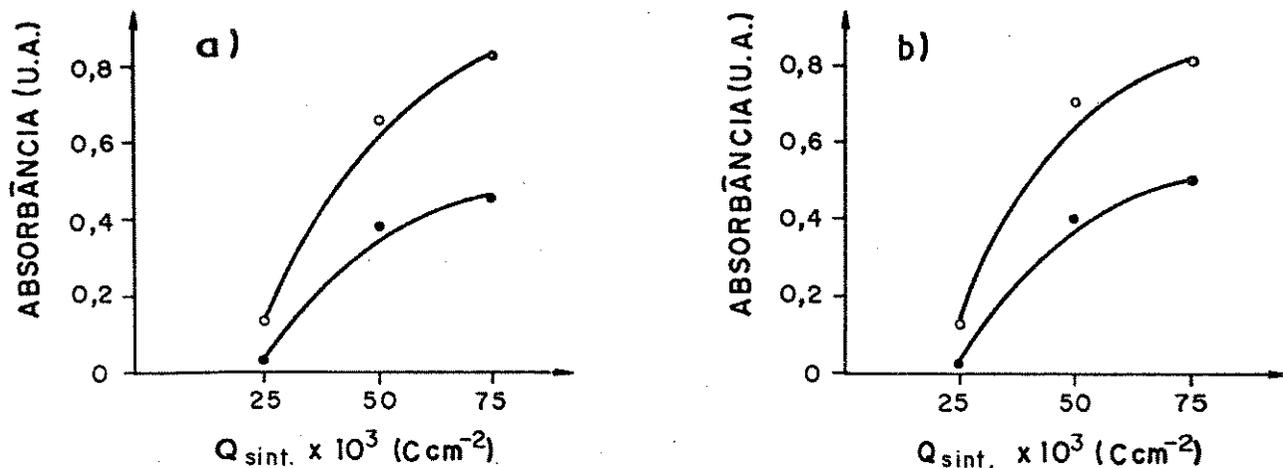


Figura 5.13 - Abs  $\times$   $Q_s$ . A) 1<sup>o</sup> ciclo; B) 10<sup>o</sup> ciclo.  $\circ$  oxidação e  $\bullet$  redução.  $\lambda = 700$  nm.

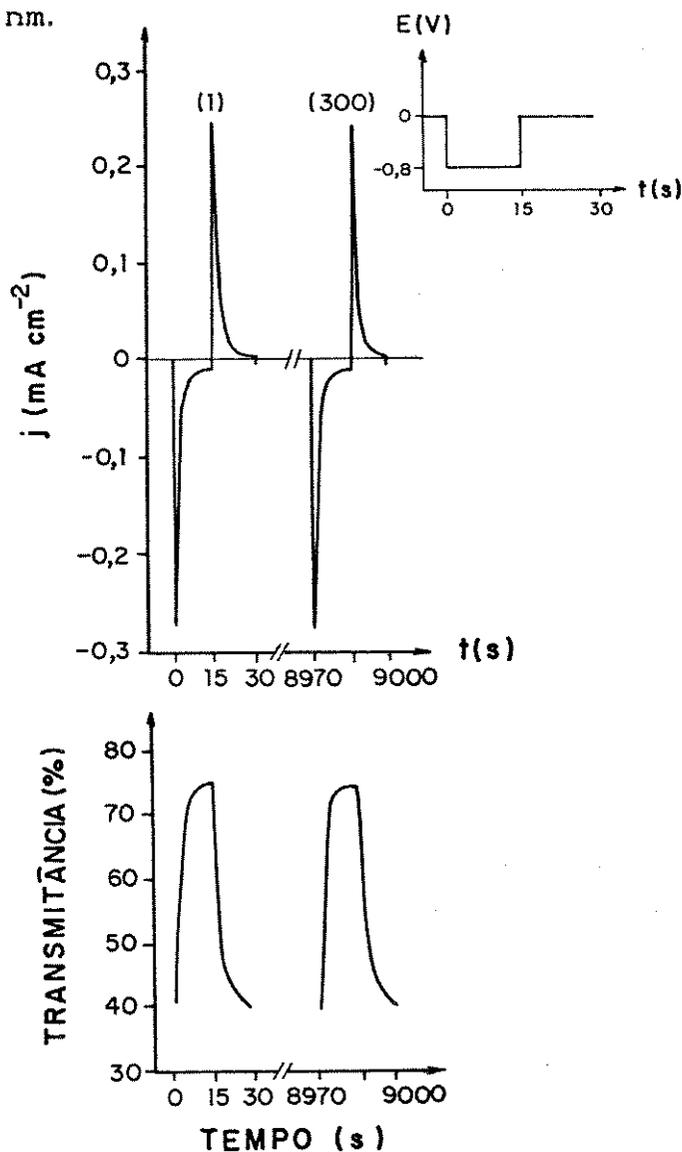


Figura 5.14 - Estabilidade electrocrômica de um filme preparado a  $5,0$  mA. cm<sup>-2</sup> e  $Q_s = 75$  mC. cm<sup>-2</sup>.  $\lambda = 700$  nm. Tempo de pulso 15 s.

Experimentos por períodos mais longos foram realizados com um filme polimerizado com  $25 \text{ mC.cm}^{-2}$ . O equipamento utilizado é descrito no item 5.3A. Utilizou-se um gerador de onda quadrada (Amel modelo 565) e um registrador X-T (Yokogawa 3021). Foram aplicados saltos de potencial de 0,40 a -0,60 V com intervalos de 10 s. Os resultados obtidos após 3600 ciclos são mostrados na Figura 5.15.

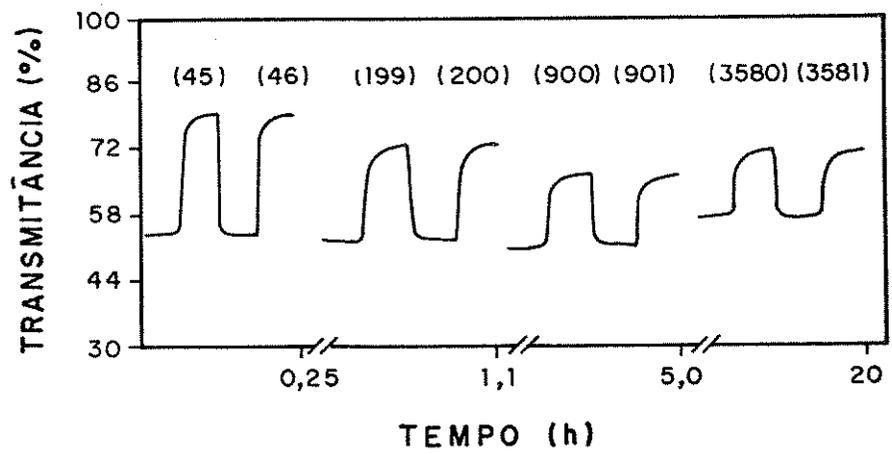
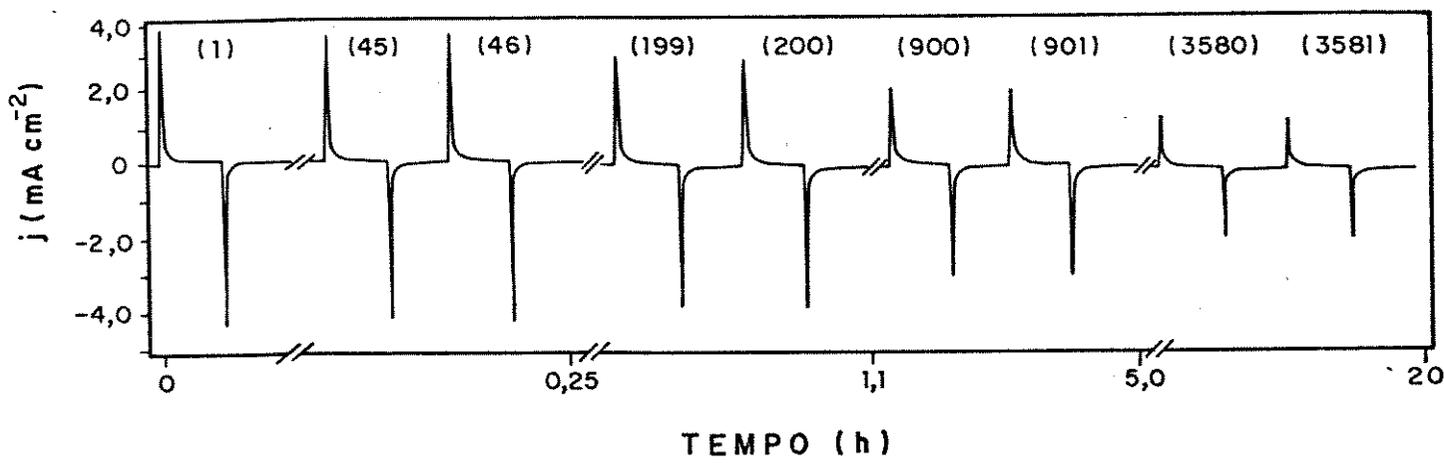


Figura 5.15 - Estabilidade electrocrômica para um filme crescido a  $25 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Os números em parêntesis são o número do ciclo.

Observa-se um rápido decaimento da carga anódica em função do número de ciclos. Como já mencionado, isto indica a perda de eletroatividade causada pela oxidação irreversível do polímero. O mesmo comportamento pode ser visto na variação de transmitância, onde um escurecimento do filme é verificado.

Um parâmetro utilizado para se determinar a aplicabilidade de um material em um dispositivo electrocrômico, é a eficiência

cromática,  $\eta_{EC}$  definida como a razão entre a <sup>-2</sup> variação de absorbância ( $\Delta A$ ) e a carga (Q) envolvida no processo em um determinado comprimento de onda, equação 01.

$$\eta_{EC} = \frac{\Delta A}{Q} \quad (01)$$

Os valores de carga anódica e catódica obtidos nas curvas  $i/t$  foram determinados com o auxílio de um planímetro. Os resultados encontrados em alguns experimentos são dados na Tabela 5.1.

O óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) é o material que possui melhor  $\eta_{EC}$  ( $140 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$  a 600 nm) sendo por isso um dos materiais mais estudados. Os dados listados na Tabela 5.1, embora com algum erro experimental, indicam que o PPIDBS é um material promissor para ser empregado em dispositivos eletrocromicos.

Qs (mC. cm <sup>-2</sup> )	1 <sup>o</sup> ciclo		10 <sup>o</sup> ciclo		Figura
	$\eta_{EC}^{ox}$	$\eta_{EC}^{rd}$	$\eta_{EC}^{ox}$	$\eta_{EC}^{rd}$	
25	40	50	50	115	5.10
50	110	200	65	80	5.11
75	550	92	410	410	5.12
75	150	110	210	110	5.14

Tabela 5.1 - valores de eficiência cromática ( $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ )  
 $\lambda = 700 \text{ nm}$ .

## 5.5 - Conclusões

O PPI foi depositado galvanostaticamente sobre ITO na forma de um filme. A síntese em solução aquosa de SDBS em diferentes densidades de corrente não conduziu a filmes uniformemente distribuídos na superfície do eletrodo. Isto se deve à diferenças na cinética de crescimento do filme, que leva a cadeias poliméricas com diferentes graus de polimerização. Conseqüentemente ocorrem mudanças estruturais que influenciam o processo de coloração e descoloração quando o material é submetido a uma varredura de potencial, alterando a formação de *polarons* e *bipolarons*. O eletrólito suporte utilizado também influencia estas propriedades, provavelmente afetando os processos de relaxação da cadeia.

A espessura do filme polimérico é um outro parâmetro que se deve considerar durante o processo de mudança de cor. A absorvância mostrou um comportamento quase linear com a espessura. O desvio da linearidade pode ser conseqüência da difusão dos sítios oxidados e/ou reduzidos da cadeia através do filme.

Do ponto de vista da sua aplicação em dispositivos eletrocromáticos o PPI/SDBS mostrou resultados promissores. Embora os dados de eficiência cromática sejam bons, a ciclabilidade do material ainda é muito baixa. Provavelmente devido à baixa aderência do filme ao substrato.

## 5.6 - Bibliografia

- <sup>1</sup>T. Kuwana, N. Winograd; em " *Electroanal. Chem.*"; ed. por A. Bard; Marcel Dekker, Inc.; vol 7; (1974), 29.
- <sup>2</sup>E. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz; *J. Electroanal. Chem.*; 149; 101; (1983).
- <sup>3</sup>S. Kuwabata, H. Yoneyama, H. Tamamura; *Bull. Chem. Soc. Jpn*; 57; 2247; (1984).
- <sup>4</sup>J.M. Pernaut, E. Genies; *J. Electroanal. Chem.*; 191; 111; (1985).
- <sup>5</sup>G. Zotti, G. Schiavon; *Synth. Met.*; 30; 151; (1989).
- <sup>6</sup>Y. Tezuka, K. Aoki, K. Shinozadi; *Synth. Met.*; 30; 369; (1989).  
Cs. Visy, J. Lukkari, T. Pajunen, J. Kankare; *Synth. Met.*; 33; 289; (1989).
- <sup>8</sup>Cs. Visy, J. Lukkari, T. Pajunen, J. Kankare; *Synth. Met.*; 39; 61; (1990).
- <sup>9</sup>T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano; *J. Electrochem. Soc.*; 135; 1071; (1988).
- <sup>10</sup>M.-A. De Paoli, S. Panero, P. Prospero, B. Scrosati; *Electrochimica Acta*; 35; 1145; (1990).
- <sup>11</sup>M.-A. De paoli, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati; *Adv. Mat.*; 2; 480; (1990).
- <sup>12</sup>Valmir F. Juliano; Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP; (1991).
- <sup>13</sup>C. Zong, K. Doblhofer; *Electrochimica Acta*; 35; 1971; (1990).

### ESTUDO ELETROGRAVIMÉTRICO

#### 6.1 - Introdução

Como foi amplamente discutido nos capítulos anteriores, a ciclagem eletroquímica do PPI é acompanhada da entrada e saída de íons no filme polimérico. Este processo provoca variações na massa total do polímero. O monitoramento dessa variação é uma estratégia que pode fornecer informações sobre a natureza do íon participante do processo difusivo.

Alguns trabalhos são encontrados na literatura onde experimentos eletroquímicos foram feitos com o eletrodo de trabalho conectado a uma balança analítica.<sup>1,2</sup> Nestas condições, comprovou-se que o PPI dopado com o ânion perclorato, quando oxidado aumenta de massa e quando reduzido perde massa. Os resultados mostraram que a variação de massa é causada pela difusão do íon  $\text{ClO}_4^-$  solvatado. Além disso nenhuma evidência de que cátions participassem do processo foi encontrada. Porém, quando o dopante usado foi o ânion hexafluorarsenato, os dados mostraram que em potenciais muito catódicos deve ocorrer difusão de cátions para dentro da matriz de PPI; este comportamento foi atribuído à presença de íons  $\text{AsF}_6^-$  que são fortemente ligados à matriz e não são liberados.

Dados semelhantes têm sido obtidos utilizando-se a técnica da microbalança a cristal de quartzo.<sup>3,4,5</sup> O estudo da participação de cada íon no processo redox tem demonstrado que a medida que o tamanho do dopante aumenta, cresce a contribuição do cátion no processo difusivo. Para o PPI dopado com ânions como poli(estireno sulfonato), Smyrl<sup>4</sup> observou que no início da oxidação ocorre a saída do cátion, enquanto logo após o potencial de pico da voltametria inicia-se a inserção do ânion. No início do processo catódico ocorre a saída do ânion e a entrada do cátion, a fim de manter a eletroneutralidade de cargas, pois o polieletrólito permanece na matriz e a cadeia pirrólica está com carga zero. O tamanho do íon dopante também influencia esta característica do

processo difusional. PPI dopado com perclorato ou poli(estirenosulfonato) apresentam, como processo principal, a difusão do ânion e do cátion, respectivamente. Contudo PPI dopado com TOS (dopante de tamanho médio) ambos os processos ocorrem.

Embora os dados da literatura confirmem a difusão dos íons na matriz de PPI, para o polímero dopado com ânions de alto peso molecular a dependência do processo de compensação de cargas com o tamanho do cátion não está esclarecida.

Uma microbalança a cristal de quartzo é um detector bastante sensível a pequenas variações de massa (da ordem de  $10^{-9}$ g) que possam ocorrer na interface eletrodo/solução. Contudo, não é muito seletivo, respondendo a qualquer variação de massa interfacial. Sua principal vantagem baseia-se na sua resposta quantitativa. Avanços recentes na instrumentação tornam possível a sua aplicação na detecção de sistemas líquidos.<sup>6</sup>

Uma microbalança é caracterizada por um cristal piezoelétrico de quartzo. Este cristal é conectado a dois eletrodos ligados à sua superfície. Estes eletrodos são utilizados para induzir um campo elétrico oscilante perpendicular à superfície. Este campo oscilante produz uma vibração mecânica, uma onda estacionária, no interior do cristal de quartzo. A direção desta oscilação dependerá da orientação do retículo cristalino do cristal no campo elétrico.<sup>6</sup>

Para um cristal de quartzo com uma dada espessura, a facilidade para se induzir uma oscilação mecânica varia com a frequência de oscilação. As frequências de oscilação elétrica e mecânica situam-se a uma frequência característica chamada frequência fundamental, que, dependendo da espessura do cristal, varia de 2 a 20 MHz.<sup>6</sup>

Esta frequência de oscilação do par mecânico/elétrico depende de vários fatores. Dentre estes o de maior interesse no estudo de sistemas eletroquímicos é a variação da frequência com mudanças de massa de uma camada adsorvida ou de um filme fino depositado no eletrodo.<sup>6</sup>

Para muitos casos, variações de massa interfacial estão relacionadas à frequência de oscilação do quartzo através da equação de Sauerbrey (equação 01). Pela equação a variação da

frequência de oscilação ( $\Delta f$ ) é função da variação da massa interfacial por unidade de área ( $\Delta A$ ). A equação mostra que a frequência diminui com o aumento de massa. Os outros parâmetros da equação 01 são valores constantes:  $f_0$  é a frequência fundamental do quartzo,  $n$  o número de harmônicas,  $\rho_q$  a densidade do quartzo e  $\mu_q$  o módulo de cisalhamento do quartzo.<sup>6</sup>

$$\Delta f = \frac{-2 \Delta m n f_0^2}{A (\mu_q \rho_q)^{1/2}} \quad (01)$$

A equação de Sauerbrey é válida somente quando não existe deformações na superfície onde ocorre a reação redox, como por exemplo em filmes poliméricos amorfos.<sup>6</sup>

## 6.2 - Objetivos

A utilização de microbalança a cristal de quartzo acoplada a experimentos eletroquímicos permite determinar *in situ* variações de massa do eletrodo concomitantemente à reação redox. Nesta etapa empregou-se esta técnica para determinar as espécies iônicas que se difundem na matriz do PPI, assim como a sua estequiometria durante o processo redox. Com isso elucidamos a participação do cátion e do ânion. O estudo foi feito com o PPI dopado com o ânion DS, cuja curva voltamétrica apresenta-se menos complexa que para o PPIDBS

### 6.3 - Parte Experimental

O filme de PPI foi depositado em um eletrodo de ouro pela aplicação de uma corrente constante de  $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  em uma solução aquosa de pirrol  $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  e SDS  $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Após a síntese o filme foi lavado com água destilada e colocado em uma cela eletroquímica contendo soluções aquosas de  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KCl}$  ou  $\text{CeCl}$   $0,1 \text{ M}$ . Um fio de Platina foi utilizado como contra eletrodo e todos os potenciais referem-se ao ECS. A caracterização eletroquímica foi feita por voltametria cíclica. A variação de corrente foi registrada simultaneamente à mudanças de massa em função do potencial.

O eletrodo de trabalho foi um disco de quartzo "At-cut" (frequência de ressonância 6 MHz) com 16 mm de diametro, sobre o qual foi depositado uma camada de ouro em ambos os lados (área do eletrodo  $0,2 \text{ cm}^2$ ). O disco piezoelétrico foi montado em um suporte de Teflon e uma das faces de ouro (em contato com a solução eletrolítica) foi conectada a um circuito oscilador e a um potenciostato (Ommimetra modelo PG - 05). O deslocamento da frequência de ressonância foi medido com um contador universal de tempo -frequencímetro- (Stanford Research System modelo SR620) e os dados registrados em um registrador X-Y de duas penas (Hewlett Packard X-Y modelo 7046B).

Como será mostrado a seguir, a massa do filme depositado é função linear da carga de polimerização. As espessuras dos filmes são pequenas comparadas com a espessura do cristal de quartzo e os filmes comportam-se rigidamente, assim pôde-se utilizar a equação de Sauerbrey simplificada que relaciona diretamente a variação de massa com o deslocamento da frequência de ressonância, equação 02, onde  $\Delta f$  é o deslocamento da frequência em Hz,  $\Delta m$  é a variação de massa em  $\text{g.cm}^{-2}$  e  $K$  vale  $5,2 \times 10^7 \text{ Hz.cm}^2.\text{g}^{-1}$ , determinado pela calibração do cristal de quartzo pelo método de deposição de prata.<sup>7</sup>

$$\Delta f = - K \Delta m$$

(02)

#### 6.4 - Resultados e Discussão

A Figura 6.1 mostra a variação de massa em função da carga para a eletropolimerização do pirrol na presença de SDS. Durante a síntese do polímero o potencial foi de 0,7 V. A região inicial da curva ( $Q$  menor que  $0,015 \text{ C.cm}^{-2}$ ) corresponde ao processo de nucleação, enquanto a região linear ( $Q$  maior que  $0,020 \text{ C.cm}^{-2}$ ) corresponde ao processo de crescimento do filme. O polímero obtido encontra-se no estado oxidado, neste caso a carga consumida no processo de crescimento possui duas contribuições: i) a formação do filme e ii) a oxidação do mesmo. Sabendo-se que a reação de polimerização consome dois elétrons, a carga envolvida no processo é dada pela equação 03, onde  $n$  é o número de moles eletropolimerizados,  $z$  o número de elétrons e  $F$  a constante de Faraday.

$$Q_p = n z F = n 2 F \quad (03)$$

Supondo-se que um elétron está envolvido no processo de oxidação do polímero, e que o grau de dopagem do material é de 33 %, a carga consumida no processo será dada pela equação 04:

$$Q^{ox} = \frac{n 1 F}{3} \quad (04)$$

Dessa forma a carga total envolvida no processo de formação do polímero é dada pela equação 05.

$$Q_s = Q_p + Q^{ox} = \frac{7 n F}{3} \quad (05)$$

O ganho total de massa é dado pela equação 06, onde  $M_{Pi}$  é o peso molecular do pirrol ( $67 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $M_{DS}$  é o peso molecular do dodecilsulfato ( $265 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e  $M_H$  o peso molecular do hidrogênio.

$$\Delta m = n \left( M_{Pi} + \frac{1}{3} M_{DS} - 2 M_H \right) \quad (06)$$

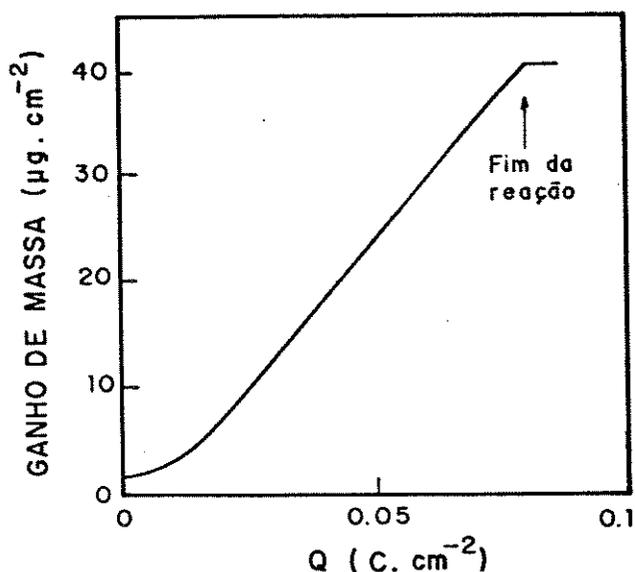


Figura 6.1 - Variação de massa durante a eletropolimerização do filme de PPI DS. Dens. de corrente =  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Fazendo-se a razão entre a carga de síntese ( $Q_s$ ) e o ganho total de massa obtém-se:

$$\frac{\Delta(\Delta m)}{\Delta Q} = \frac{3 M_{PI} + \frac{1}{3} M_{DS} - 2 M_H}{7 F} \quad (07)$$

Dessa forma o valor calculado é de  $0,68 \text{ mg.C}^{-1}$ . O valor experimental, obtido da inclinação da região linear da Figura 6.1, obtém-se  $0,6 \text{ mg.C}^{-1}$ , o que sugere uma eficiência da reação de polimerização de 88 %. Contudo fazendo-se os cálculos assumindo um grau de dopagem de 25 %, esta eficiência é de 99 %, isto é, o grau de dopagem do polímero obtido nestas condições está entre 30 e 25%, indicando que a eficiência da reação é satisfatória.

Os transientes  $i/E$  e  $\Delta m/E$  obtidos simultaneamente em experimentos voltamétricos em  $\text{KClO}_4$  são mostrados na Figura 6.2. Na curva  $\Delta m/E$  observa-se claramente que a massa do filme decresce durante a varredura anódica, na região dentre  $-0,65$  e  $-0,45 \text{ V}$  (início do processo de oxidação). Após este potencial a massa ainda varia progressivamente até alcançar um valor constante. Durante a varredura catódica um aumento de massa é observado a partir de  $-0,45 \text{ V}$ .

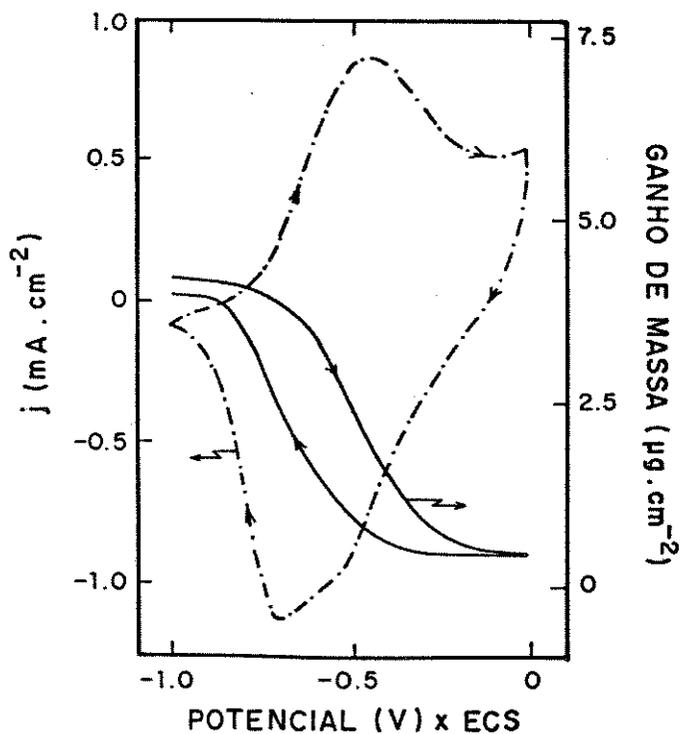


Figura 6.2 - Transientes  $i/E$  e  $\Delta m/E$  de um filme de PPI DS em  $KClO_4$ .  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

A fim de elucidar o papel do cátion e do ânion no processo redox, foram feitos experimentos com  $KCl$  e  $CaCl_2$ , sendo obtidos o mesmo comportamento dos transientes da Figura 6.2. Para se comparar o comportamento eletroativo dos filmes de PPI DS nos diferentes eletrólitos, escolheu-se a representação  $\Delta m$  versus  $[Q/F]$ , pois a partir da inclinação deste tipo de gráfico, é possível determinar a relação entre o peso molecular das espécies e o número de elétrons envolvidos na reação de acordo com as equações 08 e 09.

$$Q = n z F \quad \text{e} \quad \Delta m = n \sum_i M_i \quad (08)$$

$$\text{Assim,} \quad \Delta m = \frac{\sum_i M_i}{z} \times \frac{Q}{F} \quad (09)$$

A densidade de carga foi calculada, a partir da área sob a curva voltamétrica (Figura 6.2) para cada potencial, utilizando-se

um planímetro. Na Figura 6.3 são mostrados os diagramas  $\Delta m$  versus  $[Q/F]$  para os três eletrólitos estudados.

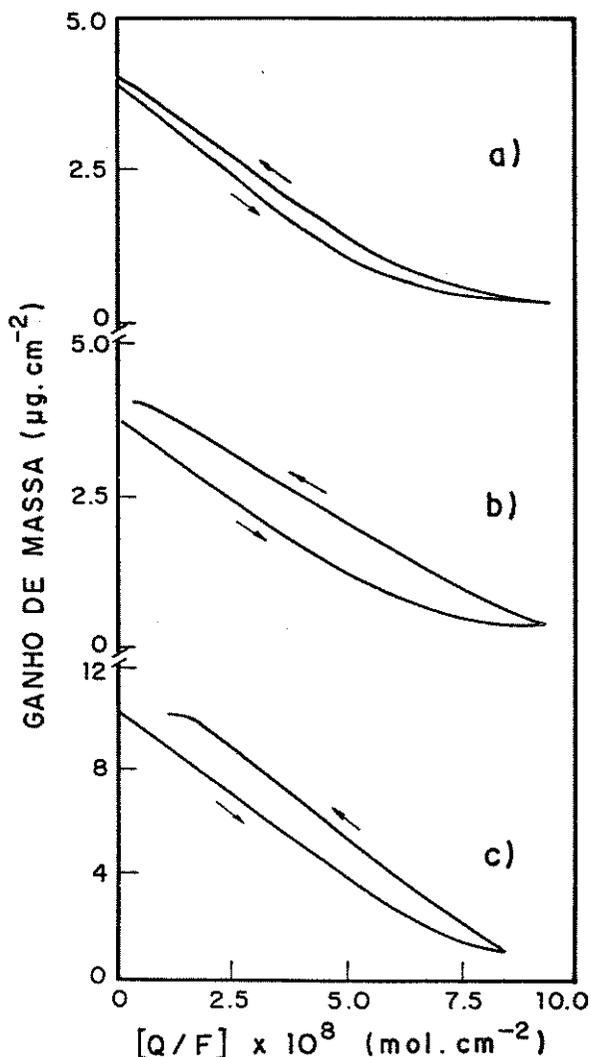


Figura 6.3 -  $\Delta m$  em função de  $[Q/F]$  para os três eletrólitos: a)  $\text{KClO}_4$ ; b)  $\text{KCl}$  e c)  $\text{CeCl}$ .

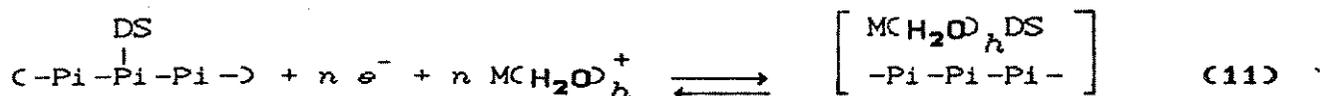
Uma relação linear é observada entre 0 e  $5 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$  tanto para o processo de oxidação como para redução. A inclinação das retas é aproximadamente igual para as soluções de  $\text{KClO}_4$  e  $\text{KCl}$ , porém uma inclinação mais alta é observada para a solução de  $\text{CeCl}$ . Este fato indica que no processo redox observado, a expulsão e incorporação do cátion devem ser considerados. Contudo, a partir de  $5 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$  ( $-0,6 \text{ V}$ ), a inclinação começa a diminuir; assim é necessário se considerar a incorporação/expulsão do ânion presente em solução.

Tomando-se a região linear da curva, é possível demonstrar a

troca de cátions que ocorre entre o filme de PPI DS e o eletrólito. Reescrevendo-se a equação 09 e considerando que o cátion solvatado é a espécie participante do processo difusivo, obtém-se a equação 10, onde  $M_M^+$  é a massa molecular do cátion e  $h$  é o número de moléculas de água ligadas ao cátion.

$$\Delta m = \frac{(M_M^+ + h M_{H_2O})}{z} \times \frac{Q}{F} \quad (10)$$

Assumindo-se que o ânion DS permanece imobilizado na matriz de PPI durante o processo redox, a reação global entre -1,0 e 0,0 V pode ser descrita pela equação 11.



Para a ciclagem em KCl e  $\text{KClO}_4$  o valor da inclinação é  $\approx 65 \text{ g.mol}^{-1}$ . Assumindo-se  $z=1$ , o número de moléculas de hidratação do íon  $\text{K}^+$  no processo redox é de 1,5. No caso da ciclagem em  $\text{CsCl}$ , o valor da inclinação é de  $135 \text{ g.mol}^{-1}$ , indicando que o íon  $\text{Cs}^+$  participa no processo sem moléculas de hidratação; este fato também demonstra que no início somente a natureza do cátion é importante.

A fim de elucidar a participação do ânion no processo de oxi-redução, realizou-se experimentos na faixa de -1,00 a 0,65 V, onde um segundo processo de oxidação ocorre.

Na Figura 6.4 estão as curvas voltamétrica e de variação de massa registradas simultaneamente entre -1,00 e 0,65 V para um filme de PPI DS em  $\text{KClO}_4$  0,1M. O voltamograma mostra dois picos anódicos a -0,5 e 0,4 V com os respectivos picos catódicos. A resposta em variação de massa mostra, entre -1,0 e 0,0 V, o mesmo comportamento observado anteriormente. Contudo, quando o segundo processo de oxidação se inicia, ocorre um aumento de massa, sendo que no respectivo processo catódico uma perda de massa ocorre.

A análise dos transientes  $i/E$  e  $\Delta m/E$  para os três eletrólitos foi feita em função da equação 09, usando-se uma representação  $\Delta m$  vs  $[Q/F]$  da mesma forma da Figura 6.3. Os resultados obtidos são

mostrados na Figura 6.5. Para uma análise mais fácil do processo, dividiu-se as curvas em quatro partes diferentes: A, B, C e D. A faixa de potencial correspondente a cada uma das partes é mostrada na Figura 6.4. Na Figura 6.5 pode ser notado que cada região possui uma região onde existe uma relação linear entre  $\Delta m$  e  $[Q/F]$ . A Tabela 6.1 mostra os valores para as inclinações determinadas na Figura 6.5. O sinal de  $\Delta m$  é positivo para um ganho de massa e negativo para a perda de massa; o sinal de  $Q$  é positivo no processo de oxidação e negativo na redução.

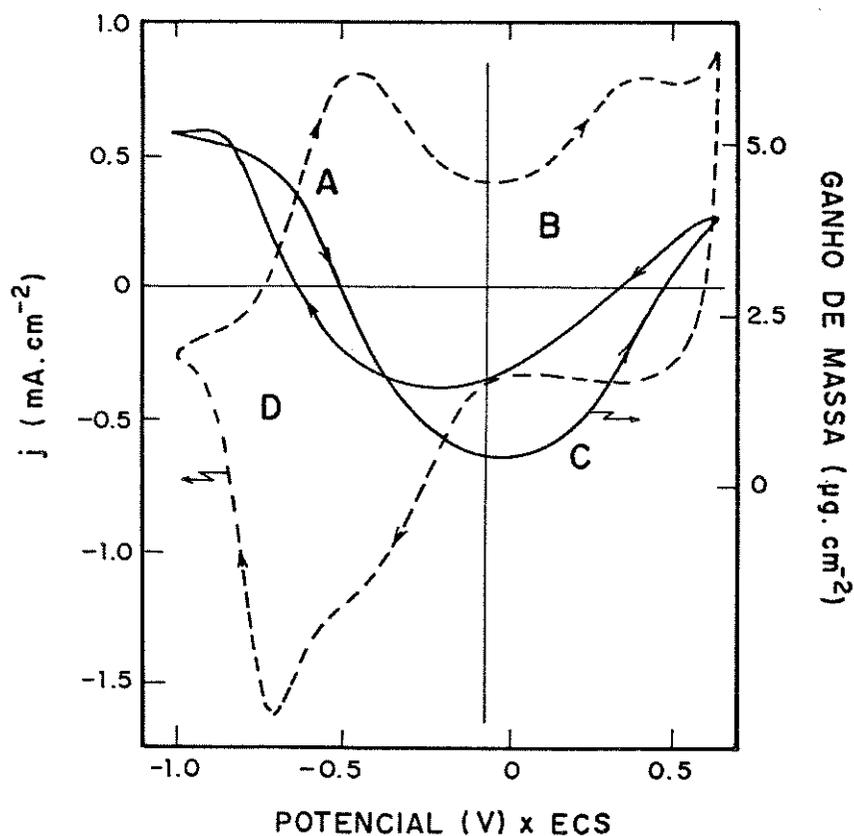


Figura 6.4 - Transientes  $i/E$  e  $\Delta m/E$  registrados entre -1,00 e 0,65 V em  $KClO_4$  para um filme de PPI DS.  $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Eletrólito	A	B	C	D
$KClO_4$	-70	40	102	-50
KCl	-70	21	50	-50
CsCl	-135	4	45	-135

Tabela 6.1: Inclinações de  $\Delta m$  vs  $[Q/F]$  em  $\text{g.mol}^{-1}$  calculados usando a equação 09 para  $z = 1$ .

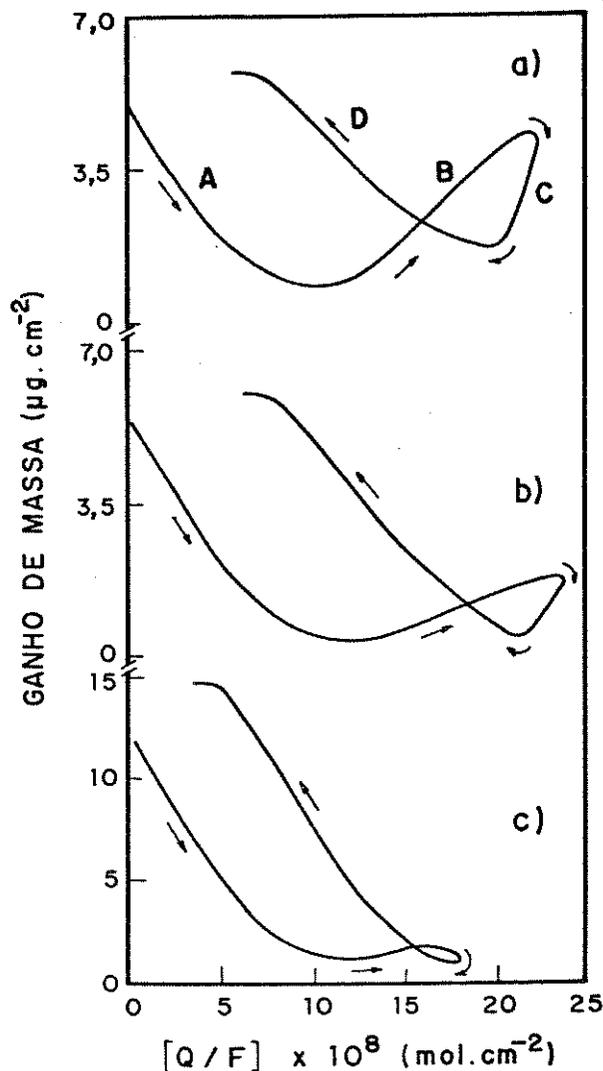


Figura 6.5 -  $\Delta m$  vs  $Q/F$  de um filme de PPiDS em: a)  $KClO_4$ , b)  $KCl$  e c)  $CeCl$ .

Da mesma forma como foi observado para varreduras entre  $-1,0$  e  $0,0$  V, a inclinação determinada no início do processo de oxidação do polímero (parte A) mostra que o fenômeno principal é a saída do cátion. Contudo, para o processo catódico complementar (parte D) a inserção do cátion é observada para a solução de  $CeCl$ , mas para as soluções de  $KCl$  e  $KClO_4$  deve-se também considerar a saída do ânion. Para o processo redox que ocorre entre  $0,0$  e  $0,65$  V, de acordo com as inclinações obtidas (parte B), a oxidação envolve a saída do cátion e incorporação do ânion, pois a inclinação diminui na mesma forma que a razão peso molecular do ânion/peso molecular do cátion. No respectivo processo de redução (parte C), devido aos valores obtidos, a saída o ânion é o principal processo, provavelmente acompanhado de um pequeno grau

de hidratação no caso das soluções de cloreto pelo fato que as inclinações são maiores que as esperadas.

A fim de se obter a razão estequiométrica entre cátion e ânion no processo redox global, é possível calcular a fração molar de cada íon envolvido na reação, utilizando-se a variação de massa e a carga elétrica envolvida. A variação de massa pode ser escrita pela equação 12, onde  $M_{A^-}$  é o peso molecular do ânion,  $\chi_{A^-}$  a fração molar de ânion e  $(1 - \chi_{A^-})$  a fração molar do cátion.

$$\Delta m = n \left[ (\chi_{A^-} M_{A^-}) - (1 - \chi_{A^-}) M_{M^+} - h (1 - \chi_{A^-}) M_{H_2O} \right] \quad (12)$$

Considerando-se que para cada mol de íon um mol de elétrons é intercambiado ( $z=1$ ) e combinando-se as equações 08 e 12, obtém-se a equação 13.

$$\Delta m_E = \frac{Q_E}{F} \left[ (\chi_{A^-} M_{A^-}) - (1 - \chi_{A^-}) M_{M^+} - h (1 - \chi_{A^-}) M_{H_2O} \right] \quad (13)$$

Para cargas pequenas (início do processo de oxidação) a equação 13 é simplificada à equação 10, assim é possível calcular  $h$ ; com este valor e reescrevendo-se a equação 13, a fração molar de ânion é igual a:

$$\chi_{A^-} = \frac{M_{M^+} + h M_{H_2O}}{M_{A^-} + M_{M^+} + h M_{H_2O}} + \frac{\Delta m_E F}{Q_E (M_{A^-} + M_{M^+} + h M_{H_2O})} \quad (14)$$

Usando-se a equação 14 a dependência da fração molar com o potencial pôde ser calculada para os três eletrólitos. É necessário enfatizar que no processo anódico  $\chi_{M^+}$  é a fração molar de saída do cátion e,  $\chi_{A^-}$  é a fração molar de incorporação do ânion; no processo catódico os sentidos se invertem.

A Figura 6.6 mostra os valores de  $\chi$  versus potencial para cada um dos processos. Na varredura anódica,  $\chi_{M^+}$  é igual a 1 até  $\approx -0,5$  V, isto é, a incorporação do ânion inicia-se neste potencial. Contudo, é possível concluir que a natureza do ânion é muito importante, pois em soluções de potássio, entre  $-0,5$  e  $0,2$  V,  $\chi_{Cl^-}$  é maior que  $\chi_{ClO_4^-}$ , isto é, o ânion menor se difunde mais fácilno

filme de PPI. Por outro lado, comparando-se soluções de cloreto, para um mesmo potencial  $\chi_{K^+}$  é maior que  $\chi_{Cs^+}$  isto é, a saída do cátion menor é mais fácil. Em potenciais mais anódicos ( $> 0,45$  V) existe sempre a troca de ânion e cátion entre o filme de PPI e o eletrólito.

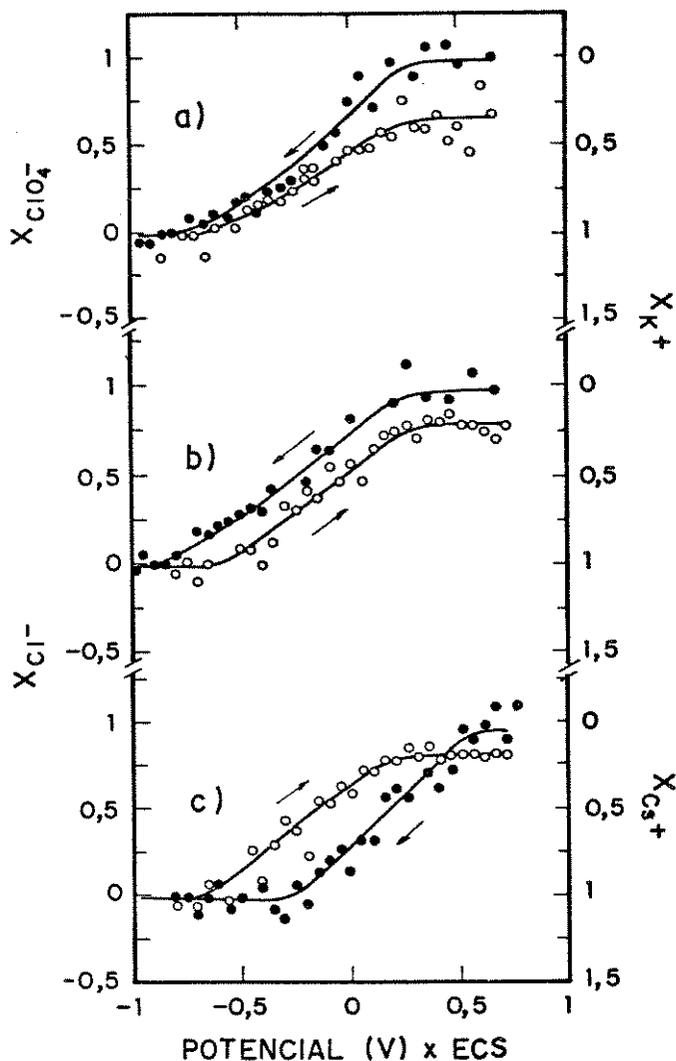
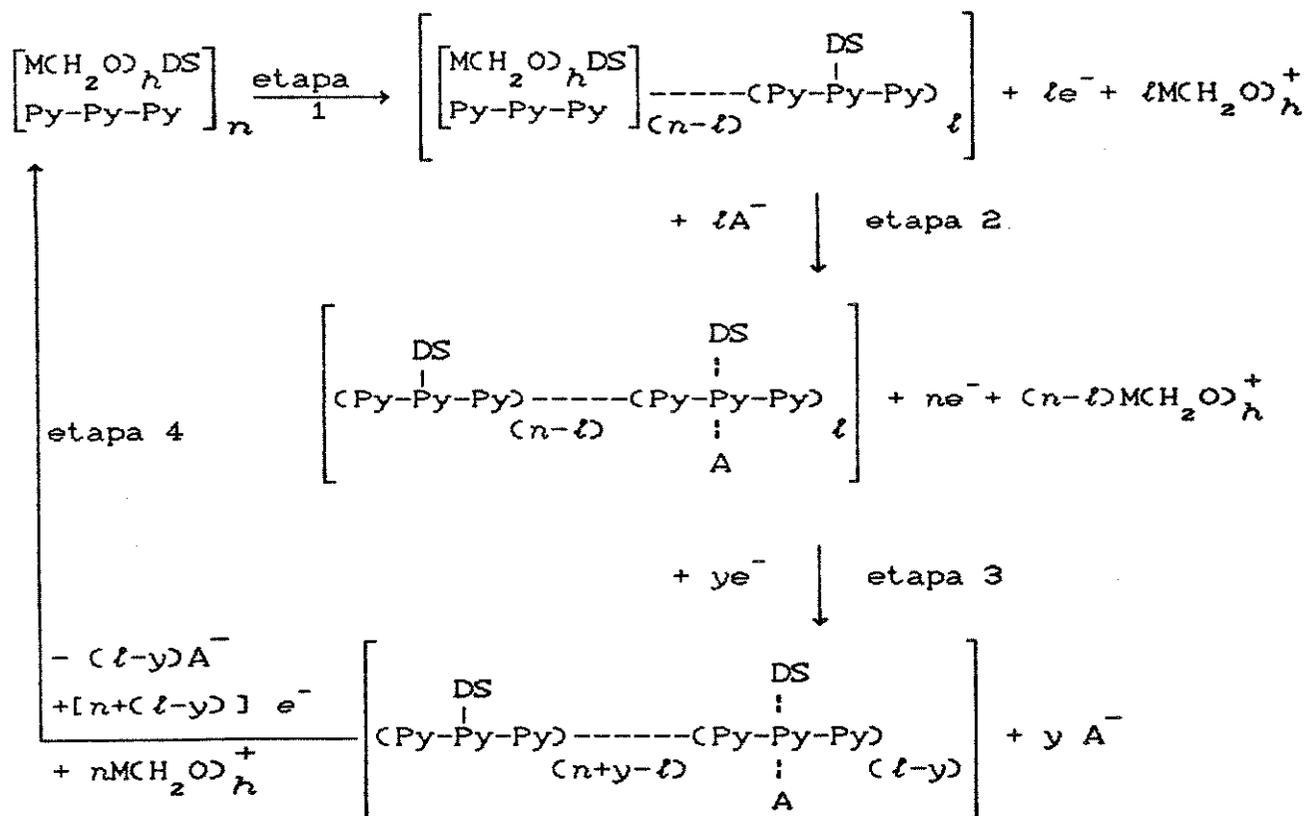


Figura 6.6 - Fração molar de cátion e ânion em função do potencial.  $\square$  processo anódico e  $\blacksquare$  processo catódico.

No início da varredura catódica, somente a saída do ânion ocorre ( $\chi_{A^-} = 1$ ); contudo, a dependência com o potencial varia principalmente com a natureza do cátion. Para soluções de cloreto, o íon  $Cs^+$  começa a difundir-se no filme polimérico a potenciais mais anódicos que o íon  $K^+$ . No caso de soluções de potássio a

natureza do ânion não é muito importante, pois não existe diferença significativa na dependência da fração molar com o potencial. É importante observar que a maior diferença entre os íons  $K^+$  e  $Cs^+$  está no fato que em soluções de potássio, entre 0,2 e -1,0 V, existe sempre um intercâmbio de cátions e ânions entre a matriz de PPI e o eletrólito. Este fenômeno é diferente em soluções de césio, pois a partir de -0,25 V o valor de  $\chi_{Cl^-}$  é igual a zero, isto é, somente a incorporação de íons  $Cs^+$  deve ocorrer.

A dependência de  $\chi$  com o potencial mostra que o processo de oxidação é diferente da redução com respeito ao fenômeno de incorporação/saída de íons; contudo, é possível considerar que os estados finais e iniciais são os mesmos. Tomando-se os resultados mostrados na Figura 6.6, o mecanismo global que pode ser proposto é mostrado na equação 15, onde as etapas 1 e 2 representam os processos de oxidação e as etapas 3 e 4 os processos de redução.



Para o caso do cátion  $Ce$  uma modificação das etapas 3 e 4 devem ser consideradas. A etapa 3 envolveria a saída de uma pequena parte de ânions; na etapa 4 a saída dos ânions restantes e o início da incorporação do cátion e, finalmente, o aparecimento de uma quinta etapa onde somente ocorre a entrada de cátion na matriz de PPI.

#### 6.5 - Conclusões

A técnica de eletrogravimetria com microbalança de cristal de quartzo acoplada a experimentos voltamétricos, permitiu a caracterização das espécies que se difundem durante a ciclagem do PPI. Os dados demonstraram que o polímero dopado com DS tem o dopante imobilizado e a difusão de íons é a responsável pela eletroneutralidade elétrica. Quando o polímero é ciclado entre  $-1,0$  e  $0,6$  V (ECS) aparecem: i) um sistema de picos a  $-0,50$  V atribuído ao processo redox e onde ocorre a inserção e desinserção do cátio e ii) um pico anódico à  $0,55$  V atribuído à super-oxidação da cadeia, o qual envolve a entrada/saída do ânion. A participação de cada íon depende do seu tamanho, sendo aqueles menores os de maior difusão.

## 6.6 - Bibliografia

- <sup>1</sup>M. Slama, J. Tanguy; *Synth. Met.*; 28; C171; (1989).
- <sup>2</sup>K. Okabayashi, F. Goto, K. Abe, T. Yoshida; *J. Electrochem. Soc.*; 136; 1986; (1989).
- <sup>3</sup>K. Naoi, M. Lien, W. Smyrl; *J. Electroanal. Chem.*; 272; 273; (1989).
- <sup>4</sup>M. Lien, W. Smyrl, M. Morita; *J. Electroanal. Chem.*; 309; 333; (1991).
- <sup>5</sup>K. Naoi, M. Lien, W. Smyrl; *J. Electrochem. Soc.*; 138; 440; (1991).
- <sup>6</sup>Mark Deakin, Daniel Buttry; *Analytical Chemistry*; 61; 1147 A; (1989).
- <sup>7</sup>C. Gabrielli, M. Keddou, R. Torresi; *J. Electrochem. Soc.*; 138; 2657; (1991).

## CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho demonstrou-se que o PPI dopado com ânions anfifílicos tem boas possibilidades de ser utilizado em aplicações tecnológicas. O polímero é facilmente preparado em solução aquosa, apresenta boa aderência sobre substratos metálicos e é obtido por um método simples e barato.

O polímero dopado com ânions anfifílicos possui um comportamento redox complexo. Em primeiro lugar, o polímero pode ser ciclado a potenciais anódicos elevados sem perda de sua eletroatividade. Dois processos de oxidação são detectáveis, sendo um atribuído ao processo que origina a condutividade elétrica no polímero e onde o cátion é responsável pela eletroneutralidade do filme. Um segundo processo a potenciais acima de 0,0 V (ECS) é atribuído à super oxidação da cadeia, onde a difusão do ânion é o processo principal.

A complexidade do processo redox do polímero torna-se mais acentuada quando se estuda a dopagem com um ânion anfifílico com grupo polar formado por grupos aromáticos como é o caso do DBS. A caracterização morfológica do material demonstrou que os ânions dopantes apresentam-se em um arranjo ordenado. Este ordenamento influencia as propriedades redox do filme. As curvas voltamétricas mostram um efeito capacitivo bastante acentuado, o qual pode ser originário de processos de relaxação dos anéis pirrólicos e que são influenciados pelo arranjo ordenado do íon dopante. Além disto, este processo de relaxação da cadeia pode ser observado na histerese das curvas de %T x E. Estes processos são influenciados pela condição de preparação do filme (devido a alterações morfológicas no filme) e pela natureza do eletrólito.

Outro aspecto importante diz respeito à cinética da reação redox e sua relação com a natureza do eletrólito. Ainda se encontra em desenvolvimento um modelo que elucide o processo redox em polímeros condutores. Em geral o tratamento dos dados é feito empregando-se as teorias desenvolvidas para eletrodos quimicamente modificados e/ou espécies redox dissolvidas em solução. Neste trabalho, aplicando-se as equações envolvidas nestas teorias obteve-se valores de coeficientes de difusão aparente da ordem de  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Estes valores são comparáveis aos encontrados na

literatura, porém não se conhece precisamente a espécie que se difunde no material. Embora os dados eletrogravimétricos revelem que para o PPI<sub>DS</sub> ocorre a difusão de cátion e ânion em duas regiões distintas de potencial (Figura 6.4, página 112) para o PPI<sub>DBS</sub> os voltamogramas obtidos em diferentes sais de Lítio (Figura 3.11, página 48), sugerem que neste polímero deve ocorrer um processo difusional misto, ou seja, ambos os íons participam do processo, sendo o coeficiente de difusão determinado referente ao processo global. Além disso, o processo de compensação de cargas dentro do filme polimérico deve depender da concentração do eletrólito, como pode ser visto na, Figura 3.9, página 49.

Além da difusão de íons, outro aspecto importante diz respeito à difusão das regiões oxidadas e reduzidas ao longo da cadeia polimérica, que também deve influenciar a cinética da reação.

O solvente também possui um papel importante na cinética da reação redox. A ciclagem do material em carbonato de propileno, demonstrou que a difusão de íons se dá apenas nas camadas superficiais do filme. Isto se deve provavelmente ao tipo de interação polímero/dopante, o qual favorece solventes mais polares como a água.

Os dados obtidos revelam principalmente que os modelos desenvolvidos para polímeros redox não se aplicam aos polímeros condutores. Neste caso, além das mudanças morfológicas que ocorrem no material durante a sua ciclagem, o filme passa de isolante a condutor eletrônico. A preparação do polímero também influencia as suas propriedades. Esta quantidade de parâmetros que podem ser variados dificultam a elucidação do mecanismo de transporte de carga e portanto da cinética do processo redox. Provavelmente a elaboração de um modelo adequado aos polímeros condutores exige o emprego de métodos eletroquímicos associados a outras técnicas, como p. ex., eletrogravimetria e espectroscopia de impedância, e/ou outras técnicas que permitam a avaliação *in situ* das mudanças estruturais que ocorrem no material.

Os dados obtidos demonstram que o polímero dopado com ânions anfífilicos pode ser empregados em dispositivos tecnológicos devido às suas boas propriedades mecânicas, elétricas, boa ciclabilidade, e bom contraste cromático.

## CURRICULUM VITAE

Rosa Cristina Dias Peres

Bacharelado em Química

Licenciatura em Química

Universidade Estadual de Campinas

Conclusão: Dez/1985

Mestre em Química Inorgânica.

Área de pesquisa: Materiais poliméricos.

Título da Tese: Eletro-síntese e Propriedades de  
Poli(pirrol)-dodecilsulfato.

Universidade Estadual de Campinas.

Tese defendida em março/1989

Doutoramento

Área de Pesquisa: Materiais Poliméricos

Título da Tese: Síntese, Propriedades e Aplicações de  
Poli(pirrol) Dopado com Ânions Anfifílicos.

Universidade Estadual de Campinas.

Ingresso no programa: março/1989.

Estágio no exterior: estágio de seis meses (out/89 a abril/90) no laboratório do Prof. Bruno Scrosati no Departamento de Química da Universidade de Roma.

Atividades Profissionais: Auxiliar didático por dois semestres no ano de 1991, nas disciplinas de Química Inorgânica Experimental do curso de graduação em Química no IQ/UNICAMP.

Publicações em Revistas Internacionais:

1 - R.C.D. Peres, J.M. Pernaut e M.A. De Paoli; Properties of Poly(pyrrole) Films Electrochemically Synthesized in the Presence of Surfactants; *Synthetic Metals*; 28; (1989); C59 - C64.

2 - J.M. Pernaut, V.F. Juliano, R.C.D. Peres e M.A. De Paoli; Electrochemical Study of Poly(pyrrole)/dodecylsulfate; *J. Electroanal. Chem.*; 274; (1989); 225 - 233.

3 - R.C.D. Peres, J.M. Pernaut e M.A. De Paoli; Investigation on Dendrite-like Fiber Formation in the Electropolymerization of Pyrrole; *J. Braz. Chem. Soc.*; 1; (1990); 50 - 52.

4 - R.C.D. Peres, J.M. Pernaut e M.A. De Paoli; Poly(pyrrole)/Dodecylsulfate: Effects of Different Synthesis Conditions; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; 29; (1991); 225 - 231.

5 - R.C.D. Peres, S. Panero, M.A. De Paoli e B. Scrosati; Properties of Electrochemically Synthesized Polymer Electrodes. X. Study of Polypyrrole/Dodecyl Benzene Sulfonate; *Electrochimica Acta*, no prelo.

6- Rosa C.D. Peres, Marco-A. De Paoli, Roberto Torresi; The Role of Ion Exchange in the Redox Processes of PolyPyrrole / Dodecylsulfate Films as Studied by Electrogravimetry Using a Quartz Crystal Microbalance.; *Synth. Met.*; submetido.

Comunicações em Congresso: 15.