

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de polímeros condutores e reciclagem



**Dispositivo de Armazenamento de energia
utilizando Polianilina e Eletrólito Polimérico**

Dissertação de Mestrado

Silvia Cileni R. Catharino



Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Co-orientadora: Dra. Carla M. N. P. da Fonseca

Campinas, setembro de 1999



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de polímeros condutores e reciclagem

**Dispositivo de Armazenamento de energia
utilizando Polianilina e Eletrólito Polimérico**

Dissertação de Mestrado

Silvia Cileni R. Catharino

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Co-orientadora: Dra. Carla M. N. P. da Fonseca

Campinas, setembro de 1999

*Dedico essa tese aos meus pais,
meus irmãos e ao meu amor,
Marco B.*

Agradecimentos

Ao Marco-A., pela amizade e paciência na orientação deste trabalho.

À Carla, pela amizade e paciência na co-orientação desse trabalho.

À Prof^a. Lúcia Batistela por me mostrar, sem saber, o caminho que a química reservara para mim.

À Patrícia de Freitas, pela amizade, companhia nas madrugadas adentro e doação de material para a realização desse trabalho.

Ao Wilson Gazzoti Jr, pelas proveitosas discussões no laboratório.

Ao Fernando Malvar e à Ana Cláudia Lopes, pelo apoio, pela amizade e acolhida na volta ao Brasil.

Ao Dirnei Machado e ao Walter Ruggeri pelo carinho, amizade e bom humor no ambiente de trabalho.

Ao amigos de sempre: Fernando Bergamo e Peter V. Bertolini, pelo apoio na decisão de seguir a carreira acadêmica.

Ao pessoal do laboratório: Adriana, Ana Flávia, Andréa, Camila, Cris, Demerval, Denison, Emerson, Fabiana, Giacomo, Marcia, Marcio, Mauro, Mayke, Milene, Oscar, Rafael e Roselena.

Aos já Doutores: Milena Martini e Valmir F. Juliano.

Aos grandes amigos que já deixaram Campinas e aqueles que ainda estão aqui.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Aos contribuintes que, com seus impostos, direta ou indiretamente financiaram este trabalho.

Informações curriculares

Mestrado em Química :

Início : Agosto 1997

Área de concentração: Físico-Química

Bolsas recebidas

Mestrado : CNPq (set.97 – ago.99)

Iniciação Científica : CNPq (fev.92-jan.93, fev.94-jan.96, ago.96-jul.97)

Congressos Internacionais

- International Society of Electrochemistry, ISE- set. 1999, Pavia, Itália., M.-A . De Paoli, C.M.N. Polo da Fonseca, P.S. de Freitas, S.C.R. Catharino, “Electrochemical Capacitors using chemically synthesized polyaniline”.
- International Macromolecular Colloquium, Canela – RS, set. 1998, M.-A . De Paoli, R. Faez, S.C.R. Catharino, “Plasticized Polyaniline as Electrode for Electrochemical Capacitors”
- XIII Congreso de La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica no Chile - SIBAE. Valparaíso, Chile, mar.1998, M.-A. De Paoli, C.M.N. Polo da Fonseca, P.S. de Freitas, S.C.R. Catharino, “Capacitores eletroquímicos de polianilina e Eletrólito sólido“
- XIII Congreso de La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica- SIBAE. Valparaíso, Chile. Mar-1998, M-A De Paoli, M.U. Kleinke, S.C.R. Catharino.”Influência das condições experimentais no crescimento fractal do polipirrol”

Congressos Nacionais

- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica-SIBEE – Abril /1999, Maragogi-Alagoas , M.-A. De Paoli, C.M.N. Polo da Fonseca, P.S. de Freitas, S.C.R. Catharino, “Capacitores Eletroquímicos compostos de Polianilina quimicamente sintetizada e Eletrólito Sólido”
- XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- SBQ, Poços de Caldas, Minas Gerais, Mai-1998, M.-A .De Paoli, C.M.N. Polo da Fonseca, P.S. de Freitas, S.C.R. Catharino, “Capacitores eletroquímicos utilizando polianilina sintetizada quimicamente” .
- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica-SIBEE, São Carlos- SP. Out-1996, M-A de Paoli, M. Kleinke, S.C.R. Catharino, “Superfície Fractal do Polipirrol” .
- XVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, Caxambu – Minas Gerais. Jun-1995, M-A De Paoli, M.U. Kleinke, S.C.R. Catharino. “Formação de Padrões no crescimento eletroquímico do Polipirrol” .
- XVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- SBQ, Caxambu - Minas Gerais. Mai-1993, M-A De Paoli, A.M.Rocco, L. Micaroni, S.C.R.Catharino, “Gráficos Tridimensionais para Estudos Eletrocromáticos de Polímeros Condutores” .

RESUMO

Recentemente, os capacitores eletroquímicos têm merecido muita atenção na área de armazenamento de energia, devido a sua possível aplicação em veículos elétricos e aparelhos eletrônicos. O desenvolvimento nessa área requer um armazenamento de energia com alta densidade e tempos curtos de carga e descarga. Polímeros condutores tem a vantagem sobre óxidos, como eletrodos para capacitores, porque são fáceis de processar e tem baixo custo de produção.

Neste trabalho são mostrados resultados referentes ao capacitor simétrico usando polianilina (PAni) sintetizada quimicamente dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico. São apresentadas as performances de dois diferentes capacitores utilizando PAni como material ativo: primeiro, usando filmes laminados e, segundo usando uma blenda condutiva elastomérica. O eletrólito polimérico utilizado foi 4:1 poli(óxido de etileno) e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e 15 % (m/m) perclorato de lítio. A condutividade iônica do eletrólito polimérico foi de 10^{-5} Scm^{-1} (25 °C), e 10^{-3} Scm^{-1} (90 °C). O eletrodo polimérico foi caracterizado na presença de umidade e solvente. Estes podem atuar como dopantes no filme de polianilina.

Resultados mostraram que filmes finos de polianilina sintetizada quimicamente e laminados apresentam o melhor armazenamento de carga devido a baixa difusão em filmes espessos. Para o capacitor utilizando uma blenda como material ativo, o melhor resultado foi obtido utilizando a razão PAni/Eletrólito 1:1. A performance dos dispositivos são razoáveis com alta eficiência coulombica e rápido tempo de resposta para resultados de carga e descarga. O melhor capacitor (espessura 0,33 mm) apresentou: $C_{\text{carga}} = 130 \text{ mFcm}^{-2}\text{g}^{-1}$; potência, $W = 0,11 \text{ mWatts.cm}^{-2}$ e eficiência coulômbica de aproximadamente 100%. Os resultados mostram que filmes e blendas condutoras de PAni são materiais promissores para dispositivos de carga e descarga.

ABSTRACT

Recently, supercapacitors or electrochemical capacitors have brought renewed interest in the area of energy storage because of possible application in electric vehicles and electronic devices. The developments in this area require energy storage with a high density and short charge discharge times. Conductive polymers have advantages over metal oxides as electrodes for capacitors because they are easy to process and have lower production costs.

Results concerning a symmetrical capacitor using chemically synthesized polyaniline (PAni) doped with dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) are reported. We present the performance of two different capacitors using PAni as active material: first, using laminated films, and second, using an elastomeric conductive blend. The polymer electrolyte film used is a 4:1 mixture of poly(ethylene oxide) and poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) and 15%(w/w) of lithium perchlorate. The ionic conductivity of the polymer electrolyte was characterized and it was ca. 10^{-5} Scm^{-1} (25 °C), e 10^{-3} Scm^{-1} (90 °C). The conductivity of the polymer electrode was characterised in presence of the humidity and solvent. Both may acts as dopant for the PAni film.

Results show that a thin laminated film of chemically synthesised PAni presents the best charge storage due to the low diffusion in the films. For the capacitor using a blend as active material, the best result was obtained when the mixture PAni/blend is 1:1. The performance of the devices are reasonable with of short charge/discharge time and high coulombic efficiency. The best capacitor (thickness = 0.33 mm) presents : $C_{\text{charge}} = 130 \text{ mFcm}^{-2}\text{g}^{-1}$; Power, $W = 0,11 \text{ mWatts.cm}^{-2}$ Results show that PAni films and the conductive blend are promising electrode materials for charge/discharge devices. This work also shows that it is possible to obtain two new types of electrochemical capacitors using chemically synthesised polyaniline.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.2 CAPACITORES ELETROQUÍMICOS.....	2
1.3 POLÍMEROS CONDUTORES.....	4
1.3.1 Polianilina.....	6
1.4 ELETRÓLITO SÓLIDO POLIMÉRICO.....	9
1.5 CAPACITORES ELETROQUÍMICOS UTILIZANDO POLÍMEROS CONDUTORES E ELETRÓLITO POLIMÉRICO.....	14
1.6 OBJETIVOS.....	17
2 - ELETRÓLITOPOLIMÉRICO.....	18
2.1 EXPERIMENTAL.....	19
2.1.1 Preparação de soluções de blendas.....	19
2.1.2 Preparação dos filmes do Eletrólito Sólido Polimérico.....	20
2.1.3 Caracterização dos filmes de eletrólito polimérico.....	21
2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
2.2.1 Caracterização eletroquímica do eletrólito 4:1 PEO/Hydrin-C®/LiClO ₄ (n = 14).....	23
2.2.2 Caracterização Térmica de uma blenda baseada em Epychlomer-C®.....	28
2.2.3 Caracterização Eletroquímica do eletrólito PEO/Epichlomer-C®, com adição de LiClO ₄ (n=14).....	31
2.2.4 Caracterização da blenda 4:1 PEO/ Epychlomer-C® com variação de n.....	33
2.2.5 Caracterização do eletrólito 4:1 PEO/ Epychlomer-C®/ LiClO ₄ (n=14) com presença de umidade e solvente.....	35
2.2.6. Caracterização da blenda 4:1 PEO/Epichlomer-C®/LiClO ₄ (n=14) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
2.2.7. Caracterização da dependência da condutividade por temperatura.....	39
2.3 CONCLUSÃO PARCIAL.....	40
3-CAPACITORES ELETROQUÍMICOS UTILIZANDO ELETRÓLITO POLIMÉRICO E POLIANILINA.....	41
3.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	42
3.1.1 Polianilina.....	42
3.1.2 Caracterizações do eletrodo de PANi.....	42
3.1.3 Capacitor A : PANi EP PANi.....	43
3.1.4 Capacitor B : PANi +EP EP PANi + EP.....	43
3.2 ANÁLISE DO ELETRODO PARA CAPACITOR - RESULTADOS E DISCUSSÃO:.....	44
3.2.1 Caracterização térmica.....	45
3.2.2 Caracterização eletroquímica na presença de umidade.....	47
3.2.3 Caracterização eletroquímica com variação da temperatura.....	54
3.2.4 Caracterização eletroquímica na presença de solvente.....	56
3.2.5 Caracterização por MEV.....	57
3.3 ANÁLISE DO ELETRODO PANi EP - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3.3.1 Caracterização térmica.....	59
3.3.2 Caracterização eletroquímica.....	60
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA PANi + EP EP COMO ELETRODO DE CAPACITORES-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.4.1 Caracterização por MEV.....	63
3.4.2 Caracterização eletroquímica.....	63
3.5 CAPACITORES ELETROQUÍMICOS – DISCUSSÕES PRELIMINARES.....	65
3.6 CAPACITOR A: PANi EP PANi.....	67
3.6.1 Caracterização por cronoamperometria.....	68
3.6.2 Caracterização por impedância.....	72
3.6.3 Caracterização do Capacitor com até 5000 saltos duplos de corrente.....	74

3.6.4 Efeito da temperatura.....	76
3.6.5 Curvas cronopotenciométricas do capacitor (-)PAni EP PAni (+) com 50% de umidade.....	77
3.7 CAPACITOR B: PANI+EP EP PANI+ EP	80
3.7.1 Caracterização por cronoamperometria.....	81
3.7.2 Caracterização por Impedância	86
3.7.3 Curvas cronopotenciométricas do capacitor (-)PAni+EP EP PAni+EP (+) com 50% de umidade.....	91
3.8 COMPARAÇÃO DOS CAPACITORES COM A LITERATURA	93
3.9 CONCLUSÃO PARCIAL :.....	94
4. CONCLUSÃO GERAL.....	98
5.REFERÊNCIAS.....	100
6.APÊNDICE.....	106

ABREVIATURAS

ADBS	- Ácido dodecilbenzenosulfônico
A	- área do eletrodo em cm^2
C	- capacitância
C_{DC}	- capacitância de dupla camada
C_L	- capacitância limite
CPE	- elemento de fase constante, Q
D	- coeficiente de difusão
ϵ	- energia
E	- potencial
EIE	- espectroscopia de impedância eletroquímica
EPI	- Epyclomer-C
f	- frequência
ΔH	- variação de entalpia
i	- corrente
L	- espessura do filme (cm)
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
n	- relação molar do oxigênio sobre o lítio, $[\text{O}]/[\text{Li}^+]$
η	- eficiência coulombica
PAni	- polianilina
PEO	- polióxido de etileno
θ	- ângulo de fase da impedância
Qa	- densidade de carga
R_e	- resistência do eletrólito e /ou eletrônica do filme
R_L	- resistência limite
R_{TC}	- resistência de transferência de carga
t	- tempo
T	- temperatura
Tg	- temperatura de transição vítrea
Tm	- temperatura de fusão

- ΔV - variação de potencial
- W - elemento de Warburg
- Z' - parte real da impedância
- Z'' - parte imaginária da impedância
- ω - frequência angular
- ϕ - ângulo de fase

CAPÍTULO 1

Introdução Geral



Neste capítulo são apresentados conceitos relacionados aos polímeros condutores, eletrólito polimérico e especialmente, capacitores eletroquímicos.

*A ciência não conhece nenhum país, porque o conhecimento pertence a humanidade, e é a tocha que ilumina o mundo.
A ciência é a mais alta personificação da nação porque essa nação permanecerá, e é a primeira que correza adiante os trabalhos do pensamento e da inteligência.*

Louis Pasteur

1- Introdução

1.1 Introdução Geral

Ao longo de décadas, a pesquisa em química vem beneficiando, direta e indiretamente, a competitividade industrial ou, a melhora da qualidade de vida da população, podendo ainda beneficiar ambas simultaneamente. Em muitas das áreas da química é possível desenvolver um trabalho aplicado. Por menos aplicável que uma determinada pesquisa seja, esta não representa meramente um dispêndio de tempo e sim um avanço do conhecimento, uma vez que uma pesquisa básica de hoje pode vir a fornecer subsídios para uma pesquisa aplicada de amanhã.

Nessa virada do milênio, está ocorrendo uma maior conscientização da necessidade de que se utilize, de forma mais eficiente, a energia e suas fontes. Isso inclui o desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais eficazes, com menor perda de energia, além de dispositivos de armazenamento que apresentem longa vida e baixo custo de produção.

Os supercapacitores, ou capacitores eletroquímicos, têm merecido muita atenção nos últimos anos, devido a sua possível aplicação em veículos elétricos, nos quais trabalham em conjunto com baterias. Tais dispositivos fornecem um alto valor de energia em um espaço curto de tempo, durante a aceleração do veículo e são carregados durante a desaceleração ou durante viagens com velocidade constante. Protótipos de veículos elétricos e veículos híbridos têm sido testados, sendo que alguns já estão disponíveis no mercado. Protótipos de veículos elétricos utilizam baterias com 2000 ciclos de carga e descarga, sendo que, as pesquisas recentes visam aumentar o tempo de vida desses dispositivos.¹ Em 1998, a Honda utilizou capacitores eletroquímicos em conjunto com baterias, nos carros híbridos mostrados no salão do automóvel em São Paulo. Os carros híbridos são impulsionados pelo motor elétrico, o qual consiste de uma bateria em paralelo com um capacitor que são recarregados por um pequeno motor de combustão interna. O motor elétrico é utilizado quando a bateria está carregada ou

quando o veículo está em velocidade constante e o motor à combustão é utilizado quando grandes acelerações são necessárias ou quando a bateria está descarregada. Tanto o capacitor como a bateria podem prover o armazenamento de energia, no entanto, o capacitor armazena energia e descarrega-a toda de uma vez, em velocidades e poder de descarga muito maiores que a bateria.²

1.2 Capacitores eletroquímicos

Capacitores eletroquímicos apresentam basicamente o mesmo “*design*” que uma bateria. A diferença está no armazenamento de cargas: no caso das baterias o armazenamento é unicamente faradaico, e nos capacitores eletroquímicos o armazenamento ocorre via processos faradaicos e capacitivos.

Alguns requisitos necessários para a viabilidade de materiais como eletrodo ativo para supercapacitores são:³

- (a) alta densidade de potência, em especial para veículos elétricos e aplicações em sistemas híbridos;
- (b) baixa corrente de escoamento;
- (c) baixo custo;
- (d) fácil fabricação;
- (e) faixa de operação acima de 1.0 V por unidade (1.4 V realizado com $\text{RuO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$).³

Além da alta densidade de potência, supercapacitores para veículos elétricos e sistemas híbridos requerem:³

- i. Cinética de carga e descarga rápida e reversível;

- ii. Resistência do sistema tão baixa quanto possível.

Dois tipos de capacitores são estudados atualmente: o capacitor redox e o capacitor de dupla camada. A diferença entre os dois reside no modo de armazenamento de carga. O capacitor de dupla camada é assim denominado devido à separação de cargas existente na interface entre um eletrólito e um eletrodo, isto é, devido à capacitância de dupla camada da interface partícula/solução ou eletrodo sólido/eletrólito. Assim, podem ocorrer, ou não, reações faradaicas rápidas perto da superfície do eletrodo sólido. Os eletrodos são constituídos por materiais à base de carbono.⁴ A densidade de energia destes eletrodos depende da estrutura porosa do material, que, por sua vez, controla diretamente a energia armazenada, tornando-se necessária uma extrema precisão na distribuição dos poros.

Os supercapacitores, ou capacitores redox, são baseados na pseudo-capacitância faradaica de materiais dimensionais, nos quais pode ocorrer o processo redox.⁵ Duas classes de materiais são utilizadas para a produção de capacitores redox: os óxidos de metais nobres, em solução de eletrólitos aquosos, e os polímeros condutores, que podem trabalhar, tanto em soluções aquosas como em não-aquosas.⁹ Os materiais inorgânicos mais estudados como eletrodos em capacitores redox são, os óxidos de Iridio (IrO_2) e de Rutênio (RuO_2). Estes materiais possuem alta capacitância (150 a 200 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para RuO_2) e baixa resistividade (10^{-5} $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ para o RuO_2)^{5,6}, além de serem eletroquimicamente reversíveis. Entretanto, o alto custo e a difícil preparação aumentam o custo final dos dispositivos desse tipo de material, inviabilizando sua produção em larga escala. Devido a estes fatores, as pesquisas vêm sendo direcionadas no sentido de desenvolver materiais, para eletrodos, que apresentem alto armazenamento de energia e baixa resistência elétrica, maximizando, desta forma, a potência.

Para aplicações comerciais, é necessário que os eletrodos sejam estáveis, de maneira que se obtenha uma longa vida do dispositivo, bem como uma relação custo-desempenho satisfatória.⁷

1.3 Polímeros Condutores

O interesse na área dos polímeros condutores vem aumentando, no decorrer dos últimos anos, devido às propriedades decorrentes dos processos redox destes materiais, tais como, eletroatividade e condutividade eletrônica. Estas características fazem dos polímeros condutores uma das classes mais atrativas para aplicações tecnológicas. Esses polímeros podem ser levados a diferentes estados de oxidação, através da aplicação de um potencial, sendo que esse processo é eletroquímica e termodinamicamente, reversível, sob condições controladas.⁸ Os polímeros condutores podem ser produzidos na forma de pó ou de filme, por síntese química ou eletroquímica. Além disso, apresentam baixo custo em relação aos metais nobres e uma boa cinética no processo de carga e descarga.⁹ Devido às propriedades condutoras dos filmes, este tipo de material torna-se altamente indicado em: revestimentos para cabos elétricos¹⁰, blindagens anti-estáticas¹¹, sensores¹⁰, tintas condutivas¹⁰, músculos artificiais¹² e também em dispositivos de armazenamento de energia - tais como, capacitores⁹ e baterias^{13,14}.

A oxidação de um polímero condutor, na presença de um eletrólito, envolve simultaneamente, a formação de um cátion e a inserção de um ânion do eletrólito, de forma que a eletroneutralidade é mantida. Ambos movem-se em um campo elétrico ou através da formação de um gradiente de concentração no filme polimérico. A cinética do processo de oxidação ou do processo de redução, quando a carga é removida do polímero condutor, são

controlados pela difusão de espécies lentas dentro e fora da fase polimérica. O transporte iônico pode ser muito mais lento que o transporte eletrônico, o que vem a ser uma limitação para certas aplicações.¹⁵

Devido às reações redox, a cadeia polimérica é carregada negativamente, no caso da redução, e positivamente, no caso da oxidação.¹⁶ O mecanismo de dopagem eletroquímica (dopagem p e dopagem n) em um filme de polímero condutor é descrito esquematicamente na Figura 1.

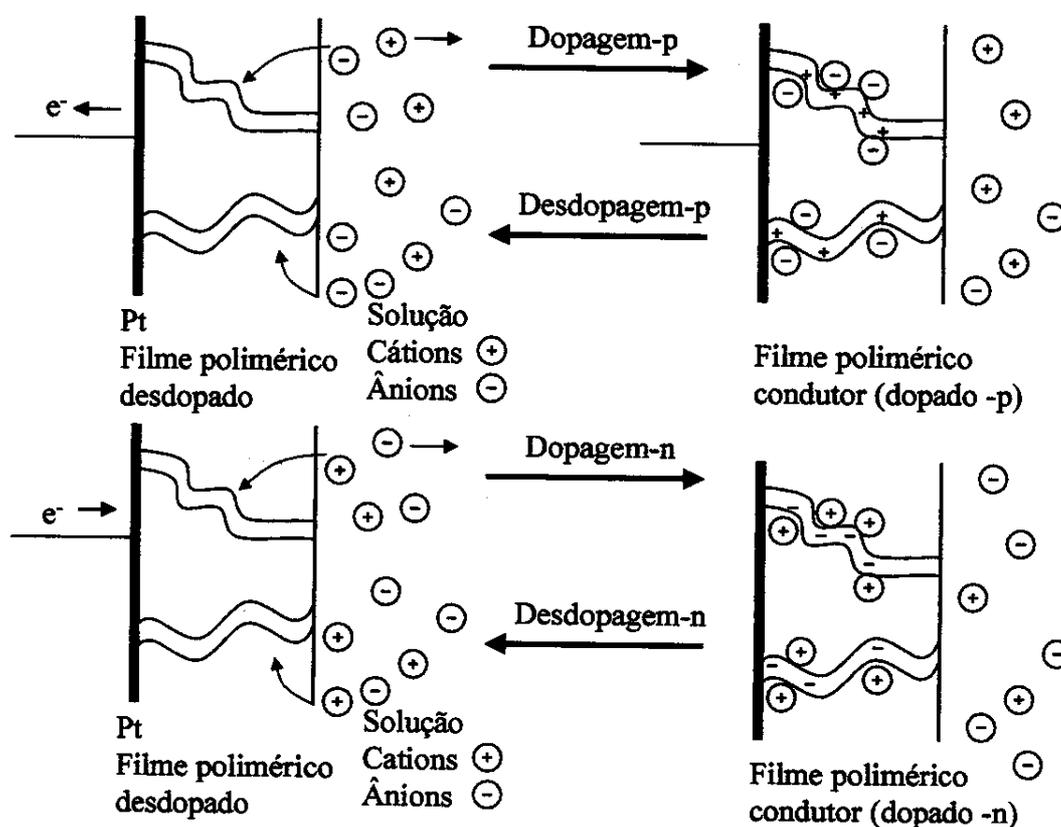


Figura 1: Representação esquemática dos processos de carga e descarga em eletrodos constituídos de polímeros condutores dopados tipo p e dopados tipo n.

A dopagem p ocorre através da retirada de elétrons da cadeia polimérica, em um circuito externo, e da incorporação do ânion da solução no filme polimérico, para

contrabalancear cargas eletrônicas positivas. O mecanismo de dopagem eletroquímica do tipo n ocorre de maneira inversa: os elétrons são transportados para dentro da cadeia polimérica através de um circuito externo e a inserção do cátion no filme ocorre de forma a manter a carga geral neutralizada. Muitos polímeros condutores podem ser dopados do tipo p e desdopados, no entanto, apenas um número limitado de polímeros condutores podem ser dopados reversivelmente tipo n, pois, necessitam de eletrólito não-aquoso catodicamente estável, devido à utilização de potenciais altamente catódicos, além de atmosfera inerte.

1.3.1 Polianilina

A Polianilina (PAni) é um polímero condutor peculiar porque é o único cujas propriedades elétricas dependem tanto do seu estado de oxidação, como também do seu estado de protonação e da acidez do eletrólito envolvido.^{17,18} Seu processo de dopagem ocorre por protonação dos nitrogênios.¹⁹

A PAni pode ser sintetizada quimicamente em forma de pó, utilizando um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos, pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais eletroquimicamente inertes. O baixo custo do monômero, aliado à facilidade de síntese e da dopagem da polianilina, fazem com que este polímero seja economicamente, atraente. Utilizando-se a síntese química, é possível produzir grandes quantidades de PAni, com um menor custo que a síntese eletroquímica.²⁰

A polianilina representa uma classe de polímeros muito conhecida por sua variedade de formas. Sua composição na forma não dopada (base) é dada pela fórmula geral composta por y e $(1-y)$, que correspondem às unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente (Figura 2).^{19,20}

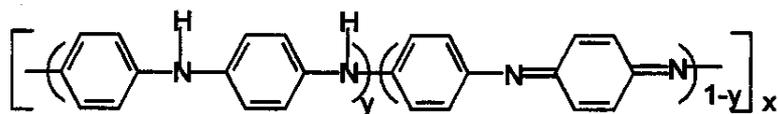


Figura 2: Fórmula geral da polianilina.

As diferentes formas de PANi são designadas de acordo com seu grau de oxidação. Assim, temos para $y = 1; 0,75; 0,5; 0,25; e 0$, as formas leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, respectivamente.²⁰ Esses diferentes estados de oxidação são sumarizados na Figura 3:²¹

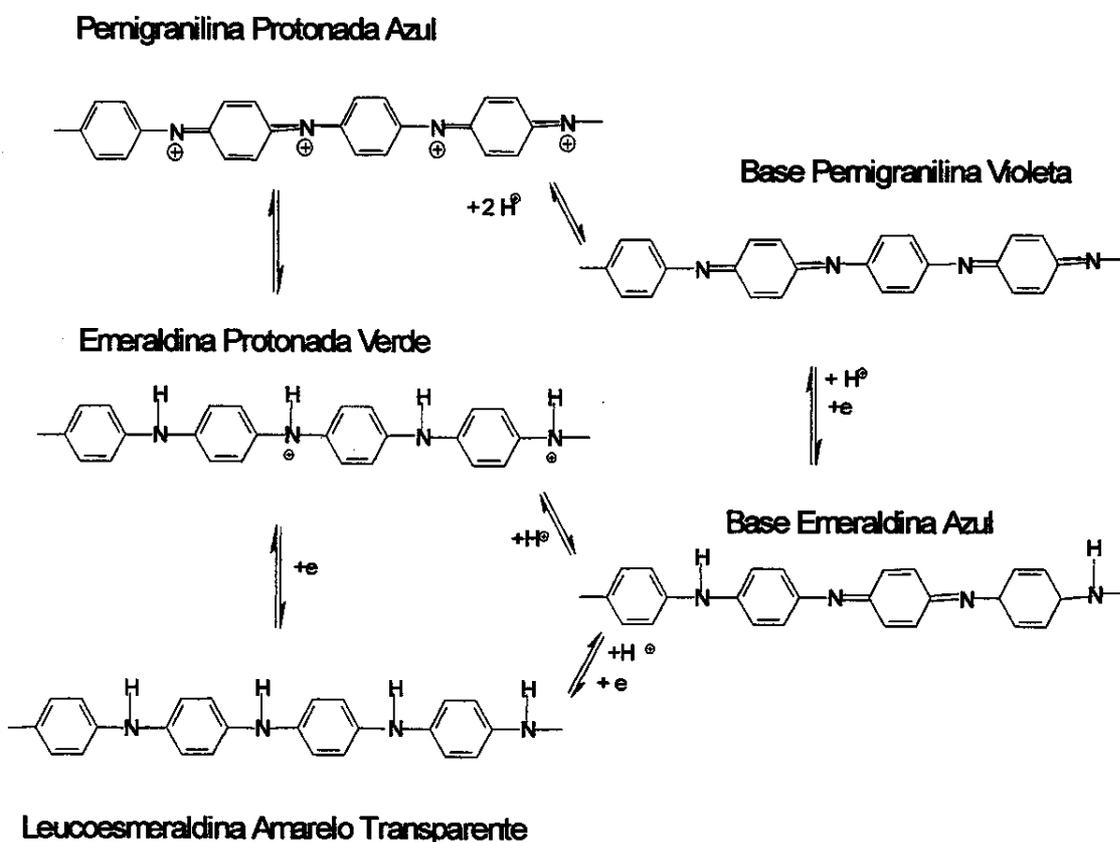


Figura 3: Esquema das diferentes formas da polianilina e suas interconversões.

A dopagem química no estado esmeraldina é feita por protonação em solução aquosa. O excesso de carga positiva é compensada pelos ânions do ácido, sendo o sal de esmeraldina a sua forma mais condutora, pois produz um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de

grandeza em relação à polianilina não dopada.^{20,22,23} A redução da forma esmeraldina para leucoesmeraldina no nitrogênio imina =N- para o -NH- não acontece em posições aleatórias da forma esmeraldina, e sim, preferencialmente, em todos os nitrogênios iminas.²³

Para o estado não dopado da Esmeraldina (base) é esperado uma cor violeta-azulada, sendo que, para a esmeradina dopada, espera-se a cor verde. A leucoesmeradina apresenta uma cor marrom pálido. A cor vermelho-púrpura mostra o mais alto grau de oxidação da Polianilina, isto é, o estado oxidado pernigranilina.¹⁹

A alta condutividade do sal esmeraldina é creditada à conjugação π da cadeia polimérica, sendo que essa condutividade depende dos graus de oxidação e protonação do material.¹⁷ A condutividade do sal de esmeraldina aumenta na presença de água que, possivelmente, solvata os ânions resultando em uma redução das interações eletrostáticas entre a carga positiva do polímero e o ânion. Isso resulta uma maior deslocalização da carga na cadeia polimérica, e um aumento concomitante na condutividade.¹⁷

Um cuidado necessário para aplicações da polianilina em dispositivos é a escolha do dopante. Moléculas pequenas de dopante podem evaporar à temperatura ambiente, causando uma diminuição da condutividade devido a desdopagem.²⁴ Além disso, tais moléculas são capazes de difundirem-se para o eletrólito, e, então, a compensação da carga do eletrodo é baseada na dopagem e desdopagem do ânion, e não na intercalação e desintercalação dos cátions.^{24,25} Esse tipo de obstáculos pode ser contornado utilizando dopantes ácidos poliméricos, os quais podem aumentar a flexibilidade da cadeia polimérica da PAni.^{25,26}

Um eficiente dopante utilizado para Polianilina é o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), pois a dopagem pode ser realizada na ausência de solventes em escala piloto.^{27,28} Freitas²⁷ preparou PAni em presença de vários dopantes, sendo que o ADBS apresentou o

melhor resultado, permitindo que a PANi pudesse ser processada na sua forma pura, podendo ainda ser moldada em forma de filmes. Titelman e cols.²⁸ prepararam PANi dopada com ADBS por processamento e mostraram que usando ADBS em excesso, ocorre um efeito de plastificação da PANi, com um decréscimo da transição vítrea (Tg) do polímero.

Polianilina dopada com ADBS tem sido preparada por processamento reativo, em forma de pó e de filmes, em escala piloto, apresentando propriedades atrativas para o uso em dispositivos eletroquímicos.²⁷

1.4 Eletrólito Sólido Polimérico.

A resistência do eletrólito é um importante fator para a resistência interna de capacitores, assim, a otimização de supercapacitores, obrigatoriamente, requer o contínuo desenvolvimento da área de eletrólitos.²⁹

As primeiras pesquisas usando polióxido de etileno (PEO), em solução, foram publicadas nos anos 60. Em 1966, Lundberg e cols.³⁰ estudaram o comportamento de PEO (Figura 4) em solução metanólica contendo sais de potássio e rubídio. O PEO semicristalino e complexado com sais alcalinos foi preparado, em 1973, em uma colaboração entre Wright, Fenton e Parker³¹, que obtiveram materiais altamente organizados a partir de uma estrutura polimérica simples e flexível. A única referência às propriedades elétricas foram citadas no último parágrafo do trabalho, ao afirmarem que “a condutividade aumenta com a redução do grau de cristalinidade”.³⁰ A condução iônica de fases sólidas foi estudada quatro anos mais tarde, em 1978, por Wrigth e cols.³². Armand foi o primeiro a sugerir, no ano seguinte, a utilização de eletrólitos sólidos poliméricos em dispositivos eletroquímicos.^{32,33} Assim, uma classe de eletrólitos que tem sido consideravelmente investigada nos últimos anos são os

eletrólitos sólidos poliméricos.^{34,35} Estes materiais são compostos de uma solução sólida de sais de metais alcalinos em uma matriz polimérica.³⁶

Os eletrólitos sólidos poliméricos possuem uma resistência elétrica maior que os eletrólitos líquidos, em geral³⁶, e uma cinética de difusão das espécies eletroativas, entre o polímero e a superfície do eletrodo, muito mais lenta que nos eletrólitos líquidos³⁵. Apesar disso, combinam a vantagem da utilização da eletroquímica do estado sólido e do uso de materiais plásticos.³⁶ Para aplicações em baterias e capacitores, a condutividade de eletrólitos poliméricos (maior ou igual a 10^{-5} S.cm⁻¹, à temperatura ambiente) deve ser complementada com uma boa estabilidade mecânica, pois o eletrólito funciona também como um separador, proporcionando isolamento elétrica entre o ânodo e o cátodo. Sendo assim, o eletrólito polimérico deve ser laminado na forma de filmes finos, que apresentem propriedades mecânicas capazes de garantir o uso prolongado do dispositivo.³⁷

A comparação de eletrólitos poliméricos com outros materiais condutores iônicos revelou que este tipo de sistema apresenta condução equivalente aos semicondutores.^{38,39} O PEO continua sendo um dos polímeros mais estudados para a utilização em eletrólitos poliméricos. Resultados de condutividade, obtidos a partir de PEO amorfo contendo LiClO₄ são de 10^{-3} – 10^{-4} S.cm⁻¹ a 100 °C, decrescendo para 10^{-6} - 10^{-8} S.cm⁻¹, à temperatura ambiente.³² Este polímero possui natureza polifásica, isto é, apresenta uma mistura de fases cristalina e amorfa.^{40,41,42} Após um longo período de questionamento, a idéia de que os sais migram, preferencialmente, através das regiões amorfas em que residem o maior volume livre, foi sustentada por Berthier e cols.⁴⁴, em 1983, através de análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).^{30,43}

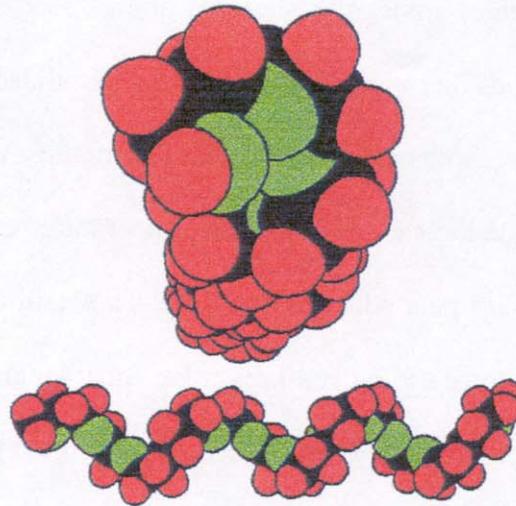


Figura 4: formação helicoidal do poli(óxido de etileno)

Berthier e cols.⁴⁴ estabeleceram que a condutividade iônica em eletrólitos poliméricos ocorre devido à fase amorfa da amostra. Assim, o aumento da fase amorfa do PEO causa uma redução na barreira energética para o movimento segmental do eletrólito polimérico e, conseqüentemente, a coordenação dos íons lítio com o oxigênio é facilitada.⁴³ Este movimento segmental inicia-se com a temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero.⁴⁵ O transporte de cátions é descrito como o movimento entre os sítios complexados, auxiliados pelo movimento da cadeia da matriz do PEO (Figura 5).³⁶

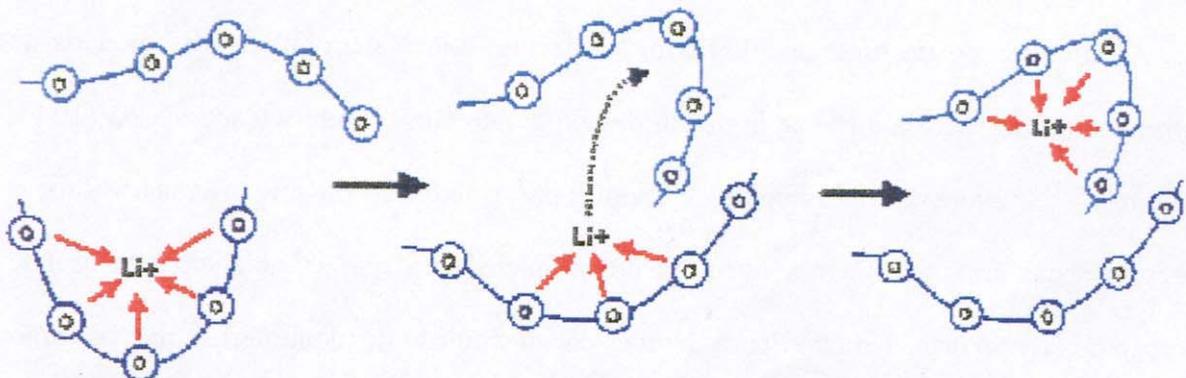


Figura 5: esquema do movimento segmental na difusão do lítio na matriz de PEO. Os círculos representam os oxigênios do PEO.

Simulações da dinâmica molecular sugerem que os íons Li^+ são complexados com, aproximadamente, 5 oxigênios da cadeia do PEO e que a mobilidade dos cátions é diminuída, consideravelmente, pela complexação. Um modelo muito utilizado para explicar a dependência da condutividade iônica, em função da temperatura nos eletrólitos poliméricos é o modelo de volume livre dado pela equação de Vogel-Tammam-Fulcher (VTF). Tal modelo considera um conjunto de átomos idênticos presos em uma “gaiola”, a qual é formada pelos heteroátomos vizinhos mais próximos. O excesso de volume (V_1) provocado pelo aumento de temperatura é considerado volume livre. Uma transferência de volume livre permite o deslocamento catiônico seguido de uma redistribuição do mesmo.

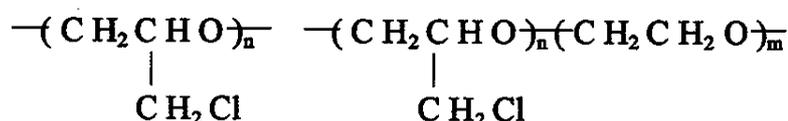
A fração de íons livres que podem ser efetivamente transportados é um parâmetro importante a ser considerado, pois o alto grau de dissociação do sal no polímero é um pré-requisito para a alta condutividade. Geralmente, o grau de dissociação diminui com o aumento da concentração do sal na matriz polimérica. Conseqüentemente, ocorre um ponto máximo da fração de íons livres em uma determinada concentração de sal, que, muitas vezes, n (relação molar do oxigênio sobre o lítio ($[\text{O}]/[\text{Li}^+]$), por unidades de óxido de etileno) localiza-se ao redor de 25.³⁶

A utilização de misturas de PEO com sal de lítio como eletrólito em dispositivos de armazenamento de energia torna-se inviável, devido a sua baixa condutividade iônica (10^{-7} a $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$)^{46,47} à temperatura ambiente.⁴⁸ Assim, para a obtenção de condutividades iônicas maiores, é necessário modificar a estrutura do polímero para que se obtenha uma grande proporção de fase amorfa. Tal fato ocorre através da substituição de monômeros, que formarão outro polímero, copolímero, terpolímero, ou ainda, blendas.⁴⁹

Kohjiva e cols⁵⁰ estudaram os efeitos da copolimerização de óxido de etileno e epícloridrina, resultando no copolímero poli(epícloridrina-co-óxido de etileno) (Figura 6).

Observou-se que a cristalinidade do óxido de etileno torna-se muito baixa, chegando a desaparecer, possibilitando sua utilização como elastômero.

A condutividade iônica do poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), cujo nome comercial é Hydrin C[®] (Zeon Chemical), foi estudada por De Paoli e cols.⁵¹, na presença de LiClO₄. A condutividade, à temperatura ambiente, foi de 10⁻⁶ S.cm⁻¹. Os substituintes nas unidades repetitivas do polímero reduzem, significativamente, o grau de cristalinidade do copolímero em relação ao PEO. Esta propriedade indica que esses materiais podem ser utilizados como eletrólitos poliméricos à temperatura ambiente.⁵²



Poliepiclorohidrina Poli(epiclorohidrina-co-óxido de etileno)

Figura 6: Fórmula dos elastômeros : poli(epicloridrina) e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)⁵³

De Paoli e cols.⁵² estudaram o uso do homopolímero epicloridrina e do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) como eletrólito sólido polimérico para dispositivos. Comparando os resultados de condutividade do homopolímero com aqueles do copolímero, foi observado que a presença de unidades repetitivas do óxido de etileno na cadeia do copolímero, gera um aumento de duas ordens de grandeza nos valores médios de condutividade iônica. Silva⁵⁴ estudou a blenda PEO/Hydrin-C[®], mostrando que a relação 4:1 (m/m) (PEO/Hydrin-C[®]) apresenta uma maior quantidade percentual de PEO na fase amorfa.

Partindo desses resultados, Polo da Fonseca⁵⁵ estudou a estabilidade e a condutividade de um eletrólito sólido polimérico constituído de uma blenda composta de 4:1 PEO/poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (m/m), na presença de LiClO₄ em câmara seca. A maior condutividade (valores próximos a 10⁻⁵ S.cm⁻¹) foi obtida com a porcentagem de 15%

(m/m) de LiClO_4 ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 13,9$). Experimentos realizados, por voltametria cíclica, mostraram que este eletrólito apresenta uma janela de estabilidade eletroquímica - isto é, a faixa de potencial no qual o eletrólito pode trabalhar sem a degradação ou perda de condutividade - de 4.0 V. Devido à alta condutividade do eletrólito sólido e à janela de estabilidade eletroquímica, o eletrólito em questão pode ser aplicado em diferentes dispositivos eletroquímicos. A flexibilidade desse tipo de eletrólito polimérico resulta numa melhora do contato entre o eletrodo e o eletrólito, possibilitando, assim, o carregamento em todo o volume do polímero condutor, sem que ocorra a fragmentação do eletrólito.⁵⁵

1.5 Capacitores eletroquímicos utilizando Polímeros Condutores e Eletrólito Polimérico

Atualmente, supercapacitores que utilizam o eletrólito sólido polimérico (Dow Chemical Co) e os eletrodos compostos de Rutênio e titânio, já estão sendo produzidos comercialmente.⁵⁶ O campo de supercapacitores usando eletrodo de polímeros condutores é mais jovem que o de capacitores de dupla camada e, somente têm-se notícias de protótipos a nível acadêmico.⁷ Recentemente foi realizado um acordo, entre a Kemet Electronics Co. (tradicional empresa do setor de capacitores cerâmicos) e a Nec Corporation (empresa com tecnologia de produção de polímeros condutores) para a produção de capacitores compostos de polímeros condutores em escala comercial.⁵⁷

A versatilidade dos polímeros condutores faz com que seja possível a existência de três tipos de capacitores:⁹

- tipo I: capacitor simétrico, na qual um mesmo polímero condutor, dopável do tipo p, é utilizado como material ativo na produção dos dois eletrodos (Figura 7). Quando o capacitor é totalmente carregado, um dos eletrodos está dopado do tipo p, e o outro, desdopado.

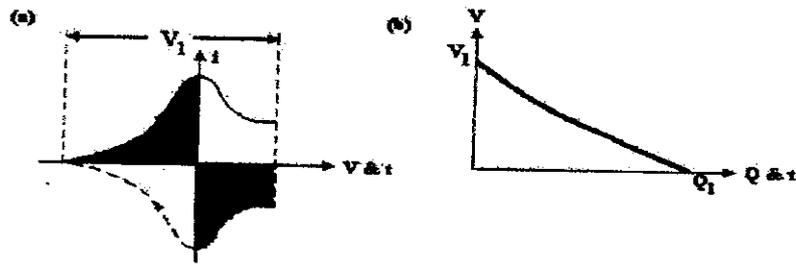


Figura 7: Sistema simétrico usando polímeros condutores para capacitores do tipo I. a) Esquema voltamétrico de cada eletrodo durante um processo de descarga b) decaimento de potencial, sob descarga à corrente constante.

- tipo II: capacitor assimétrico que utiliza dois polímeros diferentes como eletrodos dopados do tipo p (Figura 8). Estes polímeros são selecionados em virtude da diferença de potencial, através da qual, tornam-se dopados.

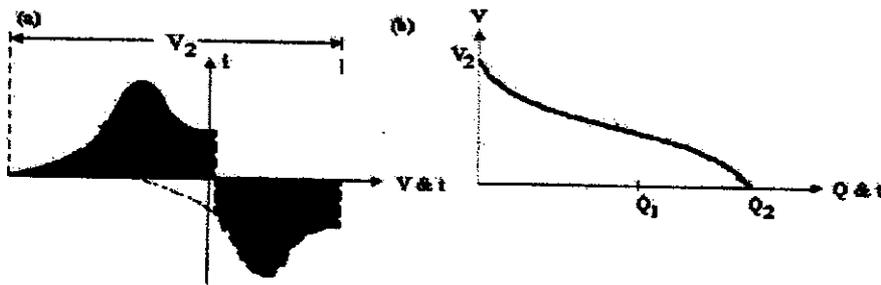


Figura 8: Sistema assimétrico usando polímeros condutores para capacitores do tipo II. a) Esquema voltamétrico de cada eletrodo durante um processo de descarga b) decaimento de potencial, sob descarga, à corrente constante.

- tipo III : capacitor simétrico que utiliza polímeros dopáveis do tipo n-p como eletrodo (Figura 9). Neste caso, durante os processos de carga e de descarga, os eletrodos estão dopado e desdopado, respectivamente. O potencial de cela apresentado é muito alto em relação aos demais tipos de capacitores, pois, quando um capacitor é carregado, um eletrodo esta completamente dopado tipo p e, o outro está completamente dopado do tipo n. Quando a cela está descarregada, os dois polímeros estão completamente desdopados.

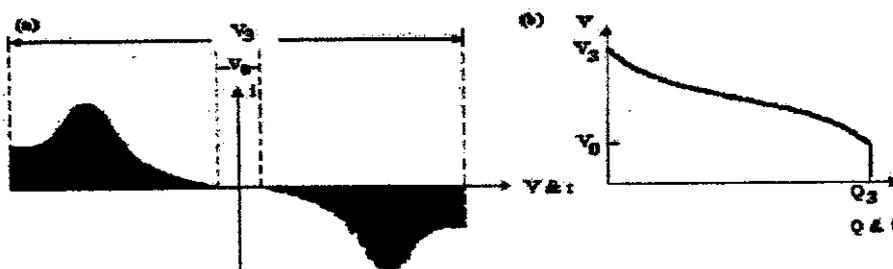


Figura 9: Sistema simétrico usando polímeros condutores para capacitores do tipo III. a) Esquema voltamétrico de cada eletrodo durante um processo de descarga b) decaimento de potencial, sob descarga, à corrente constante.

A vantagem dos capacitores dos tipos I e II reside no fato de que, podem ser utilizados polímeros condutores convencionais – tais como polianilina, polipirrol e politiofeno -, pois são eficientemente p-dopados e podem ser facilmente sintetizados química e eletroquimicamente com monômeros de baixo custo (se comparados com outros materiais, como por exemplo, carbono e óxidos). Os capacitores do tipo I apresentam melhor performance devido à maior estabilidade a um número maior de ciclos redox. Os capacitores do tipo III, apesar dos dois eletrodos estarem, simultaneamente, no estado dopado, requerem outros tipos de materiais, que devem ser, eficientemente, dopados n-p.⁹

Mastragostino e cols.⁹ testaram capacitores do tipo I e II utilizando polipirrol e polianilina. Estes polímeros apresentam bom desempenho como capacitores eletroquímicos. Rudge e cols.⁴ testaram os três tipos de capacitores de configuração líquida, com filmes sintetizados eletroquimicamente. Estes pesquisadores conseguiram boa performance, em termos de energia e potência, com 100.000 ciclos e com uma capacidade de carga de 300 mC.cm⁻², para protótipos do tipo I. Estes testes demonstraram que a estabilidade desse tipo de capacitores é melhor que o tipo II e III.⁷

A maioria dos projetos de pesquisa e de desenvolvimento de capacitores eletroquímicos e baterias de lítio utilizam eletrólitos em soluções aquosas ou orgânicas, sendo

em sua maioria, com sais de lítio dissolvidos.⁵⁸⁻⁶⁰ No entanto, estes tipos de eletrólitos podem ocasionar problemas de vazamento ou eliminação de gases. Um importante passo seria a troca de eletrólitos líquidos por membranas iônicas, ou até mesmo, por eletrólitos sólidos poliméricos. Esta combinação pode levar a um dispositivo de vida longa. Além disso, os eletrólitos sólidos podem trazer um produto final mais seguro ao consumidor.⁶⁰

Polo da Fonseca e cols.⁶¹ estudaram uma blenda elastomérica como eletrodo para capacitores simétricos. A blenda era constituída de um elastômero (Hydrin-C®) e de poli(o-metoxianilina) dopada com ácido p-tolueno sulfônico (ATS). O eletrólito polimérico utilizado foi uma mistura do elastômero com LiClO₄. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade da utilização de uma blenda elastomérica como eletrodo para capacitores.

1.6 Objetivos

Wessling⁶² em uma publicação em 1998 escreveu a seguinte frase: “Nenhuma aplicação poderia ser realizada se os polímeros condutores não pudessem ser processados, desde uma polimerização apropriada, passando por processos intermediários, até o produto final.”

Assim, temos como objetivo principal, do presente trabalho, produzir capacitores utilizando como eletrodo, um polímero condutor preparado por síntese química, em escala piloto e um eletrólito polimérico. Desta forma, teremos um dispositivo completamente plástico. Este deve operar em condições ambientais de temperatura, umidade e pressão. Para isso, estudou-se eletrodos de polianilina e blendas desse polímero, procurando-se obter eletrodos com alta capacitância e baixa resistência elétrica, a fim de otimizar a potência e o armazenamento de energia do capacitor.

CAPÍTULO 2

Eletrólito Polimérico

Neste capítulo apresentamos a análise de filmes de eletrólito polimérico através de medidas de condutividade iônica.

Primeiramente, caracterizou-se o eletrólito polimérico, previamente desenvolvido utilizando elastômero Hydriin-C®, em presença de umidade e solvente. Em seguida, caracterizou-se uma blenda utilizando elastômero Epichlamer-C® (EPI) e PEO, variando suas razões molares, e fixando a razão molar [O]/[Li].

A ciência pode purificar a religião do erro e da superstição.

A religião pode purificar a ciência da idolatria e dos falsos absolutos.

Charles Darwin

2 - Eletrólito Polimérico

2.1 Experimental

2.1.1 Preparação de soluções de blendas

a) Blenda preparada a partir do elastômero Hydrin-C®:

A blenda utilizada como eletrólito polimérico foi composta de PEO (Massa Molar Média = 1×10^5 , Aldrich) e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), cujo nome comercial é Hydrin-C® (Massa Molar Média = $2,8 \times 10^5$, Zeon Chemical), na razão molar de 4:1. O eletrólito polimérico foi preparado adicionando-se LiClO_4 , (Aldrich) $n = 14$ (razão molar $[\text{O}]/[\text{Li}]$), à uma solução de 5% (m/m) da blenda em clorofórmio (CHCl_3), (Merck). A solução resultante foi mantida sob agitação durante 24h. ⁵⁵

b) Blenda preparada a partir do elastômero Epichlomer-C®:

A blenda utilizada como eletrólito sólido polimérico foi composta de poli(óxido de etileno) e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), cujo nome comercial é Epichlomer-C® (Massa Molar Média = $1,3 \times 10^6$, Daiso Co)

- i. A blenda foi preparada em solução de Clorofórmio, nas razões de PEO/Epichlomer-C®: 1:4, 2:3, 3:2 e 4:1. A solução foi mantida sob agitação durante 24 h.
- ii. O eletrólito polimérico foi preparado a partir de uma solução de 5 % (m/m) da blenda em CHCl_3 , adicionando-se LiClO_4 à solução, tal que $n = 14$. A solução foi mantida sob agitação durante 24 h.

- iii. Preparação da blenda 4:1 PEO/ Epichlomer-C₆/ LiClO₄ , tal que n é 12,3; 14,0 e 15,9, que correspondem aos valores das seguintes frações de massa: 13, 15 e 17 % (m/m) de LiClO₄.

2.1.2 Preparação dos filmes do Eletrólito Sólido Polimérico

As soluções de eletrólito polimérico foram colocadas sobre placas de Teflon. O solvente foi evaporado lentamente à temperatura ambiente e sob atmosfera saturada de solvente, durante 24 h. Em seguida, as amostras foram colocadas sob vácuo dinâmico por 120 h , conforme o esquema apresentado na Figura 10.

- i) Amostras com umidade < 0,01 ppm.

Os filmes foram secos por 120 h sob vácuo, à temperatura ambiente.

- ii) Amostras à vácuo com 50% de umidade relativa.

Os filmes foram secos durante 120 h, sob vácuo e à temperatura ambiente. Os filmes foram colocados em presença de uma solução saturada de Ca₂(NO₃)₂.4H₂O, (que mantém uma atmosfera de 50% de umidade relativa) por 24 h, em uma câmara plástica com luvas. O controle da umidade foi realizado com um medidor de umidade relativa.

- iii) Amostras com possíveis traços de solvente e 50% de umidade relativa.

Os filmes foram secos à temperatura ambiente por 120 h, sem vácuo e, colocados em presença de solução saturada do sal Ca₂(NO₃)₂.4H₂O, por 24 h, em uma câmara plástica com luvas. O controle da umidade foi realizado com um medidor de umidade relativa.

- d) A espessura dos filmes foi medida utilizando um micrômetro Mytutoio, de precisão 0,01 mm.

Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)

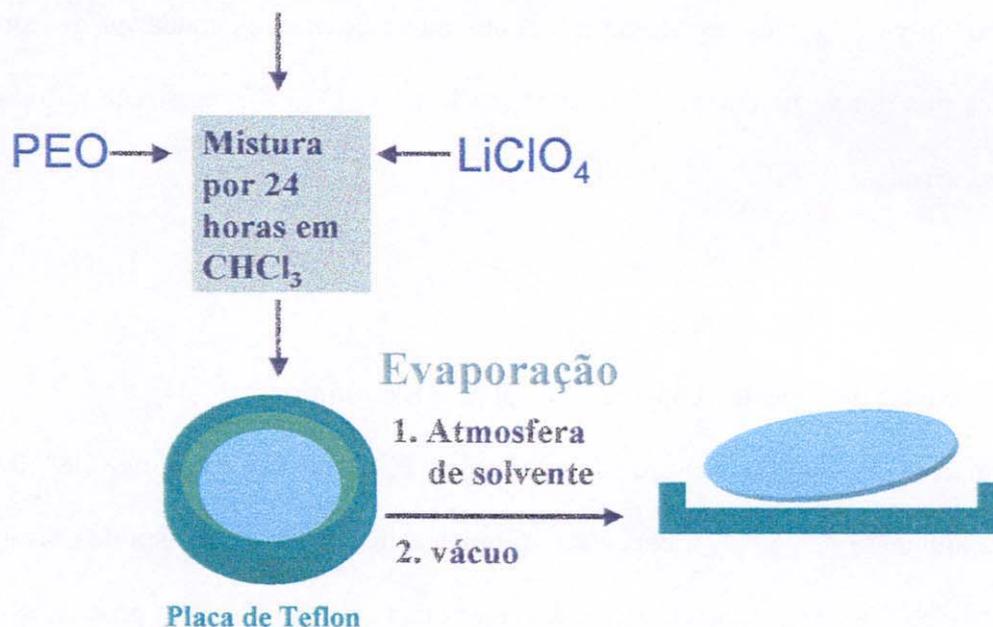


Figura 10: Esquema de evaporação e de formação do filme do eletrólito polimérico.

- e) Preparação do eletrodo bloqueante de aço inoxidável:

Utilizou-se dois eletrodos de aço inoxidável ($\varnothing = 1,0 \text{ cm}^2$), como eletrodo de trabalho e como contra-eletrodo. Os eletrodos foram limpos e polidos em uma politriz, utilizando vários tipos de lixas, cujas granulometrias são 200, 400 e 600 microns (nessa seqüência). Objetivando obter uma superfície sem nenhuma rugosidade e eletrodos polidos na forma de espelho, utilizou-se no polimento, alumina, nas seguintes granulometrias: 1,0; 0,3 e 0,06 μm .

2.1.3 Caracterização dos filmes de eletrólito polimérico

- a) Análise Térmica

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi realizada por meio do analisador térmico 2920 MDSC TA Instruments, com uma rotina de aquecimento de 25 a 150 °C,

seguido de um resfriamento de 150 a -100 °C, e posterior aquecimento de -100 a 150 °C . A velocidade de aquecimento e de resfriamento foi de 10 °C/min, em atmosfera de N_2 . As curvas de DSC apresentadas correspondente ao segundo aquecimento. A temperatura de transição vítrea (T_g), foi registrada no ponto intermediário da mudança de capacidade calorífica que ocorre na curva. A temperatura de fusão (T_m) foi registrada no máximo do pico endotérmico.

b) Caracterização Eletroquímica:

i) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica:

A faixa de frequência utilizada foi de 10^{-1} a 10^6 Hz, com amplitude de $\pm 0,01$ V, à temperatura ambiente de 25 °C. A cela eletroquímica utilizada foi composta de dois eletrodos bloqueantes (eletrodos de aço inox), isto é, dois eletrodos que não possuem processos redox na faixa de potencial de trabalho. Os eletrodos apresentavam $1,0$ cm² de área e uma estrutura externa de PVC (como apresentado na Figura 11). As medidas de condutividade iônica foram realizadas em uma faixa de temperatura de 25 a 90 °C. Deixou-se o sistema estabilizar por 30 min, para em seguida realizarem-se as medidas.

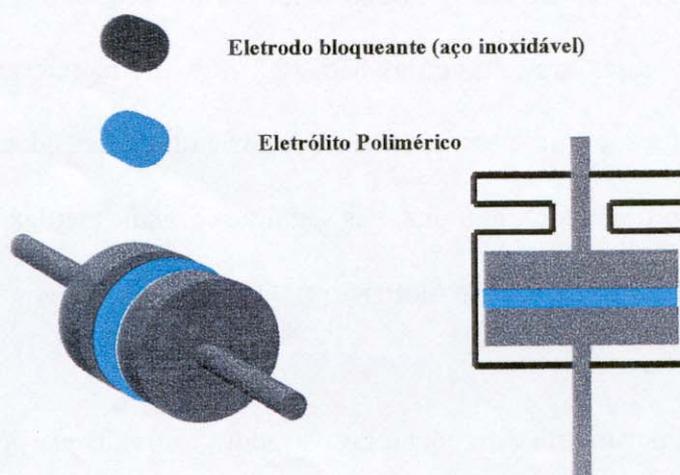


Figura 11: Esquema da montagem dos eletrodos para caracterização dos filmes de eletrólito.

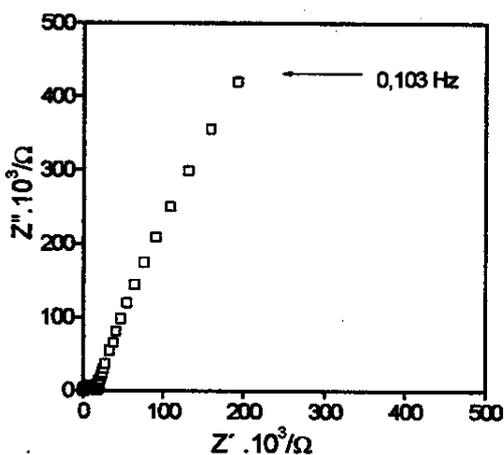
As medidas foram realizadas utilizando potenciostato PGSTAT10 Ecochemie interfaceado a um computador, usando software Autolab. As caracterizações dos filmes a seco, foram realizadas dentro de uma câmara seca Mbraun (com umidade <0,1 ppm) em atmosfera de Argônio (Ar).

2.2 Resultados e Discussão

Os copolímeros utilizados apresentam, em sua composição química, 50% do monômero epicloridrina e 50 % de óxido de etileno, conforme as fórmulas apresentadas anteriormente na Figura 6, Capítulo 1. As amostras de Hydrin-C® foram fornecidas pelo representante brasileiro da Zeon Chemicals Inc.; e as amostras de Epichlomer - C®, pela Daiso Co., de Osaka, Japão.

2.2.1 Caracterização eletroquímica do eletrólito 4:1 PEO/Hydrin-C® /LiClO₄ (n = 14).

a)



b)

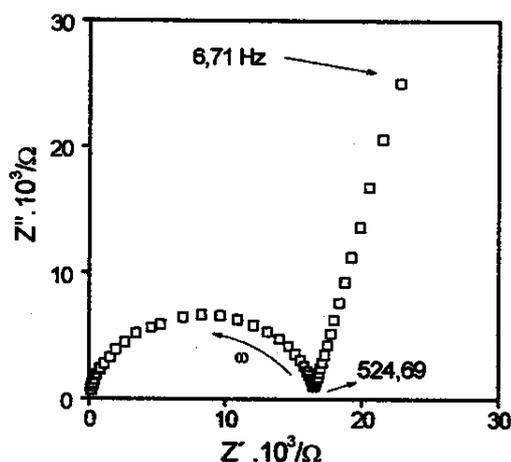


Figura 12: Gráfico de impedância no plano complexo para a blenda 4:1 PEO/Hydrin-C®/LiClO₄ (n=14), seco a vácuo e com umidade < 0,1 ppm. a) faixa de 10⁻¹ a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 6,71 a 10⁶ Hz.

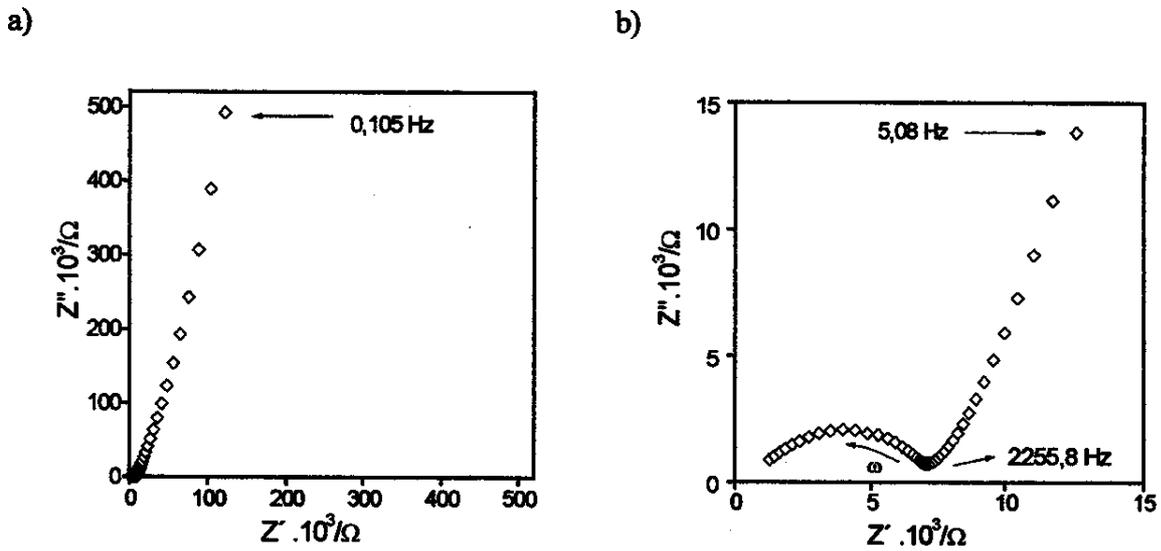


Figura 13: Gráfico de impedância no plano complexo para a blenda 4:1 PEO/Hydrin-C₆/LiClO₄ (n=14), seco a vácuo e com 50% de umidade relativa. a) faixa de 10⁻¹ a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 5,08 a 10⁶ Hz

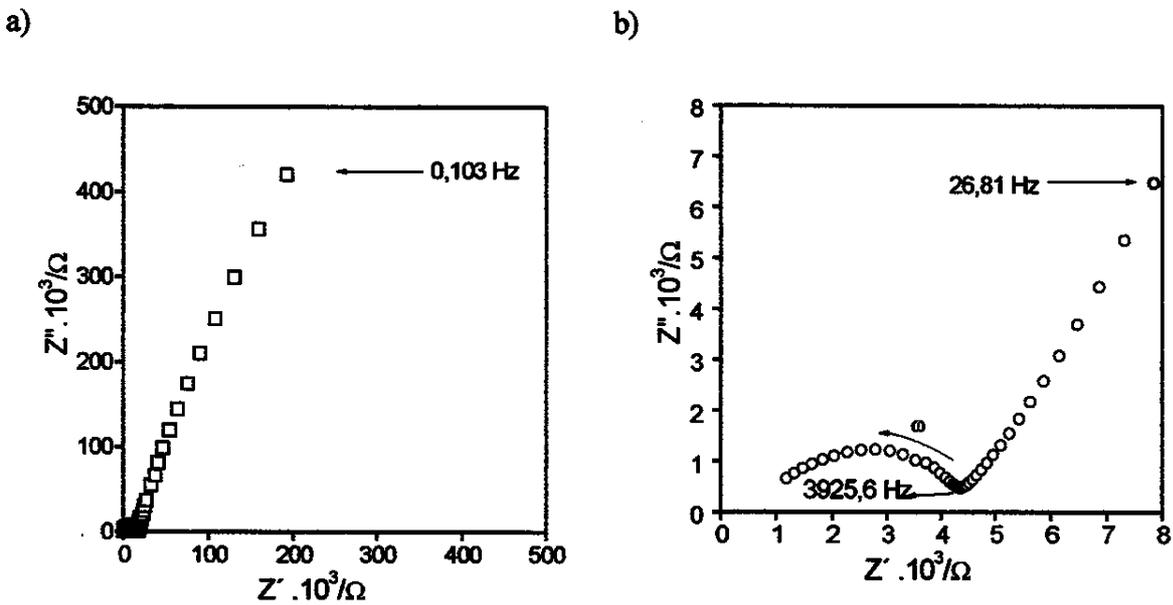


Figura 14: Gráfico de impedância no plano complexo para a blenda 4:1 PEO/Hydrin-C₆/LiClO₄ (n=14), seco ao ambiente (sem vácuo) e com 50% de umidade relativa. a) faixa de 10⁻¹ a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 26,81 a 10⁶ Hz

As Figuras de 3 a 5 apresentam o gráfico de Nyquist para o filme de eletrólito sólido polimérico entre dois eletrodos de aço inoxidável. A faixa de frequência medida foi de 10^{-1} a 10^6 Hz. A umidade é absorvida pela blenda PEO/(poliepicloridina-co-óxido de etileno)/LiClO₄, devido à presença do sal, produzindo variações da condutividade iônica.⁵⁵ A presença de solvente residual (CHCl₃) também pode afetar as medidas de condutividade,⁶³ por isso, foram realizadas medidas após 120 h em vácuo. Desta forma, pode-se comparar as medidas feitas, com a amostra seca sob vácuo com as medidas dos eletrólitos realizadas em três diferentes condições:

- com umidade controlada, após secagem a vácuo.
- com secagem ao ambiente e umidade controlada.
- sem resíduos de solvente e com umidade < 1 ppm.

A condutividade iônica dos eletrólitos é determinada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).⁴³

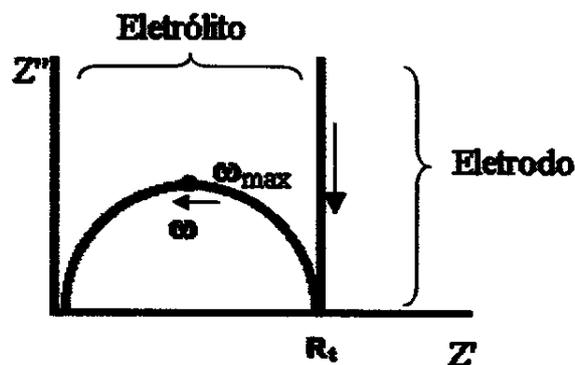


Figura 15 : Simulação de impedância e representação no plano complexo para eletrólitos poliméricos utilizando como cela, eletrodos bloqueantes, onde R_t é a resistência do eletrólito e ω , a frequência angular.

Na Figura 15 temos a simulação de um espectro de impedância de um eletrólito polimérico idealmente homogêneo contendo sais dissolvidos. A representação de impedância desse eletrólito exibe, em alta frequência, um semicírculo devido à sua capacitância. A

resistência do eletrólito, R_t (Ω), obtida a partir da segunda intersecção com o eixo x e em baixas frequências, exibe uma linha reta em 90° , devido ao eletrodo bloqueante. Essa resistência e essa capacitância devem-se à difusão dos íons de lítio (sem assistência do campo elétrico) e à polarização do filme polimérico, respectivamente.^{43,64} No entanto, este espectro raramente acontece, pois considera-se a interface eletrodo||eletrólito completamente homogênea, sem rugosidade e sem a possibilidade de ocorrer processos químicos ou físicos, tais como reações eletroquímicas inesperadas ou adsorção superficial.⁶⁴ Assim, para um eletrólito não ideal em regiões de baixas frequências, observamos uma linha com ângulo menor que 90° , o que sugere a ocorrência de processos na interface eletrodo|eletrólito⁶⁵, como é mostrado na Figura 16.

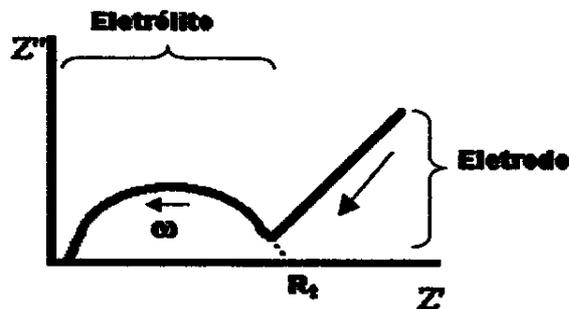


Figura 16: Típica representação no plano complexo para um eletrólito polimérico||eletrodo bloqueante, onde R_t é a resistência do eletrólito.

Na Figura 16 têm-se a representação esquemática no plano complexo para um eletrólito polímero e cela utilizando eletrodos bloqueantes. A partir do espectro de impedância e, de acordo com as dimensões do eletrólito, pode-se obter a condutividade iônica, σ , pela equação 1. Para obter o valor das resistências dos filmes de eletrólito, utilizou-se o programa EQUIVCRT⁶⁶, ajustando os semicírculos em altas frequências. A partir do ajuste do circuito, obteve-se o seguinte circuito equivalente, mostrado na Figura 17.

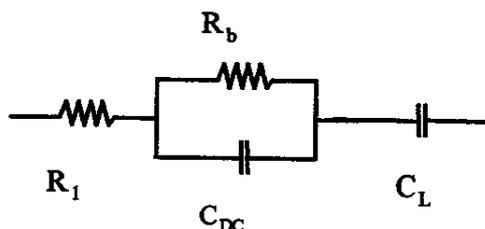


Figura 17 : Circuito equivalente calculado a partir do ajuste de dados no programa EQUIVCRT.⁸⁰

Para os cálculos de condutividade iônica, utilizou-se R_t onde, $R_t = R_1 + R_b$, onde, L (cm) representa a espessura dos filmes; A , a área correspondente em cm^2 , e R_t a resistência do eletrólito, em Ω .

$$\sigma = L / R_t A \quad (1)$$

Os resultados de condutividade iônica obtidos, calculados segundo a equação 1, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 : Condutividade iônica dos eletrólitos utilizando Hydrin-C \otimes .

Eletrólito 4:1PEO/Hydrin-C \otimes /LiClO $_4$ (n=14)	Seco e medidas na câmara seca	Seco e depois em 50% UR	Presença de Solvente e em 50% UR
$\sigma / 10^{-5} S.cm^{-1}$	1,0	1,5	2,5

A Tabela 1 mostra um aumento da condutividade do eletrólito polimérico, na presença de umidade e solvente. Mishra e cols.⁶⁷ observaram que a umidade e o solvente presentes no eletrólito agem como um plastificante, aumentando a mobilidade iônica, facilitando assim, os processos difusionais entre o eletrólito e o eletrodo. Assim, ocorre uma diminuição da resistência de bulk, e, conseqüentemente, um aumento da condutividade do eletrólito.

2.2.2 Caracterização Térmica de uma blenda baseada em Epyclomer-C®

Gazotti e cols⁶⁸ mostraram que o valor máximo de condutividade para as diversas porcentagens de monômero epíclorohidrina e de óxido de etileno, no copolímero Epíclorohidrina-co-óxido de etileno, apresenta valores de n muito próximos. Esses valores foram calculados com referência às unidades de óxido de etileno no copolímero. Para o cálculo dos valores de n , considerou-se neste trabalho, os oxigênios do monômero EO (óxido de etileno) do copolímero epíclorohidrina-co-óxido de etileno e do PEO, presente no eletrólito. O valor de n constante ($n= 14$) foi obtido a partir de trabalhos anteriores⁵⁵, considerando os resultados mais representativos de condutividade iônica para a blenda PEO/poli(epícloridrina-co-óxido de etileno).

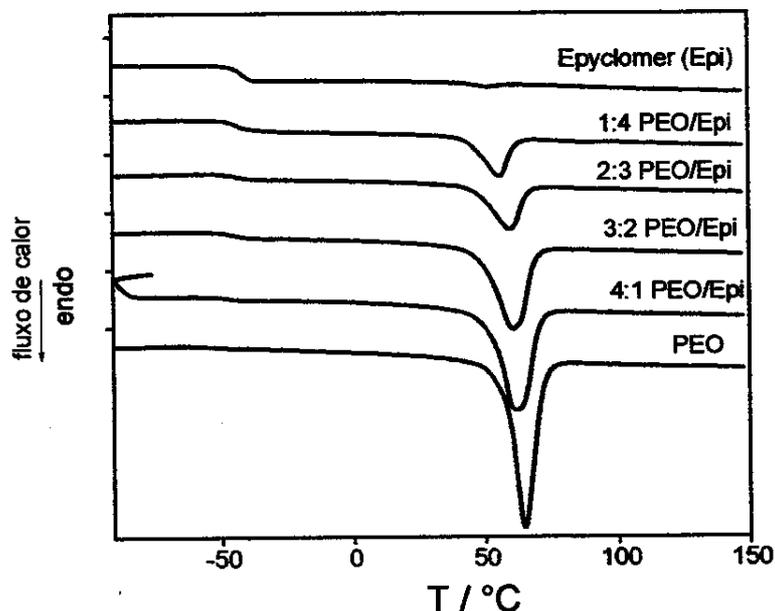


Figura 18 : Curvas de DSC com variação das composições de PEO e Epíclomer-C®.

A Figura 18 mostra as curvas de DSC com variação da porcentagem do PEO e do elastômero Epyclomer-C®. Com o aumento da porcentagem de PEO, podemos constatar que

ocorre um aumento da entalpia (H) (aumento do pico), referente ao processo de fusão da parte cristalina do PEO (60° C).

Tabela 2 : Variações de Tg, Tm e ΔH de cristalização.

	1:4 PEO/EPI	2:3 PEO/EPI	3:2 PEO/EPI	4:1 PEO/EPI	PEO	EPI
ΔH (J/g)	25	56	83	118	151	-
T _m (°C)	56	59	60	62	65	52
T _g	-43	-44	-46	-48	-54	-42

A transição vítrea (Figura 18) está associada à mobilidade segmental na fase amorfa. Define-se como temperatura de transição vítrea (Tg), a temperatura em que a mobilidade segmental torna-se possível devido aos processos de relaxação da cadeia.⁶⁹ Analisando a Tabela 2, podemos ver que, com o aumento da quantidade de PEO na blenda, ocorre um deslocamento da Tg para temperatura mais baixas. Isso indica que há um aumento da mobilidade segmental das cadeias do PEO. O fato dos filmes serem deixados em atmosfera de solvente para uma secagem lenta, leva à uma organização do sistema, aumentando os graus de liberdade do sistema polimérico. Assim, pode ocorrer uma diminuição ainda mais acentuada da Tg.

Tabela 3: Tg das blendas PEO/Epichlomer-C₆/ LiClO₄ (n=14).

	1:4 PEO/EPI	2:3 PEO/EPI	3:2 PEO/EPI	4:1 PEO/EPI	EPI
Tg	-39	-39	-51	-51	-37

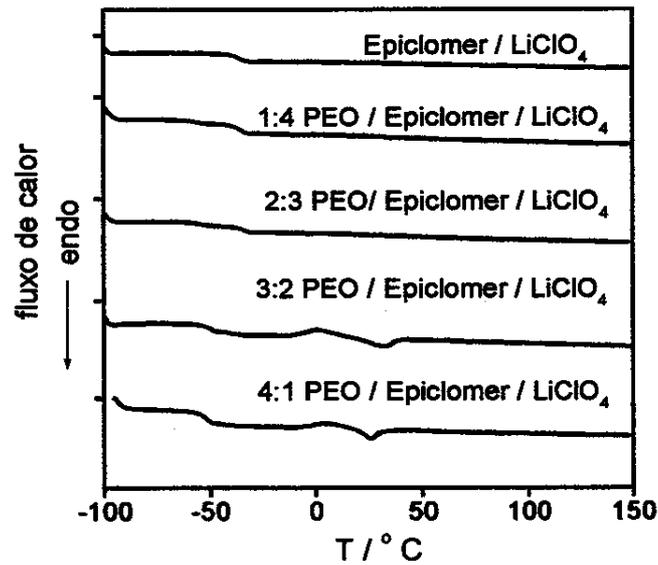


Figura 19 : Curvas de DSC com variações das composições de PEO e Epiclomer-C[®], com adição de LiClO₄ (n=14).

A Figura 19 mostra as curvas de DSC da blenda PEO/Epiclomer-C[®] nas mesmas proporções que na figura anterior, na presença de LiClO₄, cujo valor de n (razão molar [O]/[Li]) é igual a 14. Analisando esta figura e a tabela 3, observa-se um desaparecimento total dos picos de fusão (Figura 18), que se referem à cristalinidade do PEO, e que devem ocorrer em torno de 64 °C (dependendo das velocidades de aquecimento e de resfriamento). O desaparecimento dos picos deve-se à presença do lítio e à maior quantidade de fase amorfa.

Podemos perceber um pico pequeno em 18 °C (cristalização) e outro em 26 °C (fusão), para a blenda na proporção 4:1. Esses picos também aparecem na blenda 3:2, nas temperaturas de 0 °C (cristalização) e 32 °C (fusão). Essas cristalizações ocorrem devido aos processos de relaxação secundária que são comuns em PEO na faixa de -10 a 40 °C.⁶⁹ Devido a esses processos de relaxação, ocorre uma reorganização das cadeias na fase amorfa, levando à formação de cristais altamente organizados, que, em seguida, são fundidos, devido ao aumento da temperatura. Esses processos de relaxação são devidos a alta massa molar do PEO e são

atribuídos aos movimentos dos segmentos - CH₂-O-CH₂. Em blendas com PEO, tais movimentos são facilmente observados nas curvas de DSC, em altas concentrações desse polímero.⁶⁷

2.2.3 Caracterização Eletroquímica do eletrólito PEO/Epichlomer-C®, com adição de LiClO₄ (n=14).

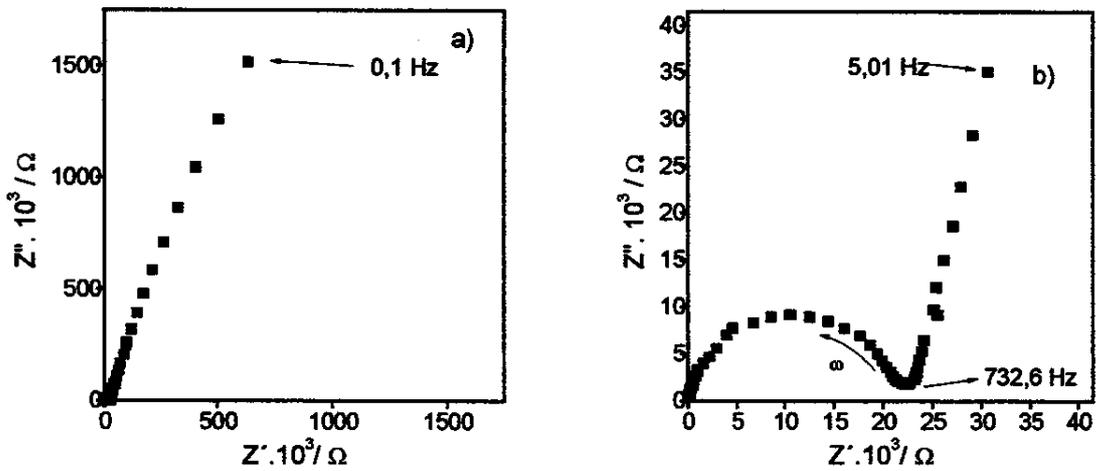


Figura 20: Gráfico no plano complexo para a blenda 1:4 PEO /Epichlomer-C®/ LiClO₄ (n=14). Medidas realizadas com eletrólito seco a vácuo e com umidade < 1 ppm. (a) faixa de frequência 0,1 a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 5,01 a 10⁶ Hz.

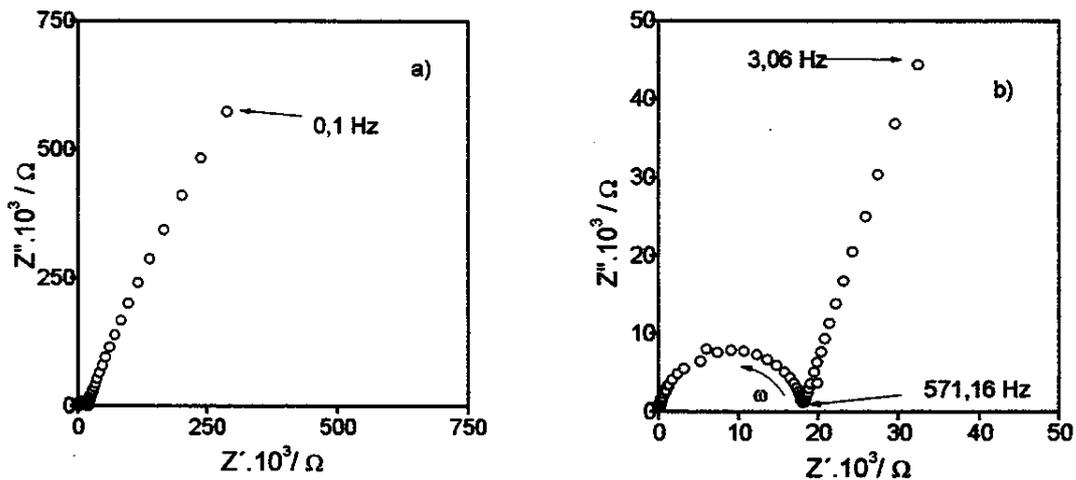


Figura 21 : Gráfico de impedância no plano complexo para a blenda 2:3 PEO /Epichlomer-C®/ LiClO₄ (n=14). Medidas realizadas com eletrólito seco a vácuo e com umidade < 1 ppm. a) na faixa de frequência 0,1 a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 3,06 a 10⁶ Hz.

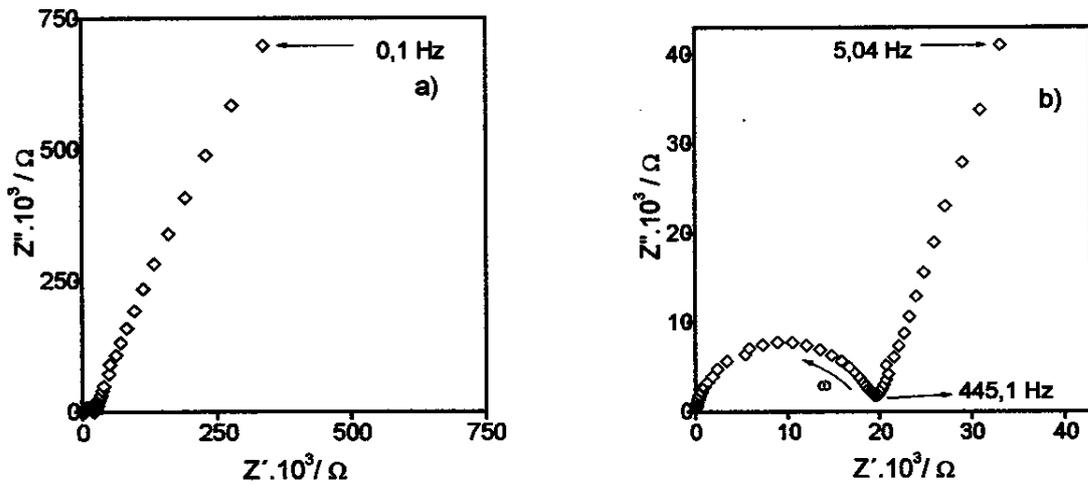


Figura 22: Gráfico no plano complexo para a blenda 3:2 PEO /Epichlomer-C@/ LiClO₄ (n=14). Medidas realizadas com eletrólito seco a vácuo e com umidade < 1 ppm. (a) na faixa de frequência 0,1 a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 5,04 a 10⁶ Hz.

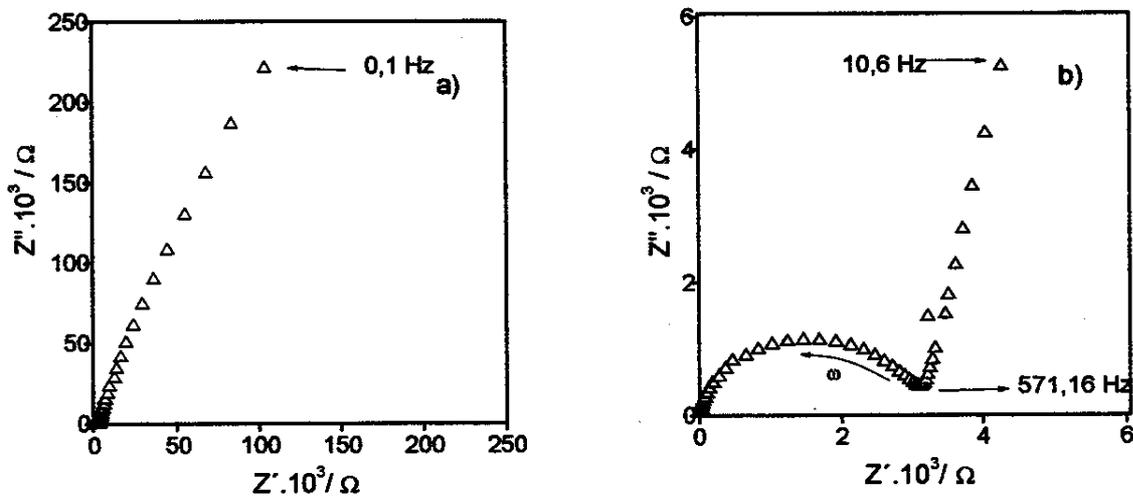


Figura 23 : Gráfico no plano complexo para a blenda 4:1 PEO /Epichlomer-C@/ LiClO₄ (n=14). Medidas realizadas com eletrólito seco à vácuo e com umidade < 1 ppm. (a) na faixa de frequência 0,1 a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 10,6 a 10⁶ Hz.

As figuras 20 a 23 apresentam os gráfico de Nyquist para os filmes de eletrólito sólido polimérico, com variação da porcentagem de PEO e Epichlomer-C em presença de LiClO₄, (n=14), a 25 °C.

Tabela 4 : condutividade das blendas PEO/Epiclomer-C®/LiClO₄ (n = 14).

Blenda	Condutividade (σ) / S.cm ⁻¹
1:4 PEO/EPI/ LiClO ₄	3,7 x 10 ⁻⁷
2:3 PEO/EPI/ LiClO ₄	9,5 x10 ⁻⁷
3:2 PEO/EPI/ LiClO ₄	4,2 x 10 ⁻⁶
4:1 PEO/EPI/ LiClO ₄	3,2 x 10 ⁻⁵

A Tabela 4 mostra a variação da condutividade com o aumento da porcentagem de PEO na blenda. Essa variação de condutividade ocorre devido à maior quantidade de PEO que foi transformado em fase amorfa. Esse aumento deve-se à maior quantidade de sítios ativos para coordenar os íons lítio. Isso pode ser comprovado pelas curvas de DSC (Figura 18 e 10). O pico de fusão cristalina que o PEO apresenta, é reduzido drasticamente com a adição de sal. Durante as medidas não foi encontrado nenhum sinal visual de ruptura do eletrólito sólido. Esses resultados de condutividade se referem a condutividade obtida de acordo com n = 14 e não significam de modo algum o máximo de condutividade para cada proporção da blenda.

2.2.4 Caracterização da blenda 4:1 PEO/ Epyclomer-C® com variação de n.

O desenvolvimento desta parte do trabalho foi realizado baseado em resultados anteriores de máximo de condutividade para o sistema PEO/Hydrin-C®/LiClO₄ em n = 14 (15 % (m/m) de Li⁺).⁵⁵ As caracterizações anteriores foram feitas com 2, 5, 10, 15, 20 e 25 % de lítio. Neste trabalho, realizou-se a medida de condutividade para o sistema PEO/ Epyclomer-C®/LiClO₄ em três diferentes concentrações do sal, tal que n é 12.3, 14 e 15.9 , que

correspondem a 13, 15 e 17 % m/m de LiClO₄. Também foi observado um máximo de condutividade iônica ($3,2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) em $n = 14$ na blenda.

Tabela 5: Concentração de Lítio na blenda versus condutividade do filme de eletrólito

Valor de n na blenda PEO/Epi/ LiClO ₄	Condutividade / $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$
12.3	1,6
14	3,2
15.9	1,9

As condutividades apresentam-se próximas devido ao valor de n ser também muito próximo. Esse comportamento é típico para o PEO/LiClO₄, onde a condutividade aumenta com o aumento da concentração de sal, chegando a um máximo e, a partir desse ponto, ocorre um decréscimo da condutividade com o aumento da concentração de sal.^{55,70} O aumento da concentração de sal no sistema PEO/ poli(epiclorohidrina-co-óxido de etileno)/LiClO₄ leva à formação de pontos de reticulação e, conseqüentemente, também ocorre uma diminuição da condutividade iônica do eletrólito (Tabela 5).

2.2.5 Caracterização do eletrólito 4:1 PEO/ Epyclomer-C®/ LiClO₄ (n=14) com presença de umidade e solvente

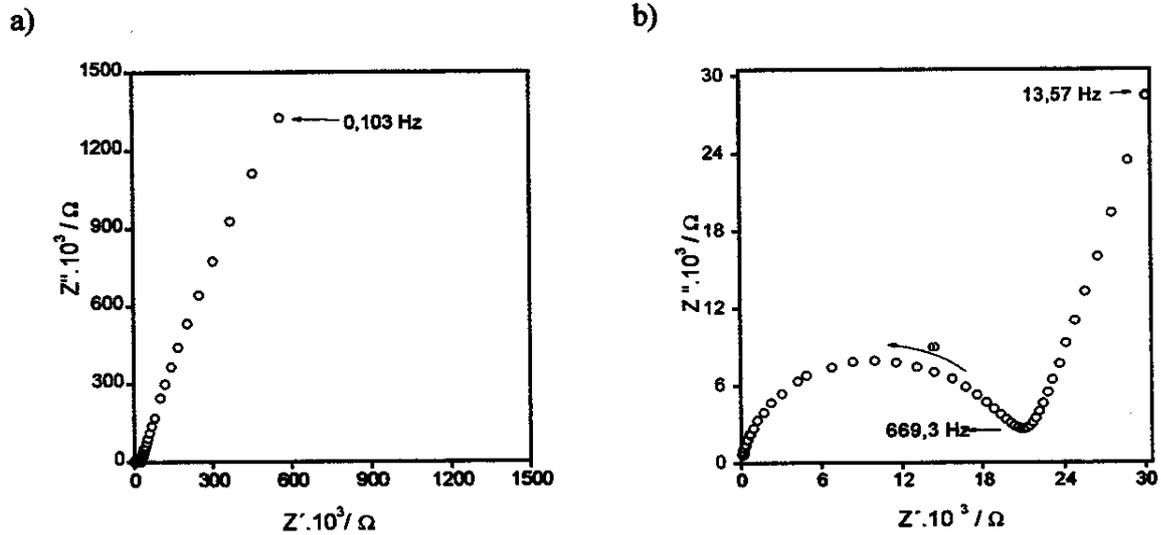


Figura 24: Gráfico de impedância no plano complexo para a blenda 4:1 PEO /Epichlomer-C®/ LiClO₄ (n=14), seco à vácuo e com umidade < 0.01 ppm. a) faixa de 10⁻¹ a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 13,57 a 10⁶ Hz.

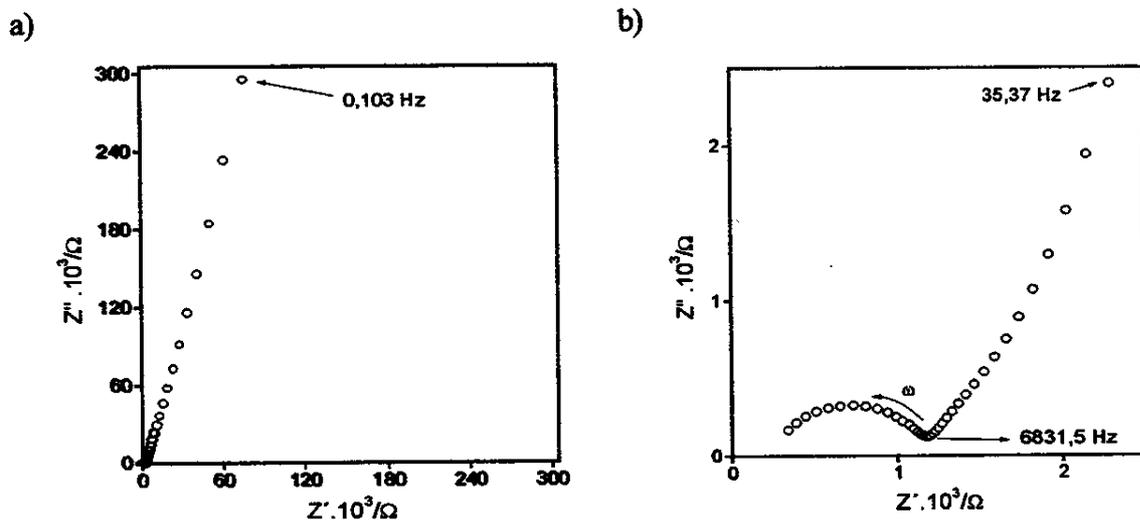


Figura 25 : Gráfico de impedância no plano complexo para a blenda 4:1 PEO /Epichlomer-C®/ LiClO₄ (n=14), seco à vácuo e com 50% de umidade relativa. a) faixa de 10⁻¹ a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 34,37 a 10⁶ Hz.

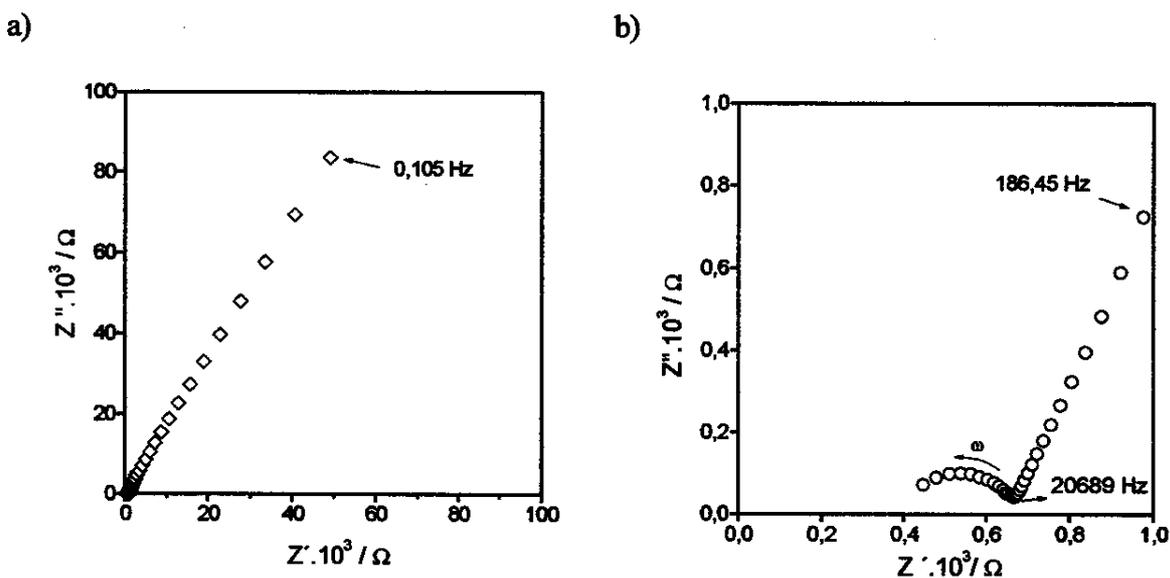


Figura 26: Gráfico de impedância no plano complexo para a blenda 4:1 PEO /Epichlomer-C₆/LiClO₄ (n=14), seco à temperatura ambiente e, deixado em atmosfera com 50% de umidade relativa. a) faixa de 10⁻¹ a 10⁶ Hz. b) ampliação na faixa de 186,45 a 10⁶ Hz.

As figuras 24 a 26 apresentam os gráficos de Nyquist para o filme de eletrólito sólido polimérico, com umidade < 0,01 ppm (Figura 24), em 50% de umidade relativa (Figura 25), com presença de solvente residual e 50% de umidade relativa (Figura 26). A temperatura das medidas foi 25 °C e a faixa de freqüência foi de 10⁻¹ a 10⁶ Hz.

Os resultados de condutividade iônica obtidos foram calculados segundo a equação 1 e os dados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 : Condutividade iônica do eletrólito 4:1PEO/Epichlomer-C₆/LiClO₄ (n=14).

Eletrólito 4:1PEO/Epichlomer-C ₆ /LiClO ₄ (n = 14)	Seco com umidade < 0,01 ppm	Seco e depois em 50% UR	Presença de Solvente e em 50% UR
$\sigma / 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$	3,2	3,8	6,0

A comparação entre as figuras 3, 4, 5, 14, 15 e 16 mostra que há uma diminuição da resistência do eletrólito, na presença de umidade e de solvente, independente do copolímero utilizado. Essa diminuição está relacionada com o efeito plastificante da umidade e do solvente nos filmes, como já discutido anteriormente. A variação de condutividade entre os dois copolímeros, apresenta-se na mesma faixa de grandeza, e, a condutividade dos eletrólitos contendo Epichlomer-C®, é levemente maior. Isto é creditado a maior massa molar do Epichlomer-C®.

2.2.6. Caracterização da blenda 4:1 PEO/Epichlomer-C®/LiClO₄(n=14) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

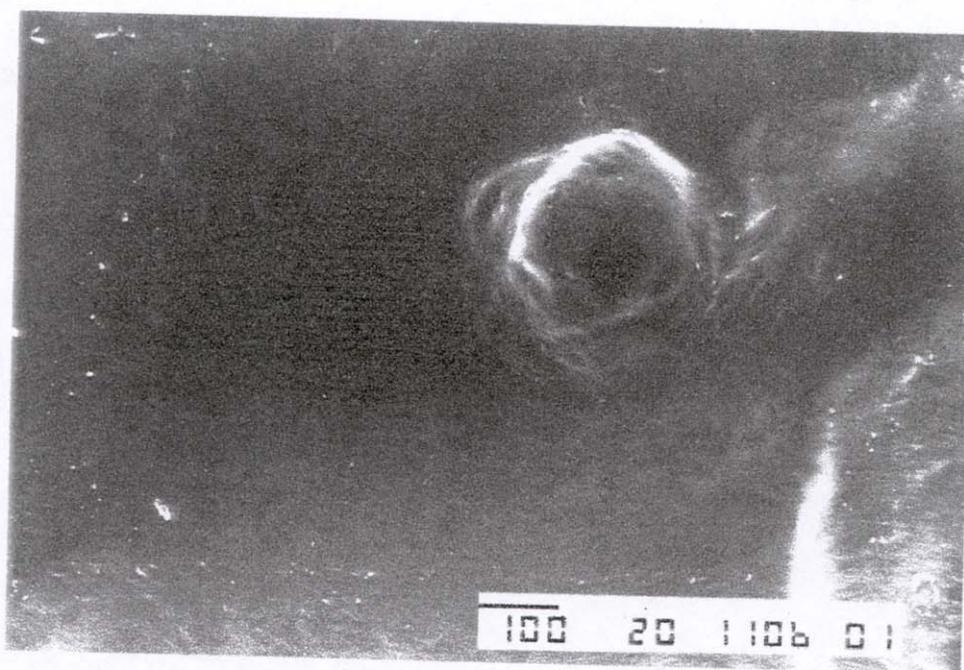


Figura 27 : Micrografia da superfície do filme do eletrólito, com ampliação de 100 vezes.



Figura 28 : Mapeamento de Cloro na superfície do 4:1 PEO/Epichlomer-C®/LiClO₄ (n=14) com ampliação de 100 vezes.

A Figura 27 mostra a superfície do eletrólito com aumento de 100 vezes. A Figura 28 mostra o mapeamento para o átomo de Cloro nessa superfície do eletrólito, onde os átomos de cloro estão representados pela parte clara. Observa-se que o filme apresenta uma distribuição uniforme do cloro. Essa é uma indicação da miscibilidade entre o Epichlomer-C® e o PEO e da solubilidade do perclorato nessa blenda.

2.2.7. Caracterização da dependência da condutividade por temperatura

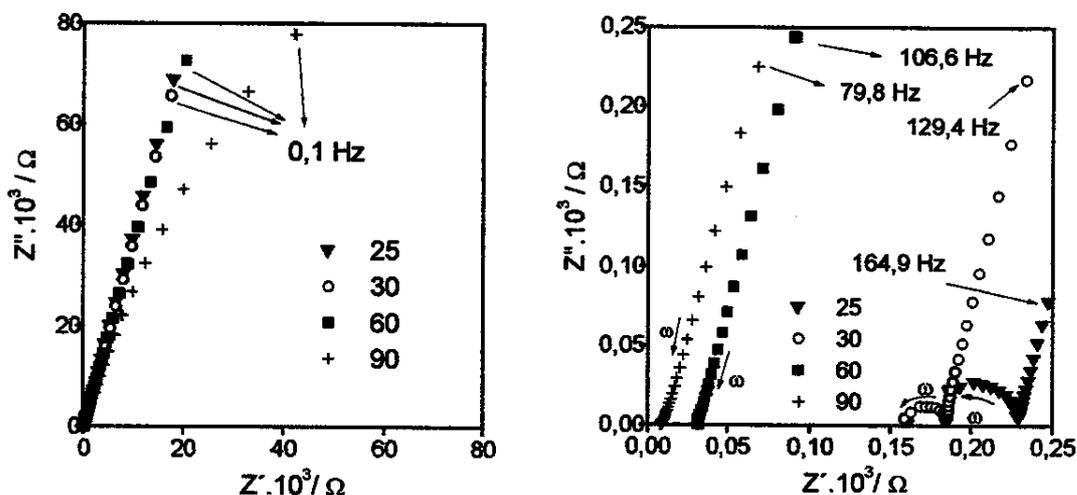


Figura 29: Gráfico de impedância no plano complexo para a blenda 4:1PEO/Epichlomer-C®/LiClO₄ (n= 14), seco a vácuo. As medidas foram realizadas em uma câmara seca, nas faixas de temperaturas de 25, 30, 60 e 90 °C. a) faixa de frequência de 10⁻¹ a 10⁶ Hz. b) ampliação em altas frequências, na faixa de 79,8 a 10⁶ Hz.

Considerando aspectos práticos da utilização de dispositivos, realizou-se a caracterização do eletrólito em diferentes temperaturas. Os espectros de impedância foram obtidos a 25, 30, 60 e 90 °C (Figura 29) entre dois eletrodos de aço inoxidável, e mostram a diminuição da resistência (R_s) com o aumento da temperatura. Os espectros foram ajustados de acordo com o circuito mostrado na Figura 17. Abaixo de 60 °C, o espectro de impedância consiste de um semicírculo com uma intersecção com o eixo x e, uma reta em baixas frequências (Figura 29). Esse espectro representa um circuito com uma capacitância do eletrodo em série com uma combinação de resistências, como já discutido anteriormente. A 60 °C, o semicírculo transforma-se gradualmente em uma reta e em temperaturas acima do ponto de fusão do PEO, somente aparece uma reta. Isso significa que, a essas temperaturas, a componente capacitiva do eletrólito torna-se insignificante. Essa fluidez, induzida pela

temperatura acima do ponto de fusão, decresce o tempo de relaxação do eletrólito, de forma que, a capacitância nos parâmetros de frequência analisados torna-se irrelevante.

A Tabela 7 mostra que o aumento da condutividade com a temperatura está associado com a fusão da parte cristalina do PEO ou do complexo PEO-sal e a formação de uma fase uniforme.

Tabela 7: condutividade da blenda 4:1 PEO/Epichlomer-C®/LiClO₄ (n=14) com aumento de temperatura

Temperatura / ° C	Condutividade (S.cm ⁻¹)
25	3,2 x 10 ⁻⁵
30	4,0 x 10 ⁻⁵
60	2,8 x 10 ⁻⁴
90	1,5 x.10 ⁻³

2.3 Conclusão Parcial

- A blenda 4:1 PEO/Epichlomer-C®/LiClO₄ apresenta um bom resultado de condutividade iônica (3,2 x 10⁻⁵ S.cm⁻¹) podendo ser utilizada como eletrólito. O polímero é um material elastomérico, produzido industrialmente e com propriedades desejáveis como componente de eletrólito sólido para capacitores eletroquímicos e baterias. Comparando com a blenda utilizando Hydrin-C®, a condutividade manteve-se na mesma escala, 10⁻⁵ Scm⁻¹.
- A presença de 50% de umidade relativa e solvente residual leva a um aumento da condutividade iônica do 4:1 PEO/Epichlomer-C®/LiClO₄ (n = 14), de 3,2 x 10⁻⁵ para 6,0 x 10⁻⁵ S.cm⁻¹, por atuarem como plastificante na blenda. No caso do eletrólito, o aumento da temperatura resulta em um aumento na condutividade (3,2 x 10⁻⁵ para 1,5 x 10⁻³ S.cm⁻¹), devido a diminuição da resistência do eletrólito.

CAPÍTULO 3

Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

Neste capítulo apresentamos os estudos realizados sobre os filmes de polianilina (PAni) como eletrodos para capacitores eletroquímicos.

Caracterizou-se dois tipos de capacitores eletroquímicos:

- i) capacitores do tipo A, compostos de filme de PAni processada como eletrodo, mais uma camada de eletrólito polimérico (EP)*
- ii) capacitores do tipo B, utilizando como eletrodo PAni em pó, processada e misturada com o eletrólito polimérico, mais uma camada de eletrólito polimérico.*

Aquele que encontra uma ideia, que o permite obter um vislumbre ligeiramente mais profundo nas segredos eternos da natureza, à ele foi dada uma grande graça.

A. Einstein

3.1 Parte Experimental

3.1.1 Polianilina

A PANi foi sintetizada em forma de pó, processada e laminada em forma de filmes por Patrícia S. Freitas.⁷¹ A PANi utilizada foi dopada por processamento reativo (ausência de solvente). Análise visual da cor e medidas de condutividade, realizadas por eletrodo de quatro pontas (1 S.cm^{-1}), indicaram que a PANi era o sal de esmeraldina (ES).

3.1.2 Caracterizações do eletrodo de PANi

a) Efeitos da umidade no filme de PANi.

Deixou-se o eletrodo de PANi em umidade relativa de 70%, por 24 h. Após ser caracterizado por EIE, o eletrólito foi deixado sob vácuo dinâmico por 4 h. Novamente foi caracterizado por EIE e deixado novamente por 24 h em umidade relativa de 70%. Realizou-se novas medidas por EIE.

b) Efeito da presença do solvente:

Gotejou-se, lentamente, 50 μL de CHCl_3 no filme de PANi e em seguida, deixou-se evaporar à temperatura ambiente por 24 h. Realizou-se a medida por EIE antes e depois.

c) Análise termogravimétrica do filme de Pani:

As análises por termogravimetria foram realizadas em um analisador térmico Du Pont 951, acoplado ao registrador Thermal Analyst – TA Instruments, em uma faixa de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$, tendo argônio como o gás de arraste e velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

d) Análise de Calorimetria Diferencial (DSC)

As análises foram realizadas em um equipamento Differential Scanning Calorimeter Du Pont – modelo 910 com uma célula de aquecimento T.A. Instruments DSC Cell, com velocidade de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de argônio.

e) Efeito de temperatura sobre o polímero:

Analisou-se o filme de PANi por EIE a 25, 45 e 90°C . A cada temperatura deixou-se a cela estabilizar por 0,5 h antes de realizar as medidas.

3.1.3 Capacitor A : PANi||EP||PANi

Utilizou-se filmes de PANi de diferentes espessuras, cortados na forma de discos ($\varnothing = 1,0\text{ cm}^2$). Gotejou-se $150\text{ }\mu\text{L}$ da solução dos componentes do eletrólito PEO/Epiclomer-C®/LiClO₄ sobre cada eletrodo de PANi. Os eletrodos foram deixados em repouso durante 24 h, em atmosfera saturada de solvente e depois foram deixados ao ambiente por 24 h, para evaporação do solvente. O capacitor foi montado, de acordo com a sob atmosfera ambiente, em um suporte de PVC.

3.1.4 Capacitor B : PANi +EP|| EP|| PANi + EP

A PANi-ADBS em pó foi misturada ao eletrólito PEO/Hydrin-C®/LiClO₄ (também utilizado como eletrólito polimérico (EP)), nas seguintes concentrações de PANi-ADBS: 10, 25, 50 e 75% (m/m), à temperatura ambiente. Os eletrodos de aço inoxidáveis ($\varnothing = 1,0\text{ cm}^2$) foram recobertos com $300\text{ }\mu\text{L}$ da solução da blenda PANi + EP. Após a evaporação do solvente, adicionou-se $150\text{ }\mu\text{L}$ da solução do eletrólito polimérico em cada eletrodo. A evaporação do solvente contido na mistura PANi +EP e no EP foi realizada deixando os eletrodos em repouso em temperatura ambiente e à atmosfera de solvente por 24 h. Em

seguida, deixou-se a blenda por mais 24 h, em condições ambientais. O capacitor foi montado sob atmosfera ambiente e fechado em um suporte de PVC (Figura 30). Foram feitos eletrodos de PANi composto do mesmo pó que o utilizado acima, com pressão de 6 ton, como sendo o eletrodo de 100% de PANi, apenas para estudo comparativo em relação à carga armazenada.



Figura 30 : Esquema da montagem do capacitor.

3.2 Análise do eletrodo para capacitor - Resultados e discussão:

Estudos realizados por Freitas^{27,71} demonstraram que, após o processamento reativo, ocorre uma maior interação entre as partículas de PANi e o ADBS. A manutenção do ácido clorídrico (HCl) como dopante levaria a PANi mais rapidamente à degradação térmica e à eliminação de gases durante este processo.⁷² A interação do ADBS com a PANi se dá de duas formas: os nitrogênios imínicos da PANi são protonados pelo ADBS e os nitrogênios amínicos provavelmente ligam-se ao ADBS, através de ligações de hidrogênio. Nesse caso, o ADBS em excesso estaria ao redor das partículas, e não ligado à PANi.

3.2.1 Caracterização térmica

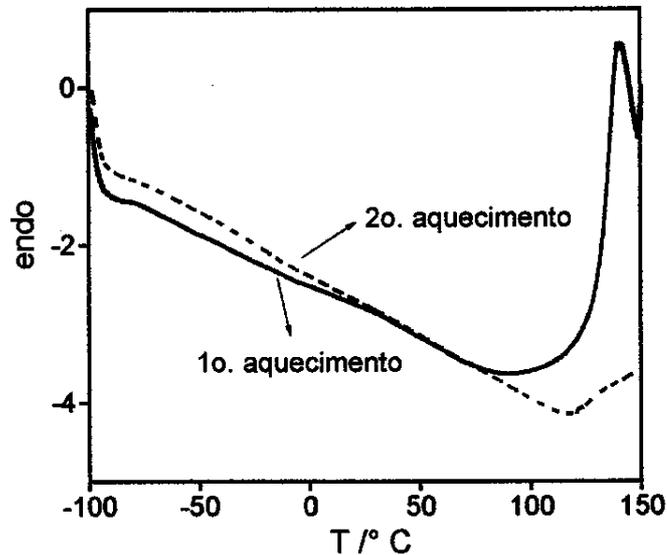


Figura 31 : Curvas de DSC para PAni-ADBS em presença de umidade.

A Figura 31 mostra as curvas de DSC do primeiro e do segundo aquecimento na faixa de temperatura entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. No primeiro aquecimento, podemos verificar que ocorre um pico decrescente cujo ponto mínimo encontra-se entre 70 e $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. No segundo aquecimento, essa inflexão torna-se mais intensa, com mínimo entre 100 e $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. A diferença entre a primeira e a segunda curva deve-se à história térmica do polímero. A ocorrência dessa banda é relatada como sendo decorrente da presença de umidade no material. Freitas⁷¹ mostrou que a curva de DSC da PAni-ADBS com presença de umidade apresenta uma intensidade muito maior em relação à curva de DSC da PAni-ADBS seca em estufa. A PAni seca em estufa apresenta ainda essa banda de umidade na mesma região, o que indica que, mesmo em estufa, não há uma eliminação completa da água presente na PAni. Não foi observada nenhuma transição vítrea na curva de DSC.

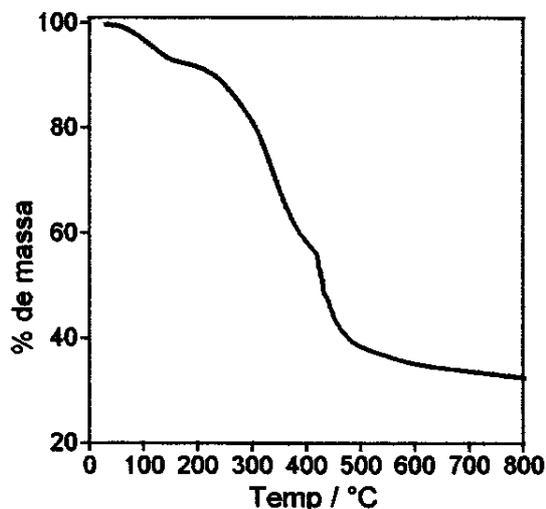


Figura 32: Curva de TGA para o filme PANi-ADBS em presença de umidade.

A Figura 32 mostra a curva termogravimétrica para a PANi-ADBS na faixa de temperatura entre 25 e 800°C. Analisando o gráfico podemos ver que o material apresenta uma boa estabilidade até 200 °C. De 25 a 100 °C o decréscimo de massa deve-se à perda da água adsorvida no material, pois a PANi é um material higroscópico. Como a água está presente no processo de síntese, pode ocorrer a presença de água de hidratação no material. Matveeva⁷³ mostrou que ocorre uma absorção de água residual na PANi base durante a síntese, agindo como dopante. A água de hidratação presente no polímero vai sendo perdida acima de 100 °C. Próximo de 200 °C, inicia-se a perda de ácido (dopante). Acima de 250 °C, inicia-se o processo de degradação das cadeias de PANi. Em princípio, acredita-se que ocorra a perda de oligômeros e, a partir de então, a degradação das cadeias poliméricas maiores, restando 31% de resíduo a 800 °C.

3.2.2 Caracterização eletroquímica na presença de umidade

Considerando a presença de água no filme de PANi, decidimos simular o processo de retirada de umidade de um eletrodo. Caracterizou-se inicialmente o filme de PANi com baixa hidratação - aqui denominada PH0 - e, em seguida, este foi deixado por 24 horas em atmosfera saturada com 70 % de umidade relativa (PH1). Após a medida de EIE, o filme foi submetido à vácuo por 4 h, e posteriormente foi exposto a atmosfera saturada com umidade relativa de 70% por 24 h (PH2), visando caracterizar a situação de um eletrodo submetido a uma faixa de umidade e à conseqüente perda desta umidade.

As medidas foram realizadas com a seguinte configuração de cela (Figura 11):

aço inoxidável || PANi || aço inoxidável.

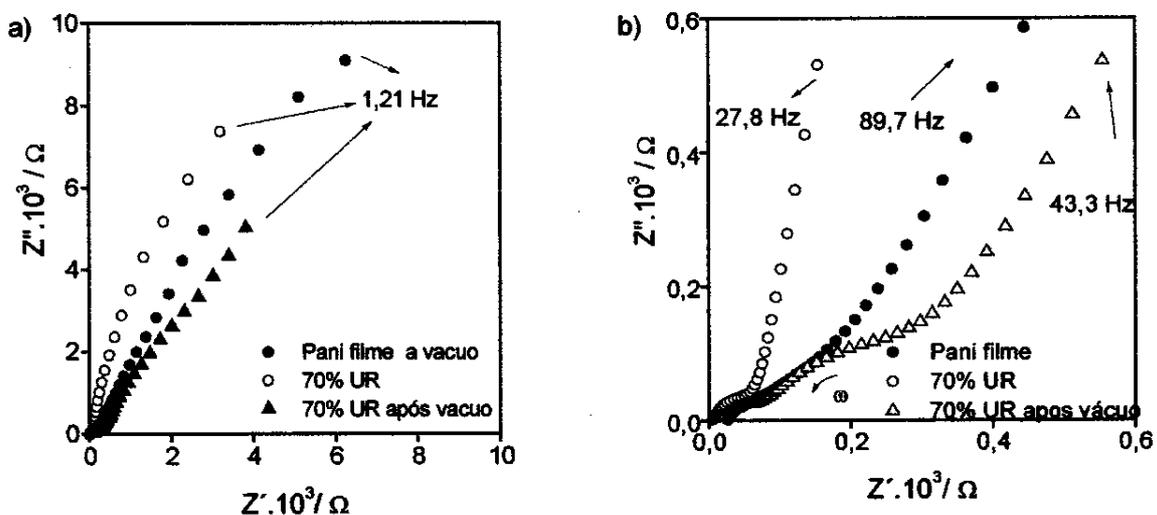


Figura 33 : Gráfico de Nyquist para o eletrodo de PANi em potencial de repouso (0,0 V), em diferentes condições de umidade. a) freqüência de 10^5 Hz a 1,2 Hz. b) ampliação de 105 a 89,7 Hz. (• PH0 ; o PH1 e Δ PH2)

Os dados podem ser apresentados de duas formas, como mostra a Figura 34:⁷⁴

- (a) Gráfico no plano de Bode (tipo Bode , Z vs $\log f$, e, θ vs $\log f$)
- (b) Gráfico no plano complexo (tipo Nyquist, Z'' vs Z')

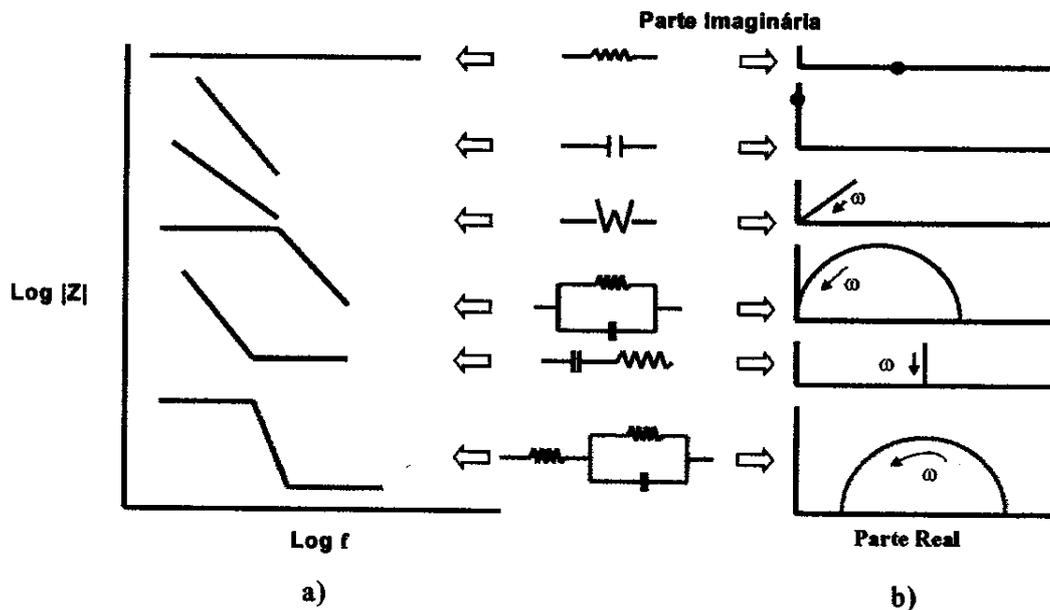


Figura 34: Esquema dos circuitos equivalentes e representações gráficas: a) no plano de Bode e b) no plano complexo, Nyquist.

Os dados de impedância para polímeros condutores podem ser analisados, basicamente, através de circuitos equivalentes compostos de: resistência (R), capacitância (C), elemento de fase constante (CPE), indutância (L), linha de transmissão (T) e, elemento Warburg (W). Os filmes de polímeros condutores são estudados por EIE, considerando três regiões, como mostrado na Figura 35:⁷⁵

Região I: região de cinética do processo de injeção de carga na superfície.

Região II: região de difusão no filme polimérico.

Região III: região redox ou região de saturação de carga.

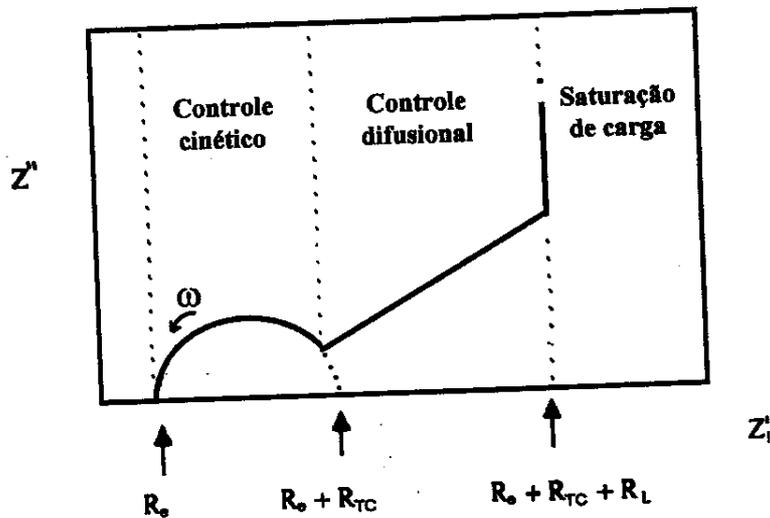


Figura 35: Resposta de impedância para filmes finos de polímeros condutores⁷⁶ no gráfico de Nyquist (Z' , Z''); parâmetros de frequência 10^5 a 0.2 Hz.

A Figura 35 mostra um semicírculo (região I) no gráfico de Nyquist, (Z' , Z''). Nesta região a resistência do filme polimérico pode ser medida e, representada por uma resistência em série com uma capacitância, tal que C_{DC} é a capacitância de dupla camada da interface polímero|| eletrólito, R_{TC} é a resistência de transferência de carga. A interseção do primeiro ponto do semicírculo com o eixo x é tida como a resistência do eletrólito e/ou a resistência eletrônica do polímero, chamada de R_e . Na região II, região de difusão, tem-se uma linha em 45° definindo a região de difusão semi-infinita e representada pelo elemento de Warburg (W). Em muitos trabalhos, o elemento de Warburg é também referido como sendo Z_D (ou Z_W) no circuito. Na região III, têm-se uma linha vertical, correspondente à região de difusão finita, eletricamente representada no circuito por uma resistência (R_L) e capacitância (C_L).^{77,78} O circuito que melhor se ajusta à Figura 35 pode ser representado na Figura 36:

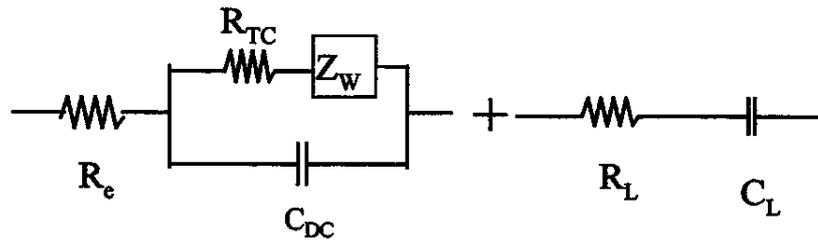


Figura 36 : modelo de circuito equivalente para o gráfico mostrado na Figura 35.

A equação 2, representa uma resposta geral para CPE, onde ω é a frequência angular, ($\omega = 2\pi f$, onde f = frequência) e $j = (-1)^{1/2}$ e n é um valor adimensional definido entre 0 e 1.⁷⁹:

$$Y_{CPE} = Y_C \omega^n \cos(n\pi/2) + j Y_C \omega^n \sin(n\pi/2) \quad (2)$$

O CPE (elemento de fase constante) relaciona-se a um tipo de difusão generalizada e é interpretado como Q no circuitos ajustados no programa de Boukamp.⁶⁶ A natureza real dessa variável não foi ainda estabelecida. Algumas hipóteses foram feitas para explicar essa variável como sendo:

- ✓ distribuição da corrente ao longo da superfície do eletrodo (superfície não homogênea);
- ✓ eletrodos porosos;
- ✓ aspectos geométricos de rugosidade (natureza fractal).

Dependendo do valor de n , CPE pode ter uma variedade de respostas: se $n = 0$, a resposta é uma resistência, com $R = Y_C^{-1}$; se $n = 1$, a resposta é uma capacitância, com $C = Y_C$; e se $n = 0.5$ a resposta é uma Warburg.^{77,78} Para a análise de dados de EIE, utilizou-se o programa “Equivalent Circuit”, de Boukamp.⁶⁶

Os gráficos da Figura 33 foram ajustados pelo circuito R(RQ)Q mostrado na Figura 37a.

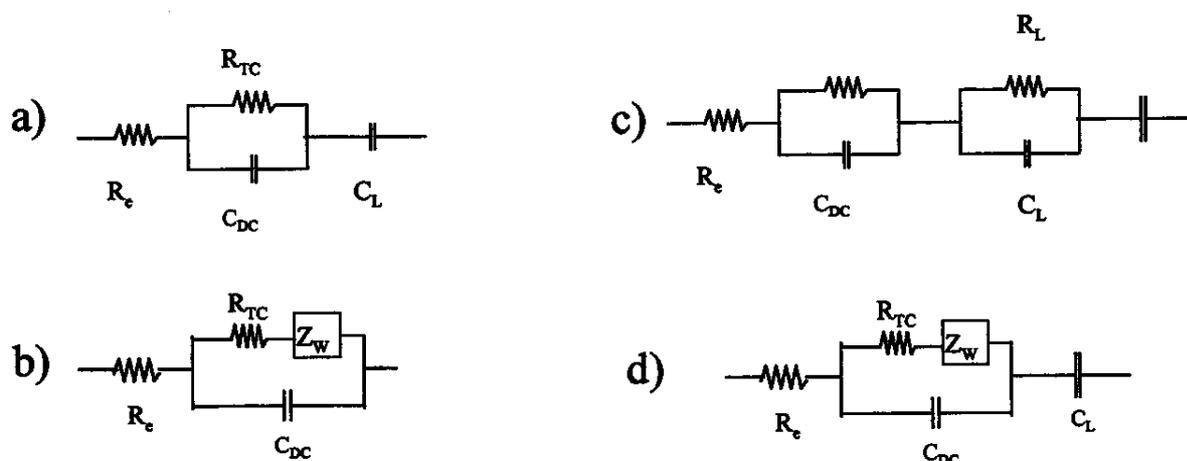


Figura 37: circuitos utilizados para ajustar os dados de filmes de PANi: a) R(RQ)Q; b) R((RQ)Q); c) R(RQ)(RQ)Q; d) R((RQ)Q)Q

A Figura 37 mostra os circuitos utilizados no ajuste dos dados de filmes e de capacitores eletroquímicos, nesta tese, e as respectivas representações utilizadas no programa de Boukamp para o ajuste dos circuitos (apêndice).

Para a análise de filmes de polímeros condutores, o diâmetro do primeiro semicírculo (Figura 35) está relacionado com a condutividade do filme e com a transferência de carga eletrônica. O diâmetro do segundo semicírculo está relacionado com a condutividade do filme e com a capacitância, onde R_L é a resistência limite que representa os processos finitos de difusão do contra-íon no polímero.^{80,81}

Tabela 8 : Dados obtidos do ajuste do circuito R(RQ)Q para filmes com umidade e para o filme de PANi, em potencial de repouso (0,0 V).

	R_e/Ω	R_{TC}/Ω	$Q/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n	$Q/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n
PH0	5	149	$1,0 \times 10^{-5}$	1,0	$6,8 \times 10^{-5}$	0,77
PH1	5	60	$6,6 \times 10^{-5}$	0,81	$1,9 \times 10^{-5}$	0,89
PH2	5	266	$1,3 \times 10^{-5}$	0,60	$3,2 \times 10^{-5}$	0,70

Analisando a Figura 33 e Tabela 8, verificou-se semicírculos em altas frequências, que foram ajustados por $R(RQ)$.⁸¹ Esses semicírculos relacionam-se à transferência de carga dentro do polímero, devido à mobilidade das cadeias e da presença de água adsorvida.⁷³ Matveeva^{22,73} descreve os resultados da investigação dos mecanismos da condução elétrica de filmes de polianilina, sintetizados quimicamente, usando método de impedância e sem a presença de nenhum eletrólito. O autor considera que o diâmetro do primeiro semicírculo seja a R_{TC} , devido à presença de umidade. Assim, a partir desses dados, podemos obter a resistência do material, que é igual à soma $R_e + R_{TC}$. A R_e é a resistência de bulk⁸² ou resistência eletrônica do material na ausência de eletrólito.⁸³ A presença de 70 % de umidade leva à diminuição da resistência de material porque a água aumenta a mobilidade das cadeias e o transporte de cargas, o que implica no aumento da condutividade do material.⁷³ Na presença de água (devido à umidade relativa), R_{TC} pode ser definida como sendo a resistência de transferência de carga para o eletrodo de aço. A resistência de transferência de carga é inversamente proporcional à velocidade de transferência eletrônica. Angelopoulos⁸⁴ sugere a existência de partículas não condutoras (isolantes) entre as “ilhas metálicas”. As “ilhas metálicas” seriam regiões condutoras em meio a regiões amorfas de pouca condução, assim essas ilhas seriam responsáveis pela condução. A água diminui a resistência entre as “ilhas metálicas”, pois o íon $[H_3O^+]$ dopa sítios de polianilina ainda desdopados. Passiniemi⁸⁵ relata que o aumento da resistência em filmes secos deve-se ao aumento da resistência entre partículas. Yamamoto⁸⁶ afirma que o fator dominante na resistência do dispositivo é a resistência do eletrodo.

Segundo Matveeva⁸⁷, a presença de umidade em sal de esmeraldina, sintetizada quimicamente, causa um aumento da condutividade elétrica, similar ao que é observado com a dopagem com o ácido. A água absorvida promove a formação de novas estruturas poliméricas através, por exemplo, da dissociação da água, seguida de protonação do átomo nitrogênio

imina. Essa estrutura obtém a configuração semiquinônica, sendo possível a conjugação dos dois anéis aromáticos vizinhos (seqüência 3, 3' e 3'' na Figura 38). Esta reconstrução poderia causar um aumento da condutividade elétrica da PANi, similarmente ao que é observado com o ácido. A remoção dessa água absorvida poderia ser equivalente à desdopagem do polímero e ao retorno ao estado não-condutivo de configuração imina.

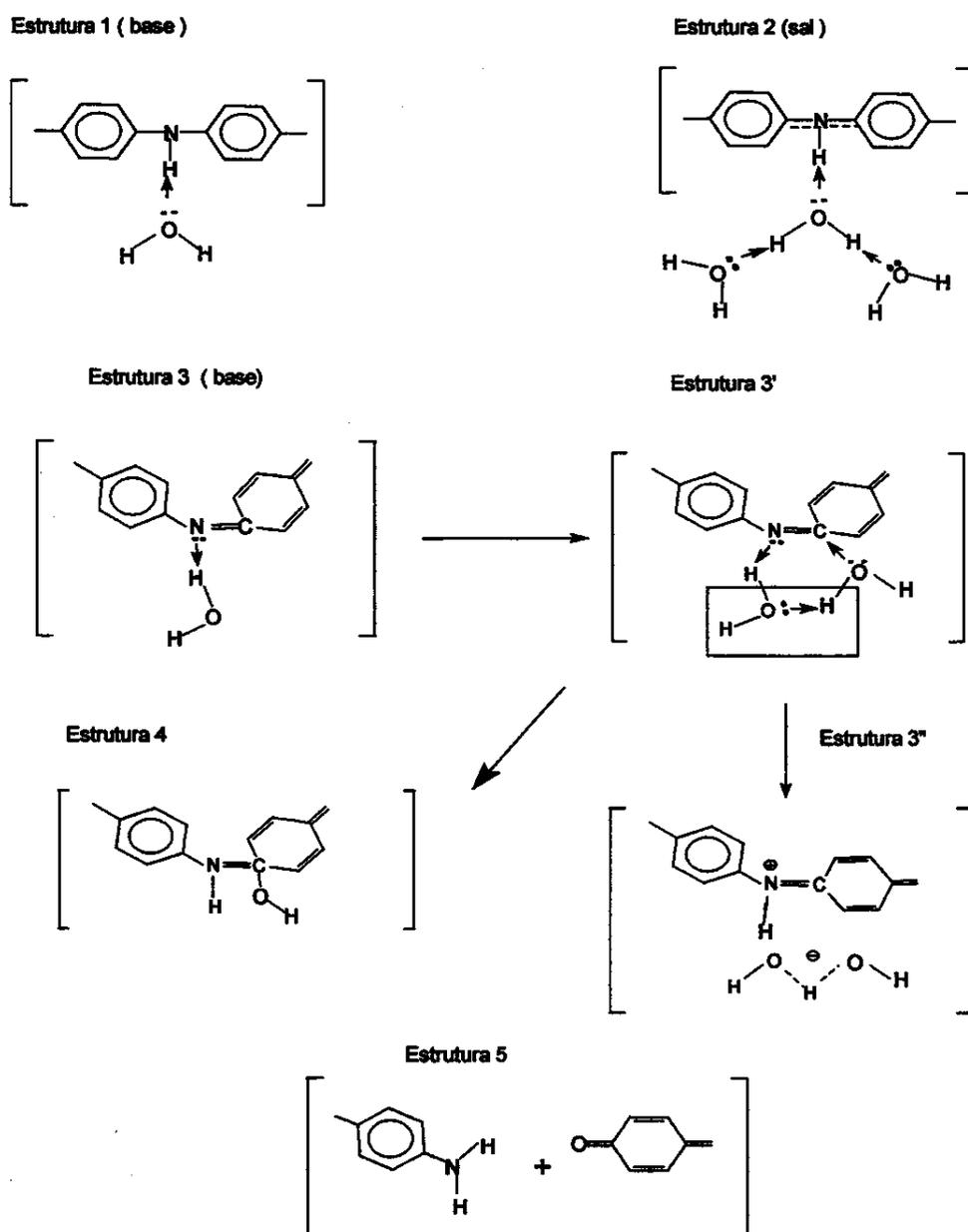


Figura 38: desenho do mecanismo da presença de água na polianilina.

Uma outra possibilidade seria a estrutura quatro que é o resultado da hidratação de uma ligação imina C=N. A estrutura 4 é intermediária no caminho da formação da estrutura 5 que é assumida como sendo correspondente à ligação irreversível com a água. A remoção da água é acompanhada de uma decomposição do polímero e, a remoção de parte da água leva a um decréscimo simultâneo da condutividade elétrica da PANi. As estruturas 4 e 5 representam também a desidratação da PANi a altos potenciais anódicos (oxidação), causando degradação.

Esse efeito de dopagem e difusão de moléculas de água ocorrem tanto em filmes como PANi em pó.⁸⁸

3.2.3 Caracterização eletroquímica com variação da temperatura

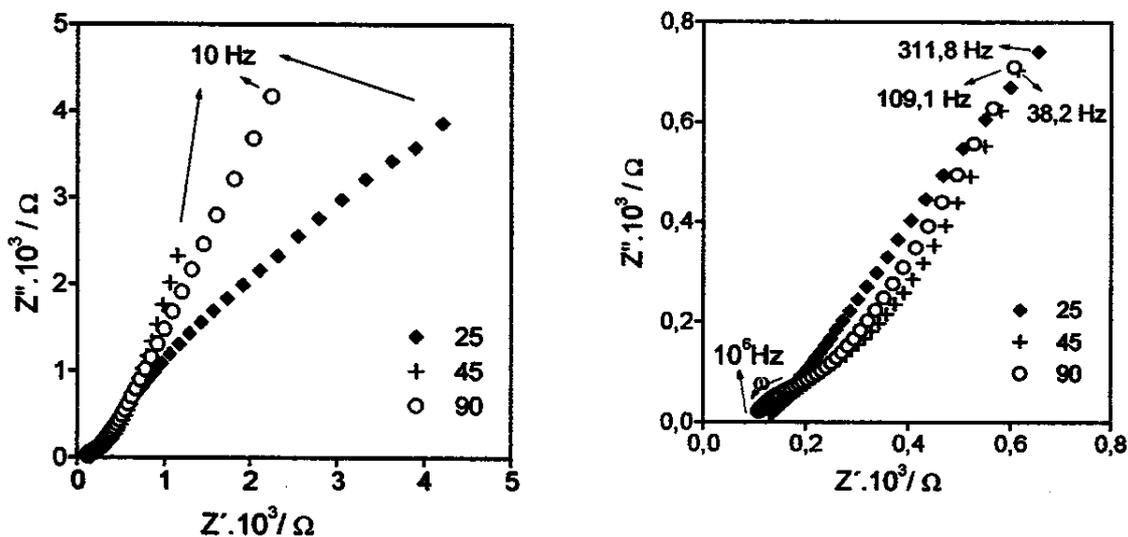


Figura 39 : Diagrama de Nyquist do filme de PANi-ADBS em diferentes temperaturas (° C): a) na faixa de 10^6 Hz a 10 Hz e b) ampliação na faixa de 10^5 a 10^3 Hz.

Tabela 9 : Ajuste do filme com o circuito R((RQ)Q) (Figura 37b) em 25, 45 e 90 °C.

T/°C	R_e/Ω	R_{TC}/Ω	Q_{DC} $/\Omega^{-1}S^{\frac{n}{2}}cm^{-1}$	n	Q_L $/\Omega^{-1}S^{\frac{n}{2}}cm^{-1}$	n
25	119	$2,7 \times 10^2$	$1,4 \times 10^5$	0,56	$1,9 \times 10^{-5}$	1,0
45	76	151	$1,1 \times 10^5$	0,76	$1,3 \times 10^{-5}$	0,86
90	46	466	$5,3 \times 10^3$	1,0	$1,0 \times 10^{-5}$	0,75

A Figura 39 mostra o comportamento de um filme de PAni perante o aumento de temperatura. Pode-se observar que ocorre uma diminuição da resistência de bulk. Em altíssimas frequências, ocorre um processo de difusão ($n = 0,5$), que pode estar relacionado aos movimentos das cadeias. Em frequências mais baixas um comportamento de capacitor ideal ($n = 1$). A resistência de transferência de carga refere-se à interface eletrodo PAni || eletrodo de aço. A resistência ôhmica total do filme pode ser determinada em altas frequências, como sendo a soma das resistências do filme com a resistência eletrônica (R_e).⁸⁹

A Tabela 9 mostra os valores obtidos nos ajustes feitos para o filme em diferentes temperaturas. Pode-se verificar que ocorre uma mudança no valor de R_e , isso indica que esta havendo uma diminuição da resistência eletrônica do polímero com a temperatura. Em 90 °C ocorre um aumento da resistência de transferência de carga. Analisando a Figura 32, que mostra a perda de água antes de 100 °C, e a Figura 33, que mostra o efeito de dopagem da presença de água e aumento da resistência com a perda da mesma, pode-se afirmar que esse aumento da R_{TC} deve-se à provável perda de água quando a temperatura se aproxima de 100 °C. Matveeva⁹⁰ mostrou que com o aumento da temperatura do eletrodo de PAni-HCl, ocorre uma diminuição da concentração do dopante, sendo que o processo de perda de água e de HCl começa em aproximadamente 90 °C. Isso acontece porque o HCl é uma molécula

volátil. Nessa faixa de temperatura, não ocorre a perda de ADBS, como mostrado na curva de TGA. Esse processo de desdopagem relacionado à perda de água leva a transformações morfológicas e estruturais (Figura 38).^{22,90} Assim, Q_L corresponderia aos processos difusivos que ocorrem no interior do polímero, devido ao rearranjo de cargas. Esses processos difusivos são gradativamente mostrados em frequências mais baixas com o aumento da temperatura.²²

3.2.4 Caracterização eletroquímica na presença de solvente

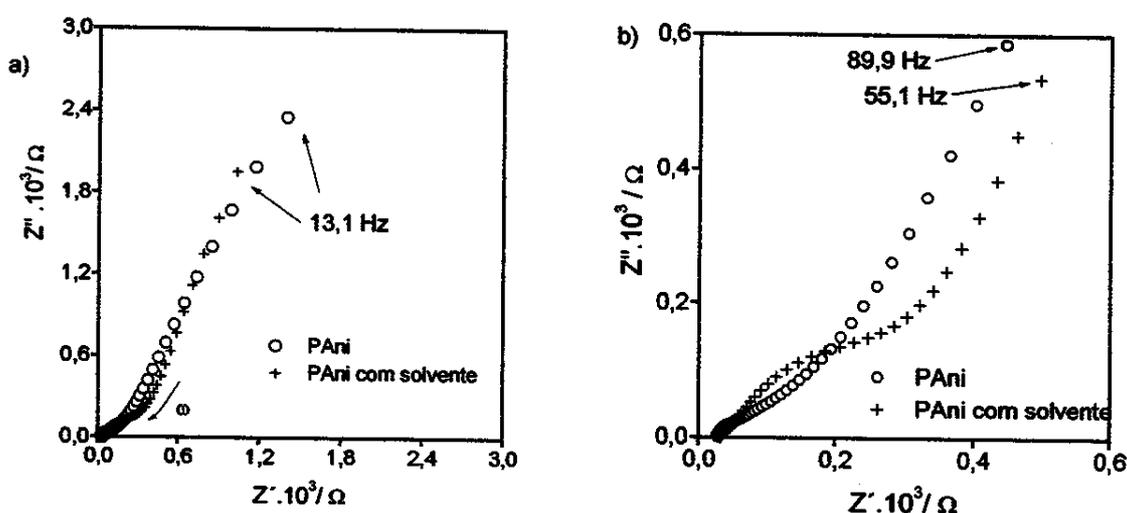


Figura 40 : Diagrama de Nyquist para o filme de PANi e para o mesmo filme em presença de solvente. a) faixa de 13,1 Hz a 10^6 Hz. b) ampliação do gráfico na faixa de 89,9 a 10^6 Hz.

Tabela 10: Dados do ajuste dos gráficos em presença de solvente com o circuito R(RQ)Q.

	R_s/Ω	R_{TC}/Ω	$Q_{DC}/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n	$Q_L/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n
<i>Filme puro</i>	22,5	131	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,54	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,70

Tabela 11: Dados do ajuste do filme em presença de solvente com o circuito R(RQ)(RQ)Q.

	R_e / Ω	R_B / Ω	Q_B / $\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n	R_{TC} / Ω	Q_{DC} / $\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}_{DC}$	n	Q_L / $\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n
c/ solvente	32,2	11,7	$1,0 \cdot 10^{-7}$	1,0	262	$3,28 \cdot 10^{-5}$	0,77	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,77

Analisando a Figura 40 e as Tabela 10 e 11, podemos ver que a presença do solvente muda o ajuste do circuito equivalente do filme polimérico. Para o filme puro, temos uma resistência do filme (R_e) que se refere à resistência de bulk do material e R_{TC} , a resistência de transferência de carga.⁹¹ A análise de CPE mostra um processo difusivo ($n = 0,54$) que se refere à mobilidade das cadeias no filme polimérico em presença de umidade. Com a presença de solvente, observa-se que ocorre a separação do primeiro semi-círculo em dois semi-círculos, sendo que, o primeiro refere-se às propriedades de bulk, e o segundo, às propriedades de difusão. A presença desse segundo semicírculo no filme com solvente, em médias frequências, refere-se ao processo difusivo de íons devido à presença do solvente, mostrando uma resistência de transferência de carga.⁸³ Neste caso, o CPE em baixas frequências refere-se a um processo de difusão relacionado à presença do solvente, simulando uma difusão do estado líquido (Figura 37 c).⁸³ A diminuição da Resistência do material e o fato de que $n \approx 1,0$ podem sugerir que o solvente esteja atuando como um dopante secundário, conforme é mostrado por McDiarmid e cols.^{92,93}

3.2.5 Caracterização por MEV

A porosidade de eletrodos sintetizados quimicamente laminados em moinhos de rolos é muito menor que a porosidade de eletrodos sintetizados eletroquimicamente. A porosidade de eletrodos facilita a difusão do eletrólito dentro dos poros.⁹⁴

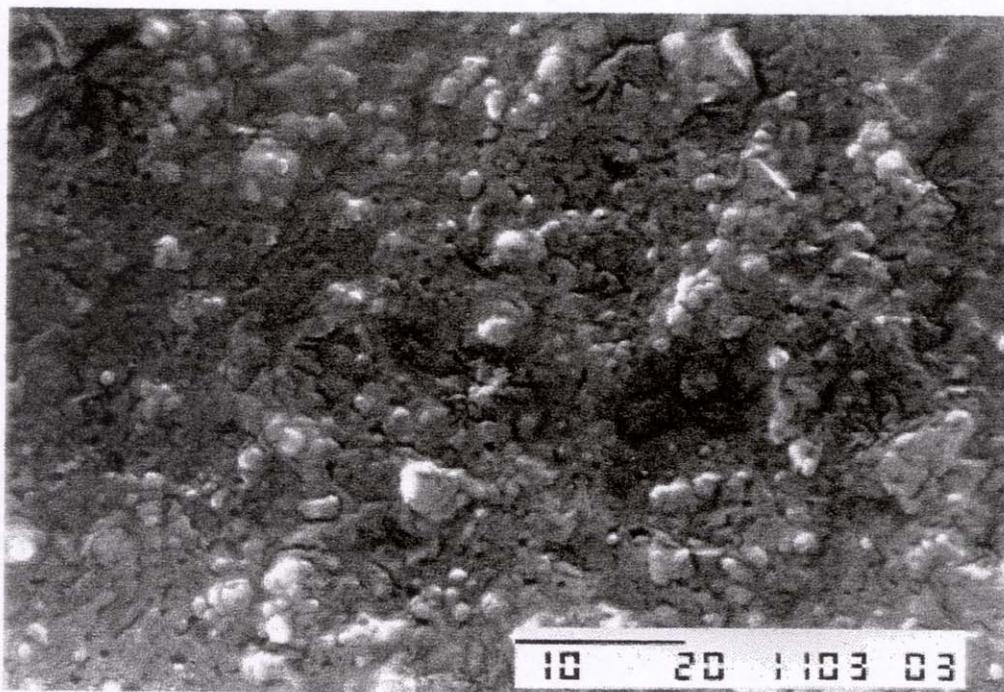


Figura 41 : Microscopia eletrônica de varredura da fratura de um filme da PANi processada, com ampliação de 2000 vezes.

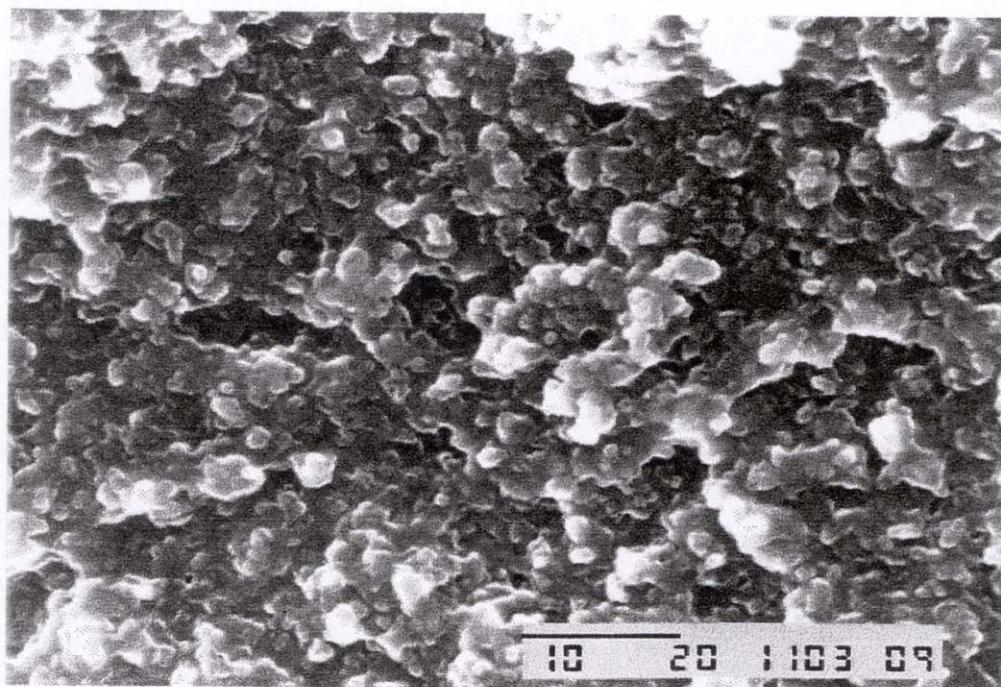


Figura 42 : Microscopia eletrônica de varredura de fratura de um filme de PANi após adição e evaporação de CHCl_3 , com ampliação de 2000 vezes.

A Figura 41 mostra a fratura do filme de PANi com espessura 0,33 cm, com ampliação de 2000 vezes. Filmes de Polianilina processada não apresentam estrutura porosa clara e, por isso, adicionou-se solvente ao filme e deixou-se evaporar. Após a evaporação do solvente do eletrólito, obtém-se como resultado uma estrutura microporosa, como é possível observar na Figura 42. Nas micrografias, pode-se ver que o filme apresenta uma estrutura pouco porosa, com alguns grãos. Após a evaporação com CHCl_3 (Figura 42), observa-se que o filme apresenta a formação de poros, fato explicado pela presença anterior do solvente. Vaughan⁹⁵ observou em filmes de PANi, que o clorofórmio causa um espaçamento entre cadeias muito maior do que causariam outros solventes. Neste caso, observa-se uma maior facilidade no transporte de carga. Assim, analisando as micrografias, nota-se que, após a evaporação, os espaços gerados pela ocupação do solvente são mantidos, gerando os poros. A existência desses poros facilita o processo difusional no eletrodo e, conseqüentemente, nos dispositivos eletroquímicos.

3.3 Análise do eletrodo PANi || EP - Resultados e discussão

3.3.1 Caracterização térmica

Realizou-se a caracterização do eletrodo de PANi conjuntamente com eletrólito polimérico.

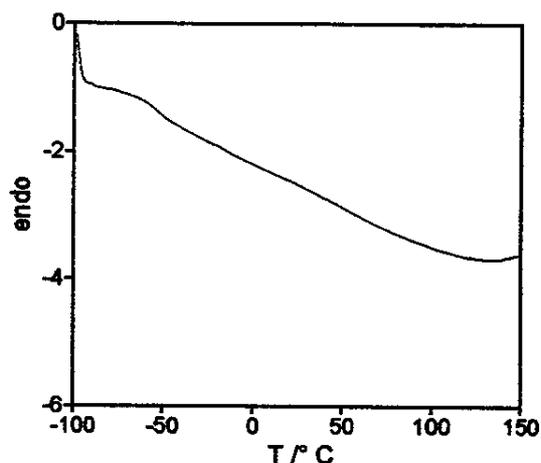


Figura 43: curva de DSC da PANi || EP em presença de 50% de umidade relativa.

A Figura 43 mostra a curva de DSC (2° aquecimento) para o sistema PANi || EP. A curva mostra uma Tg a -54 °C. Esse valor de Tg deve-se ao PEO presente no eletrólito polimérico, uma vez que não foi observado nenhuma Tg na Figura 31.

3.3.2 Caracterização eletroquímica

Configuração da cela:



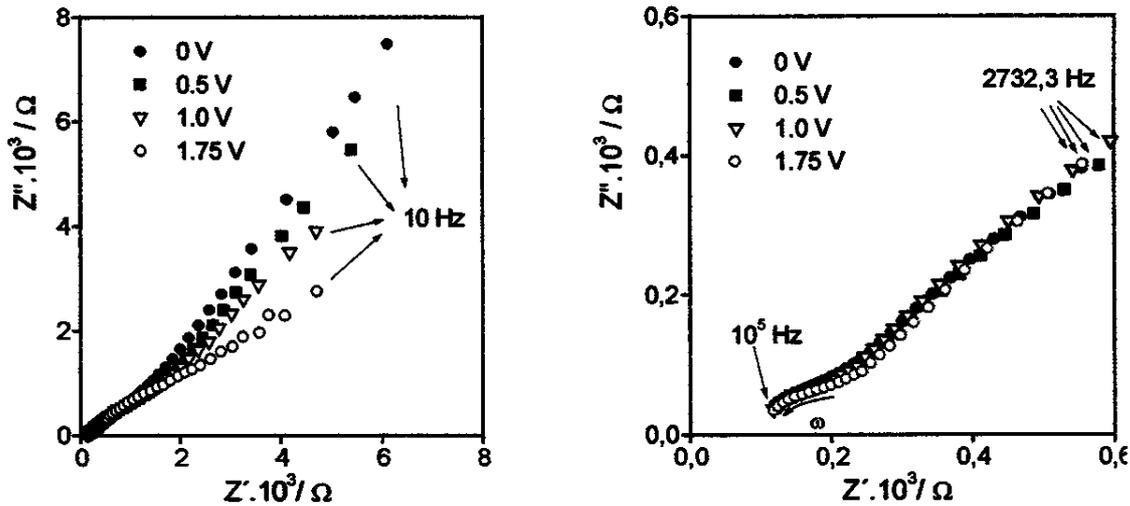


Figura 44 : Diagrama de Nyquist comparativo do filme de PANi-ADBS/ES, com evaporação em atmosfera ambiente, com 50% de umidade, a) na faixa de 10^6 Hz a 10 Hz, com diferentes potenciais aplicados e b) na faixa de 10^5 a 10^6 Hz

Analisando a Figura 44, observa-se que, em altas frequências, com o aumento do potencial aplicado, a presença do eletrólito não aumenta a resistência e nem a capacitância de bulk. Podemos ver que, o aumento do potencial resulta em um aumento da oxidação do filme (dopagem), diminuindo a resistência ôhmica. O primeiro semicírculo representa a capacitância de dupla camada e a resistência de transferência de carga entre o eletrodo polimérico, o eletrólito e o eletrodo bloqueante.⁹⁶

Chung e cols.⁹⁷ mostraram que os filmes de PANi-ADBS apresentam rápida neutralização de carga. A neutralização de carga no filme ocorre por difusão iônica, através da mobilidade dos íons Li^+ e ClO_4^- . No entanto, as reações redox são limitadas pelo processo de difusão das cargas.

Tabela 12 : Ajuste do sistema PANi || EP em potencial de repouso com o circuito R((RQ)Q)Q

E/V	R_e/Ω	R_{TC}/Ω	Q_{DC} $/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n	Q $/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n	Q $/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n
0.0	122	4220	$5,9 \cdot 10^{-7}$	1,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,5	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,56

Tabela 13 : Dados calculados com o circuito R(RQ)Q com aplicação de potencial

E/V	R_e/Ω	R_{TC}/Ω	Q_{DC} $/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n	Q $/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n
0,5	154	1457	$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,5	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,63
1,0	149	1224	$8,8 \cdot 10^{-6}$	0,6	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,56
1,75	159	1142	$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,7	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,49

As curvas obtidas sobre um potencial aplicado, foram ajustadas com o mesmo circuito elétrico, o qual é diferente do circuito ajustado para PANi em potencial de repouso(Tabela 12 e 13). Essa mudança no ajuste do circuito d para o circuito a (Figura 37), indica a mudança de propriedades da polianilina. Gens e cols.⁹⁸ afirmam que a capacitância de dupla camada aumenta quando se passa do estado de repouso para a aplicação do potencial devido à oxidação do polímero. Isso pode ser comprovado pela diminuição da resistência de transferência de carga com o aumento do potencial aplicado. Observamos que a PANi passa, gradativamente, para a sua forma mais condutora. Esse processo é facilitado pela difusão iônica que ocorre devido à presença do eletrólito.

3.4 Caracterização da mistura PANi + EP || EP como eletrodo de capacitores - Resultados e discussão

Com o objetivo de diminuir a resistência de transferência de carga durante o processo de carga e descarga do capacitor eletroquímico, optou-se por usar uma blenda como eletrodo.

Essa blenda é constituída de uma mistura de um polímero condutor eletrônico, a PANi-ADBS em pó, e um eletrólito polimérico, a blenda PEO/HydrinC®/LiClO₄. Este sistema permite o aumento da área de contato entre o eletrólito polimérico e a polianilina, facilitando, assim, a transferência de elétrons e íons.

3.4.1 Caracterização por MEV

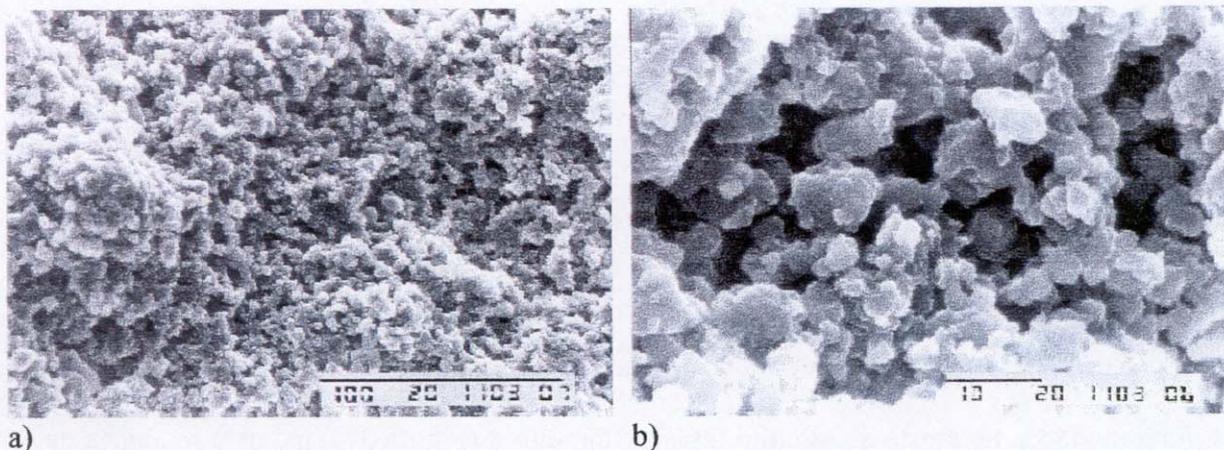
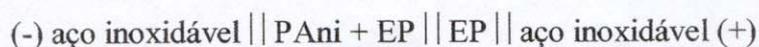


Figura 45 : Micrografia da fratura do eletrodo composta de 50% (m/m) de PANi-ADBS e 50% (m/m) da blenda 4:1 PEO/Hydrin-C/ LiClO₄ (n= 14). Ampliação : a)500 vezes. b)2000 vezes.

Na Figura 45 temos as micrografias da fratura do eletrodo composta de 50% (m/m) de PANi-ADBS e 50% (m/m) de EP. Com ampliação de 500 vezes podemos comprovar a existência de poros, fato confirmado na ampliação de 2000 vezes. Essa porosidade do filme facilita a maior dopagem do polímero devido à melhor difusão do íon dopante através do eletrodo.⁹⁹

3.4.2 Caracterização eletroquímica

Configuração da cela:



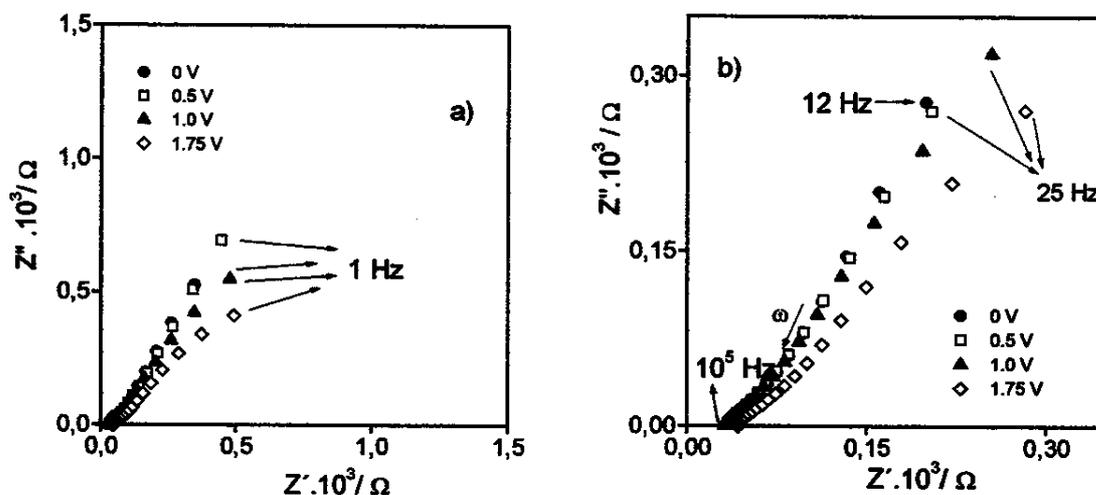


Figura 46 Diagrama de Nyquist do eletrodo de PANi50%+EP|EP, com evaporação em atmosfera ambiente e exposto a atmosfera com 50% de umidade, a) na faixa de 10^5 Hz a 1 Hz com diferentes potenciais aplicados e b) na faixa de 10^5 a 25 Hz

Tabela 14: Valores calculados para o circuito ajustado R((RQ)Q) para a cela PANi50%+EP|EP.

E/V	R_e/Ω	R_{CT}/Ω	Q $/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n	Q $/\Omega^{-1}S^n\text{cm}^{-2}$	n
0.0	34	154	$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,65	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,75
0.5	30	198	$6,7 \cdot 10^{-6}$	1,0	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,57
1.0	30	200	$2,6 \cdot 10^{-6}$	1,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,55
1.75	35	205	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0.9	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,50

Em altas frequências, R_e é a resistência do polímero e do eletrólito. Em altas frequências temos um semicírculo, que representa a capacitância de dupla camada (que se aproxima da capacitância de um capacitor ideal) e a resistência de transferência de carga entre o eletrodo polimérico, o eletrólito e o eletrodo bloqueante. Em baixas frequências temos um processo difusivo com $n = 0,5$.

3.5 Capacitores eletroquímicos – discussões preliminares

Estudou-se dois tipos de capacitores:

Capacitor A: (-) aço inoxidável || PANi || EP || PANi || aço inoxidável (+)

Capacitor B: (-) aço inoxidável || PANi + EP || EP || PANi + EP || aço inoxidável (+)

Cuidou-se para que a quantidade de massa existente em cada eletrodo não apresentasse diferenças consideráveis de carga e descarga entre os eletrodos, o que levaria à desativação do dispositivo. Os dispositivos foram montados em condições ambientais porque a presença da umidade do ar aumenta a condutividade iônica do eletrólito (como mostrado no capítulo 2) e as condutividades iônica e eletrônica da polianilina (como mostrado por Matveeva²², Angelopoulos⁸⁴ e Kahol e cols¹⁰⁰ e comprovado na seção 3.2.2). O processo de carga e descarga de um eletrodo polimérico está relacionado com o transporte eletrônico - através de adição ou remoção de um elétron da cadeia polimérica - e com o transporte de massa - através da inserção (dopagem) ou expulsão (desdopagem) de íons. Assim, o processo de carga e descarga do capacitor envolve, basicamente, uma rápida e reversível reação de dopagem e desdopagem eletroquímica. Envolve também a transferência de carga de um eletrodo para outro, com um conseqüente decaimento no descarregamento, que alcança 0,0 V no estado completamente descarregado do capacitor.^{7,42}

Testou-se as propriedades do capacitor “sandwichado” com filmes de PANi e de eletrólito, ambos previamente seco. A melhor configuração do capacitor foi obtida gotejando a solução do eletrólito no eletrodo de PANi e deixando evaporar para a formação do filme polimérico. Esse gotejamento causa uma melhor penetração do solvente no filme polimérico, o que causa o entumescimento do filme e leva a formação de poros (mostrado na seção 3.2.5).

Osaka e Liu¹⁰¹ demonstraram que a resistência do dispositivo aumenta com a espessura do eletrólito, ao passo que a capacitância permanece constante. Devido a isso, testou-se várias espessuras de eletrólito, analisando por EIE. O melhor resultado obtido foi de uma camada de 200 μm de eletrólito sólido, que é resultante da evaporação de 300 μL da solução de eletrólito polimérico. Essa espessura foi suficiente para evitar o contato entre os eletrodos do dispositivo. A variação da capacidade de carga e descarga da polianilina em dispositivos com o aumento da temperatura é atribuída ao aumento da condutividade iônica do eletrólito.²⁹

A análise de dados dos capacitores é feita segundo os parâmetros mais significativos para este tipo de dispositivo: carga armazenada e liberada (Q_{carga} e Q_{descarga}), capacitância de carga (C_{carga}), eficiência coulômbica (η), energia de carga (E_{carga}) e variação da resistência interna (R_{Ω}) no dispositivo durante o processo de carga e descarga.

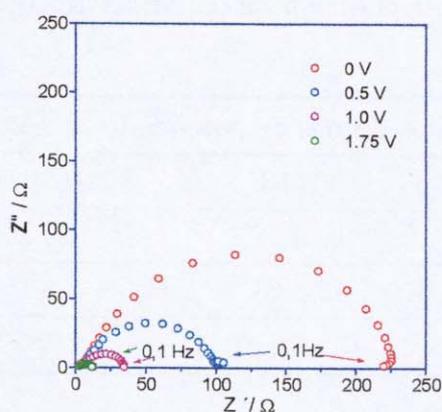


Figura 47: Diagrama de Nyquist do capacitor (-)PAni50%+EP || EP || PAni50%+EP(+) em potenciais positivos com eletrólito polimérico de 200 μm de espessura, montado em condições ambientais.

A Figura 47 mostra o diagrama de Nyquist para o capacitor que utiliza a mistura PAni + EP. Realizou-se a análise por impedância em vários potenciais, para verificar se o capacitor não apresentava sobreoxidação. A sobreoxidação implicaria no aumento da resistência de transferência de carga no circuito de Nyquist, no entanto, até o potencial de 1,75 V isso não

ocorre. Uma vez que a janela de estabilidade do eletrólito é de 3,5 V vs Li^0 , optou-se por submeter o capacitor a saltos duplos de potencial, em $\pm 1.75\text{V}$, com duração de 30 s.¹⁰² Esse procedimento de verificação foi feito para os demais capacitores.

Os valores de R_{CT} sugerem a velocidade da dopagem-desdopagem da PANi. As regiões em médias frequências correspondem aos processos de difusão no filme poroso e a região de baixas frequências refere-se ao processo de saturação de carga.⁹⁹ Genies e cols¹⁰³ mostraram que a capacidade da polianilina como eletrodo de dispositivos eletroquímicos aumenta progressivamente ao curso da ciclagem, alcançando um máximo após 30 ciclos. Com base nessa informação, utilizou-se um esquema de acondicionamento (Tabela 15), para a aplicação de saltos duplos de potencial, aumentando-os gradativamente, até atingir um total de 40 saltos de potencial. A partir daí, aplicou-se 1,75 V até 1000 ciclos.

Tabela 15 : Números de saltos duplos de potencial versus potencial para condicionamento dos capacitores testados.

Saltos duplos de potencial	E / V
1 a 10	0,5 V
10 a 25	1,0 V
25 a 40	1,5 V
40 a 1000	1,75V

3.6 Capacitor A: PANi||EP||PANi

Karyakin e cols.¹⁰⁴ estudaram a síntese eletroquímica de polianilina e anilinas substituídas. Verificaram que em filmes mais espessos ocorreu aumento na capacitância do filme polimérico. Com base nesse dado, estudou-se o aumento da espessura dos eletrodos para os capacitores eletroquímicos, utilizando como eletrólito polimérico PEO /Epichlomer-C / LiClO_4 .

3.6.1 Caracterização por cronoamperometria

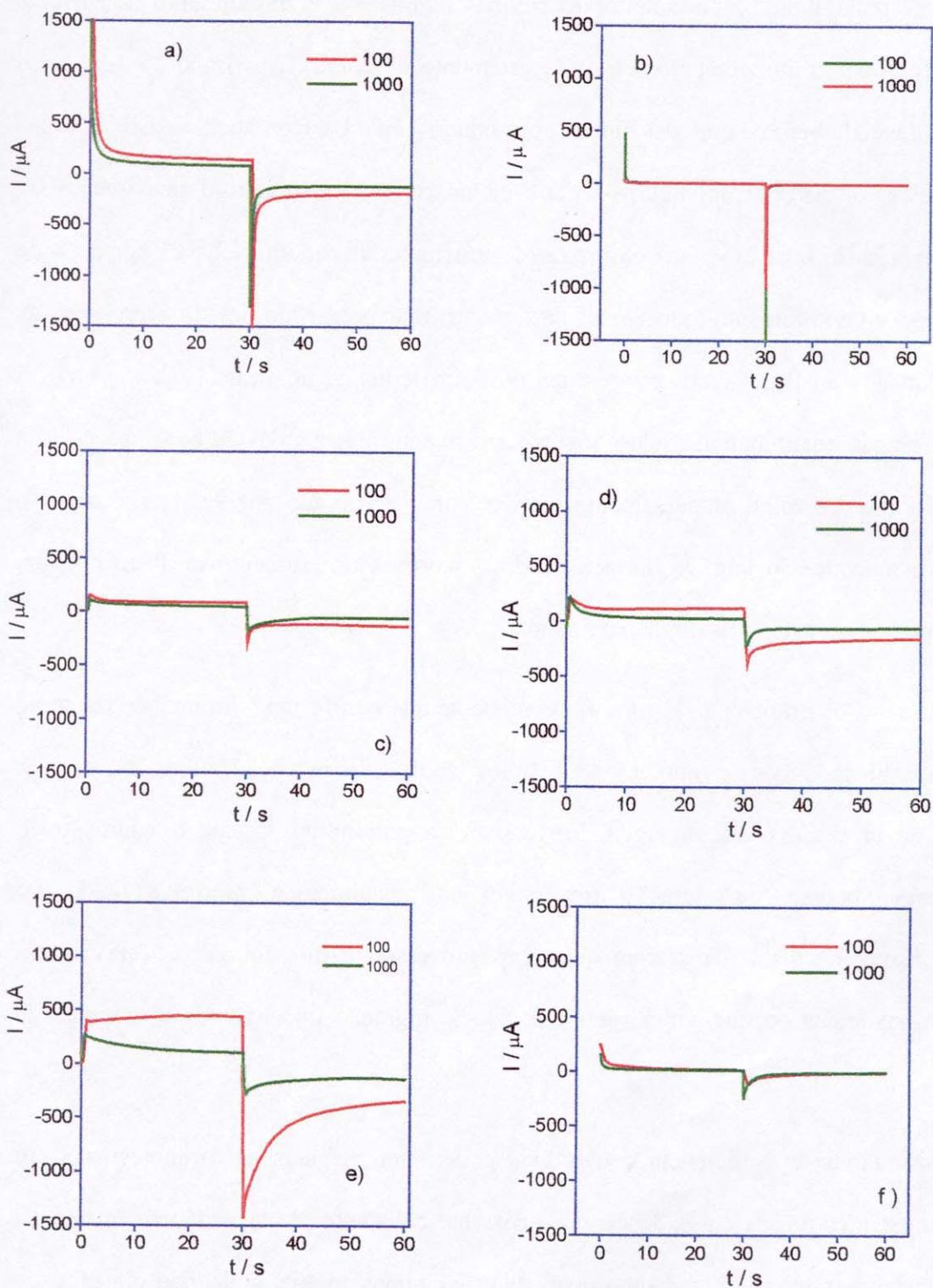


Figura 48 : Cronoamperometria a 1.75 V do capacitor (-) PANi || EP || PANi (+) em diversas espessuras do eletrodo, L : a) 0,33; b) 0,48; c) 0,60; d) 1,2; e) 1,8 ; f)2,4 mm.

Os cronoamperogramas (Figura 48) mostram um comportamento limitado pela difusão no eletrodo de polianilina.¹⁰⁵ No entanto, ocorre, nas figuras *d* e *e*, um aumento de corrente durante o experimento cronoamperométrico (crescimento da curva). Analisando o 100^o salto duplo de potencial, vemos que os filmes apresentam uma característica resistiva. Após seguidos ciclos, o material condiciona-se aos ciclos redox, mostrando o decaimento da corrente esperado de uma cronoamperometria de um material condutor. Esse aumento de corrente e esse comportamento resistivo inicial podem estar ocorrendo devido à presença de sítios não dopados da PANi - isto é, presença de PANi reduzida no filme⁸⁴ - bem como, à presença de grande quantidade de ácido dopante envolvendo esses sítios de base não dopada de PANi (fato que ocorre no processamento reativo, como observado por Siegman e cols.²⁸). Então, com o aumento do número de ciclos redox, ocorreria um aumento da PANi dopada, provavelmente, ocasionado pela difusão no meio.

Analisando os gráficos da Figura 48, percebe-se que ocorre uma diminuição da carga armazenada e liberada com o aumento dos saltos duplos de potencial. Isso pode estar relacionado ao processo de desdopagem irreversível da polianilina, devido à migração do dopante. Esses processos de migração irreversível em capacitores e baterias é citado por Conway.¹⁰⁶ Kaner e cols¹⁰⁷ mostraram que capacitores de PANi são menos estáveis em condições atmosféricas do que sobre vácuo, devido à migração do dopante na presença de água.

A capacitância e a eficiência coulombica podem ser medidas na carga/descarga em potenciais constantes ou, na carga/descarga, à corrente constante. A capacitância, medida a potencial constante, pode ser calculada através da cronoamperometria, aplicando um salto de potencial, onde ocorre a variação da corrente no circuito.¹⁰⁸

Capítulo 3- Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

A carga (Q_{ca} /mC.cm²) pode ser calculada pela integração da área do pico cronoamperométrico e também pela equação 3. A eficiência coulombica é calculada pela equação 4 e a capacitância pela equação 5. A partir desses dados, pode se calcular a energia do dispositivo, equação 6.

$$Q_{ca} = \int i t \text{ (mC.cm}^2 \text{)} \quad (3)$$

$$\eta_{ca} = (Q_{desc} / Q_{carga}).100 \text{ (}\% \text{)} \quad (4)$$

$$C = Q / \Delta V \text{ em (mF cm}^{-2} \text{)} \quad (5)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2 \text{ em (mJ cm}^{-2} \text{)} \quad (6)$$

Tabela 16: Carga e energia armazenada de acordo com a espessura no 1000º. ciclo e a 1,75 V.

Espessura do eletrodo/cm	Carga /mC.cm ²	Energia /mJ.cm ²	η (%)
0,33	10,18	8,9	~100
0,48	1,83	1,2	~100
0,6	1,84	1,6	~100
1,2	1,36	1,2	93
1,8	4,53	3,9	92
2,4	0,924	0,8	80

A Tabela 16 mostra a carga e a energia armazenadas com o aumento da espessura do eletrodo. O aumento da quantidade de massa ativa do polímero (aumento da espessura do eletrodo), não leva ao aumento da carga armazenada pelo capacitor. Esse comportamento, citado por Osaka e cols.⁸⁰ também é observado para espessuras maiores que 2,4 cm e indica que a difusão iônica torna-se menor com o aumento da espessura. Analisando os dados acima,

Capítulo 3- Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

observa-se que, mesmo para eletrodos mais espessos, ocorre um processo de dopagem e desdopagem. A eficiência no processo de dopagem e desdopagem, calculada por cronoamperometria, menor que 100%, indica que, durante o processo de descarga, o eletrodo negativo alcança o estado neutro enquanto ainda há alguma carga no eletrodo positivo.⁹⁴ Isso leva a um menor armazenamento de carga do capacitor.

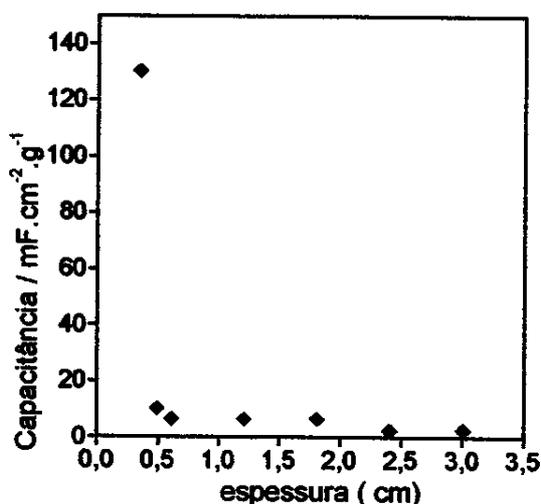


Figura 49: Gráfico da capacitância por grama de PANi-ADBS, em função da espessura dos eletrodos nos capacitores (-)PANi || EP || PANi (+) na faixa de 10⁵ Hz a 0.1Hz no 1000º salto duplo de potencial.

A Figura 49 mostra o aumento da capacitância por grama com a diminuição da espessura do eletrodo. Podemos ver que a espessura 0,33 apresenta uma maior capacitância por grama de material. Isso ocorre em virtude da maior difusão iônica e eletrônica no filme. Eletrodos com espessura maior que 0,48 cm apresentam aproximadamente a mesma capacitância por grama, o que indica que o número de ânions dopados como a mesma aplicação de potencial não varia muito em função de diferentes espessuras.⁸⁰ As medidas da Figura 19 foram realizadas em duplicata e no ponto $x = 0,33$ em triplicata.

3.6.2 Caracterização por impedância

A espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada a capacitores fornece informações sobre: resistências do dispositivo, resistência de transferência de carga e difusão iônica. A identificação das resistências do dispositivo ajuda a otimizar o processo de montagem do dispositivo.⁹⁹

Para facilitar o processo de análise de impedância, Mastragostino e cols.^{29,109} dividiram o circuito equivalente em dois semicírculos: um em altas frequências e outro em baixas frequências. Em médias frequências, consideraram a ocorrência de processos difusionais. A resistência de transferência de carga (R_{CT}) corresponde ao raio do semicírculo e R_{Ω} , à resistência do dispositivo. Essa resistência é também considerada como a resistência do eletrólito e do eletrodo polimérico.¹¹⁰ Nos valores ajustados, a capacitância e o elemento de Warburg (tanto em baixas quanto em altas frequências) são trocados pelo uso de um elemento de fase constante (CPE) devido aos desvios de comportamento ideal do capacitor, pois CPE leva em conta a dopagem iônica no eletrodo poroso.⁸⁹

Uma variedade de modelos de circuitos elétricos foi utilizada nas análises de impedância, visando encontrar um circuito equivalente que reproduzisse os dados obtidos experimentalmente e afim de se observar possíveis variações no seu comportamento eletroquímico. Para os dados experimentais de capacitores resultantes da análise por EIE, utilizou-se um procedimento de ajuste nos circuitos R(RQ) baseado em dois semicírculos.²⁹

Os circuitos R(RQ)(RQ) foi o melhor ajuste para o capacitor contendo filme de PANi como eletrodo (Figura 50).

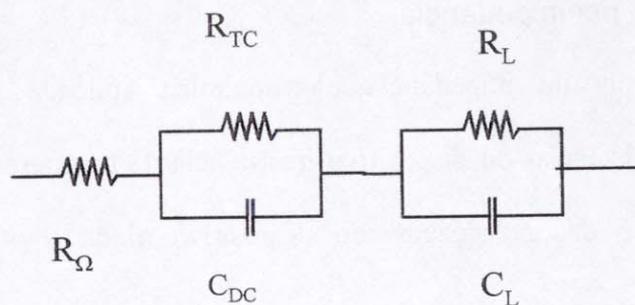


Figura 50: Circuito utilizado para o ajuste de dados de capacitores

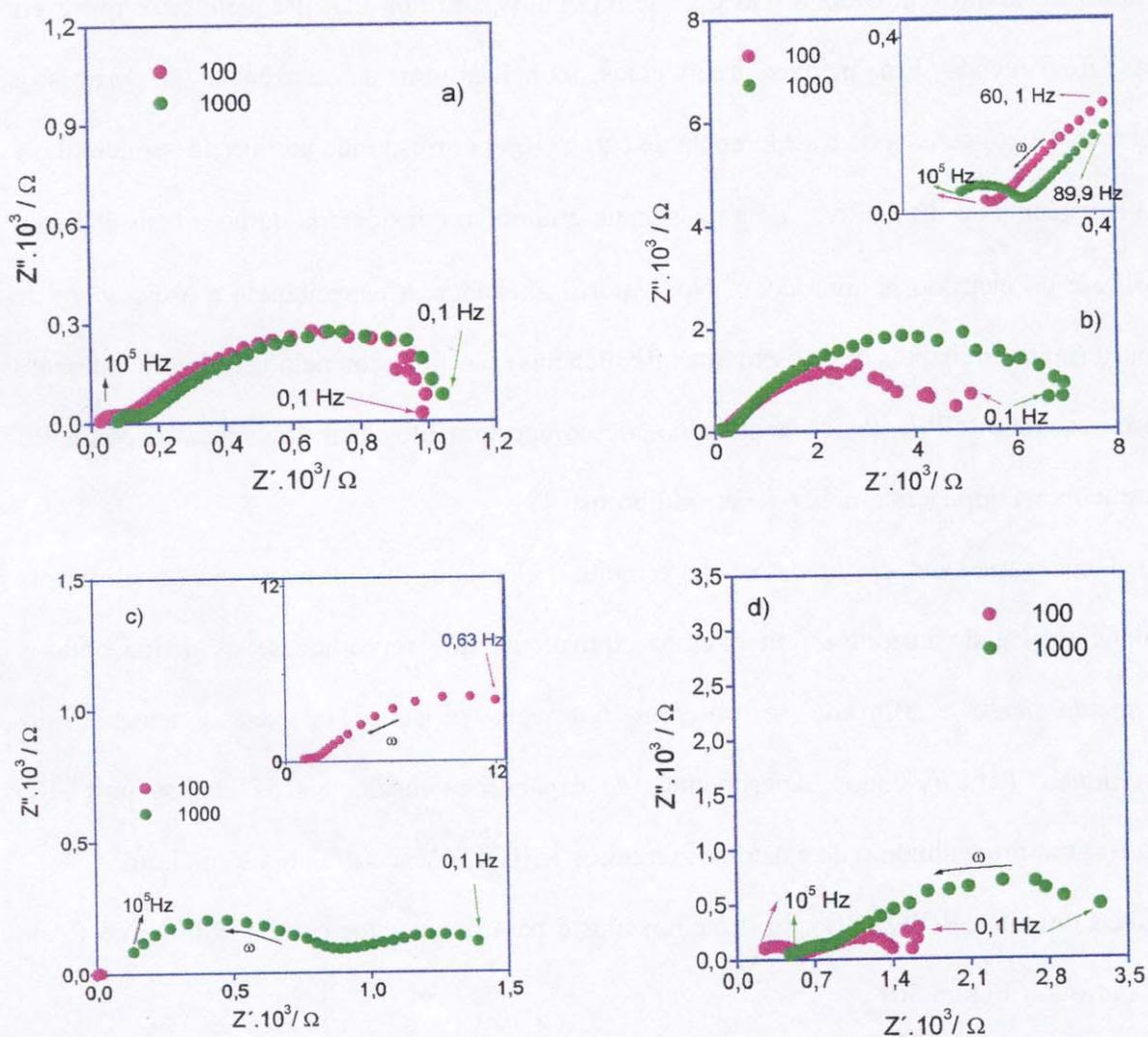


Figura 51: Diagrama de Nyquist a 1,75 V do capacitor (-)PANi || EP || PANi (+) na faixa de 0,1Hz a 10⁵ Hz no 100^o e 1000^o salto duplo de potencial. Espessura do filme de PANi (cm): a) 0,33 b) 0,48 c) 0,6 d) 1,2

Capítulo 3- Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

A Figura 51 mostra as curvas de Nyquist para as espessuras 0,33; 0,48; 0,60 e 1,2 cm. Através do aumento do número de saltos duplos de potencial, os diagramas de impedância mostram o aumento da resistência de transferência de carga. Isto está de acordo com os dados cronoamperométricos, que mostram um processo de perda de carga. O aumento da resistência do dispositivo com o processo de carga e descarga em dispositivos no estado sólido, relatado por Baochen¹¹¹ e por Huang¹¹², é considerado como sendo um processo de degradação. Além disso, Kawagoe¹¹³ cita que, com aumento da ciclagem, ocorreria uma superdopagem da PANi. Isso indicaria que, após cada descarga, o nível de dopagem do filme aumentaria, em relação ao estado anterior de desdopagem. Esta hipótese estaria indicando um acúmulo de dopantes dentro do filme, o que dificultaria a difusão, levando ao decréscimo gradual da capacidade de carga e descarga do dispositivo. Essa hipótese é aceita ao considerar-se que ocorre um aumento da resistência de transferência de carga, que pode indicar, entre outras coisas, que há sobreoxidação.¹⁰²

Em filmes de baixa espessura, ocorre diminuição da degradação do dispositivo, decorrente da menor quantidade de massa existente no eletrodo. O efeito da estrutura porosa, juntamente com uma menor espessura, reduz a degradação. Assim, quanto menor a espessura do eletrodo, menor a perda ôhmica.⁹⁴ Uma maior espessura leva a uma maior saturação de carga, o que induz o eletrodo a uma maior degradação. Isso se deve à diminuição da difusão iônica, dificultando o transporte de carga no eletrodo polimérico.⁸⁰

3.6.3 Caracterização do Capacitor com até 5000 saltos duplos de corrente

Caracterização do capacitor com eletrodo de espessura 0,33 cm em até 5000 saltos duplos de potencial.

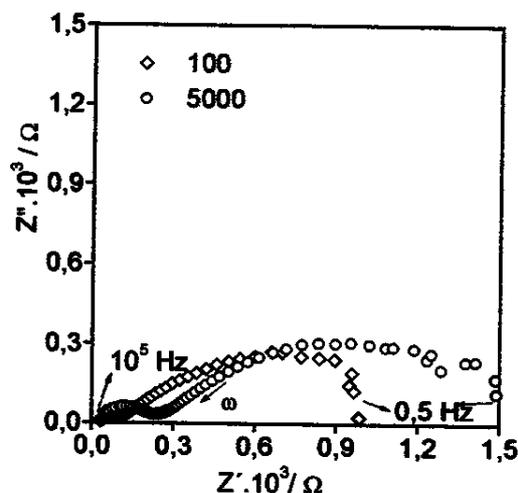


Figura 52: Diagrama de Nyquist a 1.75 V do capacitor (-)PAni || EP || PAni (+) na faixa de 1 a 10^6 Hz no 1000° e 5000° salto duplo de corrente ($I = 0,1$ mA). Espessura do filme de PAni : 0,33 mm.

Tabela 17: Dados obtidos do espectro de impedância para o circuito R(RQ)(RQ) de acordo com os números de saltos duplos de corrente.

Saltos duplos	R_e/Ω	R_{TC}/Ω	R_L/Ω
100	25	67	1127
5000	29	192	1451

A Tabela 17 mostra os valores ajustados para o circuito R(RQ)(RQ) onde, a soma de R_e e R_{TC} é a resistência do dispositivo. (para $Q_{DC} = 10^{-7}$, $n=0.7$; e para $Q_L=10^{-5}$, $n = 0.5$). Esse aumento da resistência (R_e) é atribuído à possível deterioração da interface polímero||eletrodo de aço e polímero||eletrólito, o que prejudicaria o processo de difusão, pois diminuiria o coeficiente de difusão e, conseqüentemente, o armazenamento de carga.

Foi testado o capacitor PAni || EP || PAni utilizando um metal nobre, no caso a Pt, como eletrodo de suporte. Pode-se observar um comportamento semelhante ao do capacitor que utiliza eletrodo de aço, com o mesmo circuito, R(RQ)(RQ). Com o aumento do números de saltos duplos de potencial, ocorreu o aumento da resistência do dispositivo, fato que mostra

que o eletrodo de aço não influencia a degradação do eletrodo de PANi. Pode-se observar que, em comparação com o capacitor que utiliza eletrodo de aço, ocorre uma diminuição da impedância total, devido à presença do eletrodo de Pt, que é um metal nobre.

3.6.4 Efeito da temperatura

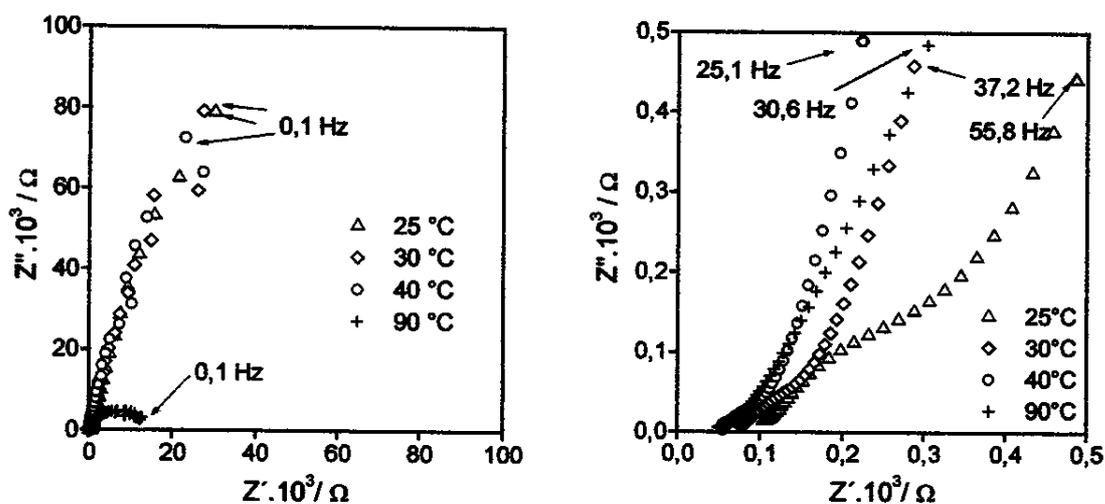


Figura 53 : Diagrama de Nyquist a 0,0 V para o capacitor (-)PANi || EP || PANi (+) com variação da temperatura. a) na faixa de 0,1Hz a 10^5 Hz b) na faixa de 10^5 a 25,1 Hz

Tabela 18: Dados ajustados do capacitor (-)PANi || EP || PANi (+) de acordo com o circuito R(RQ)(RQ), com o aumento da temperatura.

T/°C	R_{Ω}/Ω	R_{TC}/Ω	R_l/Ω
25	98	408	$6,0 \times 10^5$
30	69	165	$4,5 \times 10^5$
45	50	92	$4,5 \times 10^5$
90	47	43	$1,4 \times 10^4$

Analisando a Figura 53, observa-se que, com o aumento da temperatura ($Q_{DC} = 10^{-5}$, $n = 0,6$; $Q_L = 10^{-5}$, $n = 0,8$) ocorre diminuição da resistência do dispositivo e da resistência de transferência de carga. Os dados foram ajustados pelo mesmo circuito, independentemente da temperatura. Com o aumento de potencial, ocorre aumento da resistência do dispositivo e diminuição da resistência de transferência de carga. Inzelt e cols.⁸⁹ mostraram que o valor de R_{TC} diminui com a temperatura. Esse tipo de variação não estaria relacionada ao aumento da condução metálica, e sim, devido ao aumento condutividade iônica do eletrólito. Então, a mudança dessa resistência deve-se ao aumento dos processos difusivos do capacitor. Esses processos podem ser decorrentes da melhor mobilidade do ADBS no filme de PANi, efeito igual àquele decorrente da uma diminuição dos cristais de PEO, como mostrado no Cap. 2. O aumento da temperatura causa também a diminuição da resistência de transferência de carga, o que implica no aumento da condutividade. Osaka⁸⁰ sugere que o decréscimo no diâmetro do primeiro semicírculo está relacionado ao aumento da difusão iônica e dopagem, tornando a condutividade do filme maior.

3.6.5 Curvas cronopotenciométricas do capacitor (-)PANi || EP || PANi (+) com 50% de umidade

As descargas galvanostáticas são úteis para se determinar a performance do dispositivo uma vez que, obtém-se experimentalmente os valores de energia e potência. Os resultados galvanostáticos possibilitam melhor entendimento dos processos de carga e descarga.⁹⁹ O capacitor pode ser avaliado em termos de descargas profundamente rápidas (até 3 s) ou descargas rápidas (em torno de 30 s). Para supercapacitores, ou capacitores eletroquímicos, uma descarga ideal é da ordem de 30 s, sendo que, uma descarga de 100 s é considerada lenta.⁴² A capacitância da corrente de carga e descarga do capacitor foi determinada pela

Capítulo 3- Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

Equação 7, onde, C_p é capacitância do capacitor calculada por cronopotenciometria, i é a corrente de carga e descarga, t é o tempo de carga e descarga e, ΔV é a diferença de potencial.¹⁰¹

$$C_p = (i.t) / \Delta V \quad (7)$$

Os capacitores podem ainda ser avaliados por cronopotenciometria, calculando, a energia experimental (equação 8), eficiência de energia (equação 9) e a potência (equação 10).⁹ Os dados são calculados levando em comparação um eletrodo do dispositivo.

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

$$\eta_e = \epsilon_{\text{exp}} / \epsilon_{\text{nom}} \quad (\%) \quad (9)$$

$$W = \epsilon_{\text{exp}} / t_{\text{descarga}} \quad (\text{mWatts.cm}^{-2}) \quad (10)$$

Tabela 19: Capacitância em função da temperatura.

Temperatura/°C	Capacitância/mF.cm ⁻²
25	3,50
90	5,33

Analisando a Figura 54 e a Tabela 19, pode-se ver que o aumento da temperatura leva ao aumento da capacitância e do armazenamento de carga. Isso ocorre devido ao aumento da condutividade iônica do eletrólito polimérico, o que acarreta um aumento do coeficiente de difusão dos íons Li^+ e ClO_4^- em ambos os eletrodos poliméricos e no eletrólito. Assim, dispositivos com PANi no estado sólido apresentam melhores performances em altas temperaturas.⁹

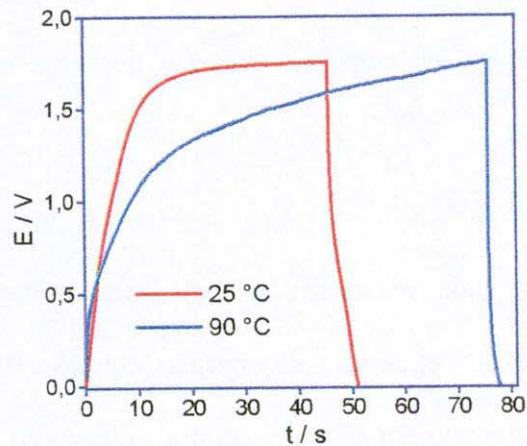


Figura 54 :Cronopotenciometria do capacitor a 25 e 90°C, onde $i = 50 \mu\text{A}$.

Analisando a Figura 55a, nota-se que, com o aumento da temperatura, ocorre uma diminuição da carga descarregada, apesar da carga armazenada ter sofrido um aumento (Tabela 19).

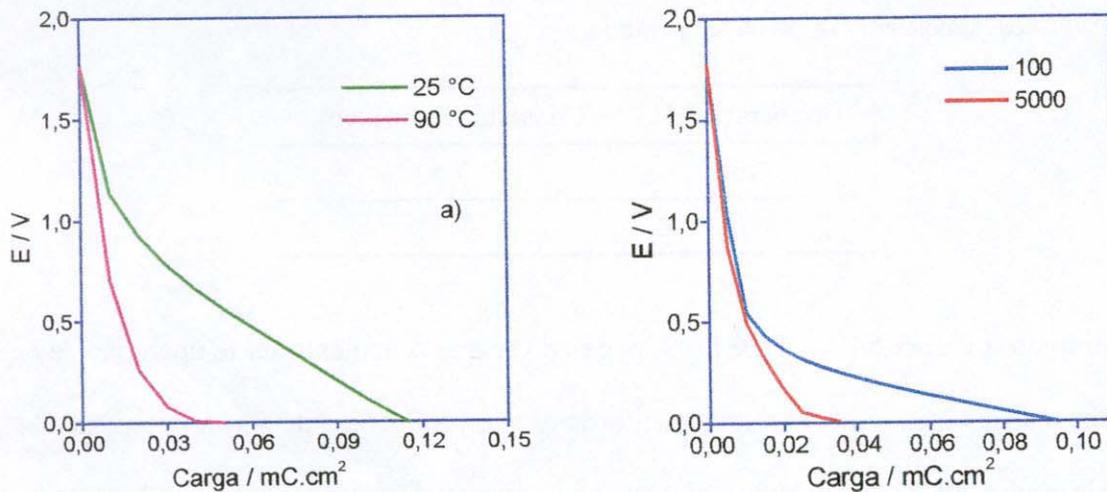


Figura 55 : Cronopotenciogramas do capacitor com PANi (0,33 mm) a) no 1º salto duplo de potencial, $i = 100 \mu\text{A}$ e temperatura, 25 e 90 °C. b) nos 100º e 5000º saltos duplos de corrente, $i = 50 \mu\text{A}$, a 25 °C.

Com a temperatura, a cela têm uma maior resistência ôhmica e a energia armazenada é dissipada mais rapidamente que armazenada. Ingram e cols.¹¹⁴ atribuem essa resposta inferior ao aumento da inacessibilidade da parte interna do eletrodo pelos íons provenientes do

Capítulo 3- Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

eletrólito. Pode-se ver que ocorre uma diminuição do armazenamento de carga com a ciclagem, como esperado, devido aos processo de degradação da PANi.

Tabela 20: Cálculos de energia no 100^o e 5000^o saltos duplos de corrente.

Ciclo	$i/\mu A$	$\epsilon_{\text{carga}}/\text{mJ.cm}^{-2}$	$\epsilon_{\text{descarga}}/\text{mJ.cm}^{-2}$	$\eta_p(\%)$	$W/\text{mWatts.cm}^{-2}$
100	50	1,41	0,5	35	0,26
5000	50	0,34	0,13	40	0,11

Analisando a Tabela 20 observa-se, que ocorre um decréscimo de energia armazenada no capacitor com o aumento dos saltos duplos de corrente. A eficiência do dispositivo, calculada por cronopotenciometria, é considerada baixa e permanece praticamente constante. Isso ocorre em virtude do dispositivo ser sólido e ao eletrodo ser pouco poroso. Isso indica que o aumento da porosidade pode levar a um aumento da eficiência de energia.

3.7 Capacitor B: PANi +EP || EP || PANi + EP

O maior problema de capacitores e baterias que utilizam eletrólitos no estado sólido é assegurar-lhes a completa molhabilidade através do filme de eletrodo - processo que ocorre quando o eletrodo é mergulhado em eletrólito líquido.⁷ Para simular este processo usamos uma mistura de PANi e EP, como material ativo. Levou-se em consideração (comparando as figuras 42 e 45a) que a mistura PANi+EP apresenta uma maior porosidade em um aumento de 2000 vezes.

3.7.1 Caracterização por cronoamperometria

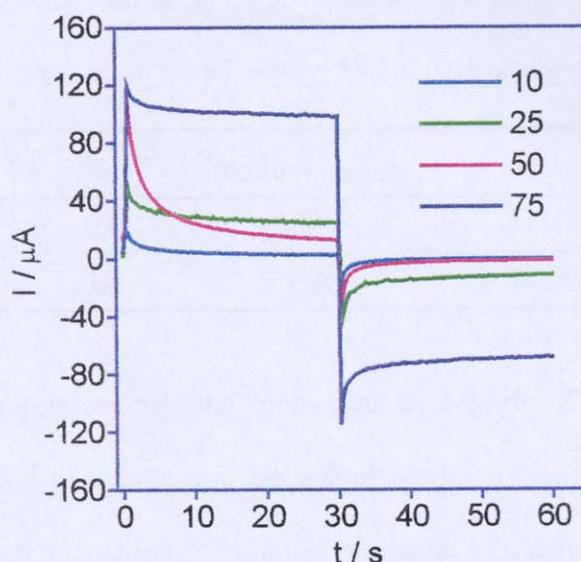


Figura 56: Cronoamperograma do 1º ciclo a 0,5 V em diversas porcentagens de PANi.

A Figura 56 mostra o primeiro ciclo de carga e descarga para as diferentes porcentagens de PANi nos capacitores, com aplicação de um potencial constante de 0,5 V. Podemos observar que o capacitor constituído de 75% de PANi apresenta um comportamento mais resistivo que capacitores com outras porcentagens. Isso pode estar ocorrendo em virtude dos sítios não dopados - presentes após a síntese e a dopagem da PANi²⁸ (conforme citado anteriormente) – e, devido à maior quantidade de PANi no eletrodo, não ocorre solvatação suficiente do eletrólito a 75% de PANi. Estes sítios não dopados são citados na literatura, para PANi dopada em processamento reativo. Como a dopagem de PANi é feita por processamento,²⁸ e com maior porcentagem de PANi no capacitor há grande probabilidade da existência destes sítios. Isso requer um tempo de condicionamento do capacitor, como mostrado na Tabela 15.

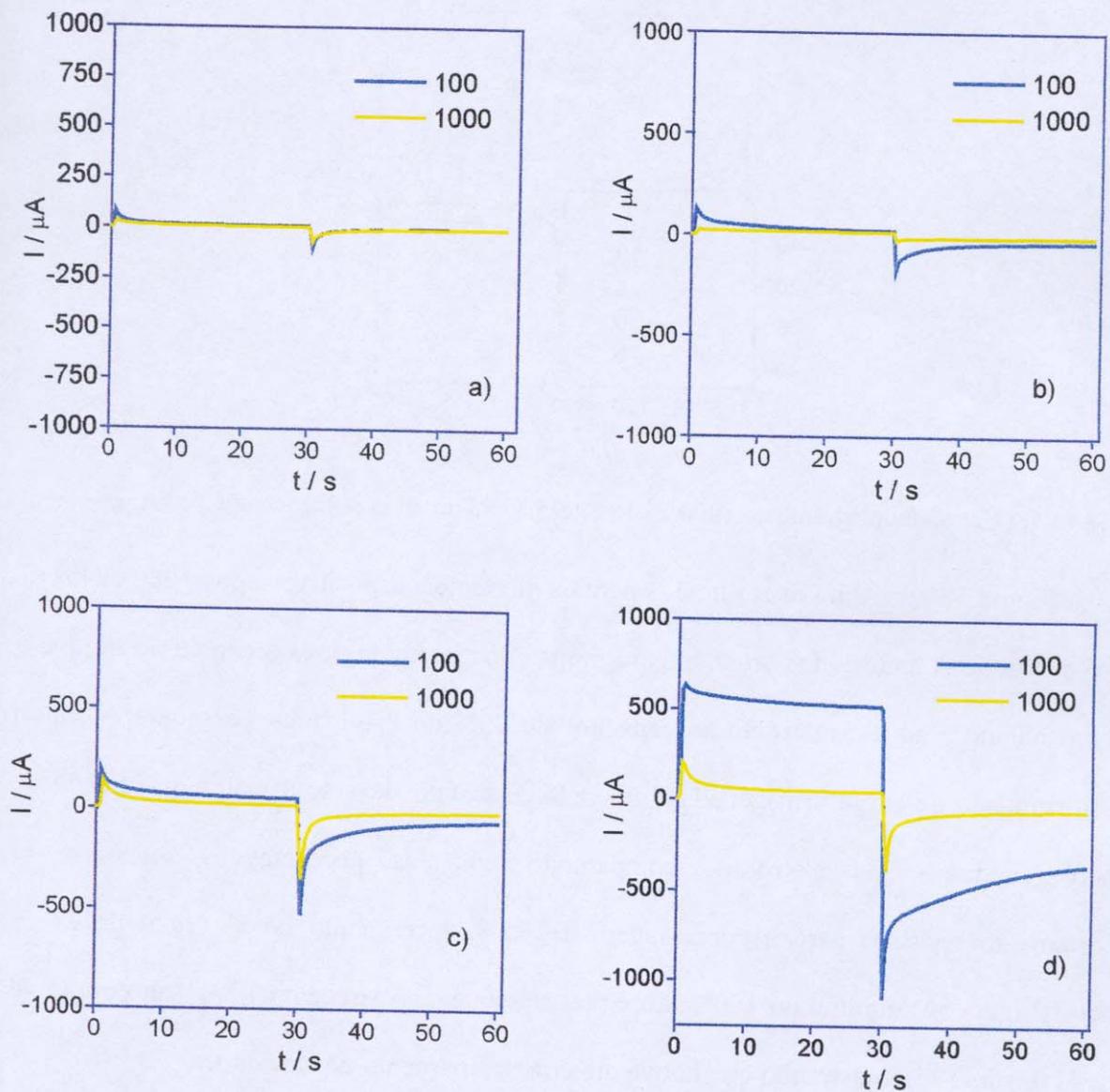


Figura 57 : Cronoamperograma para o capacitor (-)PAni+EP | | EP | | PAni+EP(+) no 100^{o} e 1000^{o} salto duplo de potencial. Porcentagem de PAni no eletrodo: a) 10% b) 25% c) 50% e d) 75%.

A Figura 57 apresenta a variação da porcentagem de PAni em cada capacitor, analisado no 100^{o} e 1000^{o} saltos duplos de potencial. Os cronoamperogramas acima mostram um típico comportamento de processos eletroquímicos controlados pela difusão.¹⁰⁵ Podemos perceber que ocorre diminuição da carga armazenada com o aumento do número de saltos duplos de potencial em todas as porcentagens de polianilina.

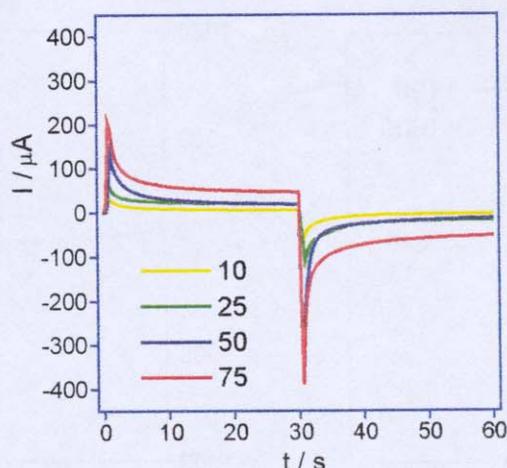


Figura 58: Cronoamperograma do 1000º ciclo a 1,75 V em diversas porcentagens de PANi.

A Figura 58 apresenta os resultados para os diferentes dispositivos após 1000 ciclos de carga e descarga. A análise dos cronoamperogramas, inicialmente, leva à conclusão de que o melhor resultado é aquele referente ao capacitor de 75% de PANi, uma vez que apresentou maior quantidade de carga armazenada e liberada. Este fato deve-se à maior quantidade de polímero condutor nos eletrodos, comparando com as porcentagens menores. O comportamento resistivo para a porcentagem de 75%, apresentado no 1º salto duplo de potencial (Figura 56) diminui no 100º salto e praticamente desaparece no 1000º salto duplo de potencial (Figura 57d), mostrando que houve um condicionamento do capacitor.

Tabela 21: % de carga armazenada restante após 900 ciclos em função da % de PANi no eletrodo.

% PANi	Perda da carga após 900 ciclos (%)
10 %	58
25%	41
50%	27
75%	14

Capítulo 3- Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

A Tabela 21 mostra a perda de carga de PANi em relação à porcentagem do Polímero no eletrodo, após 900 ciclos. Os dados foram calculados da seguinte forma: % de carga final = $(Q_{\text{final}}/Q_{\text{inicial}}) \cdot 100$, onde Q_{inicial} corresponde ao 100º ciclo e, Q_{final} corresponde ao 1000º ciclo.

Podemos ver que ocorre uma diminuição da carga nos eletrodos. A carga armazenada (para 50% de PANi), no 1000º ciclo, corresponde a 27% da carga total a 100 ciclos, o que significa que a carga diminuiu aproximadamente a $\frac{1}{4}$ da carga inicial. Isso decai ainda mais com o aumento da % de PANi. Esse comportamento pode ser explicado como uma migração irreversível de íons, a qual acontece com menor frequência em porcentagens menores de PANi, devido à presença do eletrólito, o qual facilita os processos difusionais.¹⁰⁶

Estudou-se capacitores com porcentagens menores de PANi no eletrodo (5 e 2%). No entanto, o armazenamento de carga não foi substancial. Essa perda também ocorre em outros capacitores. Verificou-se que a tendência é diminuir o armazenamento de carga com a diminuição da quantidade de PANi no eletrodo. A eficiência colômbica calculada por cronoamperometria em todas as % de PANi foi de aproximadamente 100% no 1000º salto duplo de potencial a 1,75 V.

Comparou-se, os resultados obtidos com um eletrodo composto somente de polianilina, para que este atuasse como uma espécie de “branco”, isto é, um eletrodo sem a presença de eletrólito polimérico. Desta forma, observou-se a influência da mistura do eletrólito na capacitância específica do eletrodo. Para essa comparação, prensou-se o pó da PANi-ADBS, em forma de eletrodo, considerando-o como 100% de PANi.

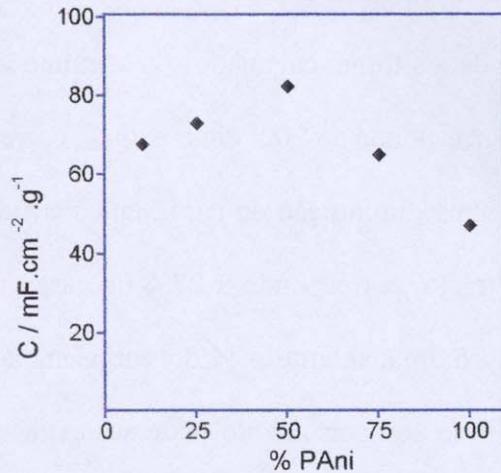


Figura 59 : Efeitos da presença do eletrólito sobre a capacitância dos eletrodos.

A Figura 59 mostra o gráfico de capacitância por massa em função da porcentagem existente de PANi no eletrodo. O pico que ocorre em 50% de PANi deve-se à uma melhor difusão nos eletrodos em virtude da maior interação PANi-EP. Pode-se constatar que, comparando o pico de PANi50% com o de PANi 100%, a mistura de PANi com o eletrólito sólido realmente facilita o armazenamento de carga.

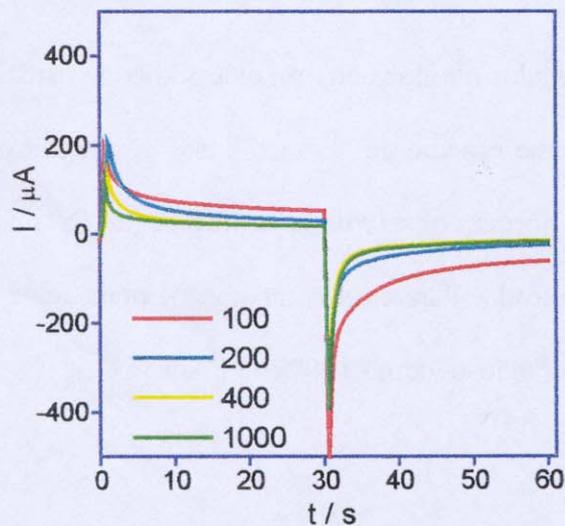


Figura 60 : Cronoamperograma para o capacitor (-)PANi50%+EP || EP || PANi50%+EP(+) no 100^o, 200^o, 400^o e 1000^o salto duplo de potencial.

Tabela 22: Capacitância de acordo com o número de saltos duplos de potencial aplicados no capacitor (-)PAni50%+EP || EP || PAni50%+EP(+)

Saltos duplos de potencial	Capacitância/mF.cm ⁻²
100	0,29
200	0,21
400	0,10
1000	0,08

A Figura 60 e a Tabela 22 apresentam os resultados para o capacitor contendo 50% de PAni em função do número de saltos duplos de potencial. Podemos ver que há decréscimo gradual da capacitância com o aumento de número de saltos duplos de potencial.

3.7.2 Caracterização por Impedância

Na Figura 61 observa-se os espectros de impedância eletroquímica dos capacitores no estado carregado (potencial aplicado:1,75V), em diferentes concentrações de PAni (10, 25, 50 e 75%), no 100^o e 1000^o saltos duplos de potencial. O circuito utilizado para o ajustes de capacitores PAni+EP foi o mesmo circuito ajustado para capacitores com filme de PAni (Figura 50). Esses ajustes mostraram um aumento da resistência do dispositivo (R_{Ω}), R_{TC} e R_L , com o aumento dos saltos duplos de potencial, independente da porcentagem de PAni no eletrodo. Isso pode ser comprovado pelo aumento do diâmetro dos semicírculos na Figura 61.

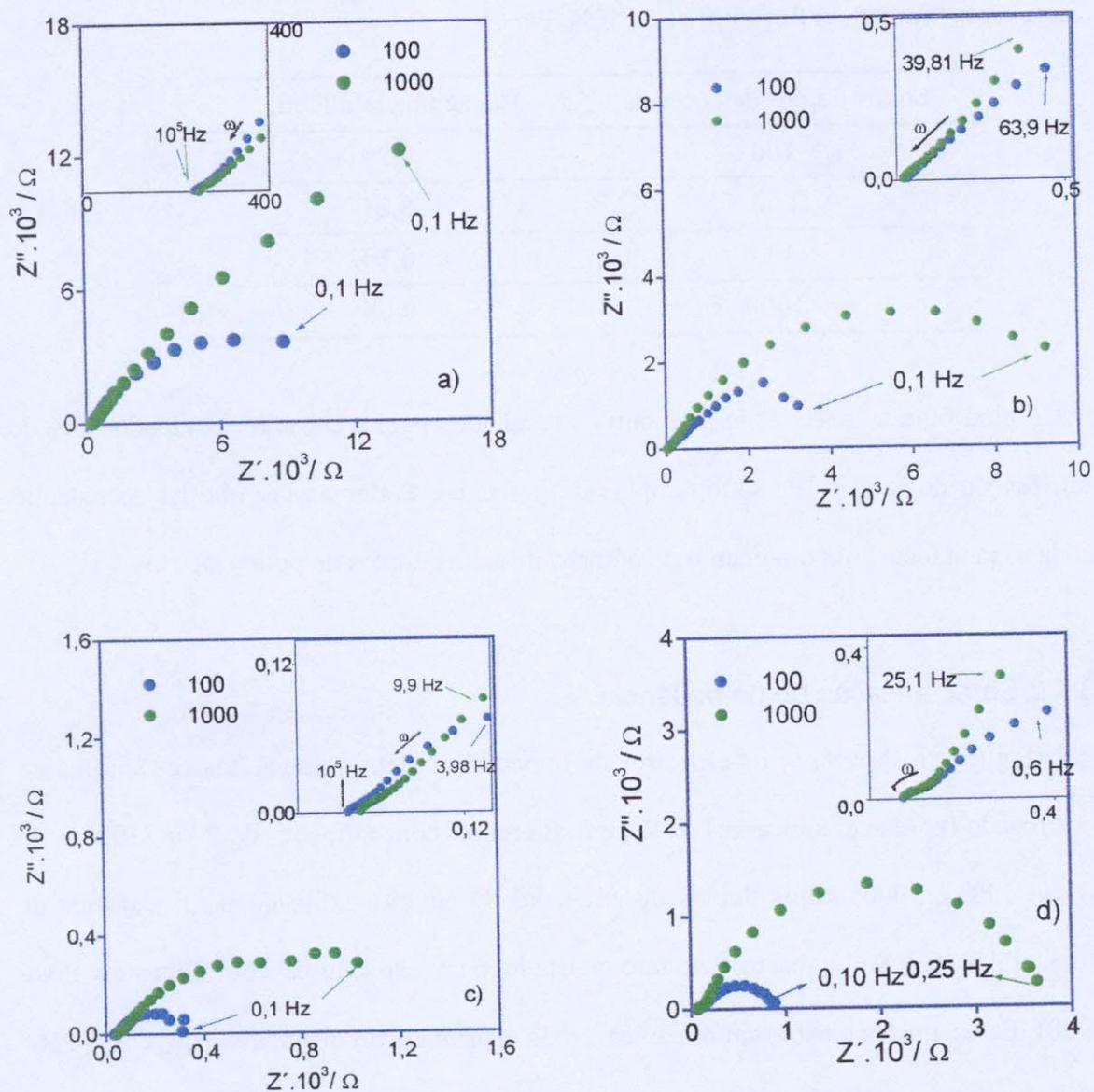


Figura 61 : Diagrama de Nyquist a 1.75 V do capacitor (-)PAni+EP || EP || PAni+EP(+) na faixa de 0,1Hz a 10⁵ Hz no 100^o e 1000^o saltos duplos de potencial. Porcentagem de PAni no eletrodo, considerando a mesma espessura: a) 10% PAni. b) 25% de PAni. c) 50% de PAni e d) 75% de PAni.

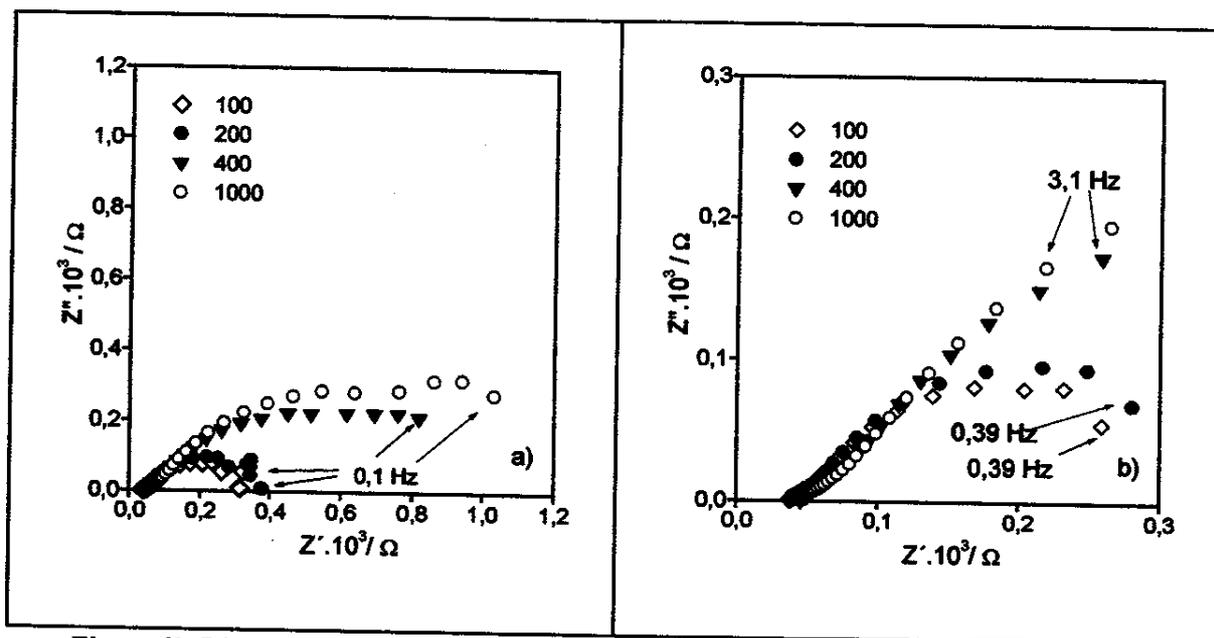


Figura 62 :Diagrama de Nyquist do capacitor (-)PAni50%+EP || EP || PAni50%+EP(+) no 100^o, 200^o, 400^o e no 1000^o salto duplo de potencial. a) na faixa de 0.1Hz a 10⁵ Hz. b) ampliação para 400^o e 1000^o ciclos na faixa de 3,1 Hz a 10⁵ Hz.

Na Figura 62, é mostrado os espectros de impedância eletroquímica do capacitor (-)PAni50%+EP || EP || PAni50%+EP(+) no estado carregado, com potencial aplicado de 1,75 V. As curvas representam o 100^o, 200^o, 400^o e 1000^o saltos duplos de potencial. O aumento da resistência do dispositivo ocorre gradualmente.

Tabela 23 : Dados ajustados para o circuito R(RQ)(RQ), em 50% de PAni, com o aumento dos saltos duplos de potencial.

Ciclo	R_{Ω}/Ω	R_{TC}/Ω	R_L/Ω
100	11	15	315
200	22	17	450
400	33	29	$8,9 \times 10^2$
1000	36	39	$6,5 \times 10^3$

A Tabela 23 mostra o aumento gradual da resistências R_{Ω} , R_{TC} e R_L com o aumento de saltos duplos de potencial. O aumento da resistência do dispositivo com o processo de carga e descarga deve-se provavelmente ao aumento da resistência de eletrólito na interface

PAni || eletrólito de PEO.^{111,112} Isto pode ser visto na Figura 61, onde ocorre um aumento da resistência do eletrólito e da resistência de transferência de carga, independente da quantidade de Polianilina no capacitor. No entanto, a diferença da resistência do eletrólito e de transferência de carga com o aumento do ciclo redox, torna-se considerável com o aumento da Polianilina, indicação de que pode estar ocorrendo o processo de migração irreversível do dopante.¹⁰⁶

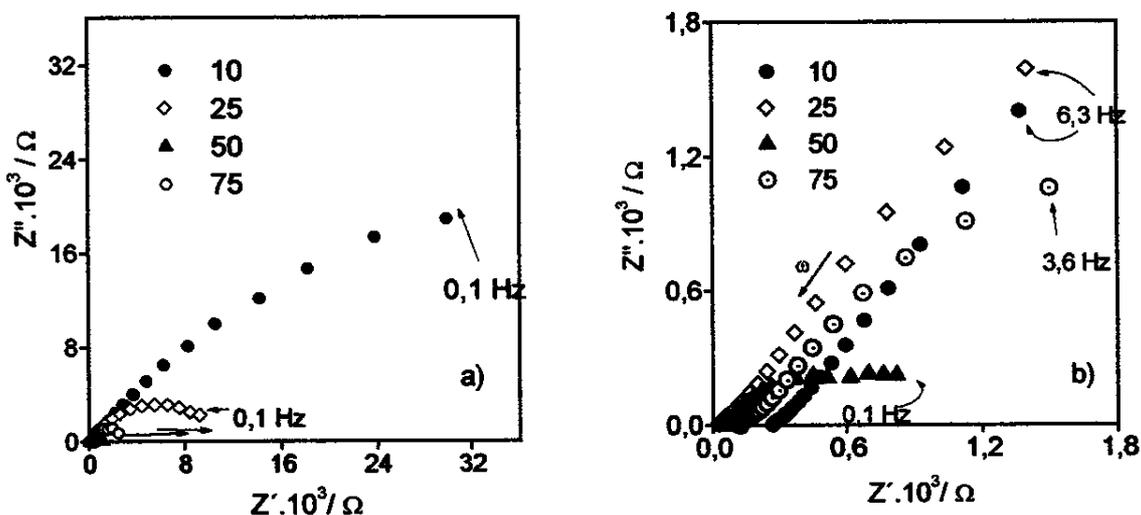


Figura 63: a) Diagrama de Nyquist do capacitor (-)PAni+EP || EP || PAni+EP(+) na faixa de 0.1Hz a 10^5 Hz no 1000^{a} salto duplo de potencial, em várias porcentagens de PAni no eletrodo (de espessuras iguais): 10, 25, 50 e 75. b) ampliação do gráfico anterior em altas frequências.

A Figura 63 apresenta as curvas de EIE dos capacitores em diferentes concentrações de PAni. A variação da resistência das resistências é mostrado na Figura 64. Pode-se verificar que ocorre uma diminuição da resistência do dispositivo, com o aumento da quantidade de PAni no dispositivo. No entanto, podemos verificar uma menor resistência de transferência de carga na concentração PAni50%. Isso concorda com os valores obtidos na Figura 59, onde 50% de PAni apresenta a maior capacitância do dispositivo.

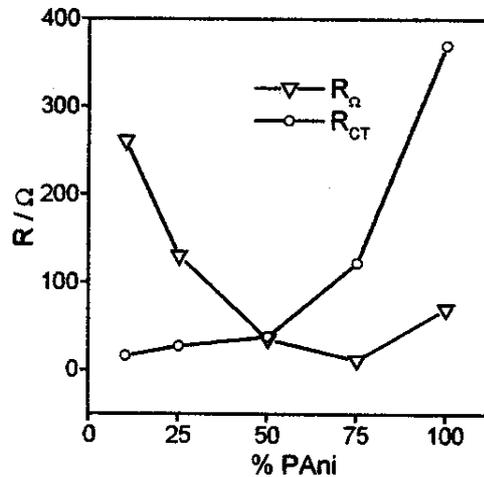


Figura 64: Resistências calculadas a partir dos dados de impedância para as diferentes porcentagens de PANi.

Os baixos valores de resistência do dispositivo e da resistência de transferência de carga, na PANi 50%, indica uma boa cinética no processo de carga e descarga, isto é, dopagem e desdopagem característica de capacitores eletroquímicos.

Comparando a Figura 59 com os dados da Figura 64, podemos ver que as porcentagens de 10 e 25% de PANi apresentam uma alta resistência do dispositivo, devido à menor quantidade de PANi. Os dispositivos com 50 e 75% de PANi apresentam as menores resistências devido à maior solvatação da cadeia polimérica pelo eletrólito, indicando uma otimização da quantidade EP em relação a PANi, o que facilita os processos difusionais e, conseqüentemente, a condução e o armazenamento de carga. No caso do capacitor composto de 100% de PANi, ocorre uma maior resistência devido à dificuldade de difusão no eletrodo.

Analisando a Figura 47, verifica-se que o aumento do potencial aplicado resulta em uma diminuição da resistência do dispositivo (que ocorre devido à diminuição da resistência eletrônica do polímero) e da resistência de transferência de carga; conseqüentemente, há um

aumento da capacitância. Esse aumento da capacitância e a diminuição das resistências indicam que há aumento do número de espécies oxidadas, ou melhor, aumento do grau de oxidação do eletrodo.¹⁰²

3.7.3 Curvas cronopotenciométricas do capacitor (-)PAni+EP || EP || PAni+EP (+) com 50% de umidade

Considerando os resultados obtidos anteriormente, realizou-se a cronopotenciometria com a porcentagem de 50% de PAni em eletrólito polimérico, com umidade relativa de 50%, e temperatura de 25 °C (com possível presença de solvente).

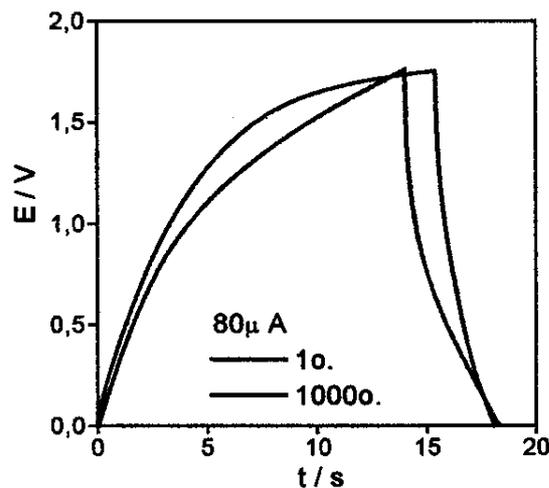


Figura 65: Cronopotenciometria do capacitor (-)PAni50%+EP || EP || PAni50%+EP(+) no 1º salto duplo de corrente e após o 1000º salto duplo de corrente a 80 µA.

Tabela 24: Cálculos de capacitância no 1000º salto duplo de corrente.

$i/\mu\text{A}$	$C_{\text{carga}} \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$
100	1,210
80	0,640
50	0,350

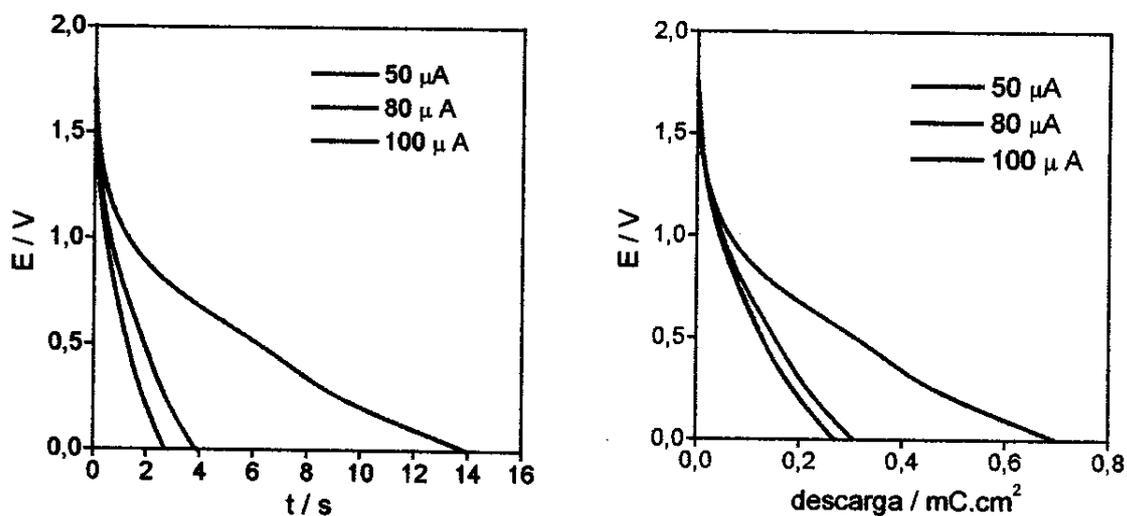


Figura 66: Cronopotenciometria do capacitor (-)PAni50%+EP || EP || PAni50%+EP(+) com aplicação de diferentes correntes. a) tempo de descarga b) carga descarregada.

A Figura 66 mostra a carga e a descarga do capacitor com 50% de PAni em diferentes correntes aplicadas e altos potenciais. Pode-se ver que o aumento da corrente aplicada leva a um maior tempo de descarregamento do capacitor (Figura 66a) e a uma menor carga descarregada (Figura 66b). Podemos ver que há uma certa dependência da capacitância em relação à corrente aplicada na carga e descarga. A capacitância decresce com o aumento da corrente, e este decréscimo ocorre em virtude da resistência ôhmica do capacitor.

Tabela 25: Cálculos de energia no 1000^o salto duplo de corrente.

I / μ A	$\epsilon_{\text{carga}}/\text{mJ.cm}^{-2}$	$\epsilon_{\text{descarga}}/\text{mJ.cm}^{-2}$	$\eta(\%)$	W /mWatts.cm ⁻²
80	0,19	0,14	73	0,14

3.8 Comparação dos capacitores com a literatura

Tabela 26: Dados obtidos para capacitores sintetizados quimicamente (carga)

capacitor	C /mF.cm ⁻² *	E/mJ.cm ⁻²
PAni/EP/PAni	13*(3 ⁺)	9(4 ⁺)
PAni+EP/EP/ PAni+EP	0, 8*(0,6 ⁺)	0,07 * (0,19 ⁺)

* calculados por cronoamperometria

+ calculados por cronopotenciometria

Tabela 27: Dados na literatura para eletrodos sintetizados eletroquimicamente

capacitor	C / mF.cm ⁻²	E /mJ.cm ⁻²
PAni/EP/PAni	25	38
PAni/EL*/ PAni	-	60

* Eletrólito líquido: 1 M HClO₄ + 3 M NaClO₄

Analisando os dados da Tabela 27, podemos perceber que estes são inferiores aos valores referentes a capacitores de configuração sólida com PAni sintetizada eletroquimicamente (1)⁵⁵ e capacitores de configuração líquida com PAni sintetizada eletroquimicamente (2)¹¹⁸. No entanto, a vantagem em contruir este tipo de dispositivo deve-se ao fato de que pode-se obter um dispositivo mais seguro e mais atrativo tecnologicamente.

3.9 Conclusão Parcial :

- ✓ A análise térmica mostrou a existência de água adsorvida, que ocorre devido à umidade ambiente e à presença de água de hidratação, pelo fato de a síntese ter sido feita em meio aquoso. A presença de água no polímero age como um dopante polimérico, e leva à diminuição da resistência elétrica do material. Essa diminuição ocorre porque a água aumenta a mobilidade das cadeias e o transporte de cargas, o qual, por sua vez, ocorre devido à hidratação das cadeias poliméricas. A remoção da água é acompanhada de uma decomposição do polímero e leva ao decréscimo da condutividade elétrica da PANi. A presença de traços de solvente no filme facilita os processos de difusão no polímero e leva à formação de poros no filme.

- ✓ Os resultados de carga e descarga medidos por cronoamperometria confirmam que eletrodos de filmes de PANi com menor espessura satisfazem os requerimentos necessários para eletrodos de capacitores. O aumento da quantidade de massa ativa do polímero (aumento da espessura do eletrodo) não leva ao aumento da carga armazenada pelo capacitor. A utilização de Pt como eletrodo bloqueante em substituição ao eletrodo de aço leva à diminuição da impedância total do capacitor, uma vez que Pt é um metal nobre.

- ✓ O aumento da temperatura em filmes de PANi leva à diminuição da resistência elétrica do polímero. Em 90 °C ocorre um aumento da resistência de transferência de carga, R_{TC} , que pode ser explicado pela perda de água adsorvida. Com o aumento da temperatura em capacitores ocorre a diminuição da resistência do dispositivo (inclusive em 90 °C). Isso se deve, principalmente, ao aumento da condutividade do eletrólito. O aumento da

Capítulo 3- Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

temperatura leva ao aumento da capacitância e do armazenamento de carga. Assim, capacitores com PANi no estado sólido apresentam melhores performances em altas temperaturas.

- ✓ O melhor resultado para o capacitor B foi o correspondente à 50%Pan i+ 50%EP. Isso foi mostrado pelos resultados de EIE (menor resistência) e por cronoamperometria (maior capacitância por grama do polímero).
- ✓ Com o aumento do número de saltos duplos de potencial ocorre uma diminuição da carga armazenada e liberada nos capacitores A e B. Essa diminuição está relacionada ao processo de desdopagem irreversível da polianilina. As curvas de carga e descarga sugerem que o processo de ciclagem é rápido, reversível e, o mais importante, não induz mudanças drásticas na estrutura do eletrodo.
- ✓ Em ambos capacitores, a eficiência colômbica calculada por cronoamperometria foi de aproximadamente 100% no 1000º salto duplo de potencial a 1,75 V, em todas as porcentagens de PANi e para as menores espessuras de PANi.
- ✓ O capacitor A com eletrodo de espessura 0,33 cm apresentou :
aplicando 1,75 V, $\eta_a = 100\%$ com $C_{carga} = 130 \text{ mF.cm}^{-2}.\text{g}^{-1}$
aplicando 50 μA de corrente, no 5000º salto duplo, $C_{p,carga} = 3,5 \text{ mF.cm}^{-2}$;
 $E_{carga} = 0,34 \text{ mJ.cm}^{-2}$, com $\eta_p = 40\%$ e $W = 0,11 \text{ mWatts.cm}^{-2}$

Capítulo 3- Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

- ✓ O melhor resultado para o capacitor B foi o correspondente à 1:1 PAni/EP. Assim, o capacitor B, (-)PAni50%+EP || EP || PAni50%+EP(+), no 1000º salto duplo apresentou:

com aplicação de 1,75 V, $\eta_a = 100\%$ e $C_{carga} = 8,3 \text{ mF.cm}^{-2}.\text{g}^{-1}$

com aplicação de 80 μA apresentou $C_{carga} = 0,640 \text{ mF.cm}^{-2}$,

$$E_{carga} = 0,19 \text{ mJ.cm}^{-2}, \text{ com } \eta = 73\% \text{ e } W = 0,14 \text{ mWatts.cm}^{-2}$$

- ✓ Esses valores são comprovados pelos resultados de EIE (menor resistência) e por cronoamperometria (maior capacitância por grama do polímero). Esse aumento da eficiência de energia leva a conclusão que o eletrólito facilita os processos difusionais do capacitor.
- ✓ A mistura com o eletrólito e a Polianilina (capacitor B) leva a um aumento da eficiência de energia, como desejado. No entanto, a capacitância por grama de polímero é menor que o capacitor utilizando somente PAni. O capacitor A seria melhor indicado para algumas aplicações que requerem alta capacitância. Os capacitores aqui estudados apresentam uma menor capacitância e uma menor energia armazenada do que aqueles citados na literatura com eletrólito sólido e síntese eletroquímica^{55,118}, no entanto as modificações feitas neste trabalho compensam a baixa performance.

CONCLUSÃO GERAL



*O processo da descoberta científica é,
de fato, um não cessar a maravilha*

A Einstein

4. Conclusão Geral

Com o crescimento da população mundial e a evolução tecnológica, temos um aumento da demanda pela assistência computacional, o que requer equipamentos cada vez mais poderosos, assim como novas aplicações domésticas. Com o passar do tempo, aumenta a conscientização da necessidade de produtos que não afetem o ambiente, seguros, fácil de usar e que demandem alta potência. Isso também é refletido nas pesquisas de dispositivos de armazenamento de energia. Considerando estes fatores, neste projeto, obteve-se um dispositivo totalmente plástico, seguro ao consumidor, podendo trabalhar em condições ambientais, com características que facilitam aplicações comerciais, alcançando, assim, o objetivo da tese.

A presença de água na síntese da PANi, leva a montagem de um capacitor onde esta age como um dopante nos eletrodos de PANi. A presença de traços de água e solvente na montagem do dispositivo facilita os processos difusionais no eletrólito polimérico e, conseqüentemente, nos capacitores. A retirada dessa umidade é prejudicial, pois leva a um aumento da resistência do filme.

Nos eletrólitos poliméricos, de acordo com as condições aqui estudadas, o aumento da condutividade iônica na presença de umidade e traços de solvente não é significativo quando comparado com a ausência destes, sendo os valores obtidos na escala de 10^{-5} S.cm⁻¹. Essa condutividade atinge 10^{-4} S.cm⁻¹ com o aumento da temperatura até 90 °C. Esses valores de condutividade iônica possibilitam o uso do eletrólito polimérico em dispositivos do estado sólido, como baterias e capacitores. Considerando que a resistência do eletrólito é um fator importante na resistência do dispositivo, uma direção para trabalhos futuros seria o aumento da condutividade do eletrólito para valores correspondentes a 10^{-4} ou até mesmo, 10^{-3} S.cm⁻¹, a temperatura ambiente. Um possibilidade, seria a adição de agentes plastificantes.

No presente trabalho, observou-se que a espessura do filme de PANi e a relação PANi/Eletrólito polimérico influenciam na quantidade de carga armazenada e na capacitância por grama de material. No capacitor composto de filme de PANi processada a menor espessura do filme resultou em maior capacitância por grama. Um outro fator que influencia diretamente o capacitor é a porosidade do eletrodo de PANi. Assim, uma direção para trabalhos futuros seria a diminuição da espessura em conjunto com a aplicação de técnicas que possibilitem o

4. Conclusão Geral – Capacitores eletroquímicos utilizando eletrólito polimérico e polianilina

aumento da porosidade do filme. Isso levaria a um aumento da eficiência de armazenamento de energia do dispositivo.

A relação 1:1 PANi/eletrólito polimérico apresentou uma menor resistência e uma maior capacitância por grama do material, em comparação com outras quantidades de PANi e eletrólito. A adição de eletrólito à PANi levou a um aumento da eficiência de armazenamento de energia, comparado com o capacitor utilizando filmes de PANi. Uma direção para trabalhos futuros, seria a diminuição da resistência do eletrólito, o que facilitaria os processos difusionais aumentando ainda mais a capacitância e a eficiência de armazenamento de energia.

5. Referências

- ¹ Ishirara, K.; Yoda, S.; *J. Power Sources*, 68 (1997)3.
- ² <http://www.auto.com/autonews/qhybrid23.htm>
- ³ Conway, B. E.; *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1539.
- ⁴ Rudge, A.; Davey, J.; Raistrick, I.; Gottesfeld, S.; Ferraris J. P.; *J. Power Sources*, 47(1994)89.
- ⁵ Hang Shi; *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1633.
- ⁶ Zheng, J.P.; Jow, T.R.; *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) L6.
- ⁷ Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Meneghello, L. Paraventi, R. *Adv. Mater.* 4 (1996) 331.
- ⁸ Diaz, A.F., Rubinson, J. F.; Mark Jr, H. B.; *Adv. Polym. Sci.*, 84, 113 (1988)113.
- ⁹ Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: V.4: Conductive Polymers: transport, photophysics and applications; Chapter 11 – Conducting Polymers for Batteries, Supercapacitors and Optical Devices. Edited by H.S.Nalwa; John Wiley & Sons Ltda; 1997, pg 594.
- ¹⁰ Malhotra, Q.; Keenan, N.; Chandra, S.; *Prog. Polym. Sci.* ;12 (1986) 76.
- ¹¹ Waltman, J.; Bargon, J.; *Can. J. Chem.*; 64 (1986) 76.
- ¹² Sansiñena, J.M.; Olazábal, V.; Otero, T.F.; Polo da Fonseca, C.N.; De Paoli, M.-A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7 (1997) 2217.
- ¹³ Nakajima, T.; Kawagoe, T.; *Synth. Met.*; 28 (1989) C6299.
- ¹⁴ Baughman, R.H.; Shacklette, L.W.; Science and Applications of Conducting Polymers- Papers from 6th European Physical Society, Editado por Adam Hilger, editora IOP Publishing Ltda, 1990 pg. 47.
- ¹⁵ Lien, M and Smyril, W. em Application of Electroactive Polymer, editado por B. Scrosati, editora chappman & Hall, cap. 2 (1993) pg. 31.
- ¹⁶ Heinze, J.; *Topics in Current Chemistry*, 12 (1990) 16
- ¹⁷ MacDiarmid, A. G.; Chiang, J.-C.; *Synth. Met.*, 13 (1986)193.
- ¹⁸ Marina Mastragostino em “Applications of Electroactive polymers” editado por Bruno Scrosati, editora Chapman & Hall, cap. 5, 1993, pg. 223.

5- Referências

- ¹⁹ Lux, F.; *Polymer*, 35 (1995) 2920.
- ²⁰ Mattoso, L.H.C.; *Quim. Nova*, 19 (1996) 388.
- ²¹ Stejskal, J.; Kratochvil, P.; Jenkins, A.D.; *Polymer*, 37 (1996) 367.
- ²² Matveeva, E.S.; Diaz Calleja, R.; Parkhutik, V. P; *Electrochim. Acta*, 41(1996) 1351.
- ²³ Moon, D.-K.; Ezuka, M.; Maruyama, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T.; *Makromol. Chem.*, 194 (1993) 3149.
- ²⁴ Tsutumi, H.; Fukuzawa, S.; Ishikawa, M.; Morita, M.; Matsuda, Y.; *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) L168.
- ²⁵ Moon, H.-S.; Park, J.-K.; *Synth. Met.*, 92 (1998) 223.
- ²⁶ Moon, D.K.; Padias, A.B.; Hall Jr., A.K.; Huntoon, T.; Calve, P.D.; *Macromolecules*, 28 (1995) 6205.
- ²⁷ Freitas., P.S; De Paoli, M.-A; *Synth. Met.* (no prelo).
- ²⁸ Titelman, G. I.; Zimelman, A., Siegmann, A.; Haba, Y.; Narkis, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997) 2199.
- ²⁹ Mastragostino, M.; Meneghello, L.; Arbizzani, C.; *Electrochim. Acta* ,41 (1996) 21.
- ³⁰ Wright, P.; *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 1137.
- ³¹ Fenton, D.E.; Parker, J.M.; Wright, P.V.; *Polymer* 14 (1973) 589.
- ³² Guinot, S.; Salmon, E.; Penneau, J.F.; Fauvarque, J.F.; *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 1163.
- ³³ Armand, M.B.; Chabagno, J.M.; Duclot, M.J. em *Fast Ion Transport in Solids*, editado por Vashisha, P.; Mundy, J.N. e Shenoy, G.K. editora North Holland, New York, 1979, pg. 131.
- ³⁴ Doyle, M. Newman, J.; *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3465.
- ³⁵ Bruce, Peter G.; *Electrochim. Acta*; 40 (1995) 2077.
- ³⁶ Meyer, W.H.; *Adv. Mater.*; 10 (1998)439.
- ³⁷ Abraham, KM. em *Application of Electroactive Polymer* editado por Bruno Scrosati. Editora Chapman & Hall, capítulo 3, 1993, pg.75.
- ³⁸ Zheng, J.P.; Cygon, P. J.; Jow , T. R.; *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2699.
- ³⁹ Zheng, J. P.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) L6.
- ⁴⁰ Fauvarque, J.F.; Guinot, S.; Bouzir, N.; Salmon, E. Penneau, J.F.; *Electrochim. Acta*; 40 (1995) 2449.

5- Referências

- ⁴¹ Hai, J. H.; „ Polymers for Eletronic Aplications „, CRC Press, Boca Raton, 1989
- ⁴² Clemente,A; Panero, S.; Spila, E.; Scrosati, B.; *Solid State Ionics*; 85 (1996) 273.
- ⁴³ Benedict, T.J.; Banamathi, S.; Veluchamy, A.; Gangadharam,R.; Ahamad, Z.A.; Rajedran, S.; *J. Power Sources*; 75 (1998) 171.
- ⁴⁴ Berthier, C.; Gorecki, W., Minier, M., Armand, M.B.; Chabagno, J.M., Rigand, P.; *Solid State Ionics*, 11 (1983) 91.
- ⁴⁵ Cimmino,S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Canetti, M.; Lalla, C.; Seves, A.; *J.Polym.Sci: Polym.Phys.*, 27 (1989) 1781.
- ⁴⁶ Liu, Xingjiang; Osaka, Tetsukoya; *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3982.
- ⁴⁷ Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B.; *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1461.
- ⁴⁸ Olsen, I., Koksang, R., *J.Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 570.
- ⁴⁹ Kohjiva, S.; Horiuchi, T. Yamashita, S.; *Electrochim. Acta*, 37 (1992)1721.
- ⁵⁰ Ikeda, Y.; Masui, H.M.; Syoji, S. ; Sakashita, T.; Matoba, Y.; Kohjiva, S.; *Polymer International*, 43 (1997) 269.
- ⁵¹ Wolfenson,A. E.; Torresi, R. M.; Bonagamba, T. J.; De Paoli, M.-A.; Panepucci, H.; *Solid State Ionics*, 85 (1996) 219.
- ⁵² Goulart Silva,G.; Lemes, N.H.T.; Fonseca, C.N.P.; De Paoli, M.-A.; *Solid State Ionics*, 93 (1997) 105.
- ⁵³ Body, R.W. e Kyllingstad, V.L; Polyethers Elastomers em “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, editado por Mark, H.F.; Bikcles, N.M.; Oberberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I.; 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 6, pg.308.
- ⁵⁴ Silva, M. Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1995.
- ⁵⁵ Polo da Fonseca, C.M.N., Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 1997
- ⁵⁶ [http:// www.eglin.af.mil/public/patents/supercap.html](http://www.eglin.af.mil/public/patents/supercap.html)
- ⁵⁷ [http:// www.ic.nec.co.jp/compo/english/cap/topics/9806_e.html](http://www.ic.nec.co.jp/compo/english/cap/topics/9806_e.html)
- ⁵⁸ Croce, F.; Capuano, F.; Selvaggi, A.; Scrosati, B.; Scibona,G.; *J. Power Sources*, 32 (1990) 382.
- ⁵⁹ Croce, F.; Selvaggi, A.; Scrosati, B.; *J. Power Sources*, 32 (1990) 389.
- ⁶⁰ Appetecchi, G.B.; Panero, S.; Spila, E.; Scrosati, B.; *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 1299.

5- Referências

- ⁶¹ Polo da Fonseca, C.M.N.; Gazotti, W.A.; De Paoli, M.-A.; *Solid State Ionics* (submetido)
- ⁶² Wessling, B.; *Synth. Met.*, 93 (1998) 143.
- ⁶³ Wolfenson, AE, Torresi, R.M.; Bonagamba, T.J.; De Paoli, M.-A.; *J.Phys.Chem.B.* 101 (1997) 3469.
- ⁶⁴ Bruce, Peter G. em *Polymer Electrolyte Reviews-1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent, editora Elsevier Applied Science, London, Cap. 8, pg 237, 1987
- ⁶⁵ Fauteux, D.; *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1199.
- ⁶⁶ Boukamp, Bernard A.; *Users Manual*; University of Twente, the Netherlands, 1988.
- ⁶⁷ Mishra, R.; Rao, K.J.; *Solid State Ionics*, 106 (1998) 113.
- ⁶⁸ Gazotti, W.A.; Spinacé, M.A.S.; Giroto, E.M.; De Paoli, M.-A.; *Solid State Ionics*, (submetido)
- ⁶⁹ Turi, E.; *Thermal Characterization of Polymer Materials*, Academic Press Inc, New York, 1981. Cap.III.
- ⁷⁰ Khan, M.I.; Li, J.; *Macromolecules*, 26 (1993) 4544.
- ⁷¹ Patricia S. Freitas, tese de doutorado (em andamento), IQ- Unicamp.
- ⁷² Wang, X. H. ; Geng, Y. H. ; Wang, L. X. ; Jing, X. B. ; Wang, F. S; *Synth. Met.* 69 (1995) 265-266.
- ⁷³ Matveeva, E.S; *Synth. Met.*, 79 (1996) 127.
- ⁷⁴ Alante-Vante, Nicolas. EIE – Hans meiter institut
- ⁷⁵ Bott, A.W. *Current Separations*; 11 (1992) 314.
- ⁷⁶ Lien, M and Smyril, W. em *Application of Electroactive Polymer*, editado por B. Scrosati, editora chappman & Hall, cap. 2 (1993) pg. 31.
- ⁷⁷ Johnson, B. J.; Park, Su Moon; *J. Electrochem. Soc.*; 143 (1996) 1269.
- ⁷⁸ Glarum, S.H.; Marshall, J.H.; *J. Electrochem. Soc.*; 134 (1987) 142.
- ⁷⁹ Mulder, W. J. *Electroanal. Chem.*, 326 (1992) 231.
- ⁸⁰ Osaka, T.; Naoi, K.; Ogano, S.; Nakamura, S.; *J. Electrochem. Soc.*; 134 (1987) 2096
- ⁸¹ Tanguy, J.; Mermilliad, N.; Hoclet, M.; *J. Electrochem. Soc.*; 134 (1987) 795
- ⁸² Olszak, G.Z.; Grzesczczuk, M.; *J. Electroanal. Chem.*; 259 (1993) 16
- ⁸³ Matveeva, E.S.; Diaz Calleja, R.; Parkhutik, V. P; *J. Non-Cryst. Solids.*, 235-237 (1998) 772.

5- Referências

- ⁸⁴ Angelopoulos, M; Ray, A.; MacDiarmid, A.G.; *Synth. Met.*, 21.(1987) 135
- ⁸⁵ Passiniemi, P.; Vakiparta, K.; *Synth. Met.*, 69 (1995) 237.
- ⁸⁶ Yamamoto, T.; Inami, M.; Kanbara, T.; *J. Power Sources*, 36 (1991) 87.
- ⁸⁷ Matveeva, E.S. ; Diaz Calleja, R.; Parkhutik, V.P.; *Synth. Met.*, 72 (1995) 105.
- ⁸⁸ Kang, E.T.; Li, Z.F.; Neoh, K.G., Dong, Y.Q.; Tan, K. L.; *Synth. Met.*, 92 (1998) 167.
- ⁸⁹ Inzelt, G.; Lång, G; Kertész, V.; Bacskai, J.; *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2503.
- ⁹⁰ Matveeva, E.S.; Diaz Calleja, R., Sanchez-Martinez, E.; *Synth. Met.*, 67 (1994) 207.
- ⁹¹ Sandi, G.; Vanysek, P.; *Synth. Met.*, 64 (1994)1.
- ⁹² MacDiarmid, A.G. ; Epstein, A.; *Synth. Met.* 65 (1994)103.
- ⁹³ MacDiarmid, A.G. ; Epstein, A.; *Synth. Met.* 69 (1995)85.
- ⁹⁴ Volkovich, Y.M.; Sergeev, A .G.; Zolotova, T.K.; Afanasiev, S:D.; Efimov, O.N.Krinichnaya, E.P; *Electrochim. Acta*, 44(1999)1543.
- ⁹⁵ Vaughan, A.S.; Minto, C.D.G, *Synth. Met.*, 93 (1998) 73.
- ⁹⁶ Ferloni, P., Mastragostini, M.; Meneghelo, L.; *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 27.
- ⁹⁷ Chung, I.J.; Kim, S.; Myoun Ko, J.; *Synth. Met.* 69 (1995) 139.
- ⁹⁸ Genz, O.; Lourengel, M.M.; Schultze, J.W.; *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 179.
- ⁹⁹ Osaka, T.; Momma, T.; *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2011.
- ¹⁰⁰ Pinto, N. J. Shah, P.D. McCormick and Kahol, P.K.; *Solid State Communications*, 97,11, 931.
- ¹⁰¹ Osaka, T.; Liu, X.; *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3982.
- ¹⁰² Genz, O. ; Lohrengel, M.; Schultze, J. W.; *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 179
- ¹⁰³ Genies, E.M.; Hany, P., Santier, C.H.; *J. Applied Electrochem.*, 18 (1988) 751.
- ¹⁰⁴ Karyakin, A.A.; Strakhova, A.K; Yatsimirsky, A.K.; *J. Electroanal. Chem.*; 371 (1994) 259.
- ¹⁰⁵ Barthet, C.; Guglielmi, M.; *J. Electroanal. Chem.*, 388 (1995) 35.
- ¹⁰⁶ Conway, B. E.; *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991)1539.
- ¹⁰⁷ Kaner, R.B. NG, H., Huang, S.-C.; Huang, S.-M.; *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 4047.
- ¹⁰⁸ Conway, B.E.; Pell, W.G.; *J. Power Sources* 63(1996) 255
- ¹⁰⁹ Arbizzani, C.; Mastragostino, M. Meneghelo, L.; *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2223.
- ¹¹⁰ Inganas, O. ; Carlberg, J.C.; *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) L61

5- Referências

- ¹¹¹ Baochen, W. Li, F.; Xiao, Y.; *J. Power Sources*, 43-44 (1993) 83.
- ¹¹² Schooman, J.; Chen, L.; Huang, X.; *J. Power Sources*, 43-44 (1993) 487.
- ¹¹³ Kawagoe, T.; Nakajima, T.; *Synth. Met.*, 28 (1989) C629.
- ¹¹⁴ Ingram, M.D.; Pappin, A.J.; Delalande, F.; Poupard, D.; Terzulli, G.; *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 1601.

Apêndice

Gráficos de ajustes

Neste anexo procurou-se mostrar alguns ajustes dos resultados experimentais em relação ao simulado, para os dados de impedância.

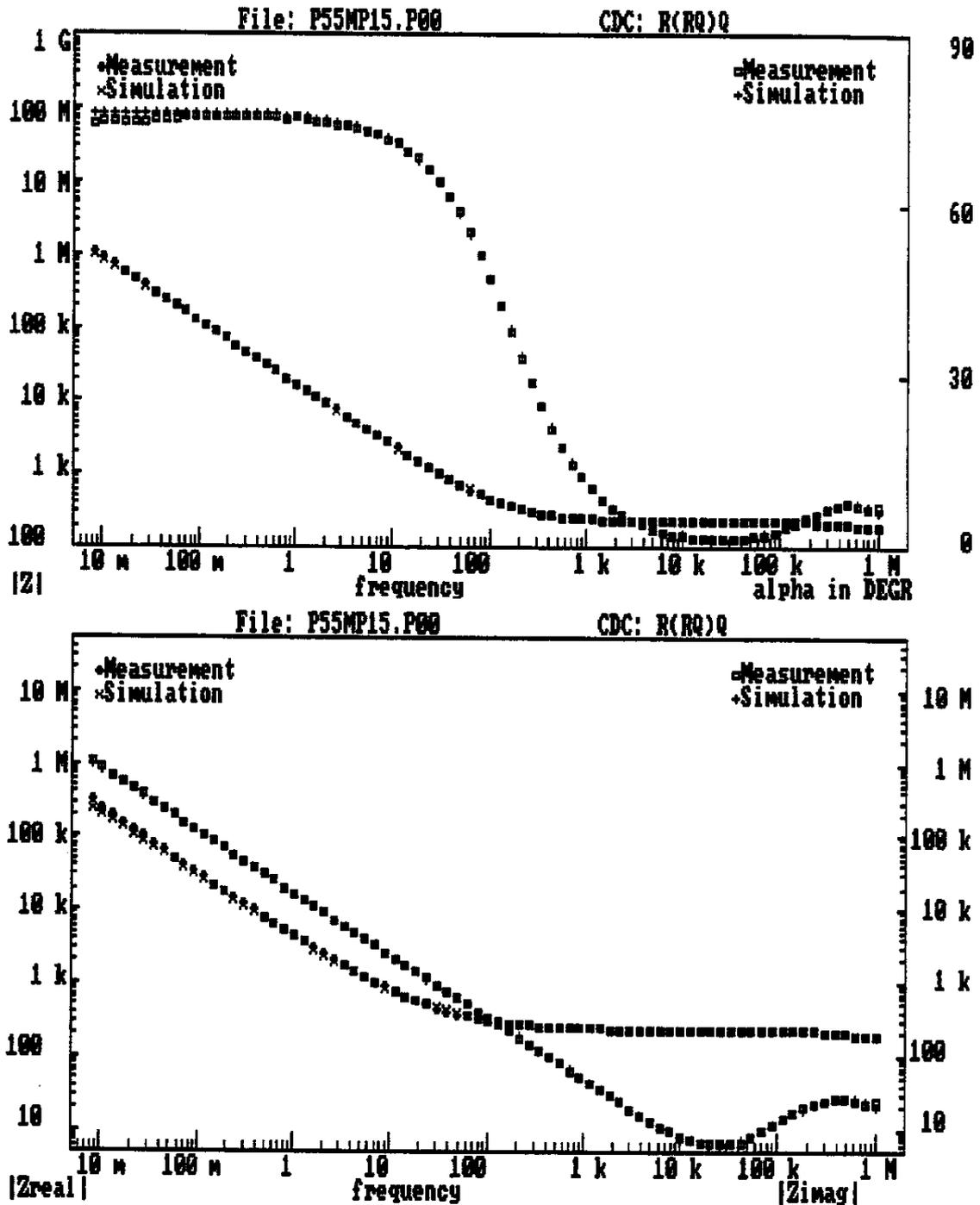


Figura 1: Gráfico de Bode para a blenda 4:1 PEO /Epichloromer-C₀/ LiClO₄ (n=14), seco à vácuo e com 50% de umidade relativa.

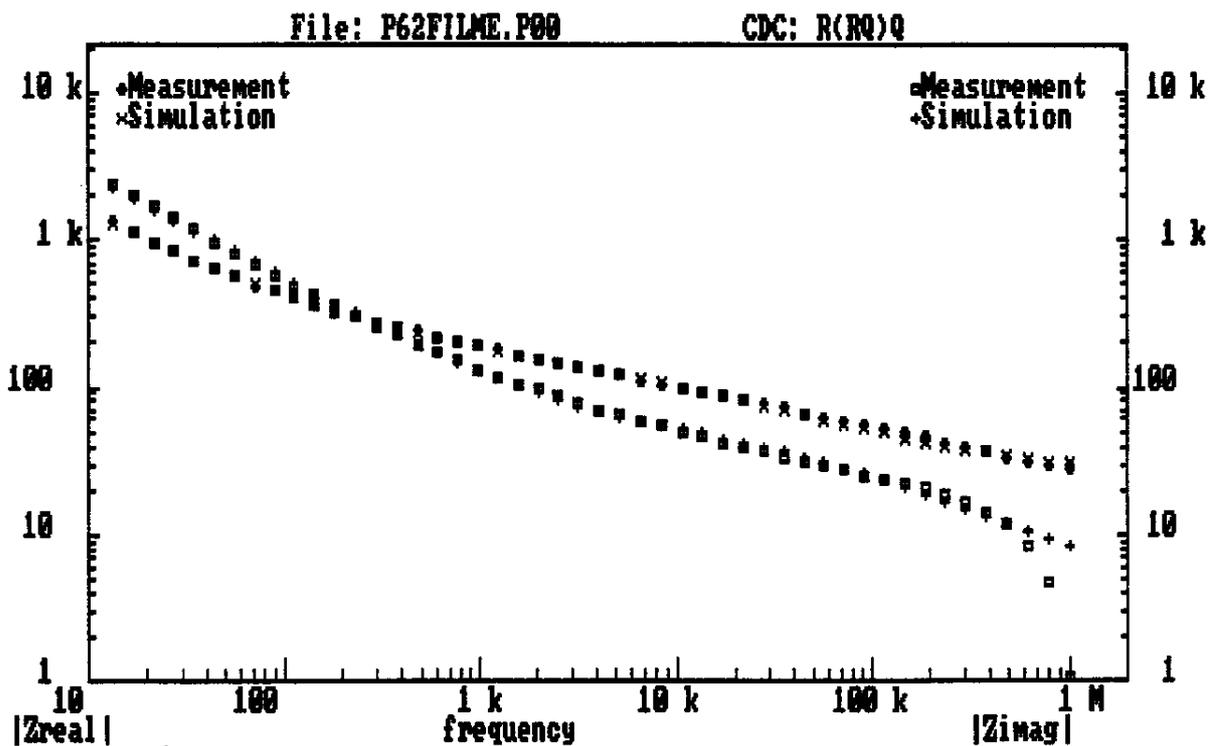
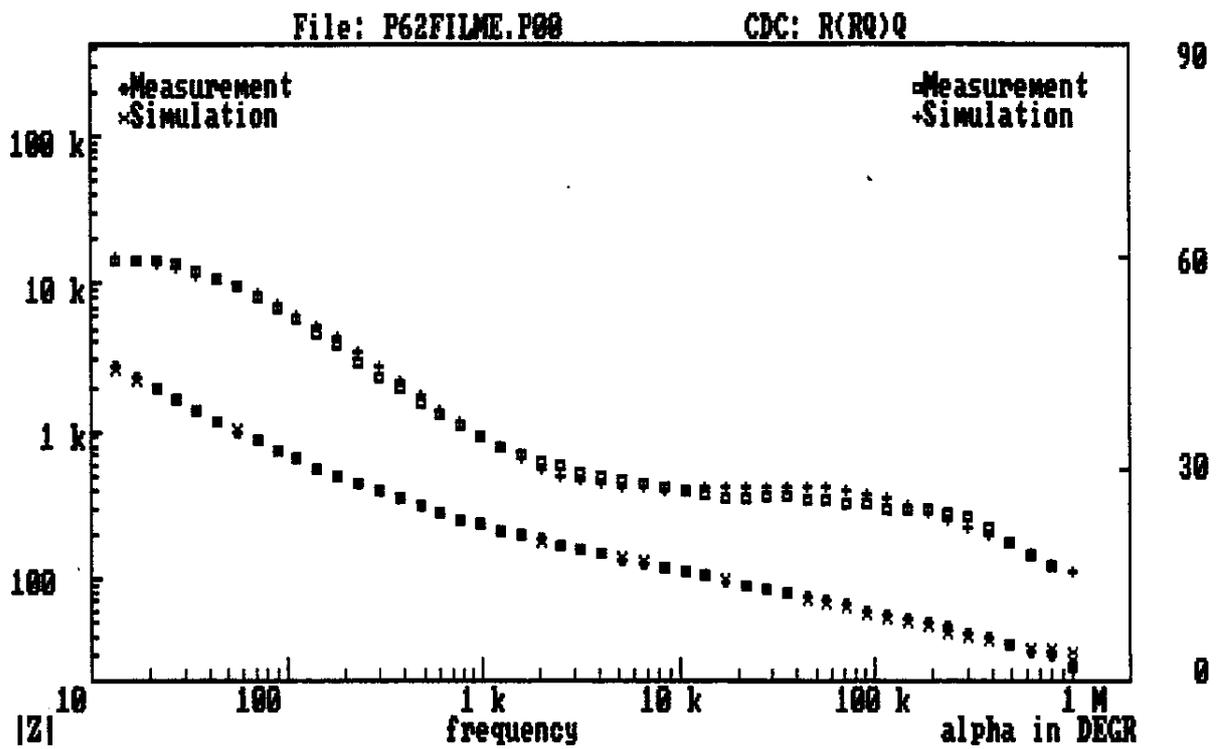


Figura 2: Gráfico de Bode para o filme de PANi processada (espessura 0,33 mm) a potencial de repouso.

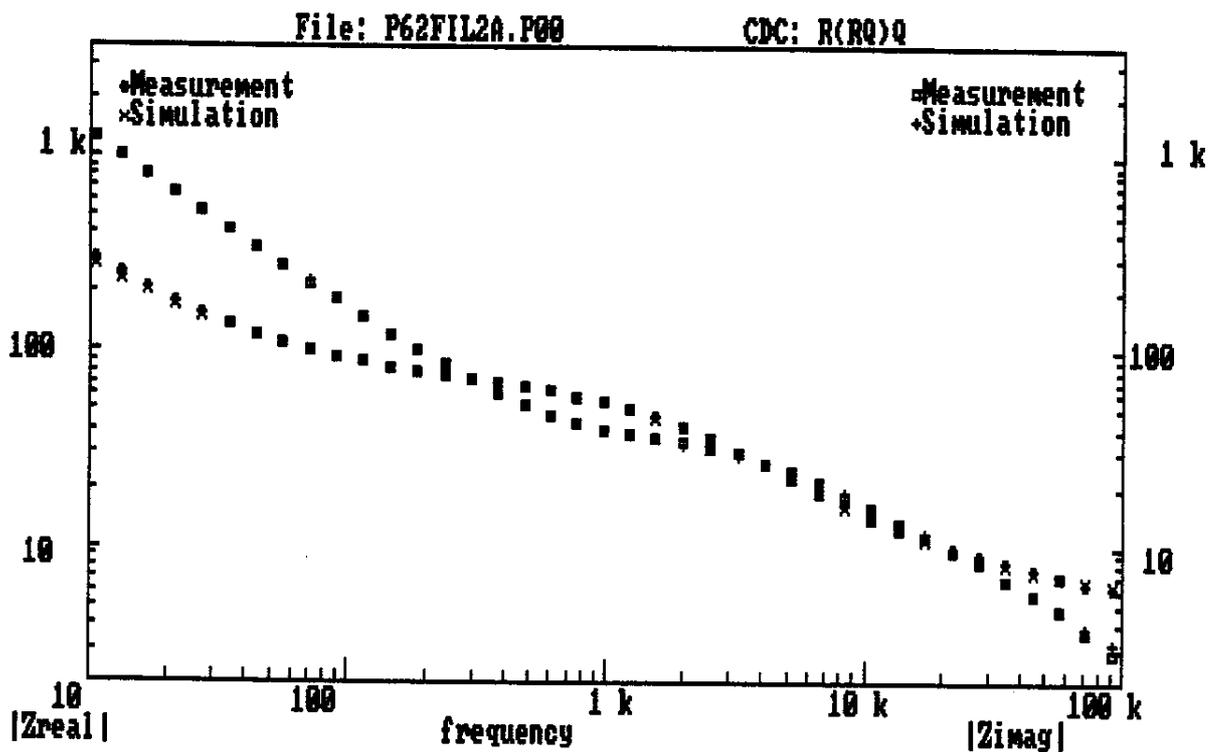
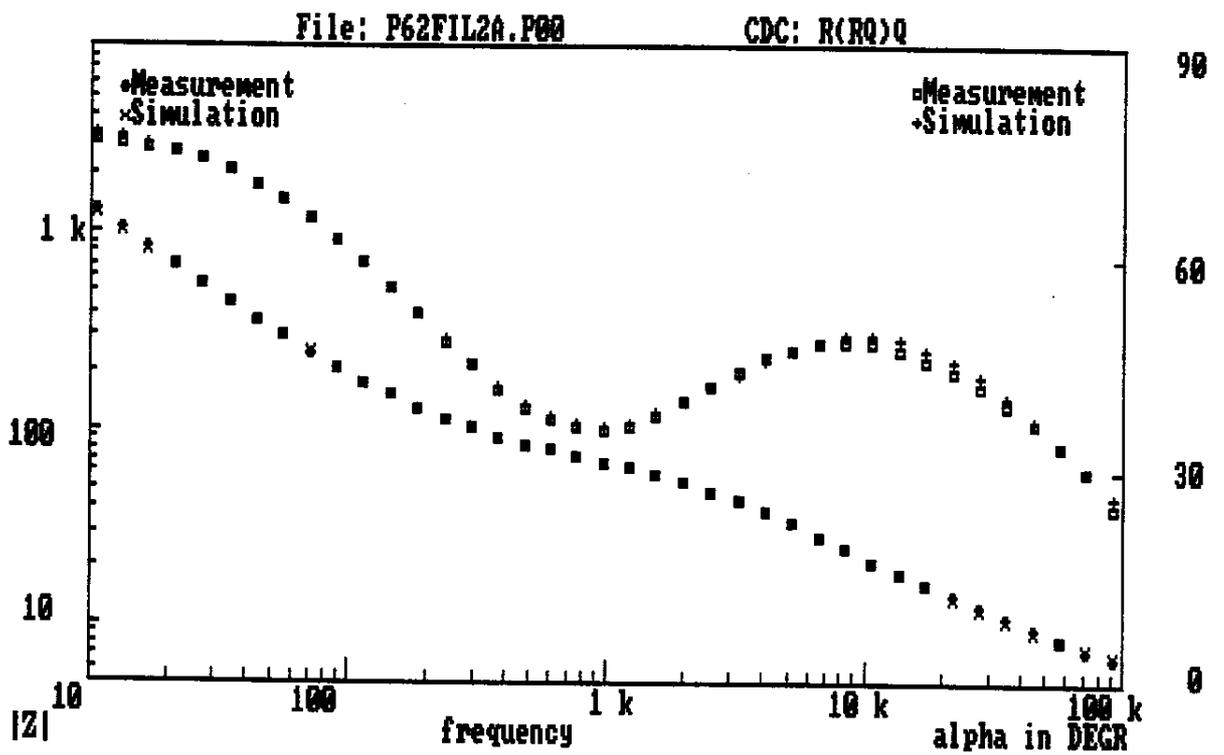


Figura 3: Gráfico de Bode para o filme de PANi processada a potencial de repouso em 70% de UR.

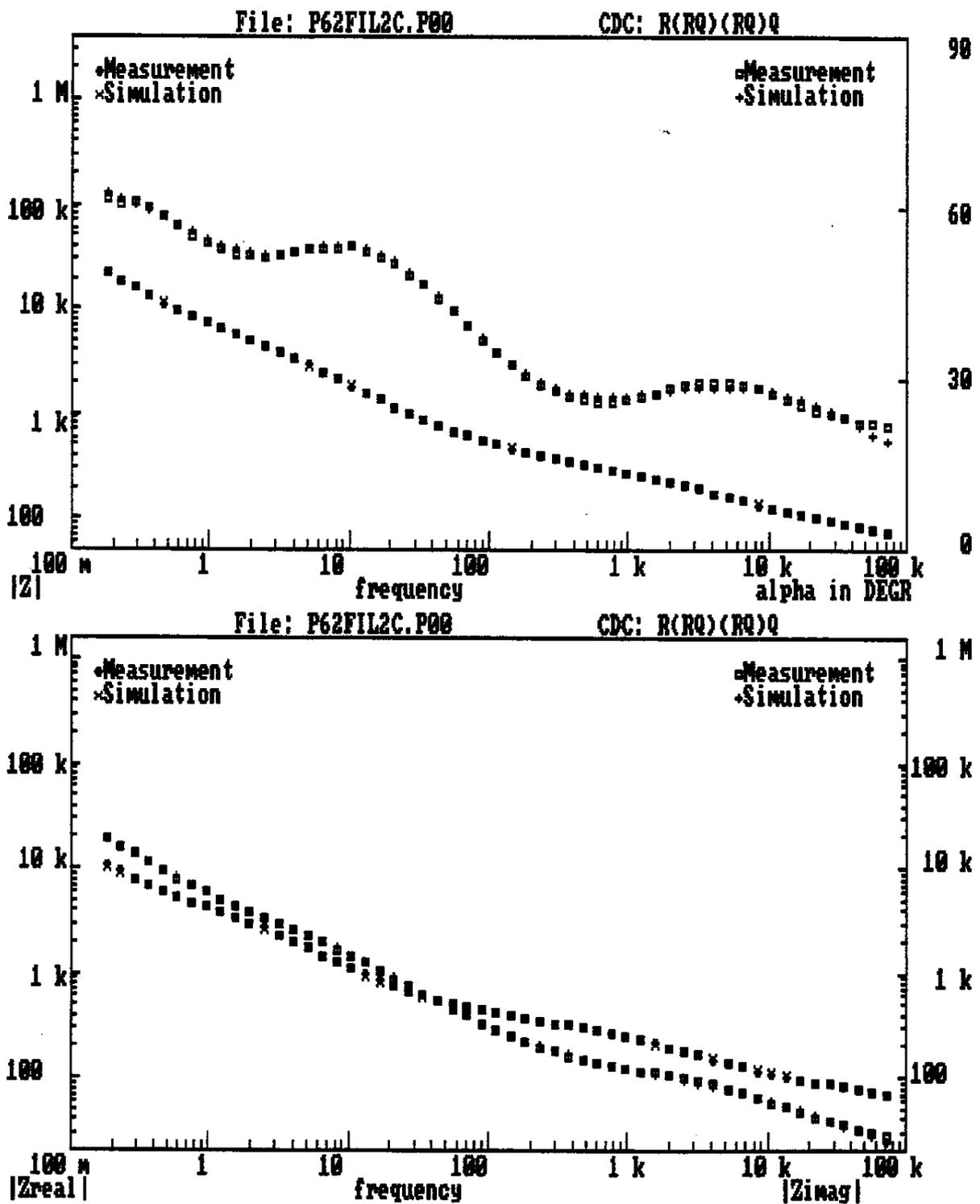


Figura 4 : Gráfico de Bode para o filme de PANi processada (espessura 0,33 mm) a potencial de repouso e presença de solvente.

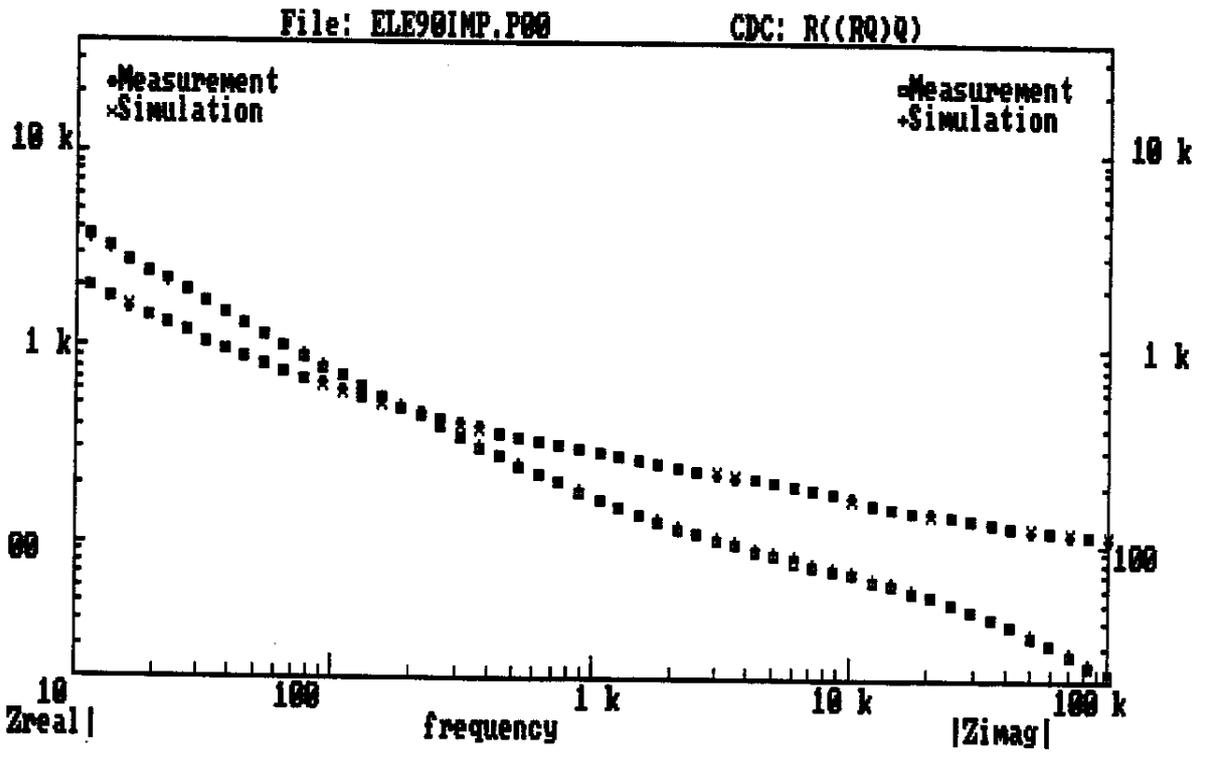
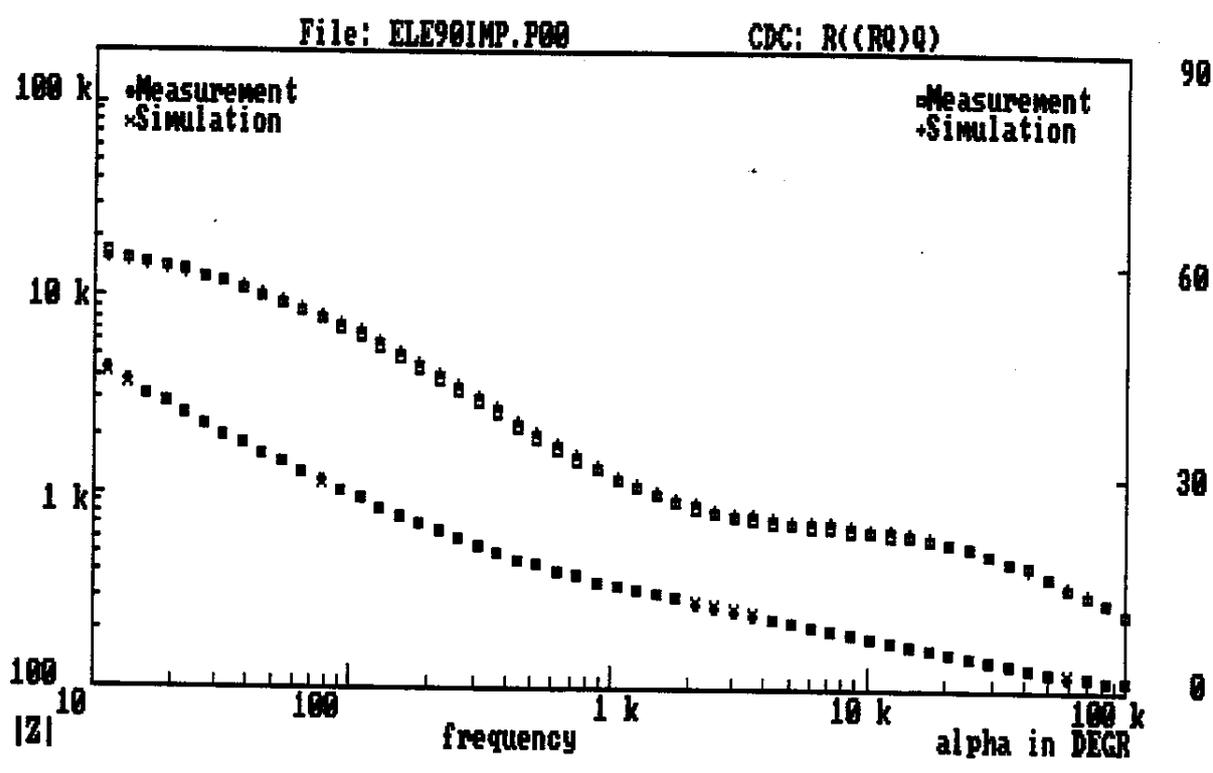


Figura 5: Gráfico de Bode para o filme de PANi processada (espessura 0,33 mm) a potencial de repouso e 90°C.

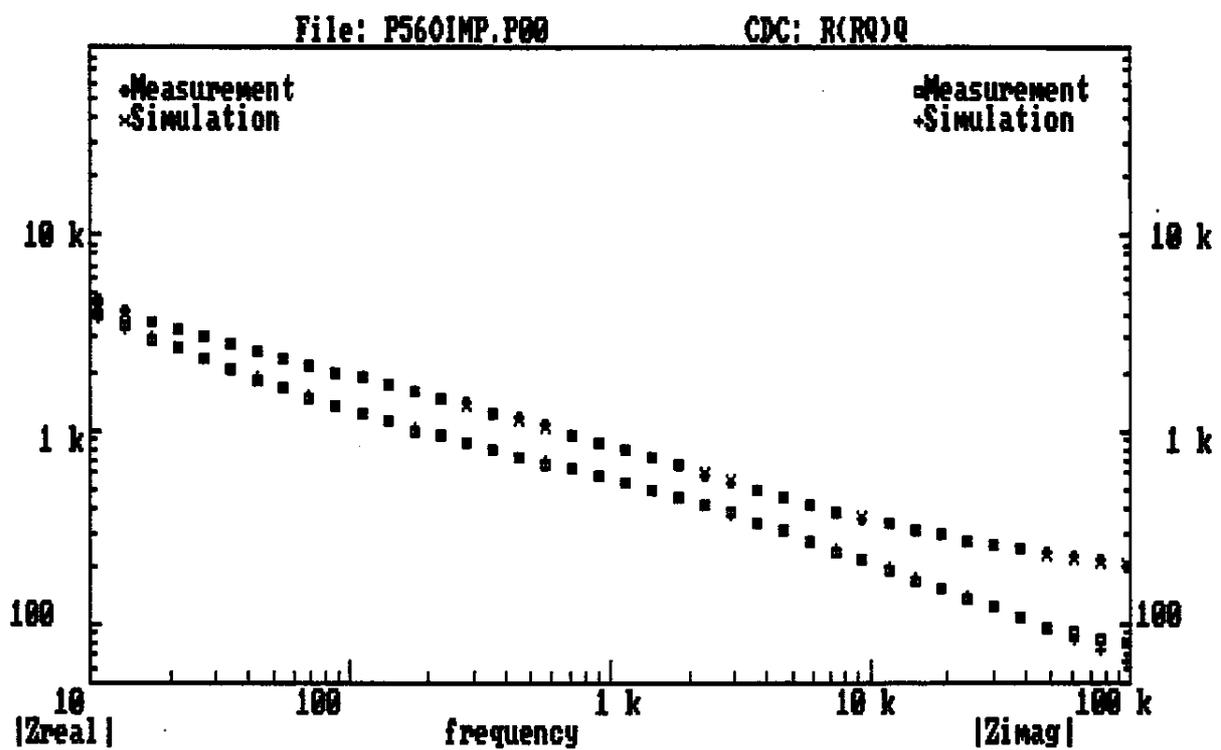
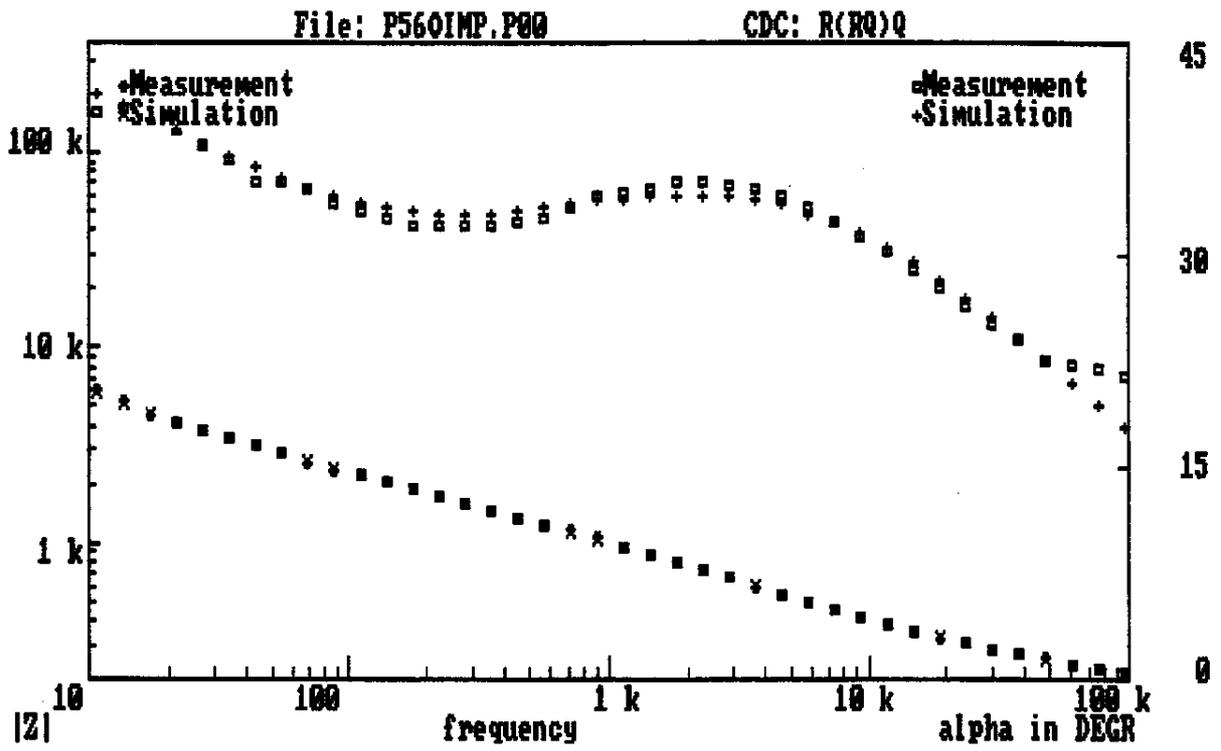


Figura 6 : Gráfico de Bode para o filme de PANi-ADBS||ES, com evaporação em atmosfera ambiente, com 50% de umidade a 1,75 V.

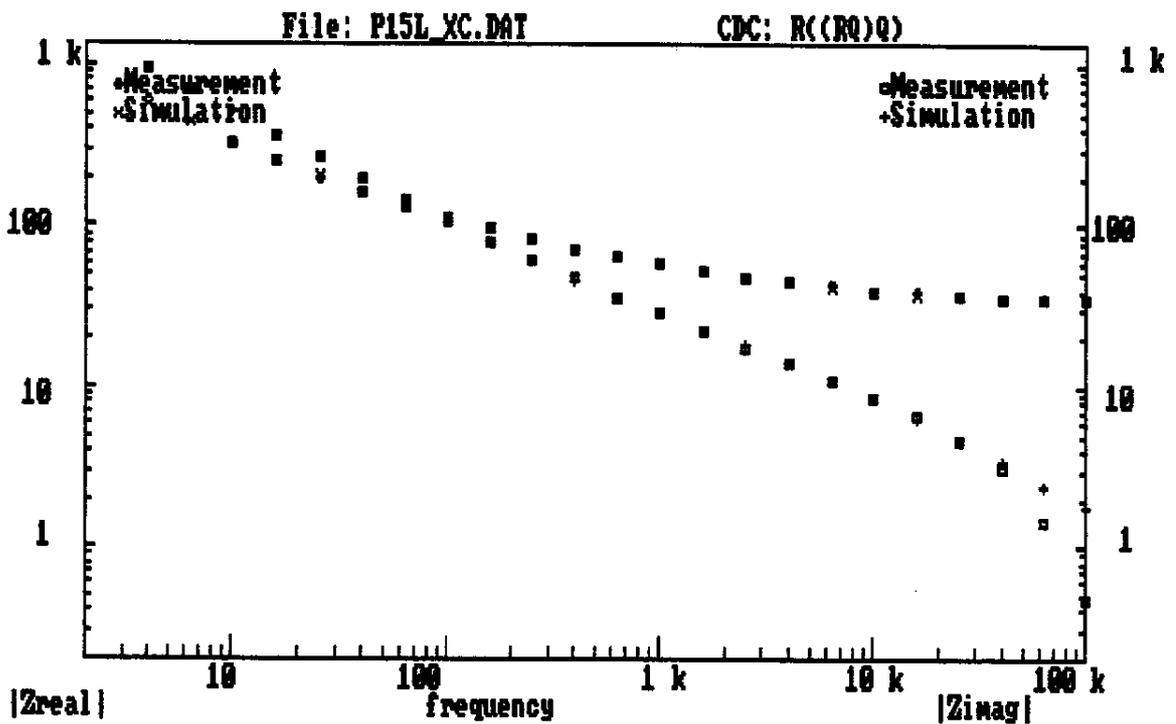
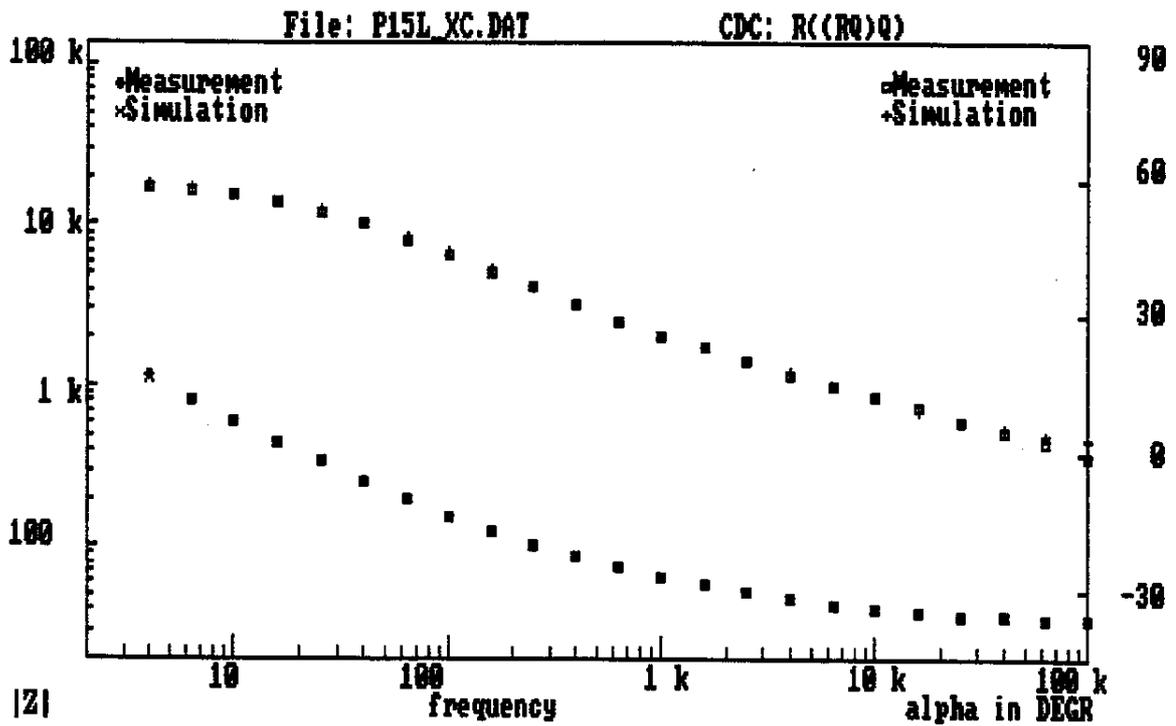


Figura 7 : Gráfico de Bode para o eletrodo de PAni50%+EP||EP ,com evaporação em atmosfera ambiente, com 50% de umidade em potencial de repouso.

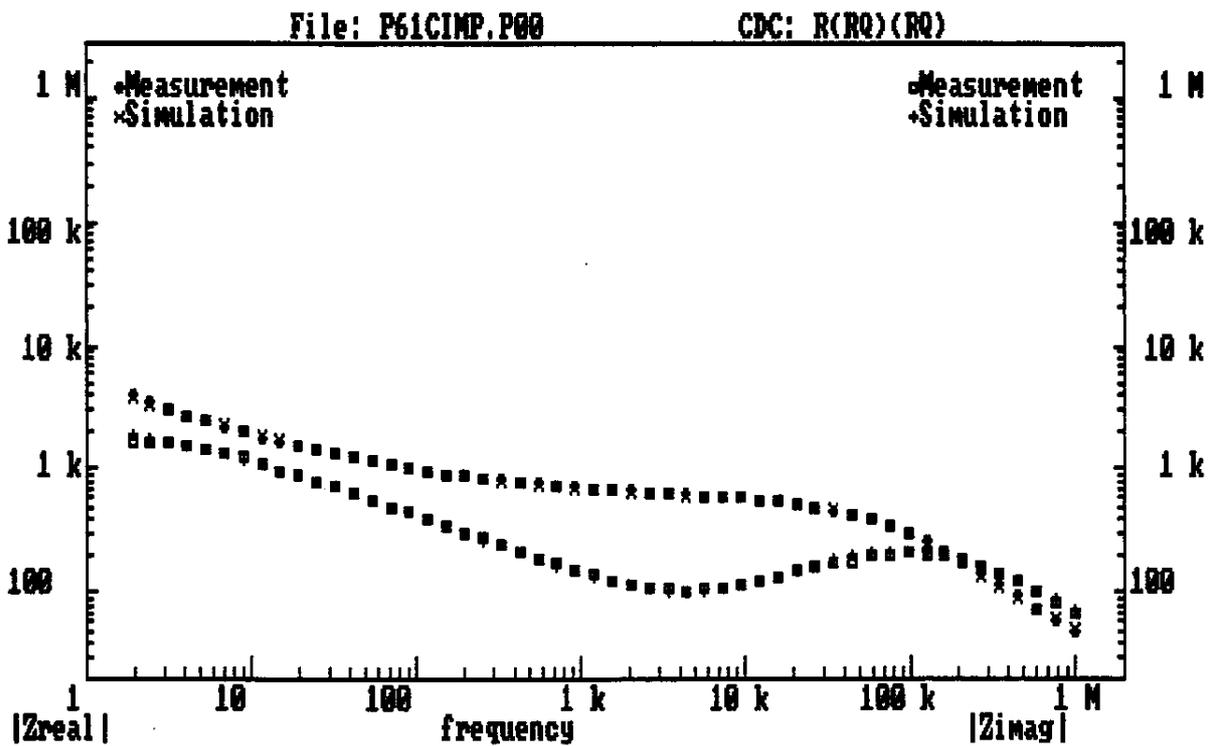
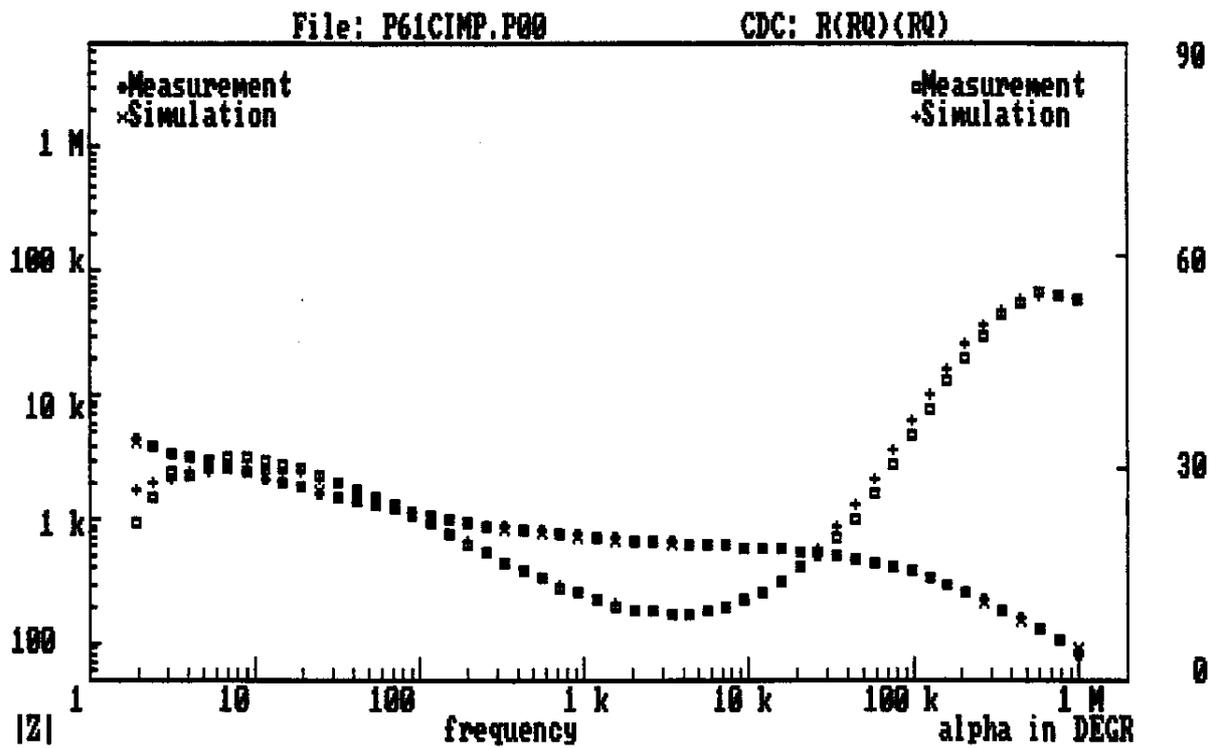


Figura 8 : Gráfico de Bode para o 1,75 V do capacitor (-)PAni || EP || PAni (+) com espessura 0,33 cm, após 5000 saltos duplos de corrente.

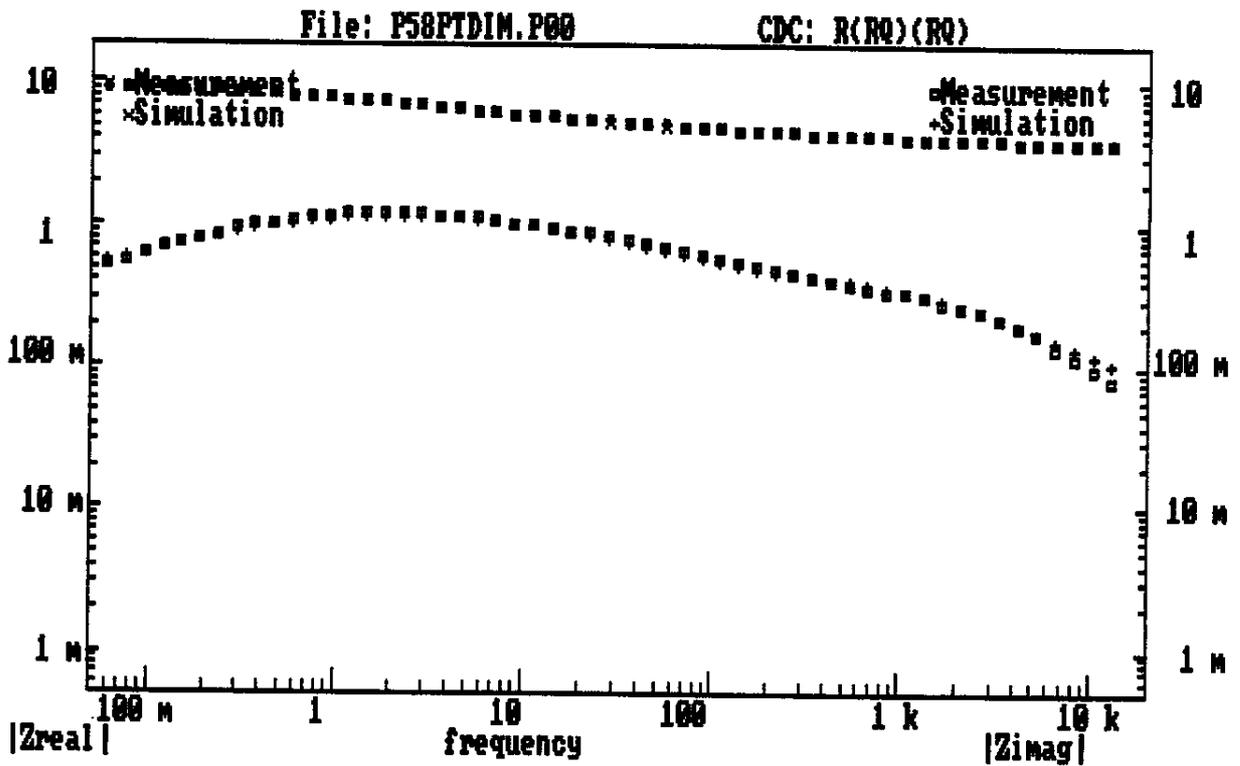
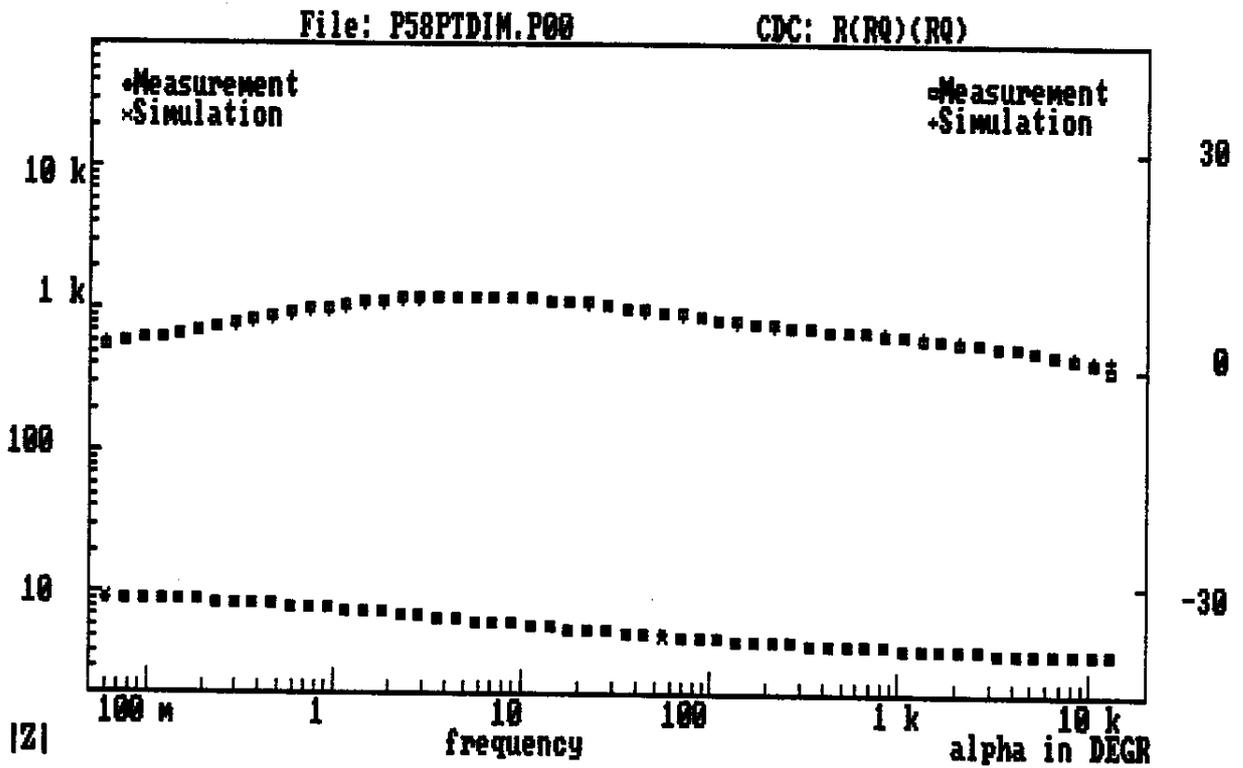


Figura 9: Gráfico de Bode do ajuste para o capacitor (-)Pt || PAni || EP || PAni || Pt (+) de espessura 0,33 mm, a 0,0 V no 10º salto duplo de potencial.

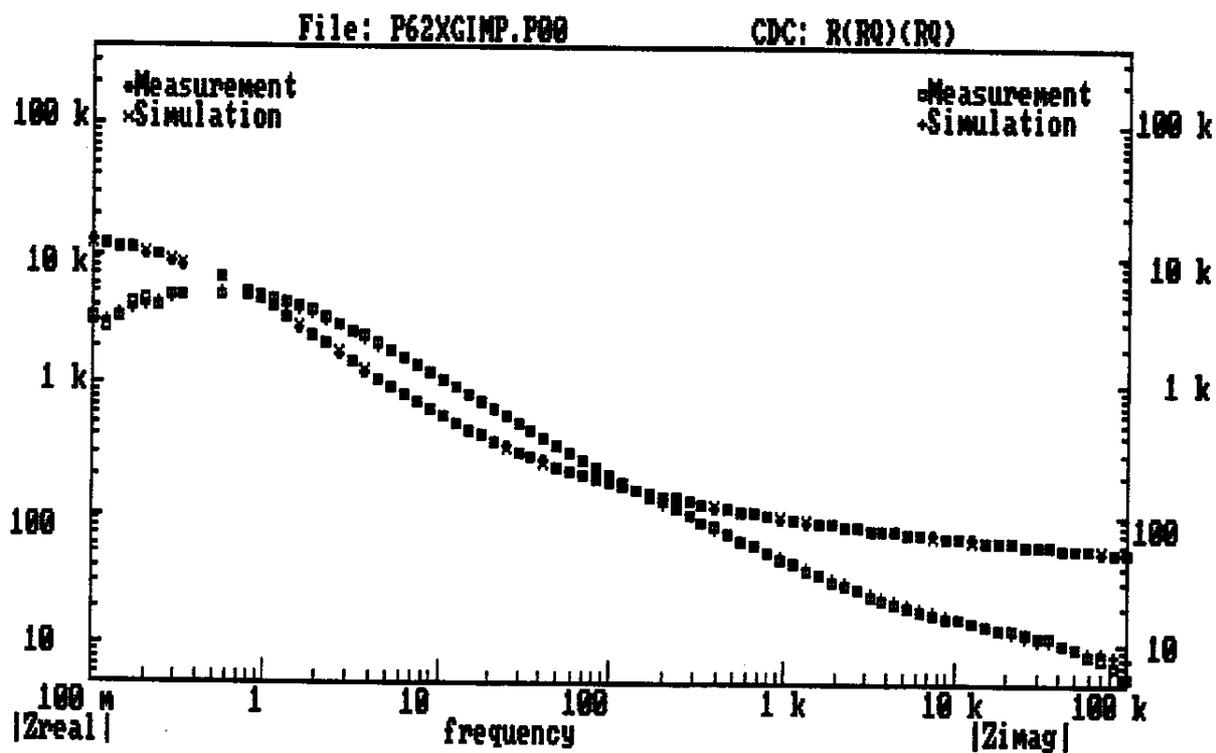
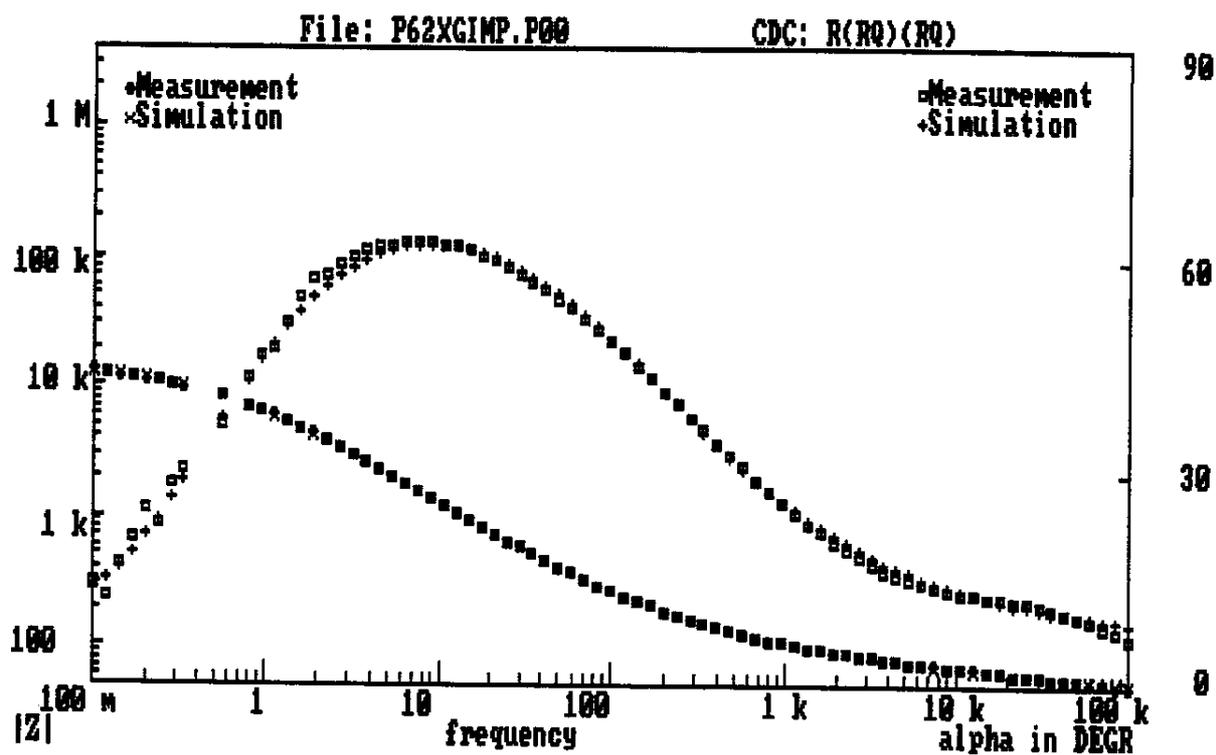


Figura 10 : Gráfico de Bode do ajuste para o capacitor (-)PAni || EP || PAni (+) a 0,0 V (espessura 0,33 cm) com temperatura = 90 °C.

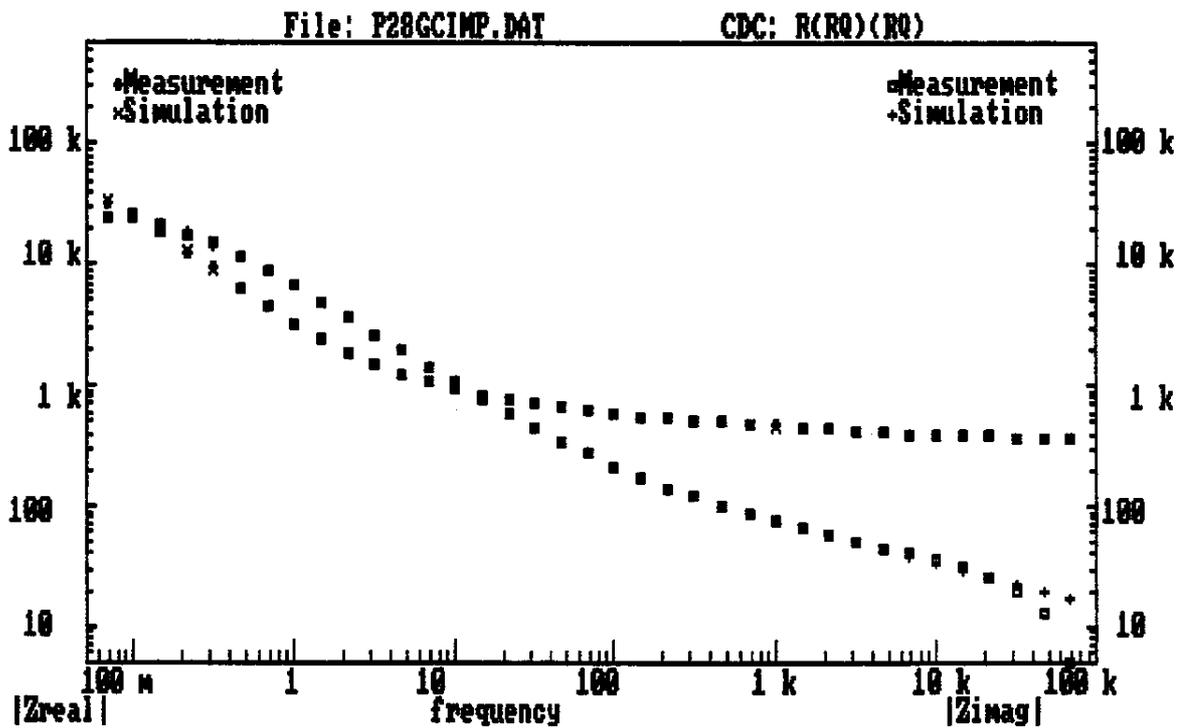
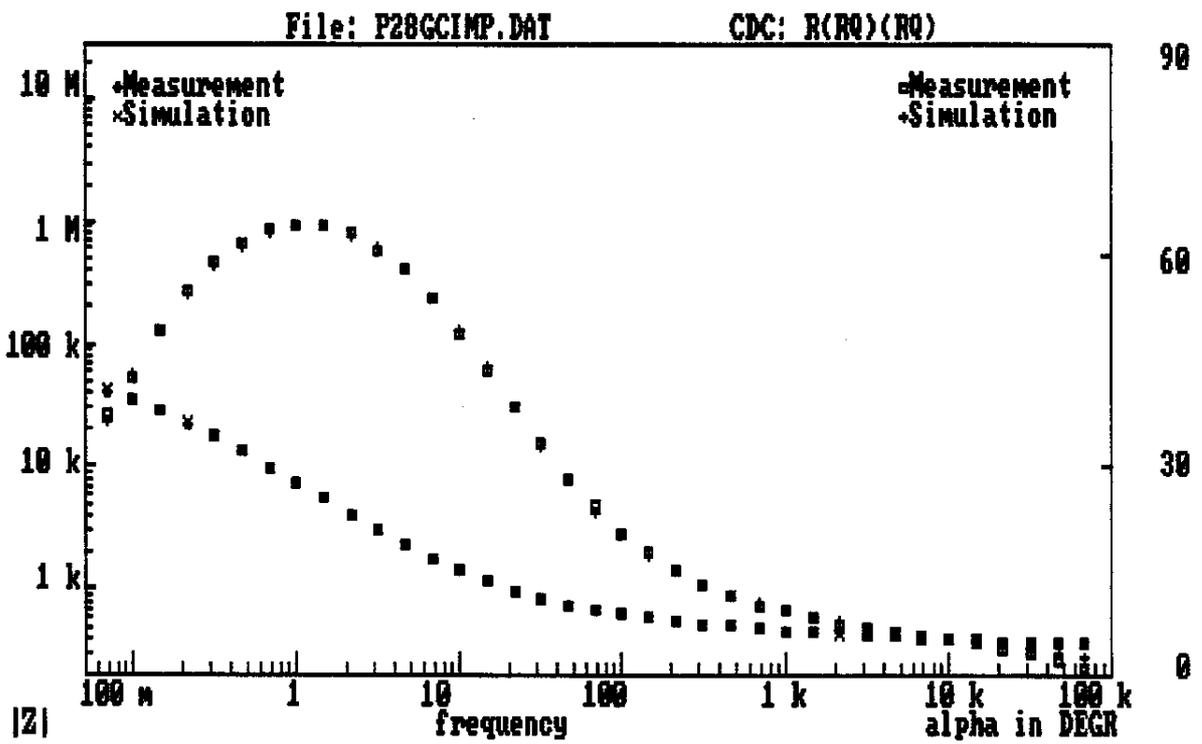


Figura 11 : Gráfico de Bode do ajuste para o capacitor (-)PAni 50%+EP || EP || PAni 50%+EP(+) a 1,75 V e após 1000 saltos duplos de potencial.