

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

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE
POLÍMEROS CONDUTORES SOBRE CARBONO VÍTREO
RETICULADO (RVC) PARA A APLICAÇÃO EM BATERIAS
SECUNDÁRIAS”**

Carla Dalmolin*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO -
QUÍMICA.

Orientadora: Profa. Dra. Sonia R. Biaggio

*** bolsista FAPESP
processo 01/13819-0**

**São Carlos - SP
2006**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

A Wagner

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Sonia R. Biaggio, não apenas pela orientação, buscando sempre aprimorar a formação de seus alunos, mas também pela pelo incentivo, apoio e amizade nestes quatro anos.

Aos professores Dr. Romeu C. Rocha-Filho e Dr. Nerilso Bochi pelas discussões científicas que muito ajudaram na continuidade deste trabalho e pela amizade que é sempre comum no LaPE.

Aos professores Dr. Luis S. Bulhões (DQ – UFSCar) e Dr. Rodnei Bertazolli (UNICAMP) pelas diferentes amostras de Carbono Vítreo Reticulado doadas, sem as quais o início deste trabalho seria impossível.

Às professoras Dra. Carla N. Pólo da Fonseca e Dra. Silmara das Neves (USF) pela receptividade em seu laboratório para a realização de testes preliminares de carga / descarga.

Às professoras Dra. Mirabel C. Rezende (ITA), Dra. Nêidenei G. Ferreira (INPE) e ao Msc. Emerson S. Gonçalves (CTA) pelas enormes discussões à respeito da síntese, tratamento e estrutura do Carbono Vítreo Reticulado.

Aos técnicos da vidraria (Ademir) e oficina mecânica (Edílson e Flori) pela confecção de eletrodos, células, tampas, etc. e por resolverem os pequenos probleminhas típicos em trabalhos experimentais. À Dorai pela ajuda nas análises de FT-IR.

A todos os “lapeanos” cuja amizade foi imprescindível para a realização deste trabalho e cujos frutos das enormes discussões ao longo dos anos encontram-se também neste trabalho. Em especial ao “pessoal dos polímeros”: Sheila, Rogério, Patrícia e Fábio (embora não trabalhe exatamente com polímeros, foi incluído no grupo) pelas discussões e principalmente pela ajuda nas destilações dos monômeros, na utilização da caixa seca, etc. Mais um agradecimento especial à Adriana, pela enorme ajuda nos experimentos de pré-tratamento de RVC. Um abraço especial à técnica Deolinda, que como uma mãezona sempre está por perto, seja para ajudar ou para alegrar o laboratório.

À minha família por todo apoio nos momentos onde tudo parecia desabar.

À FAPESP pelo auxílio concedido.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
PRÓLOGO (com Objetivos)	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. – CARBONO VÍTREO RETICULADO RVC [®]	2
1.2. – POLÍMEROS CONDUTORES	11
1.2.1. – Polianilina	13
1.2.2 – Polipirrol	21
1.2.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Polímeros Condutores	26
2. MATERIAL E MÉTODOS	33
2.1 – CÉLULA ELETROQUÍMICA	34
2.2 – ELETRODOS	36
2.2.1 – Eletrodo de Trabalho	36
2.2.2 – Eletrodo de Referência	37
1.2.3 – Eletrodo Auxiliar.....	38
2.3 – EQUIPAMENTOS	39
2.4 – METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS	40
2.4.1 – Estudo do Eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado (RVC)	40
2.4.2 – Preparação dos eletrodos RVC-polímero	41
2.4.3 – Testes Eletroquímicos	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1. – ESTUDO DO SUBSTRATO DE CARBONO (RVC)	46
3.1.2. – <i>Molhabilidade e Área Ativa</i>	47
3.1.2 – <i>Efeito do Pré-Tratamento</i>	51
3.1.3 – <i>Efeito da Espessura do RVC na Deposição de Polianilina</i>	59
3.2. – ESTUDO DO ELETRODO POSITIVO	75
3.2.1. – <i>Estudo da dopagem com PSS⁻</i>	78
3.2.2 – <i>Testes de carga e descarga</i>	86
3.3 – ESTUDO DO ELETRODO NEGATIVO	91
3.3.1. – <i>Estudo da dopagem com PSS⁻</i>	95
3.3.2 – <i>Testes de carga e descarga</i>	104
3.3.3 – <i>Testes para uma bateria toda polimérica</i>	109
4. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
APÊNDICE	124

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Estados de oxidação da polianilina e suas correspondentes colorações	14
TABELA 1.2: Condições operacionais para a preparação química de filmes de polipirrol em fibra de carbono	23
TABELA 3.1: Correntes capacitivas obtidas a 0,8V (vs.SCE) em diferentes velocidades de varredura (v) para RVC 80 e 50 PPI a partir de experimentos de voltametria cíclica	47
TABELA 3.2: Valores de carga obtidos para o 10 ^o ciclo das varreduras anódica e catódica de eletrodos de RVC com diferentes espessuras, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 100 mV/s entre -0,3 e 0,69 V (vs. SCE)	51
TABELA 3.3: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.8 calculados através do método de simulação NLSS para eletrodos de RVC com diferentes espessuras, antes e após o pré-tratamento químico	55
TABELA 3.4: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.7 calculados através do método de simulação NLSS para eletrodos de RVC com diferentes espessuras, antes e após o pré-tratamento eletroquímico	58
TABELA 3.5: Valores de carga anódica e catódica obtidos durante os teste de estabilidade de eletrodos RVC/Pani com diferentes espessuras, produzidos pelo método químico e eletroquímico	63
TABELA 3.6: Circuitos elétricos e parâmetros utilizados para o ajuste dos dados experimentais de eletrodos de RVC/Pani com diferentes espessuras, produzidos pelo método químico	70
TABELA 3.7: Circuitos elétricos e parâmetros utilizados para o ajuste dos dados experimentais de eletrodos de RVC/Pani com diferentes espessuras, produzidos pelo método eletroquímico	71
TABELA 3.8: Resultados de FT-IR para a polianilina produzida pelo método químico	78
TABELA 3.9: Valores de densidade de carga anódica e catódica obtidos durante a polimerização e teste de estabilidade de eletrodos bicamada de polianilina sobre RVC.....	81
TABELA 3.10: Parâmetros utilizados para o ajuste dos dados experimentais de eletrodos de RVC [®] /Pani, RVC [®] /Pani(PSS ⁻) e RVC/Pani/Pani(PSS ⁻), em H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L polarizados em diferentes potenciais (vs. SCE)	85
TABELA 3.11: Resultados de FT-IR obtidos para o polipirrol produzido pelo método químico	92
TABELA 3.12: Parâmetros utilizados para o ajuste do circuito elétrico equivalente (Figura 3.8) aos dados experimentais nos eletrodos de RVC/PPy, RVC/PPy(PSS ⁻) e RVC/PPy/PPy(PSS ⁻)	102
TABELA 3.13: Parâmetros utilizados para o ajuste do circuito elétrico equivalente (Figura 3.8) aos dados experimentais nos eletrodos de RVC [®] /PPy e RVC/PPy(PSS ⁻), produzidos pelo método químico	103

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Estrutura tipo colméia do carbono vítreo reticulado	2
FIGURA 1.2: Carbono vítreo reticulado em diversas porosidades e formas	3
FIGURA 1.3: Fotomicrografias de MEV de RVC 10 PPI, (a) as linhas brancas marcam os pontos finais das medidas de comprimento e espessura dos braços de carbono e (b) o círculo branco marca a região formada pelo encontro de três braços de carbono, utilizados para o cálculo da área específica do RVC.....	4
FIGURA 1.4: Variação da área superficial específica do RVC (área do eletrodo por unidade de volume) em função da sua porosidade	5
FIGURA 1.5: Grau de penetração da densidade de corrente para a deposição de Zn em RVC 50 PPI	8
FIGURA 1.6: Circuito elétrico utilizado para a modelagem da impedância eletroquímica associada à reação de desprendimento de hidrogênio em eletrodos porosos de Ni	10
FIGURA 1.7: Estrutura de alguns polímeros condutores	12
FIGURA 1.8: Representação esquemática de uma cadeia de polianilina	14
FIGURA 1.9: Perfil voltamétrico de um filme de polianilina em solução ácida. O processo I corresponde à transformação leucoesmeraldina / esmeraldina, II à esmeraldina / pernigranilina	15
FIGURA 1.10: Mecanismo de polimerização eletroquímica da polianilina	17
FIGURA 1.11: Reação de descarga de um catodo de polianilina no sistema Pani/LiClO ₄	18
FIGURA 1.12: Modelo esquemático da compensação de cargas no eletrodo em camadas de Pani-X/Pani-PSS	21
FIGURA 1.13: Mecanismo de formação do polipirrol	22
FIGURA 1.14: Reações redox sofridas pelo polipirrol como catodo numa bateria de lítio	24
FIGURA 1.15: Reações redox sofridas pelo polipirrol com pseudo-dopagem do tipo-n como anodo numa bateria de íon-lítio	25
FIGURA 1.16: Circuito elétrico ajustado a dados para polianilina e derivados	28
FIGURA 1.17: Circuito elétrico ajustado aos dados de impedância para polipirrol ..	31
FIGURA 1.18: Modelo de linhas de transmissão adaptado para polímeros condutores	32
FIGURA 2.1: Fotografia da célula eletroquímica utilizada, indicando a posição do eletrodos de trabalho (ET), de referência (ER) e dos eletrodos auxiliares (EA)	34
FIGURA 2.2: Fotografia da célula eletroquímica utilizada para testes de carga e descarga realizados dentro da câmara de atmosfera controlada	35
FIGURA 2.3: Montagem do eletrodo de trabalho	36
FIGURA 2.4: Eletrodos de referência utilizados. (a) calomelano saturado, (b) hidrogênio na mesma solução	37

FIGURA 2.5: Eletrodos de platina utilizados para deposição dos polímeros (a) e para os testes de EIE (b)	38
FIGURA 2.6: Câmara de atmosfera controlada utilizada para os experimentos de carga / descarga	44
FIGURA 3.1: Fotomicrografias de MEV do RVC 80 PPI obtidas com ampliações de (a) 100 vezes e (b) 1000 vezes	46
FIGURA 3.2: Voltametria cíclica entre 0,6 V e 1,1 V (vs. SCE) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L a diferentes velocidades de varredura do RVC	48
FIGURA 3.3: Gráficos de densidade de corrente vs. velocidade de varredura obtidos para o RVC [®]	49
FIGURA 3.4: Voltametria cíclica de eletrodos de RVC (espessuras indicadas no gráfico). 10 ^o ciclo em H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 100 mV/s	50
FIGURA 3.5: Esquerda: Voltametria cíclica a 50 mV/s (1 ^o ciclo); Direita: Diagrama de Nyquist dos eletrodos de RVC [®] , (a) 1/8" e (b) 3/8" em K ₄ [Fe(CN) ₆] 1 mmol/L e H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L, antes (preto) e após (vermelho) o pré-tratamento químico.....	52
FIGURA 3.6: Diagrama de Bode obtidos para os eletrodos de RVC [®] (a) 1/8" e (c) 3/8" em K ₄ [Fe(CN) ₆] 1 mmol/L e H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L, antes (símbolo fechado) e após (símbolo aberto) o pré-tratamento químico	53
FIGURA 3.7: Circuito elétrico equivalente cuja resposta foi ajustada aos resultados de EIE dos eletrodos de RVC com e sem pré-tratamento como substrato da reação redox do par Fe(CN) ₆ ^{4-/3-}	54
FIGURA 3.8: Esquerda: Voltametria cíclica a 50 mV/s (1 ^o ciclo); e direita: Diagrama de Nyquist dos eletrodos de RVC (a) 1/8" e (b) 3/8" em K ₄ [Fe(CN) ₆] 1 mmol/L e H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L, antes (preto) do pré-tratamento, após a tratamento anódico (vermelho), e após o tratamento catódico (azul)	57
FIGURA 3.9: Diagrama de Bode obtidos para os eletrodos de RVC (a) 1/8" e (c) 3/8" em K ₄ [Fe(CN) ₆] 1 mmol/L e H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L, antes (símbolo fechado) e após (símbolo aberto) o pré-tratamento eletroquímico	58
FIGURA 3.10: Voltametria cíclica da etapa de iniciação da eletrossíntese de polianilina	60
FIGURA 3.11: Perfil eletroquímico dos eletrodos RVC/Pani, produzidos pela via química, com diferentes espessuras	61
FIGURA 3.12: Perfil eletroquímico dos eletrodos RVC/Pani, produzidos pela eletroquimicamente	62
FIGURA 3.13: Fotomicrografias de MEV de polianilina produzida pela via química sobre RVC [®] 1/8"; com aumento de (a) 1000x e (b) 5000x	63
FIGURA 3.14: Fotomicrografias de MEV dos depósitos de polianilina sobre RVC [®] com diferentes espessuras: (a) 1/16"; (b) 1/8"; (c) 1/4" e (d) 3/8", nas regiões externa e interna de cada eletrodo	64
FIGURA 3.15: Diagramas de Nyquist dos eletrodos de RVC [®] /Pani produzidos pelo método químico, polarizados a (a) -0,1 V e (b) 0,4 V e produzidos pelo método eletroquímico também polarizados a (c) -0,1 V e (d) 0,4 V	66
FIGURA 3.16: Circuito elétrico equivalente ajustado para os resultados de EIE dos eletrodos de RVC/Pani	68

FIGURA 3.17: Espectros de impedância (Diagrama de Bode) dos eletrodos de RVC/Pani produzidos pelo método químico, polarizados a -0,1 V (quadrado) e 0,4 V (triângulo) com diferentes espessuras: (a) 1/16"; (b) 1/8"; (c) 1/4"; (d) 3/8". Pontos: resultados experimentais, linhas: resultados simulados a partir do circuito da Figura 3.16	68
FIGURA 3.18: Espectros de impedância (Diagrama de Bode) dos eletrodos de RVC/Pani produzidos pelo método eletroquímico, polarizados a -0,1 V (quadrado) e 0,4 V (triângulo) com diferentes espessuras: (a) 1/16"; (b) 1/8"; (c) 1/4"; (d) 3/8". Pontos: resultados experimentais, linhas: resultados simulados a partir do circuito da Figura 3.16	69
FIGURA 3.19: Perfis voltamétricos durante os testes de estabilidade da polianilina sintetizada por deposição eletroquímica comparados com o último ciclo de deposição, em H_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ com e sem anilina.....	75
FIGURA 3.20: Espectro de FT-IR da polianilina sintetizada quimicamente	76
FIGURA 3.21: Testes de estabilidade obtidos com a polianilina produzida pelo método químico.....	77
FIGURA 3.22: 300° ciclo de deposição de Pani/PSS (preto) e perfil eletroquímico – 200° ciclo – (vermelho) a 50 mV/s	79
FIGURA 3.23: Fotomicrografias das regiões externa e interna do eletrodo RVC [®] /PaniPSS, com aumento de 1.000 vezes	80
FIGURA 3.24: Deposição (linhas preta e vermelha) e perfil eletroquímico (linha verde) de eletrodos bicamada de polianilina em RVC.....	81
FIGURA 3.25: Micrografias de MEV do eletrodo RVC/Pani/Pani(PSS ⁻) com aumento de (a) 1000x; e (b) 5000x	82
FIGURA 3.26: Resultados de EDS para determinação da presença de enxofre em amostras de (a) RVC/Pani(PSS ⁻) e de (b) RVC/Pani/Pani(PSS ⁻)	83
FIGURA 3.27: Variação com o potencial dos elementos R ₃ e Q ₂ para os eletrodos (■)RVC/Pani; (■)RVC/Pani(PSS ⁻); e (■)RVC/Pani/Pani(PSS ⁻)	84
FIGURA 3.28: Voltametria cíclica do eletrodo RVC/Pani, a 1 mV/s em LiClO ₄ 1 mol/L e CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga	88
FIGURA 3.29: Testes de carga e descarga para o eletrodo RVC/Pani, realizados a 100 μA em LiClO ₄ 1mol/L e CP	88
FIGURA 3.30: (a) Testes de carga e descarga (—) 2° ciclo e (—) 50° ciclo realizados com corrente de 100 μA em LiClO ₄ 1 mol/L em CP. (b) Voltametria cíclica do obtida a 1 mV/s em LiClO ₄ 1 mol/L em CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo RVC / Pani(PSS ⁻)	89
FIGURA 3.31: (a) Testes de carga e descarga (—) 2° ciclo e (—) 50° ciclo realizados com corrente de 100 μA em LiClO ₄ 1 mol/L em CP. (b) Voltametria cíclica do obtida a 1 mV/s em LiClO ₄ 1 mol/L em CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo bicamada	89
FIGURA 3.32: Capacidade específica dos eletrodos (■) RVC [®] /Pani e (■) RVC [®] /Pani(PSS ⁻) e (■) bicamada ao longo de 50 ciclos de descarga	90
FIGURA 3.33: (a) Deposição eletroquímica de polipirrol; (b) Testes de estabilidade obtidosdo polipirrol obtido.....	91
FIGURA 3.34: Espectro de FT-IR do polipirrol obtido pela síntese química	92

FIGURA 3.35: Testes de estabilidade obtidos para o polipirrol produzido por deposição química	93
FIGURA 3.36: Fotomicrografias de MEV do polipirrol depositado quimicamente em RVC com ampliações de (a)100 vezes e (b)1000 vezes	94
FIGURA 3.37: Fotomicrografias de MEV polipirrol depositado eletroquimicamente em RVC com ampliações de 1000 vezes. (a)área externa e (b)área interna	94
FIGURA 3.38: (a) Deposição eletroquímica de polipirrol dopado com PSS ⁻ . (b) Perfil eletroquímico do eletrodo RVC/PPy(PSS ⁻)	95
FIGURA 3.39: Perfil eletroquímico de eletrodo RVC [®] /PPyPSS, produzido pelo método químico, em LiClO ₄ 0,1 mol/L e acetonitrila, a 100 mV/s	96
FIGURA 3.40: Fotomicrografias da região externa do eletrodo RVC [®] /PPyPSS produzido pelo método (a) químico; (b) eletroquímico, com aumento de 1.000 vezes	96
FIGURA 3.41: Resultados de EDS para os eletrodos RVC/PPy(PSS ⁻) produzidos pelos métodos (a) químico e (b) eletroquímico	97
FIGURA 3.42: Formação do eletrodo bicamada RVC/PPy/PPy(PSS ⁻), a 0,8 V (vs. SCE):(—) deposição de polipirrol em RVC; (—) deposição de pirrol dopado com PSS ⁻ em RVC [®] /PPy	98
FIGURA 3.43: Perfil eletroquímico dos eletrodos (—) RVC/PPy, (—) RVC/PPy(PSS ⁻), e (—)RVC/PPy/PPy(PSS ⁻)	99
FIGURA 3.44: Micrografias de MEV do eletrodos RVC/PPy/PPy(PSS ⁻) com aumento de 1000x	99
FIGURA 3.45: Resultados de EDS para o eletrodo RVC/PPy/PPy(PSS ⁻)	100
FIGURA 3.46: Variação dos valores dos elementos (a) R ₃ e (b) Q ₂ com o potencial para os eletrodos (■)RVC/PPy, (■)RVC/PPy(PSS ⁻), (■)RVC/PPy/PPy(PSS ⁻), produzidos pelo método eletroquímico	101
FIGURA 3.47: Variação dos valores dos elementos (a) R ₃ e (b) Q ₂ com o potencial para os eletrodos (■) RVC/PPy e (■) RVC/PPy(PSS ⁻) produzidos pelo método químico	101
FIGURA 3.48: (a) Testes de carga e descarga realizados com corrente de 100 μA em LiClO ₄ 1 mol/L em CP: (—) 2 ^o ciclo e (—) 50 ^o ciclo. (b) Voltametria cíclica antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo RVC/PPy	105
FIGURA 3.49: (a) Testes de carga e descarga realizados com corrente de 100 μA em LiClO ₄ 1 mol/L em CP: (—) 2 ^o ciclo e (—) 50 ^o ciclo. (b) Voltametria cíclica obtida antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo RVC [®] /PPy(PSS ⁻)	106
FIGURA 3.50: (a) Testes de carga e descarga realizados com corrente de 100 μA em LiClO ₄ 1 mol/L em CP: (—) 2 ^o ciclo e (—) 50 ^o ciclo. (b) Voltametria cíclica obtida antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo RVC [®] /PPy/PPy(PSS ⁻).....	106
FIGURA 3.51: Capacidade específica dos eletrodos (■) RVC/PPy e (■) RVC/PPy(PSS ⁻) e (■) bicamada ao longo de 50 ciclos	107
FIGURA 3.52: Capacidade específica dos eletrodos (■) RVC [®] /PPy e (■) bicamada ao longo de 50 ciclos	108

- FIGURA 3.53: Testes de carga e descarga (—) 2^o ciclo e (—) 50^o ciclo realizados com corrente de 10 μA em LiClO_4 1 mol/L em CP para o catodo RVC[®]/Pani, contra o eletrodo bicamada RVC[®]/PPy/PPy(PSS) 110
- FIGURA 3.54: Capacidade específica do catodo RVC/Pani obtida ao longo de 50 ciclos de (■) carga e (■) descarga a 10 μA em LiClO_4 1 mol/L em CP, contra um eletrodo bicamada RVC/PPy/PPy(PSS) 110

RESUMO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE POLÍMEROS CONDUTORES SOBRE CARBONO VÍTREO RETICULADO (RVC) PARA A APLICAÇÃO EM BATERIAS SECUNDÁRIAS. Este trabalho tem como objetivo geral a otimização da deposição de polímeros condutores sobre RVC e o uso destes eletrodos em baterias de íon lítio numa configuração toda-polimérica, ou seja, com anodo e catodo formados por polímeros condutores. Para isso, foi necessário: i) o estudo prévio do efeito dos diferentes tipos de pré-tratamento na superfície do RVC; ii) a otimização dos procedimentos de deposição (química ou eletroquímica) de polímeros condutores em RVC; iii) o estudo da influência dos diferentes tipos de deposição nas propriedades dos polímeros condutores; iv) o estudo da influência de diferentes dopantes nas propriedades eletroquímicas e morfológicas dos polímeros estudados; e v) a análise do desempenho destes eletrodos como anodos e catodos numa bateria de íon lítio. Os resultados levaram à conclusão que os efeitos de queda ôhmica e baixa penetração de corrente, típicos de eletrodos tridimensionais, podem ser minimizados com o uso de eletrodos de menores espessuras, o que é especialmente importante para os filmes de polímeros condutores obtidos por eletropolimerização. A alta área superficial destes materiais mostrou uma influência positiva no comportamento eletroquímico dos eletrodos estudados, levando à formação de eletrodos com alta capacidade específica quando comparados a eletrodos semelhantes em substratos bidimensionais. Entretanto, para a investigação destes eletrodos através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi necessário propor um modelo com um circuito elétrico equivalente que levasse em consideração a formação de diferentes ambientes eletroquímicos no interior e no exterior do substrato. Testes de carga e descarga em baterias utilizando eletrodos de RVC/polímero condutor como material catódico mostraram resultados de capacidade específica semelhantes ou até superiores aos relatados na literatura. Acredita-se que a alta área superficial do substrato esteja contribuindo para estas observações, uma vez que facilita as reações de oxi-redução dos polímeros.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING POLYMER ELECTRODES ON RETICULATED VITREOUS CARBON (RVC) FOR APPLICATION IN SECONDARY BATTERIES. The general purpose of this work is the optimization of the conducting polymer deposition on RVC and the use of these electrodes in an all-polymeric ion-lithium battery, which means an anode and a cathode made of conducting polymers. Several steps were done in order to attain this purpose: i) a previous study on the effect of different pre-treatments on the RVC surface; ii) the optimization of the deposition (chemical or electrochemical) procedures of conducting polymers on RVC; iii) the investigation of the influence of different kinds of deposition on the properties of the conducting polymers; iv) the study about the effect of different dopants on the electrochemical and morphological properties of the polymers; and v) the verification of the electrode performance as anode or cathode in an ion-lithium battery. The results lead to the conclusion that the ohmic drop effects and low current penetration, a characteristic of the tridimensional RVC electrodes, can be minimized by using thinner electrodes, which is crucial specially for conducting polymer films obtained by electropolymerization. The high surface area of these materials influenced positively on the electrochemical behavior of the electrodes, leading to high-specific capacity electrodes when compared to similar bidimensional electrodes. However, to enable the investigation of these electrodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy, the proposition of a new equivalent electrical circuit was done considering two different electrochemical environments (at the inner and outer substrate surfaces). Charge-discharge tests for batteries using RVC/polymer electrodes as the cathodic material showed similar or even higher specific capacities than the ones found in the literature. It is believed that the substrate's high surface area is the responsible for these findings, since it facilitates the redox reactions in the polymers.

PRÓLOGO

O interesse em produzir uma bateria toda polimérica é principalmente devido à baixa densidade dos polímeros e ao baixo impacto ambiental, quando comparados com os óxidos de metais de transição utilizados em células comerciais. Há vários estudos descrevendo o comportamento eletroquímico de polímeros condutores como materiais para baterias de íon lítio, sendo os mais comuns sistemas do tipo polímero/carbonato de propileno/LiClO₄, nos quais o polímero é acoplado a uma célula com lítio metálico como contra-eletródo e referência. Esta configuração de célula foi extensivamente estudada para os polímeros poliacetileno, polipirrol, politiofeno e polianilina cujos resultados podem ser encontrados na literatura pertinente.

Com o crescente interesse no uso de polímeros condutores como materiais ativos em anodos e catodos de baterias de íon lítio, a deposição de polianilina e polipirrol em substratos de carbono de alta área superficial, como a fibra de carbono, foi amplamente estudada no LaPE (Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica) do Departamento de Química da UFScar. Entretanto, o uso do Carbono Vítreo Reticulado (RVC) como substrato para polímeros condutores ainda é pouco estudado. O RVC combina as propriedades eletroquímicas do carbono vítreo não poroso com muitas outras vantagens estruturais. É um material altamente poroso, apresentando uma estrutura tipo colméia, composta exclusivamente de carbono vítreo. Desta maneira, este trabalho tem como objetivo geral a otimização da deposição de polímeros condutores sobre RVC e o uso destes eletrodos em baterias de íon lítio numa configuração toda-polimérica; ou seja, com anodo e catodo formados por polímeros condutores. Para isso, foi necessário: i) o estudo prévio do efeito dos diferentes tipos de pré-tratamento na superfície do RVC; ii) a otimização dos procedimentos de deposição (química ou eletroquímica) de polímeros condutores sobre RVC; iii) o estudo da influência dos diferentes tipos de deposição nas propriedades dos polímeros condutores; iv) o estudo da influência de diferentes dopantes nas propriedades eletroquímicas e

morfológicas dos polímeros estudados; e v) a verificação do desempenho destes eletrodos como anodos e catodos numa bateria de íon lítio. Para facilitar a compreensão da metodologia usada para atingir estes objetivos, esta tese encontra-se subdividida em quatro capítulos:

O Capítulo 1 apresenta uma visão dos aspectos gerais dos polímeros condutores (polianilina e polipirrol), e do substrato RVC, que subsidiará as discussões dos resultados que serão apresentados no Capítulo 3.

O Capítulo 2 descreve todos os materiais e métodos utilizados para as sínteses e caracterizações elétrica e morfológica dos eletrodos poliméricos.

O Capítulo 3 contém os resultados obtidos por voltametria cíclica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e testes de carga e descarga, juntamente com a interpretação e discussão dos mesmos.

O Capítulo 4 contém as principais conclusões obtidas através dos resultados apresentados nesta tese.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 CARBONO VÍTREO RETICULADO (RVC)

O alto custo de eletrodos metálicos, como ouro ou platina, torna-os inviáveis para o uso em diversas aplicações tecnológicas. Isso motivou o desenvolvimento de novos materiais com características ideais para eletrodos, ou seja, materiais onde a formação de óxidos e a adsorção de moléculas orgânicas fossem limitadas e que pudessem suportar uma vasta faixa de potencial. Diferentes formas de carbono, como grafite espectroscópico, grafite pirolítico, pasta de carbono e carbono vítreo, são os materiais mais estudados para a substituição de eletrodos metálicos. O carbono vítreo é formado pela pirólise, a altas temperaturas e atmosfera controlada, de uma resina polimérica e é um material muito atrativo por ser mais inerte quando comparado a outros tipos de carbono (WANG, 1981).

Na década de 70, a Chemotronics International Ann-Arbor produziu uma nova forma de carbono: o carbono reticulado vítreo (RVC); atualmente produzido pela ERG Materials and Aerospace Corporation. O RVC combina as propriedades eletroquímicas do carbono vítreo não poroso com muitas outras vantagens estruturais. É um material altamente poroso, apresentando uma estrutura tipo colméia, composta exclusivamente de carbono vítreo (Figura 1.1). O RVC pode ser encontrado em diversos graus de porosidade, de 10 a 100 poros por polegada (PPI) e diversos formatos, conforme mostra a Figura 1.2.

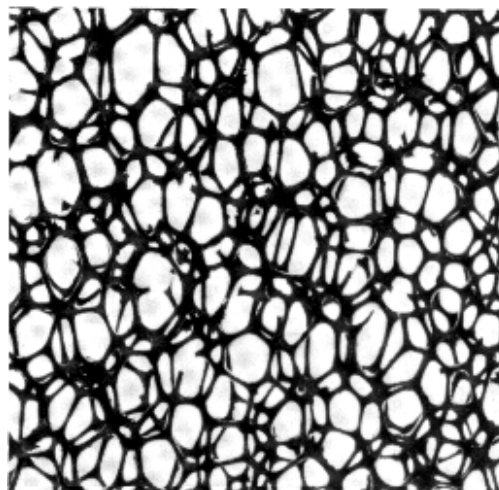


FIGURA 1.1: Estrutura tipo colméia do carbono vítreo reticulado.

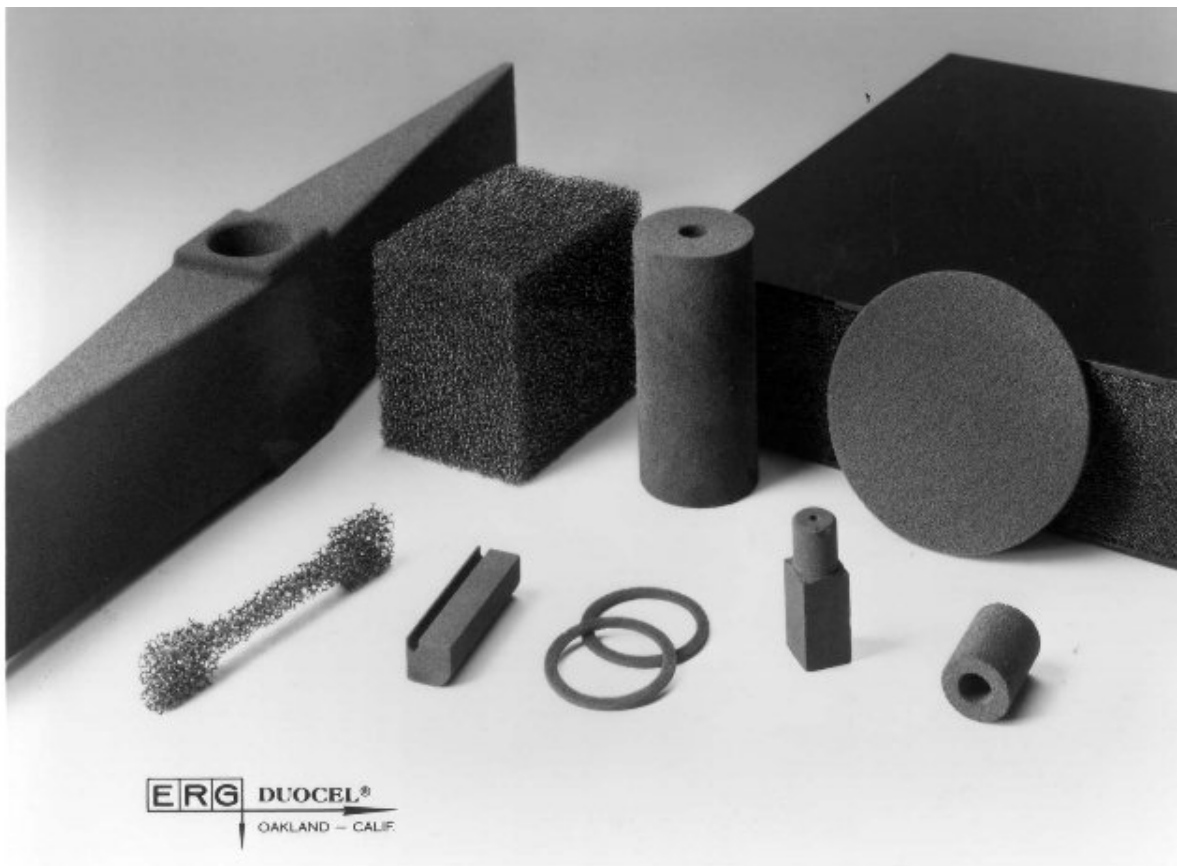
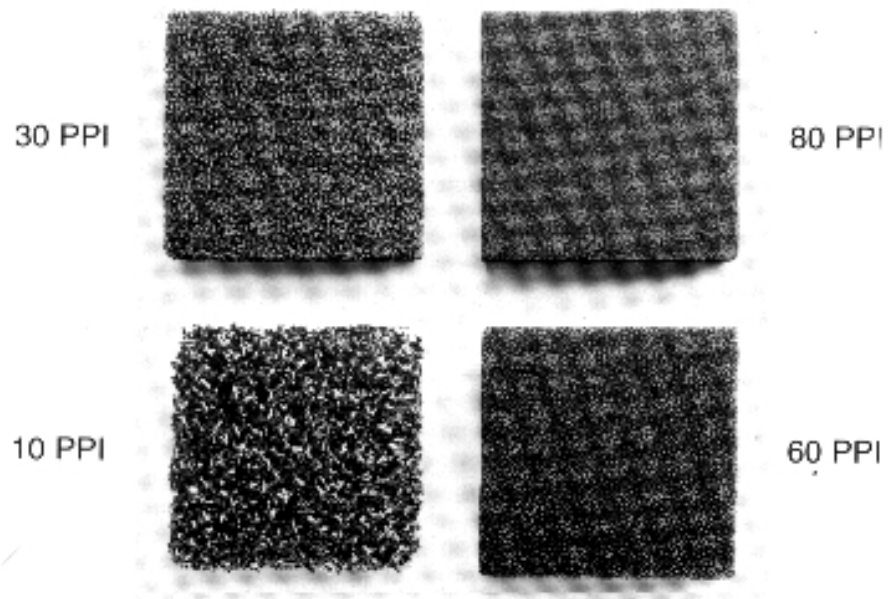


FIGURA 1.2: Carbono vítreo reticulado em diversas porosidades e formas.

A estrutura porosa do RVC é obtida através da polimerização de uma resina, geralmente poliuretano ou resinas fenólicas, combinada com agentes espumantes. Em seguida, a resina é seca a 120 °C e carbonizada em temperaturas que podem variar de 700 a 1100 °C (AOKI, 1993, citado por FRIEDRICH *et al.*, 2004). A estrutura tridimensional porosa do RVC leva a uma alta área superficial específica (A_s), chegando a valores como 66 cm²/cm³. A A_s do RVC com várias porosidades foi calculada por FRIEDRICH *et al.* (2004) a partir de fotomicrografias de MEV, medindo o comprimento e a espessura dos braços de carbono e as áreas circulares formadas no encontro de três braços, conforme mostra a Figura 1.3.

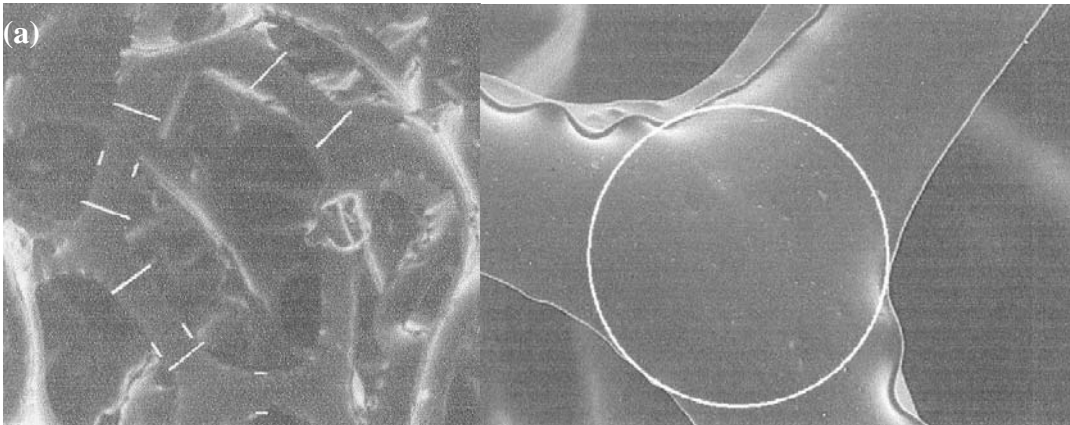


FIGURA 1.3: Fotomicrografias de MEV de RVC 10 PPI, (a) as linhas brancas marcam os pontos finais das medidas de comprimento e espessura dos braços de carbono e (b) o círculo branco marca a região formada pelo encontro de três braços de carbono, utilizados para o cálculo da área específica do RVC (FRIEDRICH *et al.*, 2004).

A Figura 1.4 mostra as áreas calculadas para várias porosidades (FRIEDRICH *et al.*, 2004). Esta alta área superficial é acompanhada por uma baixa área microscópica, típica do carbono vítreo monolítico. Desta maneira as adsorções indesejadas e correntes de fundo, que são proporcionais à área microscópica do eletrodo, são minimizadas quando comparadas a outras formas de carbono. Por outro lado, obtém-se altas correntes faradaicas, uma vez que são proporcionais à área superficial do eletrodo (WANG, 1981; STULIK, 1992).

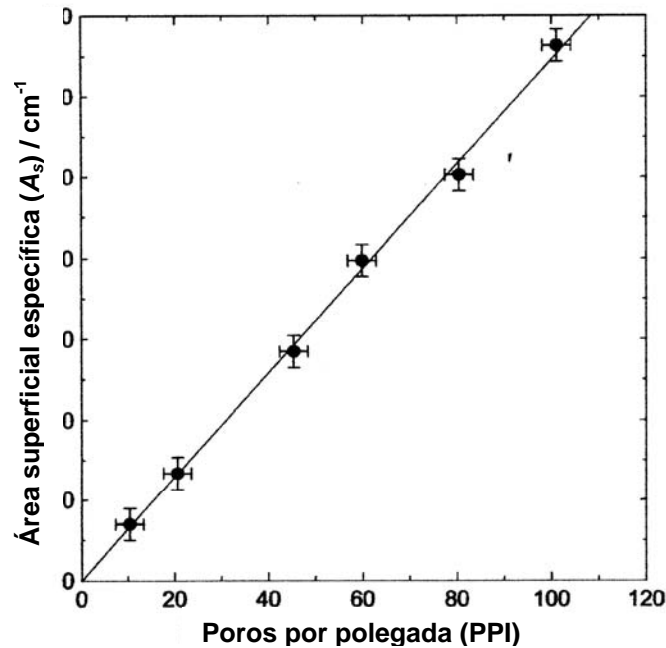


FIGURA 1.4: Variação da área superficial específica do RVC (área do eletrodo por unidade de volume) em função da sua porosidade (FRIEDRICH *et al.*, 2004).

Comumente, devido a sua alta área superficial, o RVC encontra aplicações em eletroanalítica (CZERWINSKI e ZELAZOWSKA, 1997; CZERWINSKI *et al.*, 1999), na remoção de espécies em solução (ALVAREZ-GALLEGOS e PLETCHER, 1998 e 1999) e recentemente foi citado como coletor de corrente em baterias de chumbo (GYENGE *et al.*, 2003). A deposição de polímeros condutores em RVC também vem sendo estudada em diversas aplicações, como o efeito das condições da eletrodeposição de polipirrol em RVC para a remoção de Cr(VI) em meio aquoso (RODRÍGUEZ *et al.*, 2000). Compósitos de RVC/polipirrol foram também estudados para a remoção de Cu(II) de soluções aquosas (PIATNICKI *et al.*, 2002) e separação e recuperação de ouro com alto grau de eficiência e seletividade (PRICE *et al.*, 2001) e como fase estacionária em cromatografia líquida controlada eletroquimicamente (EC/HPLC) (GE e WALLACE, 1990). Ainda, como outras aplicações de eletrodos de RVC/polipirrol, pode-se citar estudos eletroanalíticos em sistemas bioquímicos, como a deposição eletroquímica de PPy dopado com heparina para a purificação de trombina (YANG *et al.*, 2002) e na determinação de NAD(+) e NADH em células normais e cancerosas (TORABI *et al.*, 1999).

Assim como o carbono vítreo, o RVC é inerte a uma variedade de reagentes: soluções fortemente oxidantes ou redutoras não afetam a performance do eletrodo; resiste a altas temperaturas, não é tóxico e pode ser utilizado numa vasta janela de potencial: de -1,0 V a 1,2 V (vs. SCE) a pH 7,0 (WANG, 1981). Devido à facilidade de modificar a superfície do carbono vítreo, suas propriedades dependem de um pré-tratamento para gerar resultados reproduzíveis e bem definidos (ENGSTROM, 1982). Muitos autores notaram que a velocidade de muitas reações aumenta após o pré-tratamento eletroquímico do carbono vítreo (TAYLOR e HUMFRAY, 1973; NAGAOKA e YOSHINO, 1986).

Há várias propostas para o pré-tratamento de eletrodos de carbono; entretanto, o tratamento a ser usado depende muito das espécies eletroativas e do tipo de eletrólito suporte a serem estudados. TAYLOR e HUMFRAY, 1973, estudaram a cinética de transferência eletrônica do par redox Fe(III)/Fe(II) em carbono vítreo e mostraram que o pré-tratamento da superfície do eletrodo com ácido sulfúrico ou ácido crômico foi responsável pelo aumento da velocidade da reação, como também, pela reprodutibilidade nos voltamogramas cíclicos.

Pré-tratamentos eletroquímicos também são comumente sugeridos para o carbono vítreo. Neste caso, três condições diferentes de superfície podem ser encontradas: eletrodo apenas polido mecanicamente, após um pré-tratamento anódico ou após um pré-tratamento catódico (ENGSTRON, 1982). Na primeira condição, o eletrodo encontra-se inativo, fato que pode ser atribuído à presença de impurezas que ocupam os sítios ativos onde as reações de oxi-redução ocorreriam. Com o pré-tratamento anódico a superfície é ativada através da oxidação de impurezas da superfície e da formação de óxidos, uma vez que é realizada em potenciais onde ocorre a evolução de oxigênio, capaz de catalisar algumas reações eletroquímicas. Entretanto, a camada de óxido formada tem um efeito fortemente inibidor em determinadas reações devido à adsorção de espécies eletroativas (ANSON e SCHULTZ, citados por ENGSTRON, 1982). A terceira condição de superfície ocorre quando o eletrodo é ativado depois que a camada de óxido (formada após o pré-tratamento anódico) é reduzida através de um segundo pré-tratamento catódico. Esta superfície é ativa para várias espécies eletroquímicas estudadas e pode ser obtida através de uma polarização anódica seguida por uma polarização catódica, ou através de voltametria cíclica entre potenciais positivos e negativos.

A ativação destes eletrodos está relacionada com os grupos funcionais adsorvidos no carbono, principalmente grupos funcionais do tipo carbono–oxigênio (BARBERO *et al.*, 1988). Observa-se que a relação entre a concentração de oxigênio adsorvido e a atividade do eletrodo é complexa e depende de muitos fatores. Eletrodos com concentrações de oxigênio extremamente altas ou baixas são praticamente inativos, enquanto que aqueles com concentrações medianas são mais ativos. (STULIK, 1992).

Devido à estrutura do RVC, o polimento mecânico é inviável, sendo propostos apenas tratamentos químicos e eletroquímicos, semelhantemente aos casos de outros eletrodos porosos. Estes tratamentos procuram retirar camadas passivadoras da superfície do eletrodo, vindas dos restos das cadeias fenólicas resultantes da formação do RVC. Isso pode ser obtido através do lavagem do eletrodo com solventes orgânicos ou ácidos inorgânicos concentrados e através de sucessivas polarizações anódica e catódica (SHUI *et al.*, 1995; PAGANI *et al.*, 1996; FRYSZ *et al.*, 1997).

Além da escolha do melhor pré-tratamento do RVC, o design da célula eletroquímica para um eletrodo tridimensional também deve ser considerado. A penetração de corrente no interior do eletrodo pode ser limitada por perdas ôhmicas no eletrólito, o que pode desfavorecer a distribuição uniforme de corrente e potencial. Um tratamento teórico para este comportamento já foi estabelecido e mostra que o grau de penetração de densidade de corrente para a deposição de metais é dado por:

$$p = \sqrt{\frac{2ek_s\Delta\eta}{ak_m nFC_0}} \quad (1)$$

onde e é o volume vazio do eletrodo poroso, k_s a condutividade do eletrólito, $\Delta\eta$ a faixa de potencial onde ocorre a deposição metálica, a a área superficial específica do eletrodo poroso, k_m o coeficiente de transporte de massa, n a carga do íon metálico, F a constante de Faraday e C_0 a concentração do íon metálico. Para atingir uma taxa de deposição máxima por unidade de volume de célula, o eletrodo não pode ser mais espesso que p . De fato, experimentos indicam que o aumento da espessura do eletrodo pode levar a uma dramática perda de eficiência na deposição (DOHERTY *et al.*, 1996). Entretanto, a determinação de p torna-se complicada devido ao grande número de parâmetros necessários.

LANZA e BERTAZZOLI, 2000, estimaram o grau de penetração de corrente para a deposição de Zn em RVC através de imagens tomográficas dos eletrodos. A variação de densidade no eletrodo de RVC de 12 mm de espessura foi detectada a cada fatia de 1,5 mm, permitindo a quantificação da massa de Zn depositada e, com auxílio da Lei de Faraday, a corrente em cada fatia estudada pode ser calculada. A Figura 1.5 mostra a variação da densidade de corrente com a espessura do eletrodo calculada a partir dos resultados obtidos por tomografia. A densidade de corrente decresce da superfície externa para o interior do RVC, onde não foi observado depósito. Um comportamento semelhante foi previsto teoricamente por DOHERTY *et al.*, 1996, a partir de um modelo considerando um regime controlado por transferência de elétrons, limitações no transporte de massa e condutividade finita do eletrodo.

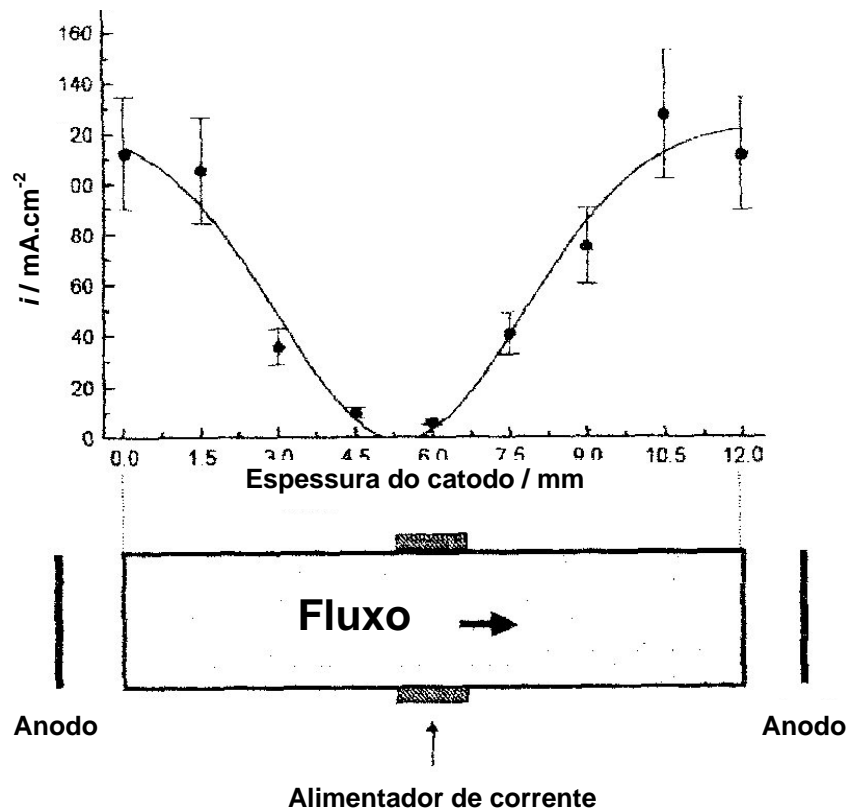


FIGURA 1.5: Grau de penetração da densidade de corrente para a deposição de Zn em RVC 50 PPI (LANZA e BERTAZZOLI, 2000).

Entretanto, embora o problema de baixa penetração de corrente e do gradiente de potencial no interior de eletrodos tridimensionais devido à queda ôhmica seja bem conhecido, há poucos estudos sobre a influência deste comportamento nos espectros de impedância eletroquímica destes eletrodos.

Geralmente, a interpretação de resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em eletrodos porosos segue o modelo desenvolvido por DE LEVIE, 1963 (citado por PAASCH *et al.*, 1993), para eletrodos com poros microscópicos. Neste modelo supõe-se que a impedância interfacial é independente da distância dentro do poro. Como o potencial d.c. decresce com a profundidade do poro (por razões semelhantes àsquelas para o decréscimo de potencial com a espessura dos eletrodos tridimensionais), isso corresponde à consideração de que a impedância faradaica é independente do potencial ou que o modelo para eletrodos porosos pode apenas ser aplicado na ausência de corrente (LASIA, 1995).

LASIA, 1995, desenvolveu um modelo numérico para o cálculo da distribuição de potencial e corrente em poros de comprimento finito. Os resultados apresentados mostram como a corrente e o potencial podem variar de acordo com a geometria dos poros, e a influência deste comportamento nos espectros de impedância. O mesmo modelo foi também utilizado por HASBACH *et al.*, 2004, para o estudo de eletrodos porosos de Zn, obtendo-se bons resultados.

Estudos de EIE com eletrodos porosos de Ni/Zn e Ni/Al para a reação de desprendimento de hidrogênio mostraram que a porosidade do eletrodo está relacionada com o aparecimento de um semi-círculo em altas frequências no plano complexo. Este comportamento é gerado pelo acoplamento da resistência e capacitância da dupla camada dentro dos poros. Desta maneira, um modelo de circuito elétrico simples, com dois elementos de fase constante (CPEs) (Figura 1.6), pode ser usado para a interpretação dos dados experimentais (HITZ e LASIA, 2001). Neste circuito, R_1 e CPE_1 estão relacionados com a resistência e capacitância dentro dos poros e são independentes da cinética da reação faradaica, R_s é a resistência da solução, CPE e R_{ct} são a capacitância e a resistência à transferência de carga da reação em questão.

Entretanto, os estudos de EIE em eletrodos porosos são direcionados a eletrodos bidimensionais com poros microscópicos, onde os efeitos de queda ôhmica e gradiente de potencial típicos de sistemas tridimensionais, como o RVC, são ignorados. Desta maneira, um estudo mais aprofundado do comportamento elétrico destes eletrodos torna-se necessário para uma interpretação mais precisa do seu comportamento como substrato em diversas aplicações, inclusive para a deposição de polímeros condutores.

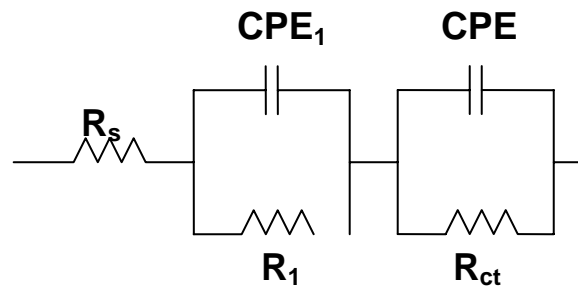


FIGURA 1.6: Circuito elétrico utilizado para a modelagem da impedância eletroquímica associada à reação de desprendimento de hidrogênio em eletrodos porosos de Ni (HITZ e LASIA, 2001).

Estudos sobre o crescimento de polímeros condutores, especialmente polianilina, mostraram a seguinte variação na taxa de formação dos filmes em diferentes substratos: Au > aço > Pt > carbono vítreo > carbono pirolítico. A presença de grupos aromáticos, carbonilas e carboxilas na superfície do eletrodo de carbono vítreo são responsáveis pela menor taxa de polimerização. A anilina é adsorvida com mais facilidade por estes grupos e esta estabilização é responsável pelo retardamento na sua oxidação e formação dos cátions radicais, iniciadores da polimerização. Em compensação, devido à lenta taxa de iniciação, estes filmes são mais porosos que filmes crescidos sobre Pt ou Au (DINH e BIRSS, 2000).

A deposição de polianilina em carbono vítreo reticulado foi estudada em função da temperatura de tratamento térmico do RVC (última fase de produção do material) e do pré-tratamento químico com ácido sulfúrico concentrado. Os resultados mostraram que a presença de heteroátomos na estrutura do RVC afeta a sua resistividade e diminui sua atividade para a deposição do polímero, enquanto que a realização do seu pré-tratamento químico teve resultados diferentes dependendo da temperatura de tratamento térmico (GONÇALVES *et al.*, 2005). Um estudo recente, comparando o crescimento de polianilina em carbono vítreo reticulado (RVC) e fibra de carbono, mostrou novamente uma lenta taxa de deposição de polianilina em RVC e uma forte influência da estrutura tri-dimensional do substrato nas propriedades eletroquímicas do polímero formado (DALMOLIN *et al.*, 2005), indicando novamente a necessidade de um estudo aprofundado do comportamento eletroquímico de eletrodos tridimensionais em suas diferentes aplicações.

1.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores começaram a ser estudados na década de 70 quando, em 1971, foram produzidos filmes finos do polímero orgânico poliacetileno – $(CH)_x$ – com aparência metálica. Mais tarde, em 1977, C. K. Chiang, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger (citados por MACDIARMID e MAXFIELD, 1987) propuseram que a condutividade elétrica destes filmes poderia ser aumentada através da oxidação parcial com iodo, e ainda, que este processo era reversível e poderia ser acompanhado eletroquimicamente. O interesse em polímeros condutores aumentou quando, em 1981, MacDiarmid publicou um estudo sobre a aplicação do poliacetileno como cátodo em uma bateria de lítio. Pela primeira vez foi mostrado um sistema de bateria utilizando um polímero condutor como material ativo (BOCKRIS e MILLER, 1987).

A idéia do uso de polímeros condutores em eletrodos de baterias surgiu a partir da década de 80, após estudos que mostraram que o poliacetileno poderia atuar como anodo em baterias não aquosas (SHACKLETTE *et al.*, 1985) e como catodo em uma bateria de lítio (MACDIARMID e MAXFIELD, 1987). Entretanto, devido à baixa estabilidade do poliacetileno (PASSINIEMI e ÖSTERHOLM, citados por ZOPPI e DE PAOLI, 1993), outros polímeros começaram a ser estudados, como a polianilina (GENIES *et al.*, 1985; LAN-SHENG *et al.*, 1991) e o polipirrol (PANERO *et al.*, 1987; SHIMIDZU *et al.*, 1987). O conceito de uma bateria toda polimérica (anodo e catodo formados por polímeros) apareceu apenas uma década depois, quando KILLIAN *et al.*, 1996, estudaram anodos de polipirrol dopado com poliânions como poliestireno sulfato (PSS^-) e polivinil sulfato (PVS^-). O interesse em produzir uma bateria toda polimérica é devido principalmente à baixa densidade desses materiais e ao seu baixo impacto ambiental, quando comparados com os óxidos de metais de transição utilizados em células comerciais.

A Figura 1.7 mostra a estrutura de alguns polímeros condutores. Nota-se que estes polímeros são formados por cadeias hidrocarbônicas que possuem duplas ligações conjugadas, com considerável deslocalização de cargas, passando do estado isolante para o condutor através de processos reversíveis de oxidação e redução do sistema π conjugado.

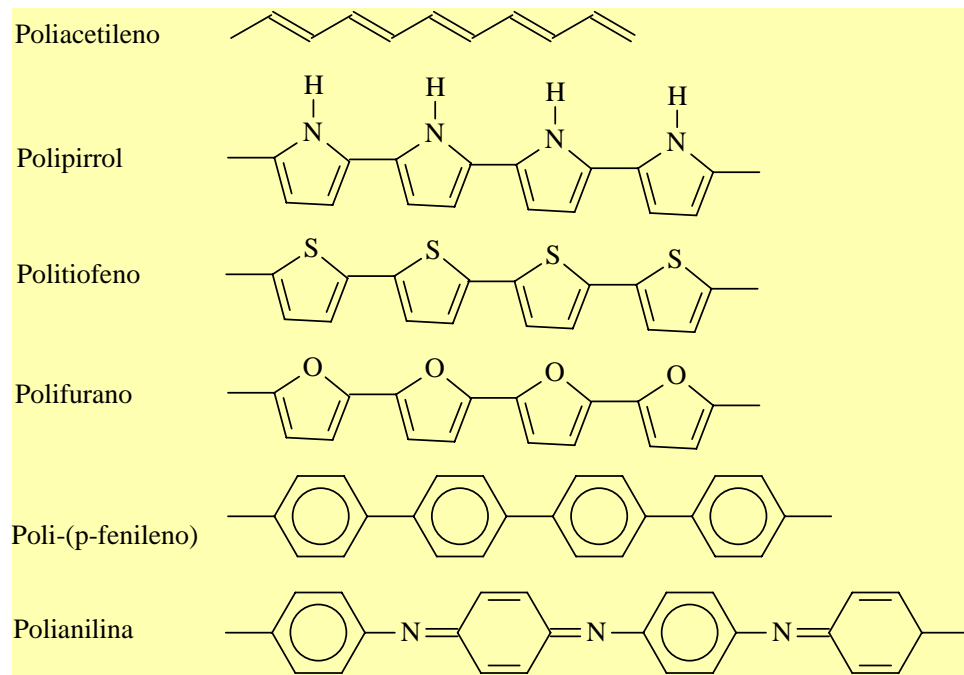


FIGURA 1.7: Estrutura de alguns polímeros condutores

Quando submetidos a agentes oxidantes ou redutores, os polímeros conjugados transformam-se em um complexo iônico e passam a consistir essencialmente por um cátion (ou ânion) e seu respectivo contra-íon. Os contra-íons, também chamados dopantes, são provenientes do eletrólito e formam um par iônico com os transportadores de carga gerados nos processos de oxi-redução conferindo eletroneutralidade à cadeia. Esse processo de intercalação é descrito como uma inserção reversível de espécies nos interstícios macromoleculares do material hospedeiro, favorecendo as interações eletrônicas entre cadeias adjacentes, flexíveis, sem que ocorram modificações estruturais drásticas (CHANDRASEKHAR, 1999).

Entretanto, a oxi-redução do polímero provoca significantes transformações na geometria e na estrutura eletrônica da cadeia polimérica. A deficiência ou o excesso de elétrons gera uma quebra na simetria da cadeia. Este defeito, essencialmente um radical chamado polaron, afeta a energia de banda proibida (gap) provocando o aparecimento de um estado eletrônico localizado entre as bandas de valência e condução. O polaron pode mover-se livremente ao longo da cadeia e associar-se com os contra-íons vindos do eletrólito. A presença do dopante permite que níveis de energia intermediários sejam introduzidos na região da banda proibida, possibilitando que a transferência de elétrons da banda de valência para a

de condução seja favorecida com o aumento do nível de dopagem (CHANDRASEKHAR, 1999).

O processo de dopagem que transformou o poliacetileno em um bom condutor elétrico é chamado de dopagem tipo-p, por se tratar de uma oxidação. A dopagem através de uma redução é conhecida como dopagem tipo-n. Na forma dopada, a cadeia polimérica apresenta cargas positivas ou negativas deslocalizadas, sendo que os dopantes (como I_3^- ou Na^+ , por exemplo) atuam como contra-íons (KANATZIDIS, 1990).

Devido ao acentuado interesse no desenvolvimento de baterias poliméricas, há um grande número de estudos sobre as propriedades químicas e eletroquímicas de polímeros condutores como a polianilina e o polipirrol, principalmente quanto ao efeito de diferentes dopantes e sínteses. Nos últimos anos, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) vem sendo utilizada para o estudo de filmes de polímeros condutores depositados em diversos substratos, devido à possibilidade da separação dos diferentes processos de condutividade que ocorrem nestes materiais, conforme será mais detalhado nas seções seguintes.

1.2.1 – Polianilina

A polianilina (Pani) foi sintetizada pela primeira vez em 1835 como um produto da oxidação química de uma amina aromática, sendo chamada de “anilina negra” (LETHEBY, 1862 e GREEN, 1912; citados por SYED e DINESAN, 1991). Salvo poucos estudos sobre o mecanismo desta reação e a estrutura do material formado, o interesse pela polianilina só cresceu na década de 80, após a descoberta dos polímeros condutores.

A Pani e seus derivados representam uma classe de polímeros cuja fórmula geral é mostrada na Figura 1.8, conforme proposto por POUGET *et al.*, 1992. Nessa fórmula, y corresponde às unidades repetidas das espécies reduzidas e $(1-y)$ às espécies oxidadas, sendo que y pode variar de 1, quando o polímero se encontra totalmente reduzido e contendo apenas nitrogênios amina, a zero, para o polímero totalmente oxidado, o qual contém apenas nitrogênios imina.

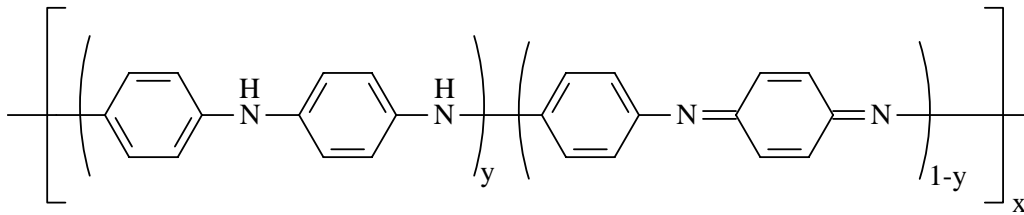


FIGURA 1.8: Representação esquemática de uma cadeia de polianilina (POUGET *et al.*, 1992).

Os diferentes graus de oxidação da Pani são caracterizados por apresentar diferentes cores e condutividade, sendo que apenas o estado sal de esmeraldina apresenta características condutoras apreciáveis. Os estados da polianilina são designados por nomes diferentes, conforme mostra a Tabela 1.1. Na Figura 1.9 estão representados os processos redox associados a um perfil voltamétrico característico de Pani, onde são mostradas as diferentes colorações assumidas ao longo da varredura. Nessa figura, o processo indicado por I corresponde à transformação leucoesmeraldina / esmeraldina, e o processo II corresponde à próxima transição esmeraldina / pernigranilina, para uma varredura no sentido anódico de potenciais.

TABELA 1.1: Estados de oxidação da polianilina e suas correspondentes colorações.

Estado de oxidação	Estrutura	y	Coloração característica
Leucoesmeraldina		1,0	Amarelo claro
Base esmeraldina ($\sigma \sim 10^{-10}$ S/cm)		0,5	Azul
Sal de esmeraldina ($\sigma \sim 1$ S/cm)		0,5	Verde escuro
Pernigranilina		0	Violeta

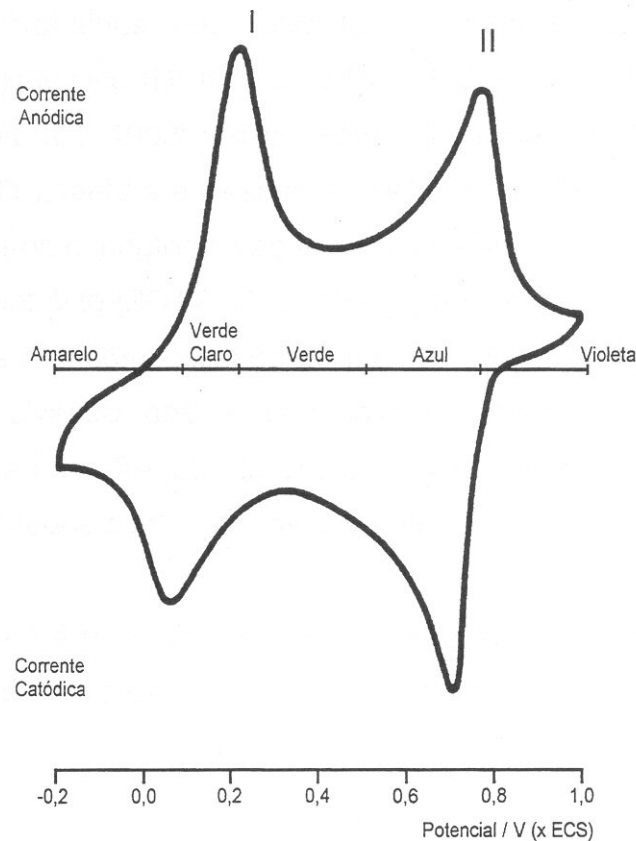


FIGURA 1.9: Perfil voltamétrico de um filme de polianilina em solução ácida. O processo I corresponde à transformação leucoesmeraldina / esmeraldina, II à esmeraldina / pernigranilina.

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, ou seja, sem alteração no número de elétrons (oxidação ou redução associadas à cadeia polimérica). Os altos valores de condutividade do estado esmeraldina são obtidos após o processo de protonação em solução ácida aquosa (MATTOSO, 1996). A presença de nitrogênios imina protonados na estrutura da cadeia estabiliza os intermediários responsáveis pela condução elétrica enquanto que a eletroneutralidade é assegurada pela inserção de ânions provenientes da solução ácida, num processo conhecido como dopagem aniônica. O estado de oxidação esmeraldina dopada é conhecido como sal de esmeraldina (Tabela 1.1) e esta é a forma na qual a polianilina alcança os maiores valores de condutividade elétrica.

A polianilina é obtida pela oxidação do monômero. Essa oxidação pode ser feita através de um oxidante químico apropriado (síntese química), obtendo-se um pó verde, ou através da oxidação eletroquímica, obtendo-se filmes finos

depositados em diferentes substratos. Segundo MATTOSO, 1996, a síntese química produz um polímero de alta massa molar e elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado. Por outro lado, a síntese eletroquímica não necessita de agente oxidante ou catalisadores e ainda torna mais fácil a caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas.

A síntese química consiste basicamente na adição lenta de um agente oxidante numa solução de anilina em meio ácido, geralmente HCl ou H₂SO₄. O agente oxidante mais utilizado é o persulfato de amônio; (NH₄)₂S₂O₈, entretanto outros oxidantes também já foram utilizados: K₂S₂O₈, FeCl₃, Fe(CIO₄)₃, Cu(BF₄)₂ (NISHIO *et al*, 1995; YANG e CHEN, 1995). Segundo YANG e CHEN, a melhor razão molar persulfato de amônio/anilina para o rendimento da reação é 1,25, enquanto que a temperatura da reação deve ser mantida entre -5 e 0 °C para a formação de produtos mais solúveis. O procedimento de síntese química de polianilina já foi bastante estudado por diversos grupos de pesquisa e seus parâmetros otimizados podem ser encontrados em STEJSKAL e GILBERT, 2002.

Recentemente, com o interesse na produção de filmes poliméricos em escala nanométrica, uma nova rota de síntese química de polianilina vem sendo proposta, conhecida como polimerização interfacial. Nesta metodologia, o monômero e o oxidante são dissolvidos em diferentes solventes imiscíveis (geralmente o monômero numa fase orgânica e o oxidante numa fase aquosa) e a polimerização ocorre na interface das duas soluções. A polimerização interfacial é um método geral, capaz de produzir grandes quantidades de nanofibras de Pani. As condições sintéticas são flexíveis, podendo ser usados diferentes solventes, dopantes ácidos, concentrações do monômero e temperatura de reação (HUANG e KANER, 2004).

A polianilina obtida pela síntese química encontra-se na forma protonada (sal de esmeraldina) e tem baixa solubilidade. Para ser utilizada como eletrodo, a deposição em um substrato por evaporação de solvente só é possível usando uma solução de base de esmeraldina, obtida através da desprotonação do sal de esmeraldina. A desprotonação é feita através de um tratamento com hidróxido de amônio e a base de esmeraldina formada pode então ser dissolvida em 1-metil-2-pirrolidinona (NMP). Após a evaporação do solvente, a base de esmeraldina é tratada com uma solução ácida de HCl ou H₂SO₄.

A polianilina também pode ser obtida por métodos eletroquímicos. A eletropolimerização da anilina ocorre pela oxidação anódica do monômero sobre um substrato inerte, como platina, ouro ou carbono, por exemplo. A Figura 1.10 mostra o mecanismo mais aceito para a síntese eletroquímica de Pani.

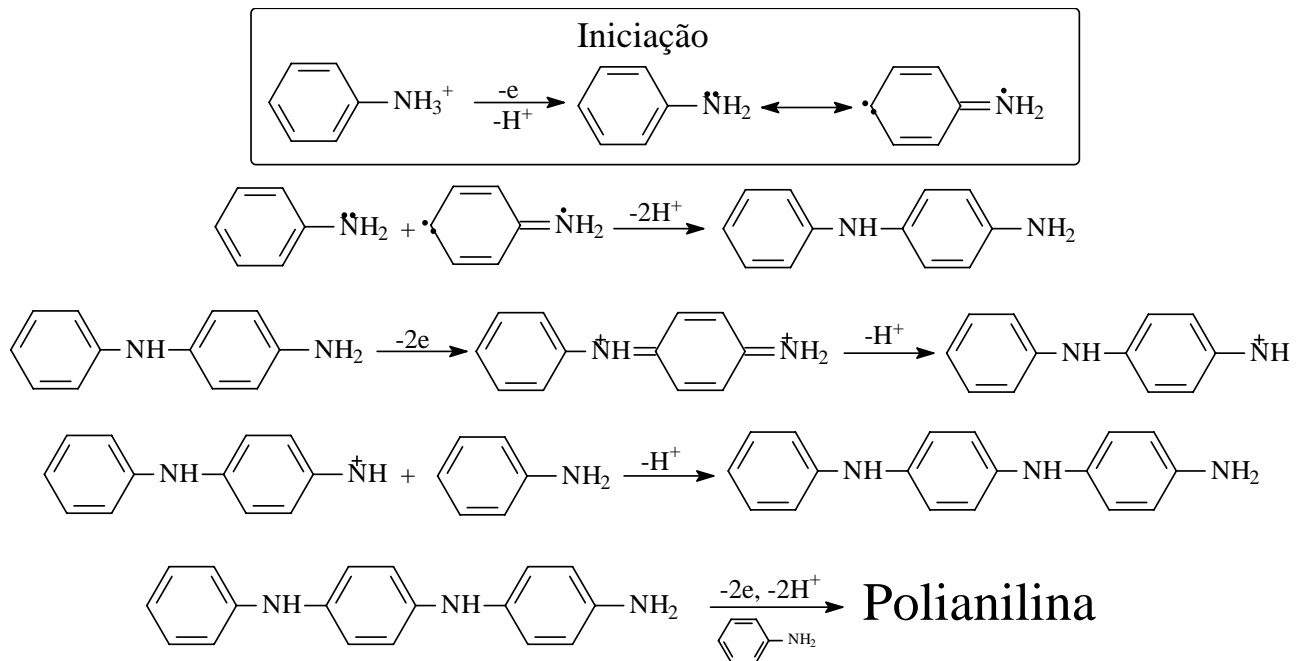


FIGURA 1.10: Mecanismo de polimerização eletroquímica da polianilina (WEI *et al.*, 1994).

Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de potencial controlado: potencioestático, onde o potencial permanece fixo entre 0,7 V e 1,2 V (vs. SCE) ou o potenciodinâmico, onde o potencial varia repetidamente de -0,2V a 1,2V (vs. SCE) numa velocidade constante que pode ser de 10 a 100 mV.s⁻¹. O eletrólito é uma solução de anilina em meio ácido (pH ~ 0,5), geralmente HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBF₄, entre outros, onde a concentração e o tipo de ânion influenciam na taxa de eletrodeposição (por exemplo: HSO₄⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻) e morfologia do polímero (TANG *et al.*, 1996; SCHREBLER *et al.*, 1998).

Na Figura 1.10, nota-se a formação de cátions radicais nas primeiras etapas da polimerização. A formação destes cátions ocorre em 0,8 V (vs. SCE). Esta espécie é atacada por outra molécula de anilina formando um dímero, que é mais fácil de ser oxidado que o monômero. Os dímeros oxidados podem novamente

reagir com o monômero, formando trímeros. A reação continua similarmente, formando as cadeias poliméricas (TANG *et al.*, 1996).

As propriedades de transporte iônico e eletrônico de polímeros condutores são fortemente dependentes do alinhamento de suas cadeias, ou seja, da sua morfologia. CUI *et al.*, 1993, mostraram que a morfologia de filmes de polianilina obtidos por voltametria cíclica é uma função da velocidade de varredura, velocidade de rotação de um eletrodo rotatório, do número de ciclos e da concentração do monômero. ANDRADE, 1998, mostrou que a realização de um primeiro ciclo mais lento (2 mV.s^{-1}) entre $-0,4 \text{ V}$ e $0,8 \text{ V}$ (vs. SCE), responsável pela ativação dos cátions radicais da anilina, seguido de vários ciclos entre $-0,4 \text{ V}$ e $0,69 \text{ V}$ (vs. SCE) a 100 mV.s^{-1} produz filmes com uma morfologia capaz de gerar maior densidade de carga no polímero. Desta maneira, o método potenciodinâmico (voltametria cíclica) mostrou-se mais eficiente para a produção de filmes de polianilina, com melhores propriedades mecânicas e eletroquímicas.

A reação de dopagem aniônica da polianilina no estado sal de esmeraldina é a responsável pelo interesse no uso deste polímero como catodo de uma bateria de íon-lítio. A Figura 1.11 ilustra o processo de descarga de um eletrodo de polianilina.

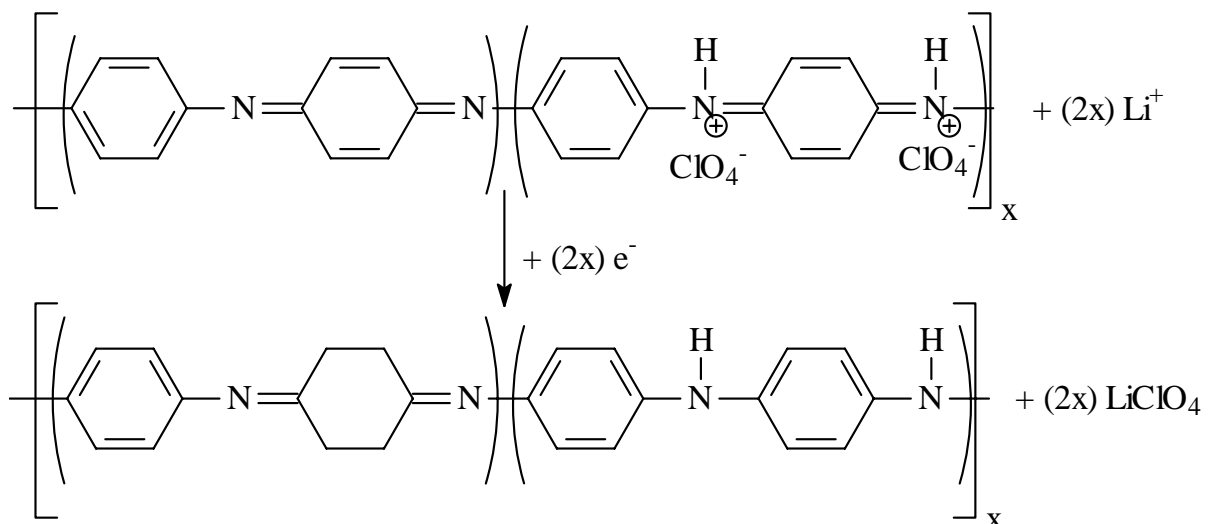


FIGURA 1.11: Reação de descarga de um catodo de polianilina no sistema Pani/LiClO₄.

Durante a primeira carga, a esmeraldina é convertida no sal hiperclorato de esmeraldina que, durante a descarga, é reduzido a esmeraldina. A capacidade teórica calculada para uma célula, baseando-se apenas na massa de esmeraldina, é de 148 A.h.kg^{-1} e a densidade de energia correspondente, calculada para uma voltagem de descarga de $3,43 \text{ V}$, é de 319 A.h.kg^{-1} (MACDIARMID e MAXFIELD, 1987).

Ao longo das duas últimas décadas, vários procedimentos de carga e descarga a corrente constante, com diferentes materiais poliméricos, foram testados. LAN-SHENG *et al.*, 1991, estudaram um sistema formado por lítio metálico como anodo, polianilina sintetizada quimicamente misturada com carbono e PTFE como catodo e, como eletrólito não-aquoso, uma solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em carbonato de propileno (CP). Este sistema mostrou uma boa reversibilidade e eficiência, chegando a uma capacidade experimental de 10 mA h , mas problemas como auto-descarga e vazamento da solução do eletrólito ainda não haviam sido resolvidos. Ainda no início da década de 90, sistemas utilizando um eletrólito sólido começaram a ser investigados para evitar estes problemas. Um sistema utilizando polianilina sintetizada eletroquimicamente misturada com poli(óxido de etileno) (PEO) e grafite como catodo, lítio metálico como anodo e uma membrana de $200 \mu\text{m}$ formada por PEO e LiClO_4 como separador e eletrólito (CHANGZHI *et al.*, 1992). Entretanto, devido à baixa condutividade iônica do PEO na temperatura ambiente, este sistema é viável apenas para o uso em altas temperaturas.

Procurando melhorar o desempenho nos testes de carga e descarga de baterias formadas por polímeros condutores, muitos autores procuraram novas formas de sintetizar estes materiais, alterando dopantes e/ou formas de deposição. YANG *et al.*, 1996, testaram eletrodos formados por polianilina sintetizada quimicamente na presença de negro de acetileno, para alterar a granularidade do polímero. A capacidade obtida para estes eletrodos, determinada pelos testes de carga e descarga, ficou abaixo de 30 A.h.kg^{-1} , sendo que a capacidade teórica para a polianilina na forma esmeraldina é de $95,2 \text{ A.h.kg}^{-1}$.

CORDOBA-TORRESI *et al.*, 1990, estudaram os processos de transferência de carga na reação descrita na Figura 1.11 através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e eletrogravimetria, mostrando uma participação diferenciada para ânions e cátions. A compensação de cargas feitas

principalmente pelos ânions do eletrólito torna necessário o uso de um reservatório para armazenar os cátions liberados pelo anodo (Li^+) e os ânions liberados pelo catodo (ClO_4^-). Tal característica provoca um aumento no volume da bateria, diminuindo sua densidade de energia volumétrica.

Várias pesquisas foram desenvolvidas para contornar o problema descrito acima, procurando transformar a polianilina num trocador de cátions. Desta maneira, a separação entre o anodo e o catodo pode ser feita apenas por uma membrana fina, permeável a íons Li^+ , diminuindo drasticamente o volume final da bateria. Isto pode ser feito através da incorporação de grupos negativos volumosos na cadeia de polianilina que são estabilizados pelas cargas positivas do sal de esmeraldina. Quando a polianilina é reduzida, estes grupos são estabilizados pelos íons Li^+ provenientes do anodo (DALMOLIN, 2001).

Uma maneira de tornar a polianilina trocadora de cátions é através da incorporação de ânions poliméricos como dopantes imobilizados. Neste caso, os dopantes mais estudados são o poli(estireno sulfonato) (PSS) e o poli(vinil sulfato) (PVS). Estes materiais são formados a partir da mistura do polímero desdopado com o monômero do ânion polimérico em solução, que é posteriormente polimerizado (TSUTSUMI, 1995; TSUTSUMI *et al.*, 1997). A presença de ânions como o PSS^- e PVS^- provoca mudanças na compensação de cargas durante as reações redox (OGURA *et al.*, 1998). Entretanto, a inserção de grupos aniônicos grandes provoca uma diminuição na densidade de carga. Para resolver este problema, MORITA *et al.*, 1994 e 1995, desenvolveram um catodo formado por duas camadas de polianilina: a mais interna e com maior volume, formada por polianilina dopada por ânions de baixa massa, enquanto a camada mais externa é formada por um filme fino de polianilina dopada com PSS, que age como permeador de cátions. O comportamento redox deste material está ilustrado na Figura 1.12

No sistema ilustrado pela Figura 1.12, o processo de compensação de cargas é feito pela transferência de cátions Li^+ durante os ciclos de oxidação/redução, pois a camada externa age como uma membrana permeável a cátions, uma vez que neste caso, não é possível a saída de ânions do catodo. Neste caso, a capacidade experimental de eletrodos de polianilina dopada com PSS^- aumentou de 30 A.h.kg^{-1} , para o eletrodo do tipo $\text{Pani}(\text{PSS}^-)$, para 110 A.h.kg^{-1} para eletrodos

bicamada de polianilina dopada com Cl^- recobertos por uma fina camada de eletrodos de polianilina dopada com PSS^- (MORITA *et al*, 1994 e 1995).

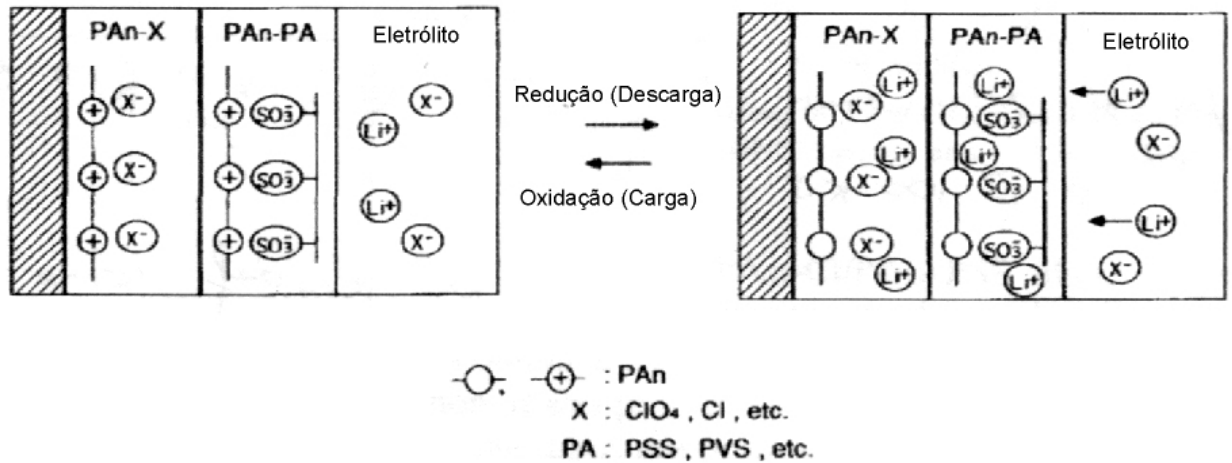


FIGURA 1.12: Modelo esquemático da compensação de cargas no eletrodo em camadas de Pani-X/Pani-PSS (MORITA *et al*, 1995).

1.2.2 – Polipirrol

As propriedades condutoras do polipirrol foram descobertas no início da década de 80, tornando este polímero um dos mais promissores para o uso em baterias de íon lítio (PANERO *et al.*, 1987). A eletropolimerização do pirrol produz o polímero em sua forma oxidada (dopagem p), que pode ser repetidamente reduzido (estado não dopado) e re-oxidado através de uma reação redox que envolve a oxidação de sistemas π deslocalizados da matriz polimérica. A estrutura do polipirrol pode ser vista na Figura 1.7.

A primeira síntese do polipirrol foi realizada eletroquimicamente por DALL'OLIO *et al.*, 1968 (citado por DIAZ e KANAZAWA 1979), em solução de ácido sulfúrico. Entretanto estes filmes só passaram a ser mais estudados após os trabalhos de DIAZ e KANAZAWA, 1979, com a síntese de filmes em meio não-aquoso, com melhor condutividade, aderência ao substrato e boa estabilidade eletroquímica.

Tradicionalmente, o polipirrol é produzido através da oxidação eletroquímica em acetonitrila e na presença de perclorato de lítio. O fluxo de corrente elétrica numa solução contendo o monômero dá início a um processo complexo, no qual podem ocorrer diversas reações paralelas, como: geração de cadeias policonjugadas, processos de degradação, polimerização química. Basicamente, o processo é dividido em três estágios (CHANDRASEKHAR, 1999):

- Iniciação*: geração de um radical do monômero, via oxidação eletroquímica;
- Propagação*: combinação radical-radical seguida da perda de dois prótons do intermediário de reação, gerando um dímero. A oxidação do dímero gera outro radical que combina-se com os demais radicais oligoméricos, repetitivamente;
- Terminação*: após a exaustão das espécies radiculares reativas na vizinhança do eletrodo.

A composição final do polímero será uma função da velocidade destes processos simultâneos em diferentes condições de síntese (OTERO e CANTERO, 1999). A Figura 1.13 mostra um esquema das reações que ocorrem a partir do monômero até a formação da cadeia polimérica.

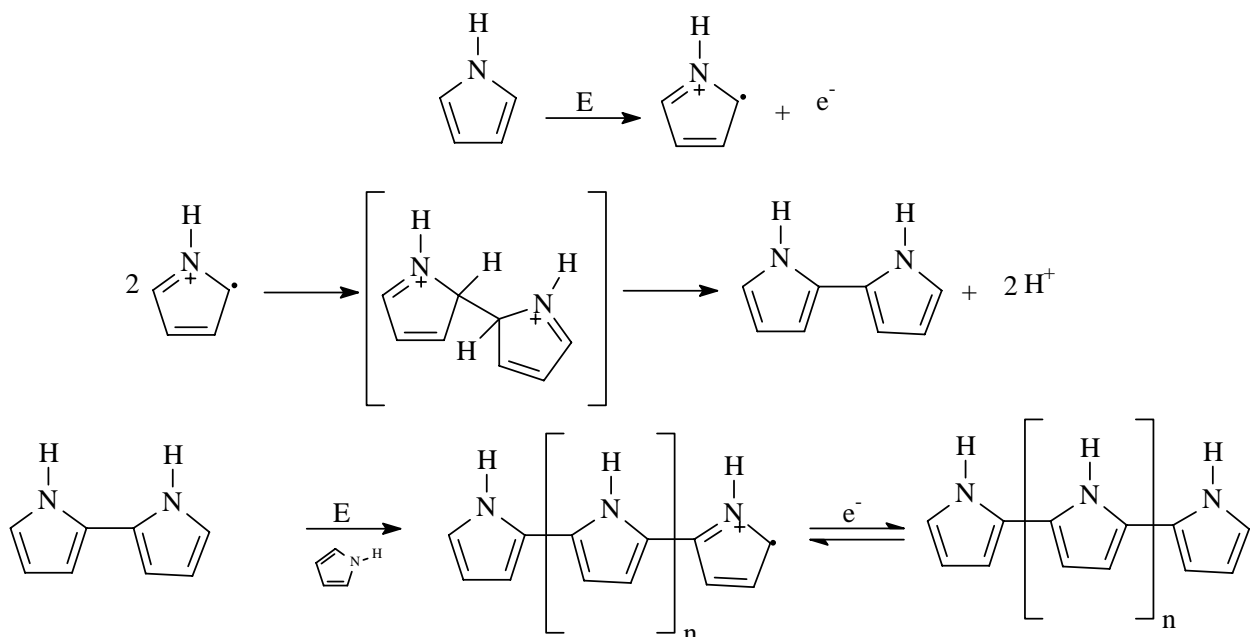


FIGURA 1.13: Mecanismo de formação do polipirrol.

Para a formação de filmes com alta carga específica, OTERO e CANTERO, 1999, concluíram que as melhores condições de síntese ocorrem em baixos potenciais de oxidação (próximos a 0,8 V vs. SCE), baixo tempo de polimerização e em temperatura ambiente (abaixo de 30°C), sendo que a melhor composição do solvente é formada por acetonitrila e 1% de água. Baixas concentrações de monômero e de eletrólito suporte promovem a geração de filmes homogêneos com alta densidade de carga.

A síntese química do polipirrol foi extensivamente estudada por MACHIDA *et al.*, 1989 e WHANG *et al.*, 1991 (citados por CHANDRASEKHAR, 1999). Na síntese típica, o agente oxidante FeCl₃ anidro é adicionado à solução de monômero em metanol na razão molar 2,33:1, a 0 °C por 20 min, produzindo o polímero na forma de um pó preto. O produto é lavado em metanol e seco à vácuo por 12 h.

Recentemente, PARK *et al.*, 2002, desenvolveram um método de síntese química do polipirrol por meio do qual é possível a produção de filmes com espessuras maiores que as obtidas pelos outros métodos. A oxidação química foi realizada na superfície de fibra de carbono através de imersões alternadas numa solução contendo o monômero e em outra contendo o oxidante. As condições operacionais para um ciclo de deposição encontram-se na Tabela 1.2. Os eletrodos construídos desta maneira apresentaram características semelhantes às do polipirrol eletrodepositado somadas à vantagem da obtenção de filmes de espessura controlada.

TABELA 1.2: Condições operacionais para a preparação química de filmes de polipirrol em fibra de carbono (PARK *et al.*, 2002).

Etapa	Operação	Meio	Duração / s
1	Imersão na solução de monômero	Pirrol em CH ₂ Cl ₂	4
2	Secagem		300
3	Imersão na solução de oxidante	Fe(NO ₃) 1 mol.L ⁻¹ em metanol	3
4	Polimerização		360
5-8	Lavagens subseqüentes	Metanol	60
9	Secagem		600

De maneira similar à polianilina, a reação redox de interesse para o uso do polipirrol como eletrodo numa bateria de lítio (Figura 1.14) consiste na oxidação da cadeia polimérica e a compensação de cargas é feita pelo transporte de ânions provenientes do eletrólito.

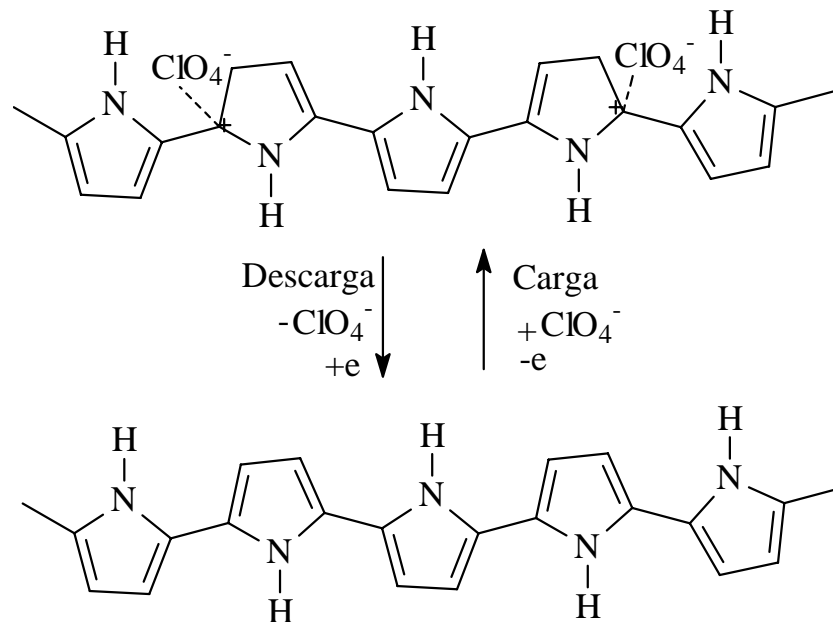


FIGURA 1.14: Reações redox sofridas pelo polipirrol como catodo numa bateria de lítio.

Os primeiros estudos do uso do polipirrol como anodo em baterias poliméricas foram feitos por SHIMIDZU *et al.*, 1987. Neste caso, utiliza-se como catodo um polímero com dopagem tipo p e um anodo com dopagem tipo n, pois o uso de par de eletrodos formado por um polímero com dopagem tipo p e um polímero neutro geraria uma célula com baixo potencial. Por outro lado, poucos polímeros podem ser eletroquimicamente reduzidos (dopagem tipo n), além de não serem estáveis. O polipirrol, dopado com ânions poliméricos de baixa mobilidade, surgiu como uma alternativa para o anodo polimérico, na qual ocorre um processo conhecido como “pseudo-dopagem tipo n” (KILLIAN *et al.*, 1996).

A Figura 1.15 mostra o processo redox sofrido pelo polipirrol pseudo-n-dopado. A baixa mobilidade dos poliânions prende-os na cadeia polimérica, resultando num processo de compensação de cargas dominado por cátions, o que causa um deslocamento negativo no potencial de oxidação.

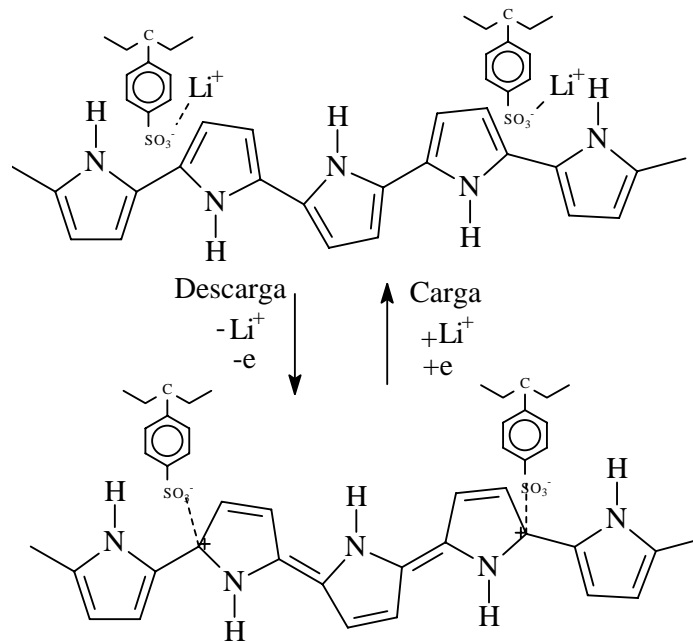


FIGURA 1.15: Reações redox sofridas pelo polipirrol com pseudo-dopagem do tipo-n como anodo numa bateria de íon-lítio.

Estruturas poliméricas com cargas negativas fixas podem ser sintetizadas pela eletropolimerização do pirrol na presença de poliânions que são então incorporados à matriz do polipirrol. Como exemplo tem-se a incorporação de poliestirenosulfonato (PSS^-) (KILLIAN *et al*, 1996), polivinilsulfato (PVS^-) (OTERO e OLAZABAL, 1996), Nafion e dodecilsulfato (ZHONG e DOBLHOFER, 1990). Estes materiais ainda apresentaram como vantagem adicional uma maior estabilidade durante prolongados ciclos de carga e descarga.

Baterias construídas com a configuração PPy/PPy-PA, onde PA = PSS^- ou PVS^- , foram estudadas por KILLIAN *et al*, 1996. O eletrodo PPy-PSS apresentou uma capacidade de carga inferior ao eletrodo de polipirrol, fato relacionado com o rompimento da planaridade dos anéis heterocíclicos devido à presença do poliânion. Distorções na cadeia polimérica reduzem o comprimento das conjugações, diminuindo o número de sítios de estocagem de carga. Ainda, a morfologia dos filmes de PPy-PSS é menos porosa, dificultando a inserção/desinserção dos contraíons. Embora a presença do PSS^- seja necessária para a utilização do polímero como anodo, a massa adicional do poliânion reduziu a capacidade específica teórica do polipirrol (cerca de 71 A.h.kg^{-1}) para apenas 10 A.h.kg^{-1} , enquanto que para o polímero dopado com ClO_4^- a capacidade experimental obtida foi de 52 A.h.kg^{-1} . Assim, a capacidade destas baterias é limitada pelo anodo.

1.2.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Polímeros Condutores

Os fenômenos de transporte em polímeros condutores começaram a ser efetivamente estudados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) a partir da década de 90 (BUCK, 1990; MUSIANI, 1990 e VOROTYNTSEV, 1994, citados por DESLOUIS *at al.*, 1996). Para isso, três configurações de célula diferentes podem ser adotadas:

- a) *Eletrólito / filme / eletrólito*: o filme é retirado do substrato em forma de uma membrana polimérica e estudado no eletrólito de interesse, obtendo-se apenas informações sobre a condutividade iônica do material. Requer que o filme apresente uma resistência mecânica considerável.
- b) *Metal / filme / metal*: com a utilização da célula de eletrodos bloqueantes (também chamada sanduíche) é possível obter apenas informações sobre o transporte eletrônico. Requer que o eletrólito seja totalmente eliminado do filme de maneira reprodutível e sem modificar suas propriedades.
- c) *Metal / filme / eletrólito*: também chamado de eletrodo modificado. Experimentalmente é o sistema mais fácil de ser estudado. Entretanto, corresponde à situação física mais complicada (onde duas interfaces diferentes estão envolvidas) e, portanto requer um maior número de parâmetros para ser descrito.

As configurações do tipo (i) e (ii) são denominadas simétricas, pois apresentam as mesmas interfaces para os processos iônico e elétrico, enquanto que a configuração do tipo (iii) é denominada assimétrica (DESLOUIS *at al.*, 1996). Medidas de impedância em sistemas assimétricos tornam ambíguas as contribuições da impedância nas diferentes interfaces. Por outro lado, no estudo de membranas (configuração (i)), o polímero apresenta contato iônico nas duas interfaces e assim, os processos de condução iônica e eletrônica podem ser separados, permitindo uma comparação direta entre a impedância de sistemas simétricos e assimétricos para a determinação da contribuição da interface polímero / metal. Este estudo foi realizado por ROßBERG e DUNSCH, 1999, sendo que os dados de impedância foram analisados com um modelo que leva em consideração a existência de dois caminhos de condução paralelos: iônico (resistivo) e elétrico (capacitivo). Foi considerado um comportamento ôhmico para a corrente iônica na

interface polímero / eletrólito e para a corrente elétrica na interface polímero / metal. A comparação das respostas de impedância em configurações simétricas e assimétricas não mostrou contribuição mensurável adicional para a interface polímero / metal. Nos dois casos a resposta de impedância foi principalmente determinada pelo mesmo processo: rápida transferência de carga prejudicada pela difusão finita no interior do polímero. Entretanto, as diferentes interfaces resultaram em diferenças no comportamento a baixas frequências.

Medidas de EIE em polímeros condutores são mais comuns em sistemas assimétricos. Supondo-se que os eletrodos modificados com filmes poliméricos têm o comportamento de eletrodos porosos as seguintes regiões são esperadas para a representação de Nyquist: *região de controle cinético* e *região de controle por transporte de massa* (JOHNSON, 1994 citado por GAZOTTI *et al.*, 1998). Na região de controle cinético são observados, em frequências muito altas, semi-círculos devidos aos componentes resistivo e capacitivo em paralelo relacionados com as fases do eletrólito e do polímero e, em altas frequências, semi-círculos devidos à efeitos de interface (polímero / eletrólito, polímero / substrato). Na região de controle por transporte de massa, em frequências intermediárias, há o aparecimento de uma região de Warburg devida à difusão semi-infinita de espécies no filme polimérico que é definida por uma linha reta com ângulo de inclinação de 45° . A baixas frequências é ainda observado um comportamento puramente capacitivo devido à limitação do transporte de massa pelo acúmulo de carga.

Freqüentemente os resultados de EIE são associados a um circuito elétrico com elementos associados à condutividade iônica, à resistência do eletrólito, à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência à transferência de carga, por exemplo. Os elementos mais utilizados para a interpretação de dados de impedância em eletrodos poliméricos estão listados a seguir:

- a) *resistores*: simulam o comportamento resistivo do substrato, polímero e eletrólito;
- b) *capacitores*: simulam o comportamento capacitivo do polímero e das interfaces polímero/substrato e polímero/eletrólito;
- c) *elementos difusionais*: simulam o efeito de difusão. Podem descrever uma difusão semi-infinita (impedância de Warburg - W) ou a difusão num meio onde a interface atrapaalha o fluxo de espécies e é representado por uma função tangente hiperbólica (T);

- d) *elementos de fase constante (CPEs)*: elementos com a impedância definida por $Z_{CPE} = A_{CPE} (j\omega)^{-n_{CPE}}$, onde A é a constante de frequência, ω é a frequência angular e n_{CPE} é um fator dimensional, geralmente com valores entre 0,5 e 1 (o significado físico deste fator dimensional está relacionado heterogeneidades superficiais no eletrodo de trabalho). Quando a superfície do eletrodo (neste caso do polímero condutor) é irregular, a componente capacitiva do semi-círculo observado a altas frequências é melhor representada por um CPE que por um capacitor. Ou seja, o CPE é um elemento que simula o desvio do comportamento de um capacitor puro devido às irregularidades do eletrodo (BIDÓIA, 1991).

Entretanto, as formas dos diagramas de impedância apresentados pela polianilina e seus derivados mudam significativamente devido ao potencial aplicado, uma vez que este polímero passa do estado isolante para o condutor com a variação do potencial de polarização. Desta maneira não é possível usar o mesmo circuito elétrico para ajustar os dados de EIE em diferentes potenciais de polarização da polianilina. GAZOTTI *et al.*, 1998, desenvolveram um circuito elétrico geral para a polianilina (Figura 1.16), onde o elemento Z varia com o potencial e o dopante estudados. No circuito apresentado na Figura 1.16, R_e é a resistência ôhmica (neste caso, sendo a somatória das resistências do eletrodo e do eletrólito) e o elemento responsável pelo deslocamento inicial da origem no eixo da impedância real; R_{ct} é a resistência à transferência de carga associada à interface polímero/solução e CPE é o elemento de fase constante equivalente à capacitância da dupla camada produzida pelo acúmulo de carga na interface polímero/solução. Entretanto, CHEN *et al.*, 2002, observaram também uma capacitância negativa (representada por um indutor adicionado ao circuito geral), devida à presença de benzoquinona, formada pela degradação da polianilina.

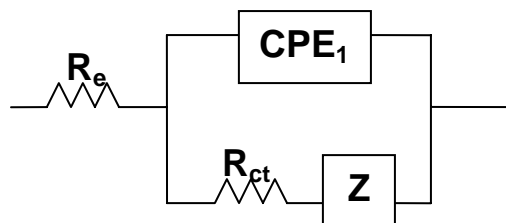


FIGURA 1.16: Circuito elétrico ajustado a dados para polianilina e derivados (GAZZOTI *et al.* 1998).

R_{ct} é inversamente proporcional à taxa de transferência de elétrons e pode ser usado como um parâmetro cinético. Em uma análise por impedância da polianilina em diversos potenciais de polarização observa-se um aumento em R_{ct} em três ordens de magnitude quando parte-se do seu estado parcialmente oxidado (esmeraldina) para o seu estado totalmente oxidado (pernigranilina) ou totalmente reduzido (leucoesmeraldina). Este aumento está relacionado à menor taxa de transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução causada pela perda de condutividade do polímero. Assim, o acompanhamento de R_{ct} em função do potencial aplicado indica a janela de condutividade do polímero, que é a faixa de potencial onde o polímero é mais condutor.

Outro comportamento observado para a polianilina e derivados é o aumento do CPE na faixa de potencial onde a condutividade é máxima. SKINNER e HALL, citados por GAZOTTI *et al.*, 1998, sugerem que essa variação é causada pela compensação de cargas que ocorre na dupla camada elétrica durante a oxidação do polímero.

De maneira geral, quando a polianilina encontra-se no estado reduzido (isolante), o circuito da Figura 1.16 pode ser simplificado para o caso onde não há elemento associado a Z . Neste caso, o diagrama de Nyquist é caracterizado por um grande semi-círculo, e nenhuma região de difusão pode ser observada. Variando o potencial de polarização para a direção anódica, observa-se a redução do semi-círculo e outros elementos devem ser adicionados ao circuito para o ajuste aos dados experimentais. Para isso Z é substituído por elementos representando a impedância de difusão, geralmente um segundo CPE ou um elemento de Warburg (W), e as constantes de difusão das espécies iônicas e dos elétrons podem ser estimadas.

Esta aproximação pode ser usada para estudar a influência de diferentes dopantes nas propriedades eletroquímicas da polianilina e seus derivados (GAZOTTI *et al.*, 1998; LISSY *et al.*, 2002). De fato, o tamanho e a natureza dos contra-íons mostrou uma forte influência nos componentes capacitivos, indicando a possibilidade de modulação da capacitância através de diferentes metodologias de preparação do filme polimérico.

A EIE também já foi usada para a elucidação de mecanismos de condução em polímeros condutores. MATVEEVA *et al.*, 1996 estudaram o

mecanismo de condução elétrica para a polianilina com diferentes níveis de dopagem. A condutividade e os tempos de relaxação foram acompanhados em função da quantidade de dopante e de solvente na estrutura da polianilina, concluindo que a presença de moléculas do solvente absorvidas pela rede porosa aumentam a condutividade do polímero. Este efeito foi explicado pela interação das moléculas do solvente por pontes de hidrogênio com os centros imina ativos. Essa interação tem efeito equivalente à dopagem ácida e depende da força da ligação de hidrogênio entre solvente e polímero, de maneira que, a força desta ligação determina o nível de dopagem e influencia a estrutura conformacional do polímero (MATVEEVA e GONZALEZ-TEJERA, 2000).

Outra aplicação da EIE ao estudo de polímeros condutores é o acompanhamento da eletrooxidação do monômero (anilina) nos primeiros passos da polimerização e dos processos de dopagem da polianilina (SCHREBLER *et al.*, 1998). Os resultados obtidos para a eletrooxidação da anilina também puderam ser ajustados usando o circuito da Figura 1.16, onde Z foi substituído por W , representando o transporte do monômero desde o seio da solução.

CORDOBA-TORRESI *et al.*, 1990, estudaram os processos de transferência de carga nas reações redox da polianilina através das técnicas de eletrogravimetria (Microbalança a Cristal de Quartzo Eletroquímica – EQCM) em conjunto com a EIE, relacionando a participação diferenciada de ânions e cátions nos processos de compensação de carga com os estados condutor e isolante do polímero. A EIE também já foi utilizada em conjunto com a EQCM para estudos sobre a perda de capacitância observada quando os valores obtidos por EIE são comparados com valores obtidos por voltametria cíclica (DINH e BIRSS, 1998). Com a ajuda da EQCM foi possível observar um efeito do solvente nas reações redox da polianilina, mais pronunciado nos experimentos de EIE. O efeito de diferentes solventes orgânicos nas propriedades da polianilina foi estudado por VARELA e TORRESI, 2000, através de EIE combinada com a EQCM. Estes estudos mostraram que a eletroatividade da polianilina depende também da natureza química do solvente. A diferença na condutividade de filmes de polianilina em diferentes solventes foi atribuída à participação mais efetiva das espécies carregadas quando há menor participação do solvente nas reações redox. Medidas de EIE e EQCM *in situ* foram usadas para o estudo da degradação da polianilina em diferentes

substratos, dopantes e metodologias de deposição, sendo possível a determinação da cinética de degradação e a influência da porosidade do filme (YANG *et al.*, 2004).

Também há vários estudos de EIE em polipirrol, visando principalmente o estudo dos processos de condução elétrica e o efeito de contra-íons nas propriedades redox do filme polimérico (DELOUIS *et al.*, 1996; GARCIA-BELMONTE e BISQUERT, 2002; ZHANG *et al.*, 2004). Um modelo de circuito elétrico para o tratamento de dados de impedância para o polipirrol no estado condutor (Figura 1.17) foi desenvolvido por GRZESZCZUK e ZABINSKA-OLSZAK, 1997, apresentando resultados satisfatórios.

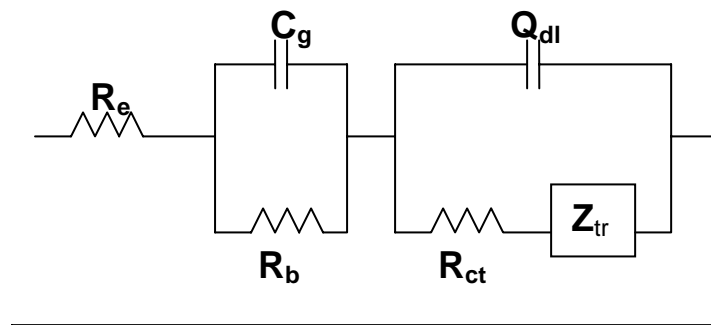


FIGURA 1.17: Circuito elétrico ajustado aos dados de impedância para polipirrol (GRZESZCZUK e ZABINSKA-OLSZAK, 1997).

No circuito elétrico da Figura 1.17, R_e é definido como a resistência da solução, C_g e R_b são a capacitância geométrica e a resistência do filme respectivamente; Q_{dl} representa o elemento de fase constante (CPE) da dupla camada formada pela interface polímero / solução, R_{ct} é a resistência à transferência de carga nesta interface e Z_{tr} a impedância do transporte de carga no filme polimérico, também citado como elemento de Warburg (GRZESZCZUK e ZABINSKA-OLSZAK, 1997). Observa-se que o circuito da Figura 1.17 é semelhante ao da Figura 1.16, definido para a polianilina. Entretanto, neste caso os autores preferem separar os parâmetros relacionados com o eletrodo dos parâmetros relacionados à interface eletrodo / solução. Seguindo o trabalho de DELOUIS *et al.*, 1996, a contribuição da interface metal / polímero não foi considerada.

Outra aproximação realizada para o tratamento de dados de EIE obtidos para polímeros condutores em camadas não uniformes, como o polipirrol e eletrodos de bicamada do tipo PPy/PPy(PSS⁻), utiliza linhas de transmissão para

simular diversas camadas eletroativas (REN e PICKUP, 2001). Neste modelo (Figura 1.18), os elementos capacitivos e resistivos variam com a distância através da linha de transmissão. Para isso são feitas as seguintes considerações: a condutividade da camada eletroativa é maior que a sua condutividade iônica; uma linha de transmissão com fios de resistência zero representa o rápido transporte eletrônico, enquanto que um caminho resistivo representa o lento transporte iônico.

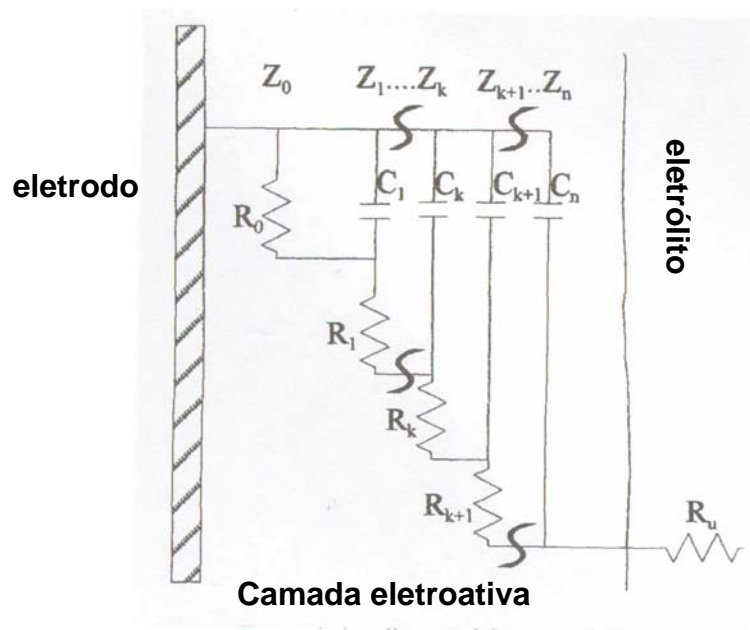


FIGURA 1.18: Modelo de linhas de transmissão adaptado para polímeros condutores (REN e PICKUP, 2001).

No circuito de linhas de transmissão, os capacitores e resistores estão uniformemente distribuídos na camada eletroativa. Desta maneira:

$$C_k = C_{total} / n, \text{ onde } C_{total} = \sum C_k \text{ e}; \quad (2,3)$$

$$R_k = R_{total} / n, \text{ e } R_{total} = \sum R_k \quad (4,5)$$

são a capacitância e a resistência iônica da camada eletroativa respectivamente. Na interface eletrodo/camada eletroativa ocorre apenas transporte de elétrons, na interface camada eletroativa/eletrólito ocorre apenas transporte iônico. Ou seja, este circuito é meramente uma repetição de um capacitor e um resistor em série que se combinam em paralelo com outro conjunto de capacitor e resistor em série.

CAPÍTULO 2

MATERIAL E MÉTODOS

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica utilizada na preparação e caracterização dos filmes poliméricos é apresentada na Figura 2.1. Consiste em uma célula de vidro convencional, de um único compartimento com capacidade de aproximadamente 50 mL, entrada para quatro eletrodos (eletrodo de trabalho, referência e dois eletrodos auxiliares) e sistema borbulhador de nitrogênio.

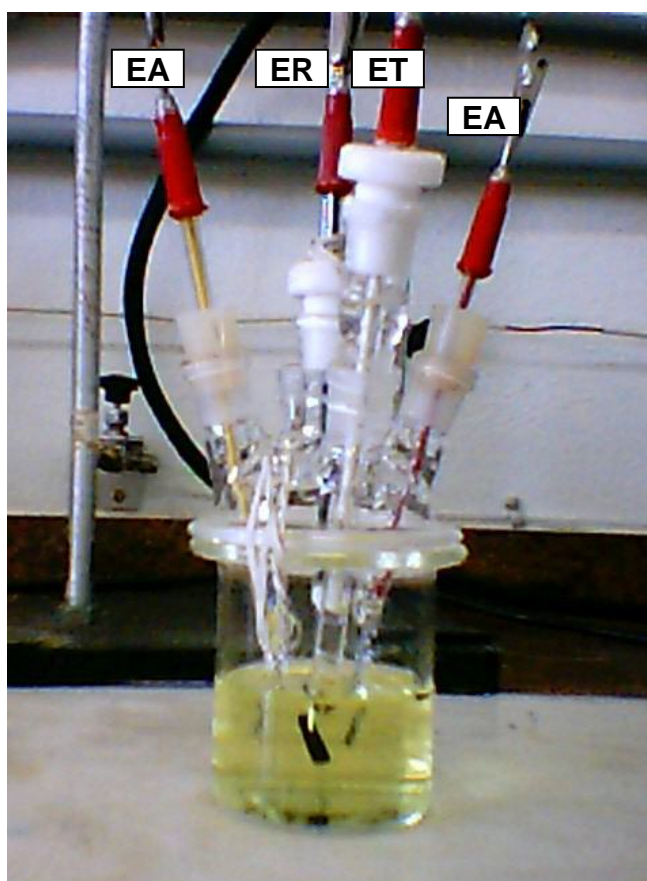


FIGURA 2.1: Fotografia da célula eletroquímica utilizada, indicando a posição do eletrodo de trabalho (ET), de referência (ER) e dos eletrodos auxiliares (EA).

Para a realização dos testes de carga e descarga em atmosfera de argônio, realizados dentro de uma câmara de atmosfera controlada, foi utilizada a célula eletroquímica apresentada na Figura 2.2, com abertura central para a entrada do eletrodo de trabalho e duas aberturas laterais para a entrada do eletrodo auxiliar e eletrodo de referência, neste caso, ambos constituídos por uma fita de Li metálico.

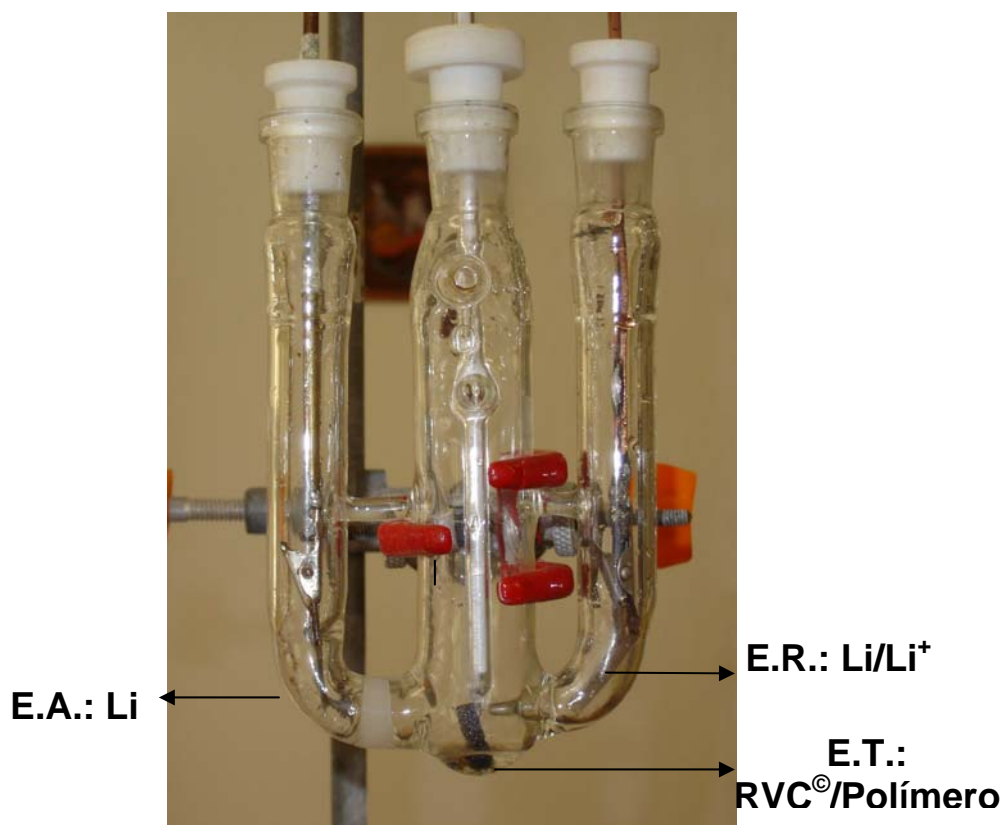


FIGURA 2.2: Fotografia da célula eletroquímica utilizada para testes de carga e descarga realizados dentro da câmara de atmosfera controlada.

Antes de serem utilizadas, as células eletroquímicas foram limpas com solução de KOH alcoólico e, em seguida, com solução sulfonítrica ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2:1 v/v) ou solução ácida de permanganato (KMnO_4 em H_2SO_4). Na preparação de todas as soluções aquosas e na limpeza dos materiais foi utilizada água deionizada de MILLI-Q.

2.2 – Eletrodos

2.2.1 – Eletrodo de Trabalho

Foram testados dois tipos de RVC: 80 e 50 PPI. O eletrodo de trabalho foi confeccionado com um pedaço de aproximadamente 1,0 cm x 1,0 cm de RVC, e diversas espessuras foram testadas, a partir da espessura mínima indicada pelo fabricante, de 1/16" (0,28 cm) até 3/4" (2,0 cm). A área real do eletrodo foi calculada com base no trabalho de FRIEDRICH *et al.*, 2004, a partir do valor da área superficial específica para o RVC com diferentes porosidades e do volume calculado a partir das dimensões de cada eletrodo. O contato foi feito através de um fio de platina soldado a um fio de cobre, conforme mostra a Figura 2.3.

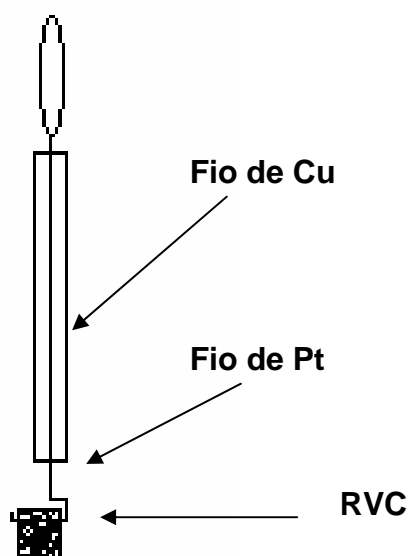


FIGURA 2.3: Montagem do eletrodo de trabalho.

Há vários procedimentos recomendados como pré-tratamento para a ativação de carbono vítreo. Alguns procedimentos foram realizados a fim de obter um melhor substrato e estão descritos detalhadamente no item 2.4.1. Após o pré-tratamento, os eletrodos eram deixados na presença do eletrólito, por no mínimo 1 h antes da sua utilização, evitando a entrada de ar nos poros.

2.2.2 – Eletrodo de referência

Todas as medidas eletroquímicas realizadas neste trabalho, exceto para o pré-tratamento do RVC e para os testes de carga / descarga, foram feitas com o eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência. Este eletrodo foi confeccionado segundo o esquema da Figura 2.4a. Durante as medidas, o eletrodo foi mantido separado da solução eletrolítica por meio de uma camisa de vidro contendo cloreto de potássio saturado e o contato elétrico estabelecido através de uma placa de vidro sinterizado ou por um fio de platina soldado na ponta do copo de vidro.

Para a análise do melhor procedimento de pré-tratamento do RVC foi utilizado o Eletrodo de Hidrogênio na Mesma Solução (EHMS), obtido através da formação eletrolítica de gás hidrogênio na solução do eletrólito (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), antes da sua utilização, conforme o esquema da Figura 2.4b.

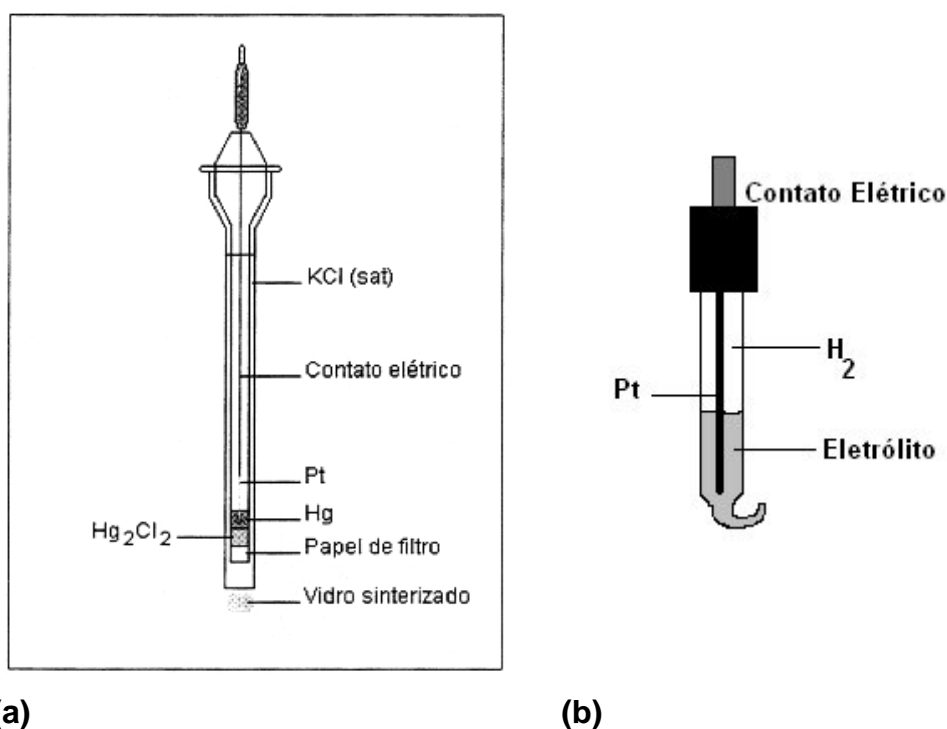


FIGURA 2.4: Eletrodos de referência utilizados: (a) calomelano saturado, (b) hidrogênio na mesma solução.

Para os testes de carga / descarga, uma fita de lítio, mergulhada em solução de LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em carbonato de propileno foi utilizada como eletrodo de referência.

2.2.3 – Eletrodo Auxiliar

Devido à grande área do eletrodo de trabalho, para a deposição dos polímeros foram utilizados dois eletrodos auxiliares, que consistiam em redes de platina soldadas ao contato elétrico (fio de Cu) (Figura 2.5a), colocados de frente para as duas faces do eletrodo de carbono.

Para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi utilizada uma rede de Pt como eletrodo auxiliar, em forma cilíndrica capaz de envolver todo o eletrodo de trabalho, conforme mostra a Figura 2.5b.



FIGURA 2.5: Eletrodos de platina utilizados como eletrodos auxiliares para deposição dos polímeros (a) e para os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (b).

2.3 – Equipamentos

Todas as medidas envolvendo eletropolimerização e testes de estabilidade eletroquímica foram feitas através de voltametria cíclica, utilizando um potenciostato / galvanostato EG&G PARC, modelo 273 A, interfaciado a um microcomputador PC Pentium 200 MHz.

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos utilizando um potenciostato / galvanostato da marca ECOCHEMIE / AUTOLAB, modelo PGSTAT 30 com um módulo analisador de resposta em frequência FRA (DSG e ADC), interfaceado a um microcomputador PC Pentium 200 MHz.

A caracterização dos polímeros produzidos pela síntese química foi realizada em um espectrofotômetro Bomem, modelo MB-102, por transmitância, utilizando-se pastilha de KBr com a amostra pulverizada. A região explorada foi de 4000 a 300 cm^{-1} .

A caracterização morfológica, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e elementar dos eletrodos, por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), foi feita em um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo DSM960, com ampliações de 100, 500 e 1000 vezes. Todas as amostras estudadas foram recobertas com um depósito de ouro para melhorar sua condutividade elétrica e portanto, a imagem obtida. Foram feitas fotomicrografias do substrato sem depósito e com filmes de polianilina e polipirrol depositados pelos métodos químico e eletroquímico. Devido à estrutura esponjosa do RVC, foram feitas micrografias da parte mais externa do eletrodo e, para a verificação da deposição dos polímeros em toda a área útil do eletrodo, também foi analisada a região interna. Isso foi feito através de um corte longitudinal no eletrodo, focalizando o feixe no centro deste corte.

2.4 – Metodologias Experimentais

2.4.1 – Estudo do Eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado (RVC)

Foram testados dois eletrodos de RVC com diferentes porosidades: 50 e 80 PPI, para a escolha do melhor eletrodo para a deposição dos polímeros. Foram estudadas características como molhabilidade, capacitância e área eletroquímica.

A molhabilidade foi testada a partir do procedimento proposto por FRYSZ *et al.*, 1997, que consiste na pesagem sucessiva de amostras do RVC imersas no eletrólito por diferentes tempos. Foram feitos testes com um solvente orgânico (carbonato de propileno) e uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹.

A capacitância foi estudada a partir da técnica de voltametria cíclica. Através deste método, o potencial dos eletrodos era ciclado em ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹ dentro de um intervalo em que não eram observadas correntes faradaicas em diferentes velocidades de varredura. A partir das definições de velocidade de varredura (v) e capacitância (C) (BARD e FAULKNER, 1980), tem-se que:

$$C = \frac{dQ}{dE} \text{ e } v = \frac{dE}{dt}, \text{ onde } i = \frac{dQ}{dt} \quad (6,7,8)$$

Assim:

$$C = \frac{i \cdot dt}{v \cdot dt} = \frac{i}{v} \Rightarrow i = C \cdot v \quad (9,10)$$

ou seja, a capacitância é o coeficiente de proporcionalidade entre a corrente capacitiva e a velocidade de varredura e pode ser obtida através do coeficiente angular de um gráfico de corrente capacitiva vs. velocidade de varredura, para valores obtidos num determinado potencial no qual não ocorram processos faradaicos. Para os testes com RVC, o potencial escolhido foi 0,8 V (vs. SCE).

A influência das diferentes formas de pré-tratamento dos eletrodos de RVC no seu comportamento eletroquímico foi estudada por voltametria cíclica e por espectroscopia de impedância eletroquímica. Para isso foram preparadas quatro amostras com diferentes tratamentos:

- a) Sem pré-tratamento;

- b) Tratamento químico em $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v/v) a $80\text{ }^\circ\text{C}$, segundo metodologia já adotada para o tratamento químico de substratos de fibra de carbono (ANDRADE, 1998; CANOBRE 2001 e 2004; DAVOGLIO, 2004);
- c) Tratamento eletroquímico anódico, através da imposição de uma corrente de $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ENGSTRON, 1982);
- d) Tratamento eletroquímico anódico, seguido do tratamento eletroquímico catódico (através da imposição de uma corrente de $-1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (ENGSTRON, 1982);

Foi estudada a atividade destes eletrodos para a reação redox Fe(II)/Fe(III) através de voltametria cíclica numa solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre os potenciais $0,3\text{ V}$ e $1,1\text{ V}$ (vs. EHMS). As análises para a resposta em frequência destes eletrodos foram realizadas na mesma solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Foi utilizado um intervalo de frequência entre 10 mHz e 10 kHz , aplicando-se um potencial de perturbação a. c. de 5 mV (rms). As respostas em frequência foram medidas sob condições potencioestáticas em potenciais d.c. iguais ao potencial de equilíbrio medido no primeiro ciclo da voltametria cíclica.

A resposta dos eletrodos foi otimizada a partir de estudos de voltametria cíclica e EIE em eletrodos de RVC com várias espessuras: $1/16''$ ($0,28\text{ cm}$), $1/8''$ ($0,56\text{ cm}$), $1/4''$ ($1,12\text{ cm}$) e $3/4''$ ($2,0\text{ cm}$). Foram estudadas as correntes de pico e cargas anódicas e catódicas dos voltamogramas cíclicos dos diferentes eletrodos de polianilina depositada sobre RVC por métodos químico e eletroquímico, assim como os parâmetros elétricos obtidos através de EIE. Os procedimentos detalhados das deposições química e eletroquímica de polianilina sobre RVC encontram-se na seção seguinte.

2.4.2 – Preparação dos Eletrodos RVC-Polímero

Foram preparados filmes de polianilina e de polipirrol sobre RVC 80 PPI. Cada polímero foi sintetizado utilizando técnicas químicas e eletroquímicas, que serão descritas a seguir.

Os filmes de polianilina produzidos pelo método eletroquímico foram depositados sobre o RVC, através de voltametria cíclica em H_2SO_4 $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com

borbulhamento de nitrogênio. Foram realizados 3 ciclos de iniciação entre os potenciais -0,3 V e 0,8 V vs. SCE a 2 mV.s^{-1} , devido às observações discutidas no item 1.1. Em seguida, foram realizados 300 ciclos entre os potenciais -0,3 V e 0,69 V vs. SCE a 100 mV.s^{-1} , seguindo metodologia já otimizada anteriormente para o substrato de fibra de carbono (ANDRADE *et al.*, 1998). Esta metodologia foi testada em substratos com diferentes espessuras (1/16", 1/8", 1/4" e 3/8") para a determinação de uma espessura ótima, na qual o efeito da maior área não sofresse restrições de molhabilidade e difusão do eletrólito devido ao aumento da espessura. As espessuras foram medidas em polegadas por ser a unidade padrão utilizada pelo fabricante e variaram a partir de 1/16" por ser o valor mínimo recomendado.

A polianilina dopada com o ânion polimérico poliestireno sulfonato (PSS⁻) foi produzida utilizando-se uma metodologia semelhante, com apenas um ciclo de iniciação, 150 ciclos de deposição a 50 mV.s^{-1} e adicionando-se poliestireno sulfonato de sódio (NaPSS) 5 mmol.L^{-1} à solução de anilina em H_2SO_4 , conforme proposto por DING e PARK, 2003. Eletrodos bicamada do tipo RVC/Pani/Pani(PSS) foram produzidos a partir de 75 ciclos de deposição de polianilina, a 50 mV.s^{-1} , seguidos de mais 75 ciclos de deposição de polianilina na presença de PSS⁻, também a 50 mV.s^{-1} .

Para a síntese química de polianilina, foi usada a metodologia proposta por HUANG e KANER, 2004. Nesta metodologia, conhecida como polimerização interfacial, o monômero e o oxidante são dissolvidos em diferentes solventes imiscíveis (geralmente o monômero numa fase orgânica e o oxidante em fase aquosa) e a polimerização ocorre na interface das duas soluções. Para obter a solução contendo o monômero, foram dissolvidos 32 mmol de anilina em 100 mL de diclorometano. Utilizou-se como agente oxidante uma solução de 8 mmol de persulfato de amônio em 100 mL de H_2SO_4 1 mol.L^{-1} . A reação foi realizada em um béquer de 500 mL por 24 h, sem a necessidade de controle de temperatura.

Este procedimento produziu um pó verde que foi filtrado em funil de Buchner e em seguida tratado com uma solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ até ser notada a variação de cor para azul; o material resultante foi seco a vácuo a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A deposição em RVC foi feita através do método de evaporação do solvente, isto é, dissolvendo-se a polianilina em 1-metil-2-pirrolidona (NMP) e deixando a solução em contato com o carbono por 24 h, sendo então aquecido até a total evaporação do

solvente. Para os testes eletroquímicos, a polianilina foi novamente dopada em solução ácida.

O polipirrol foi produzido através da oxidação eletroquímica de uma solução contendo pirrol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte em acetonitrila e 1% de água, com borbulhamento de nitrogênio. O método utilizado foi o potenciostático (cronoamperometria), aplicando-se um potencial de $0,8 \text{ V vs. SCE}$ durante 2500 s (DAVOGLIO, 2004).

Para a produção de polipirrol dopado com PSS^- substituiu-se o LiClO_4 por NaPSS $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ na solução descrita. Para a produção dos eletrodos bicamada do tipo RVC/PPy/PPy(PSS), o polipirrol foi depositado sobre o RVC por 1250 s , e em seguida, foi realizado o procedimento de deposição de PPy em presença de PSS^- por mais 1250 s .

Para a síntese química do polipirrol utilizou-se o procedimento proposto por PARK *et al.*, 2002, por meio do qual o polímero já é formado diretamente sobre a superfície do eletrodo de RVC. Foram realizados os mesmos ciclos mostrados na Tabela 1.2, mas utilizou-se como agente oxidante uma solução de FeCl_3 1 mol.L^{-1} em metanol. Para a síntese química de polipirrol dopado com PSS^- foi adicionado NaPSS $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à solução oxidante.

2.4.3 – Testes Eletroquímicos

Todos os filmes poliméricos produzidos sobre a superfície do RVC foram submetidos a testes de estabilidade eletroquímica, através de voltametria cíclica em um eletrólito recém preparado (livre de monômero). Foram realizados 200 ciclos a 100 mV.s^{-1} , acompanhando-se a carga elétrica associada aos picos de oxidação e redução. Os limites de potencial anódico e catódico foram os mesmos usados na síntese eletroquímica da polianilina. Para o estudo dos eletrodos de polipirrol, foram usados os limites: $-0,3 \text{ V}$ e $0,8 \text{ V vs. SCE}$.

As análises para a resposta em frequência dos filmes de polianilina e polipirrol depositados sobre RVC foram realizadas nas mesmas soluções de eletrossíntese (na ausência do monômero). Foi utilizado um intervalo de frequência entre 10 mHz e 10 kHz , aplicando-se um potencial de perturbação a.c. de 10 mV (rms). As respostas em frequência foram medidas sob condições potenciostáticas

em potenciais d. c. iguais a -0,2 V até 0,6 V (vs. SCE) em intervalos de 0,1 V para a polianilina, e 0,4 V, 0,6 V e 0,8 V (vs. SCE) para o polipirrol. Um tempo de 600 s era esperado a cada novo potencial antes de submeter o eletrodo à perturbação a.c., para a garantia de um perfeito estado estacionário (ANDRADE, 1998). Os dados de EIE foram analisados a partir da simulação do espectro de impedância com circuitos elétricos, através do método dos mínimos quadrados não lineares (NLLS) desenvolvido por BOUKAMP, 1989.

Os testes de carga e descarga foram realizados em uma câmara de atmosfera de argônio controlada, a temperatura de 25 °C (LABCONCO), usando um potenciostato / galvanostato PAR 263A, conforme mostra a Figura 2.6. O eletrodo auxiliar e o eletrodo de referência (Li/Li⁺) foram um fio de lítio metálico imerso no mesmo eletrólito utilizado para os testes: LiClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em carbonato de propileno (PC).

Antes e após os ciclos de carga e descarga, foram realizados dois ciclos de voltametria cíclica, a 1 mV.s⁻¹ entre 2,5 V e 3,8 V (vs. Li/Li⁺), para verificação de alterações no comportamento eletroquímico dos eletrodos. Os processos de carga e descarga foram conduzidos nas densidades de corrente de 100 mA, 10 mA e 1 mA. Os filmes foram carregados até um potencial de 3,8 V e descarregados até 2,5 V, durante 50 ciclos.



FIGURA 2.6: Câmara de atmosfera controlada utilizada para os experimentos de carga / descarga.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTUDO DO SUBSTRATO DE CARBONO (RVC)

Por se tratar de um material pouco utilizado como substrato para a deposição de polímeros condutores, a primeira parte deste trabalho é dedicada à caracterização eletroquímica e morfológica do RVC. Foram realizados alguns testes eletroquímicos para a escolha da porosidade a ser utilizada e testes de molhabilidade para investigar o acesso do eletrólito a toda a superfície do substrato.

A morfologia do RVC foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para posterior comparação com a morfologia dos polímeros depositados. A Figura 3.1 mostra as fotomicrografias do RVC 80 PPI obtidas com uma ampliação de 100 e 1000 vezes. Observa-se uma estrutura esponjosa, com alta área superficial e uma distribuição uniforme de poros de diâmetro $\approx 200 \mu\text{m}$. Por outro lado, a superfície formada pelo carbono vítreo (Figura 3.1b) é extremamente lisa, ou seja, apresenta uma baixíssima rugosidade superficial, conforme descrito por WANG, 1981. Esta característica faz com que as correntes de fundo sejam minimizadas e dificulta a adsorção de espécies contaminantes.

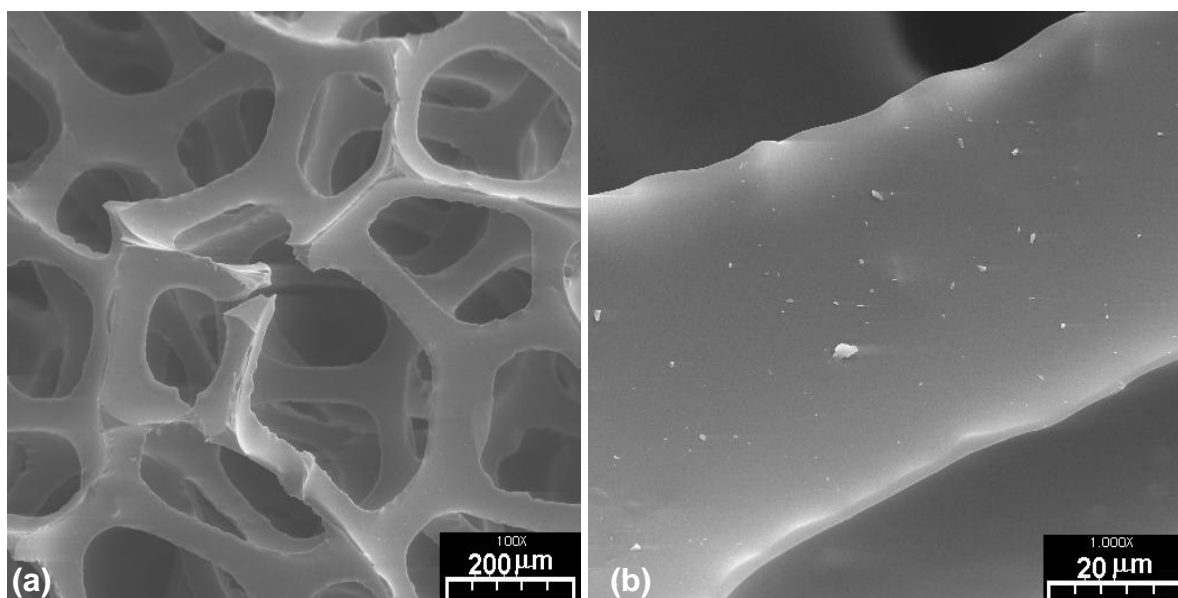


FIGURA 3.1: Fotomicrografias de MEV do RVC 80 PPI obtidas com ampliações de (a) 100 vezes e (b) 1000 vezes.

3.1.1 – Molhabilidade e Área Ativa

A estrutura esponjosa do RVC, conforme apresentada na Figura 3.1, sugere uma certa dificuldade de acesso do eletrólito à superfície do substrato, principalmente para eletrólitos com alta tensão superficial. Para verificar a influência da porosidade do RVC na sua molhabilidade, foram feitos testes, sugeridos por FRYSZ *et al.*, 1997, com um eletrólito aquoso (H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹) e um solvente orgânico (carbonato de propileno (CP)) em substratos com 50 e 80 PPI. Estes testes foram feitos verificando-se a variação da massa de um eletrodo de RVC com o tempo de imersão no eletrólito, onde foi verificado que a alta tensão superficial da solução de H_2SO_4 dificulta a entrada do solvente pelos poros, principalmente para o caso do RVC 80 PPI (poros menores), fato facilmente observável pela dificuldade de imersão do substrato na solução de estudo.

Mesmo considerando que o RVC com maior porosidade apresenta dificuldade na molhabilidade com solução de ácido sulfúrico, outros testes foram feitos para selecionar qual porosidade seria a mais adequada. A capacitância das duas amostras de RVC (50 e 80 PPI) foi medida através de voltametria cíclica, conforme explicado no item 2.4.1. A partir de varreduras realizadas para os dois eletrodos entre -1,0 V e 1,2 V (vs. SCE) em H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹, definiu-se como faixa de potencial a ser estudada a região entre 0,6 e 1,1 V (vs. SCE) por estar livre de processos faradaicos.

A Figura 3.2 mostra os voltamogramas obtidos para os dois tipos de RVC estudados, sem nenhum tipo de pré-tratamento. A partir destes gráficos, foram escolhidas as correntes instantâneas no potencial 0,8 V, onde pode-se perceber um comportamento capacitivo. A Tabela 3.1 mostra os valores de corrente obtidos neste potencial para os dois tipos de RVC.

TABELA 3.1: Correntes capacitivas obtidas a 0,8 V (vs.SCE) em diferentes velocidades de varredura (v) para RVC 80 e 50 PPI a partir de experimentos de voltametria cíclica.

$v / \text{mV.s}^{-1}$		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$I (\mu\text{A})$	RVC 80 PPI	104,9	178,9	249,1	322,3	503,5	632,0	766,6	-	-	1550
	RVC 50 PPI	8,885	12,93	16,65	20,26	23,93	27,67	31,28	35,12	39,29	43,62

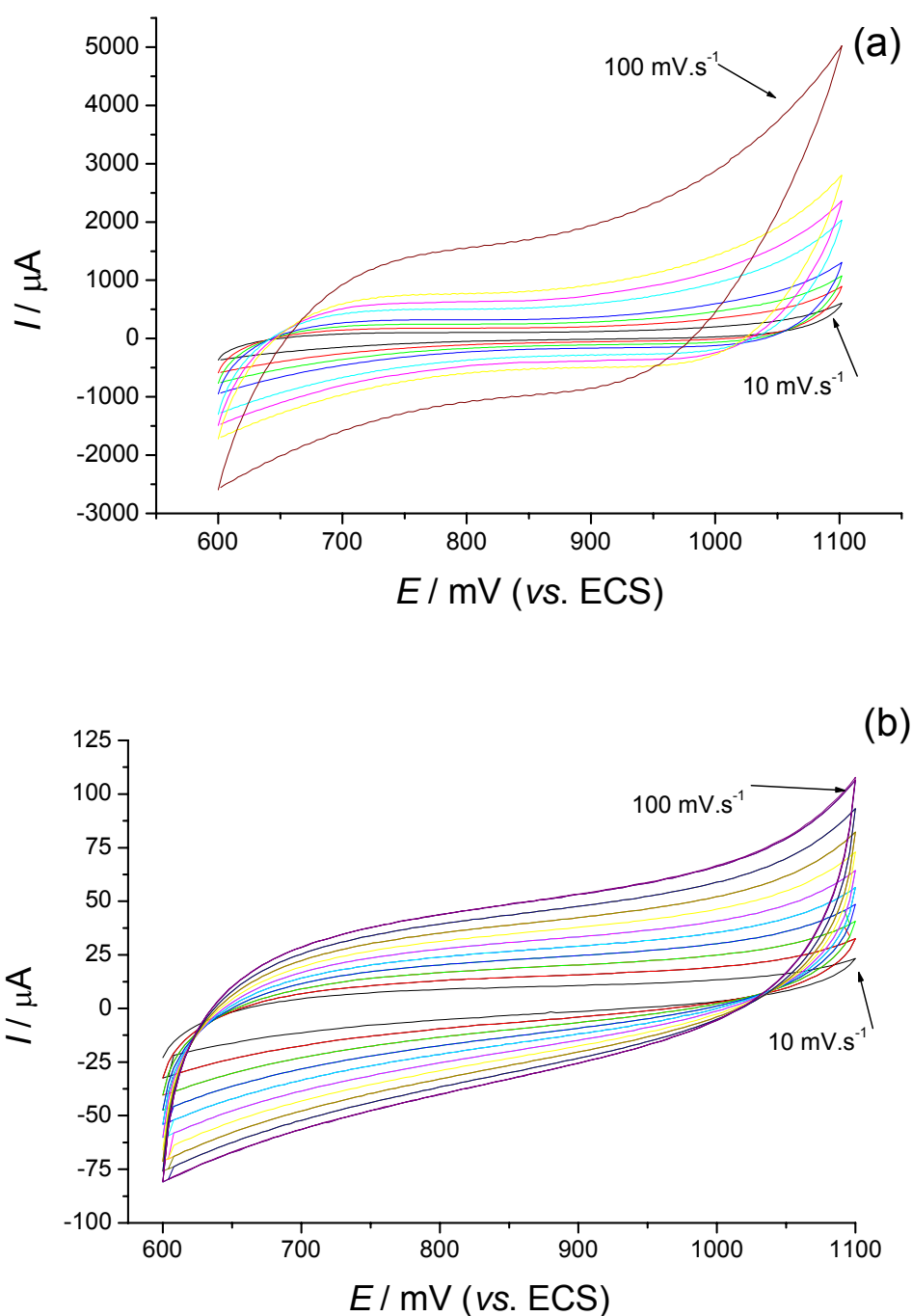


FIGURA 3.2: Voltametria cíclica entre 0,6 V e 1,1 V (vs. SCE) em H_2SO_4 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a diferentes velocidades de varredura, para o RVC (a) 80 PPI e (b) 50 PPI.

Os valores de corrente obtidos foram divididos pela área geométrica de cada eletrodo, gerando valores de densidade de corrente capacitiva. A área geométrica do eletrodo é a área calculada a partir do comprimento de cada lado do eletrodo. Para o RVC 80 PPI a área geométrica era 3,91 cm^2 e para o RVC 50 PPI era 6,24 cm^2 . Os valores de densidade de corrente foram usados para a construção

de um gráfico de densidade de corrente em função da velocidade de varredura, cujo coeficiente angular da reta resultante deve ser igual à capacitância do eletrodo. Os gráficos gerados encontram-se na Figura 3.3, onde a regressão linear foi simulada pelo software Origin© 6.0.

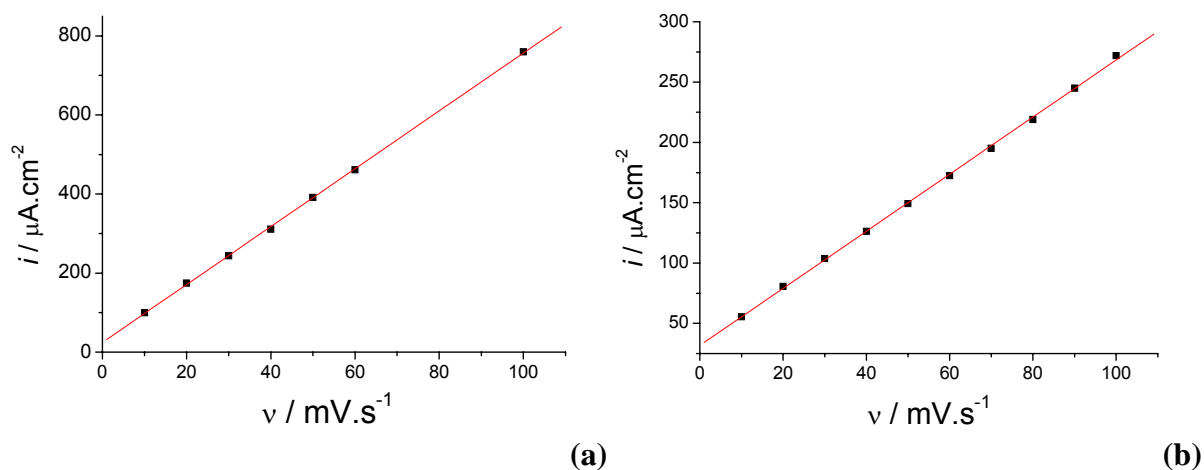


FIGURA 3.3: Gráficos de densidade de corrente vs. velocidade de varredura obtidos para o RVC (a) 80 PPI e (b) 50 PPI.

A partir da regressão linear, obteve-se os seguintes valores de capacitância para os eletrodos de RVC:

RVC 80 PPI – $1,87 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$

RVC 50 PPI – $0,380 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$

Comparando-se esses valores com os da capacidade de uma interface metal polido / solução, por exemplo: Pt / eletrólito (onde a área geométrica é igual à área real do eletrodo), da ordem de $2 - 6 \cdot 10^{-6} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$, pode-se inferir que a área ativa dos eletrodos de RVC é maior que sua área geométrica. Entre os dois eletrodos estudados, a maior área ativa foi obtida com o eletrodo de 80 PPI, com tamanho de poros menores, e portanto, maior quantidade de carbono vítreo em sua estrutura. Além da maior área ativa, o RVC 80 PPI apresenta maior facilidade na construção de eletrodos de trabalho, uma vez que sua resistência mecânica é maior, fixa-se mais facilmente ao fio de platina, proporcionando um melhor contato elétrico. Portanto, a partir destas observações o RVC 80 PPI foi o escolhido para o uso como substrato.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de RVC 80 PPI foi estudado para diferentes espessuras do substrato: 1/16", 1/8", 1/4" e 3/8". A Figura 3.4 mostra as correntes de fundo (não-faradaicas) nos voltamogramas cíclicos obtidos para amostras de RVC em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, a 100 mV.s⁻¹ entre -0,3 V e 0,69 V (vs. SCE).

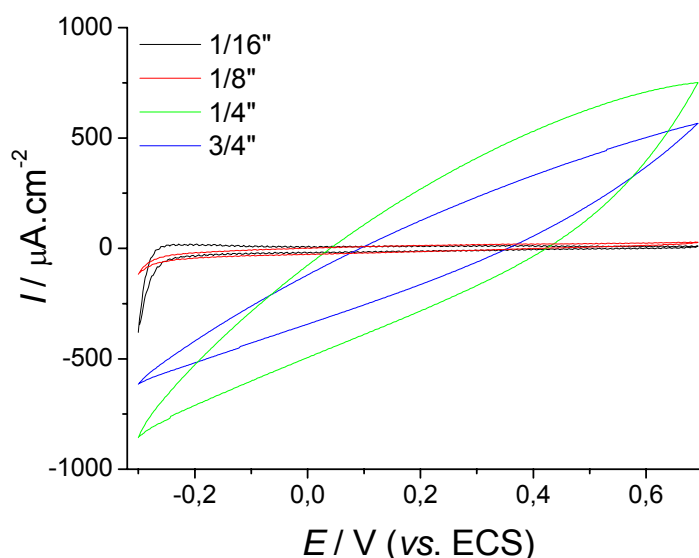


FIGURA 3.4: Voltametria cíclica de eletrodos de RVC (espessuras indicadas no gráfico). 10^o ciclo em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ a 100 mV.s⁻¹.

Conforme mostra a Figura 3.4, o eletrodo com menor espessura (1/16") apresenta um comportamento capacitivo com correntes na ordem de 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Com o aumento da espessura do eletrodo, o perfil voltamétrico vai tornando-se mais resistivo e observa-se um grande aumento nas correntes a partir da espessura de 1/4", provavelmente devido à resistência ôhmica no interior do eletrodo. Para uma melhor visualização, a Tabela 3.2 mostra os valores de carga obtidos nas varreduras anódica e catódica para cada espessura estudada. A carga acumulada aumenta com o aumento da espessura devido à porosidade do RVC, que confere um aumento da área real do eletrodo. Entretanto, a Figura 3.4 e a Tabela 3.2 mostram uma característica interessante: um aumento abrupto entre os valores de corrente e carga observados entre os eletrodos de 1/8" e 1/4", sugerindo uma maior influência dos efeitos de queda de potencial e penetração de corrente observados por DOHERTY *et al.*, 1996 e LANZA e BERTAZZOLI, 2000, nos eletrodos mais espessos.

TABELA 3.2: Valores de densidade de carga* obtidos para o 10^o ciclo das varreduras anódica e catódica de eletrodos de RVC com diferentes espessuras, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 100 mV.s⁻¹ entre -0,3 e 0,69 V (vs. SCE).

Espessura	Q ⁺ / mC.cm ⁻²	Q ⁻ / mC.cm ⁻²
1/16"	0,0980	0,241
1/8"	0,146	0,249
1/4"	3,79	4,36
3/8"	2,66	3,15

*Os valores de densidade de carga foram obtidos considerando a área superficial específica do RVC 80 PPI (50 cm⁻¹).

Os resultados acima foram obtidos para os eletrodos de RVC sem nenhum tipo de pré-tratamento. Como já observado, o pré-tratamento de eletrodos de carbono vítreo é essencial para sua ativação. Portanto, devido à estrutura tri-dimensional particular do RVC, o procedimento de pré-tratamento ideal foi investigado a fim de verificar seu efeito na ativação do material, assim como sua eficiência ao longo da espessura do eletrodo.

3.1.2 – Efeito do Pré-Tratamento

O efeito da ativação do RVC com diferentes formas de pré-tratamento foi investigada, para as diferentes espessuras, através do estudo da reação redox do par Fe(CN)₆^{4-/3-} por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para isso, foram preparadas quatro amostras de RVC, nas condições apresentadas no item 2.4.1:

- sem pré-tratamento químico;
- com pré-tratamento químico;
- com pré-tratamento eletroquímico anódico; e
- com pré-tratamento eletroquímico anódico e catódico

3.1.2.1 – Tratamento Químico

Eletrodos de RVC, com diferentes espessuras (1/8" e 3/8"), foram imersos em uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v/v) a $80\text{ }^\circ\text{C}$, por aproximadamente 1 h. Para avaliar a eficiência deste procedimento, os eletrodos foram utilizados como substratos para a reação redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ numa solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$, e estudados através de voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A voltametria cíclica foi utilizada para a determinação do potencial de equilíbrio de cada sistema, através do valor médio entre os potenciais de pico anódico e catódico. Os espectros de EIE foram obtidos nos potenciais de equilíbrio de cada sistema, medidos previamente. A Figura 3.5 mostra o primeiro ciclo da voltametria cíclica a 50 mV.s^{-1} , antes e após o pré-tratamento químico, assim como os espectros de EIE no plano complexo (Diagrama de Nyquist).

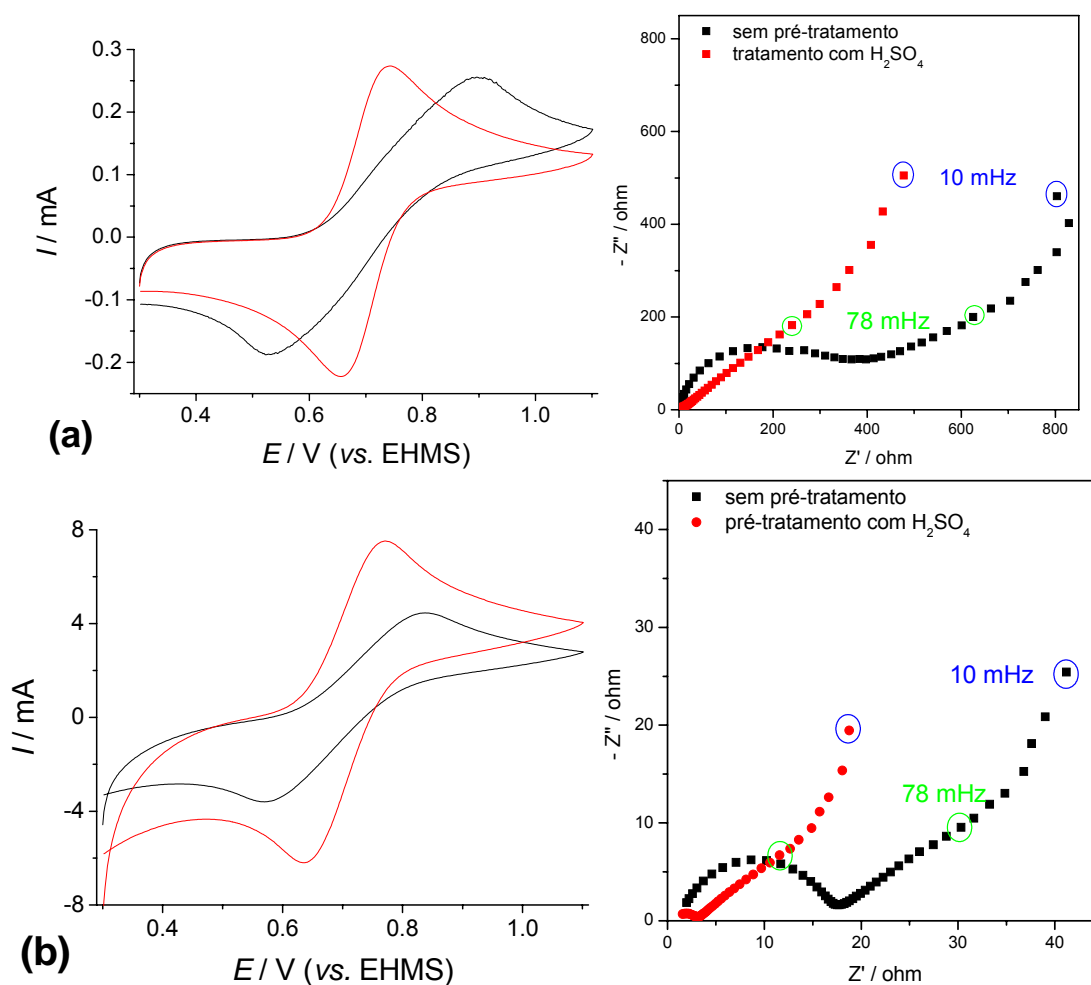


FIGURA 3.5: Esquerda: Voltametrias cíclicas a 50 mV.s^{-1} (1º ciclo); e direita: Diagramas de Nyquist dos eletrodos de RVC (a) 1/8" e (b) 3/8" em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mmol.L^{-1} e H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$, antes (preto) e após (vermelho) o pré-tratamento químico.

Nos dois casos é possível observar o efeito do pré-tratamento químico no aumento das correntes de pico da reação estudada. Ainda, o efeito positivo do pré-tratamento químico pode ser observado pela aproximação dos potenciais de pico anódico e catódico, indicando que o sistema tornou-se mais reversível. Entretanto, com o aumento da espessura dos eletrodos, este efeito torna-se menos evidente.

Os espectros de EIE mostram claramente um deslocamento para regiões de menor impedância no Diagrama de Nyquist, após o pré-tratamento dos substratos. Deve-se observar, entretanto, que os maiores valores de corrente (nos voltamogramas cíclicos) e menores valores de impedância, observados na Figura 3.5 para o eletrodo mais espesso, são devidos à maior área do substrato.

Os resultados de EIE foram tratados a partir da simulação do espectro de impedância com circuitos elétricos, através do método dos mínimos quadrados não lineares (NLLS) desenvolvido por BOUKAMP, 1989. A Figura 3.6 mostra os gráficos de variação do módulo de impedância e do ângulo de fase com a frequência (Diagramas de Bode), comparando os resultados experimentais com os resultados simulados, para os dois eletrodos. A Figura 3.7 mostra o circuito elétrico equivalente que melhor se ajustou aos dados experimentais, e a Tabela 3.3 mostra os valores obtidos para cada parâmetro investigado.

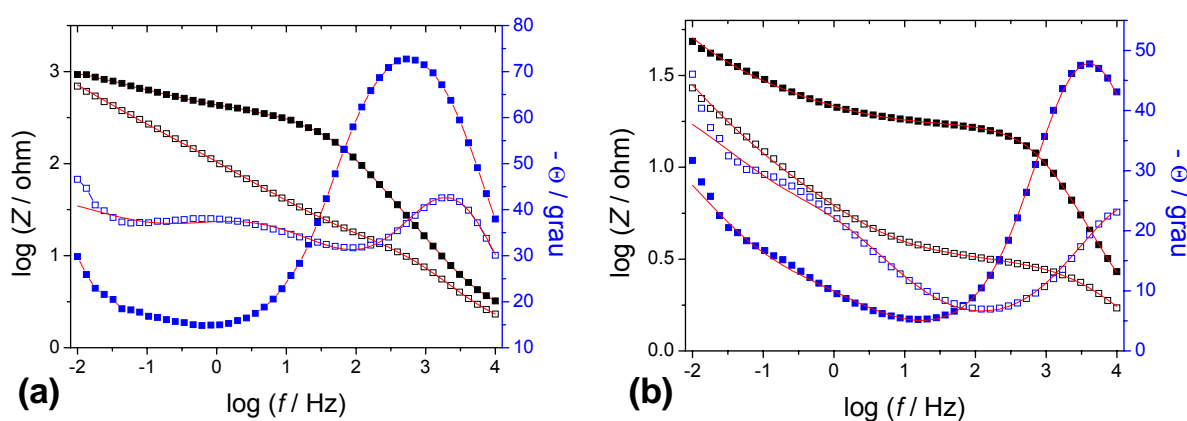


FIGURA 3.6: Diagramas de Bode obtidos para os eletrodos de RVC (a) 1/8" e (c) 3/8" em $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, antes (símbolo fechado) e após (símbolo aberto) o pré-tratamento químico. As linhas representam os resultados simulados a partir do circuito da Figura 3.8.

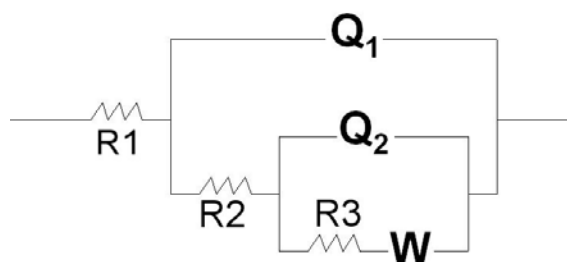


FIGURA 3.7: Circuito elétrico equivalente cuja resposta foi ajustada aos resultados de EIE dos eletrodos de RVC com e sem pré-tratamento como substrato da reação redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$.

Para as condições do experimento, o espectro de EIE resultante para um eletrodo plano deveria ser representado por um circuito do tipo Randles, ou seja: uma resistência, representando a resistência ôhmica do sistema, muitas vezes referida apenas como resistência da solução, em série com um capacitor, representando o acúmulo de espécies carregadas na interface metal / solução em paralelo à resistência à transferência de carga. O capacitor também pode ser substituído por um CPE, representado pela letra Q. Entretanto, um comportamento difusional das espécies eletroativas é freqüentemente observado em eletrodos porosos de carbono, de maneira que um elemento difusional de Warburg é adicionado em série à resistência à transferência de carga (BECKER e JÜTTNER, 2003). Para o RVC não foi possível ajustar os dados experimentais para um circuito simples. Neste caso, um circuito RQ paralelo foi também considerado, representando a observação de uma contribuição diferenciada para o acúmulo de cargas na superfície externa e interna do RVC.

O circuito da Figura 3.7 diferencia-se do proposto para eletrodos porosos por HITZ e LASIA, 2001 (Figura 1.6) devido à diferente natureza dos poros. No sistema estudado por HITZ e LASIA, 2001, os poros são microscópicos e formados por paredes finitas que geram um gradiente de concentração de espécies eletroativas no seu interior. Os poros no RVC são macroscópicos, ou seja, não há formação de gradiente de concentração, entretanto a resistência da solução no interior do RVC aumenta, uma vez que os poros contribuem para o aumento da tortuosidade do meio (RUOTOLO e GUBULIN, 2002).

Assim, no circuito apresentado na Figura 3.7, R_1 e R_2 representam as resistências ôhmicas nas áreas externas e internas do eletrodo, respectivamente; onde espera-se que $R_1 < R_2$ devido ao aumento da tortuosidade do sistema na

região interna do RVC, levando a um aumento na resistência ôhmica total do sistema. Q_1 e Q_2 representam o CPE formado pelo acúmulo de carga na interface eletrodo / solução, também nas superfícies externa e interna, respectivamente. Como o valor do CPE depende da área ativa do material, espera-se que $Q_2 > Q_1$, pois no interior do substrato a área ativa é maior; entretanto, o comportamento de Q_1 é mais próximo ao de um capacitor ideal ($n \approx 1$), por ser a interface mais próxima a uma interface plana. R_3 representa a resistência à transferência de carga para o par redox estudado e W o elemento difusional de Warburg, que representa a difusão semi-infinita de espécies nos poros do eletrodo.

A Tabela 3.3 mostra os valores calculados para cada parâmetro nos eletrodos estudados. Entretanto, deve-se observar que estes valores não foram normalizados pela área dos eletrodos. Desta maneira, os valores de resistência diminuem com a área do eletrodo, enquanto que o oposto ocorre com os valores de capacitância.

TABELA 3.3: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.8 calculados através do método de simulação NLSS para eletrodos de RVC com diferentes espessuras, antes e após o pré-tratamento químico.

Elemento	RVC 1/8"		RVC 3/8"	
	Sem pré-tratamento	Tratamento químico	Sem pré-tratamento	Tratamento químico
R_1/Ω	2,30	1,64	1,26	0,887
R_2/Ω	26,7	2,70	15,8	1,50
$Q_1/\Omega^{-1}s^n$	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$4,32 \cdot 10^{-5}$	$4,61 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$
n_1	0,914	0,888	0,840	0,802
$Q_2/\Omega^{-1}s^n$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$4,28 \cdot 10^{-2}$	$4,75 \cdot 10^{-2}$
n_2	0,647	0,634	0,661	0,629
R_3/Ω	43,7	9,50	13,2	0,9
$W/\Omega^{-1}s$	$4,84 \cdot 10^{-3}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$7,00 \cdot 10^{-2}$

Os valores apresentados na Tabela 3.3 são condizentes com o circuito descrito e mostram claramente a ativação dos eletrodos de RVC após o tratamento químico com ácido sulfúrico. A redução nos valores de R_3 após o pré-tratamento mostra uma redução na resistência à transferência de carga para o par redox estudado, assim como, o aumento nos valores de Q_1 e Q_2 mostram o aumento da área ativa do substrato. Isso indica que o pré-tratamento químico é um procedimento eficiente para a remoção de espécies adsorvidas à superfície do substrato, desocupando seus sítios ativos para favorecer a reação redox. Também é

observada uma redução na impedância relacionada ao elemento difusional de Warburg, indicando um aumento na difusão das espécies entre os poros do substrato. A redução na resistência à transferência de carga e na impedância de Warburg, assim como o aumento dos valores de Q_1 e Q_2 , podem ser observados para eletrodos finos e espessos, indicando que não há influência da espessura do substrato neste procedimento.

3.1.2.2 – Tratamento Eletroquímico

O procedimento de pré-tratamento eletroquímico foi realizado como proposto por ENGSTROM, 1982, através da imposição de uma corrente anódica seguida pela imposição de corrente catódica (neste caso, sempre gerando uma carga de 1 mC.cm^{-2} em cada etapa), em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Novamente, a eficiência do procedimento foi avaliada através de voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mmol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A Figura 3.8 mostra o primeiro ciclo da voltametria cíclica a 50 mV.s^{-1} , antes do pré-tratamento, após o tratamento eletroquímico anódico e após o tratamento eletroquímico catódico, realizado em seguida; mostra também, os espectros de EIE no plano complexo (Diagrama de Nyquist).

Nos dois casos é possível observar o efeito negativo do pré-tratamento anódico na atividade do eletrodo, indicando a formação de um filme inibidor na superfície do substrato, conforme já sugerido por ENGSTROM, 1982. Entretanto, este filme pode ser removido com o subsequente tratamento catódico, onde a superfície está ativada. Entretanto, o pré-tratamento eletroquímico parece não ser tão eficiente quanto o pré-tratamento químico, uma vez que não foi observado o deslocamento dos potenciais de pico após o tratamento completo e, ainda, o aumento das correntes de pico foi menos evidente.

Os espectros de EIE mostraram um deslocamento para as regiões de maior impedância no Diagrama de Nyquist, quando os eletrodos sofrem apenas o pré-tratamento anódico. Com o tratamento catódico subsequente, observa-se novamente um deslocamento para as regiões de menor impedância, confirmando as relações observadas na voltametria cíclica.

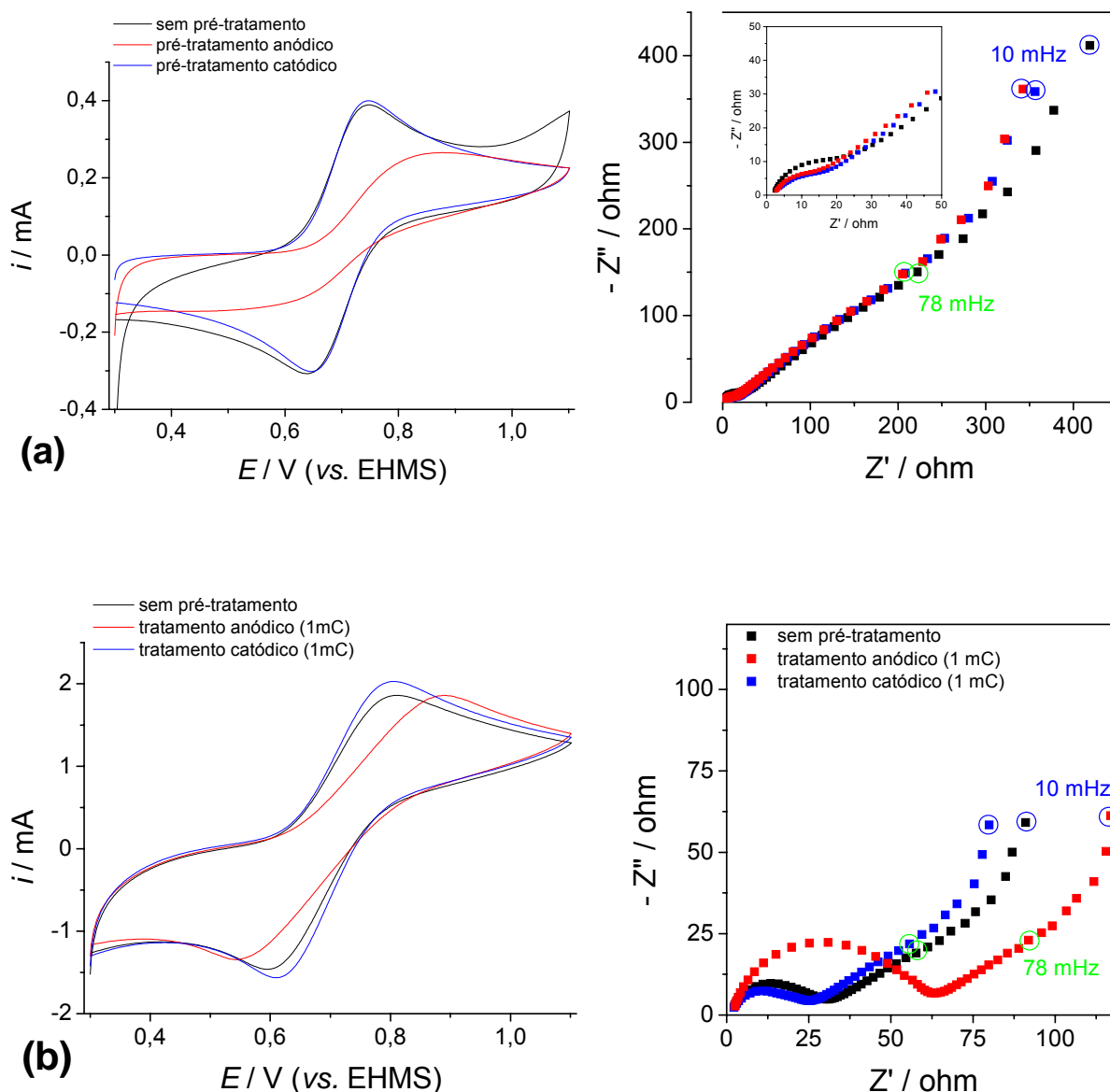


FIGURA 3.8: Esquerda: voltametrias cíclicas a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (1º ciclo) e direita: Diagramas de Nyquist, dos eletrodos de RVC (a) $1/8''$ e (b) $3/8''$ em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, antes (preto) do pré-tratamento, após a tratamento anódico (vermelho), e após o tratamento catódico (azul).

Novamente, os resultados de EIE foram tratados a partir da simulação dos espectros de impedância com o circuito elétrico da Figura 3.7, através do método dos mínimos quadrados não lineares (NLLS). A Figura 3.9 mostra os Diagramas de Bode, comparando os resultados experimentais com os resultados simulados, para os dois eletrodos, antes e após o pré-tratamento eletroquímico completo (após os tratamentos anódico e catódico). A Tabela 3.4 mostra os valores obtidos para cada parâmetro investigado.

TABELA 3.4: Valores dos parâmetros do circuito da Figura 3.7 calculados através do método de simulação NLSS para eletrodos de RVC com diferentes espessuras, antes e após o pré-tratamento eletroquímico.

Elemento	RVC 1/8"		RVC 3/8"	
	Sem pré-tratamento	Tratamento catódico	Sem pré-tratamento	Tratamento catódico
R_1/Ω	1,94	2,02	1,31	1,37
R_2/Ω	14,7	5,92	23,4	12,1
$Q_1/\Omega^{-1}s^n$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$
n_1	0,889	0,676	0,841	0,879
$Q_2/\Omega^{-1}s^n$	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$
n_2	0,639	0,626	0,636	0,629
R_3/Ω	11,0	11,9	30,4	31,1
$W/\Omega^{-1}s$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$4,06 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$

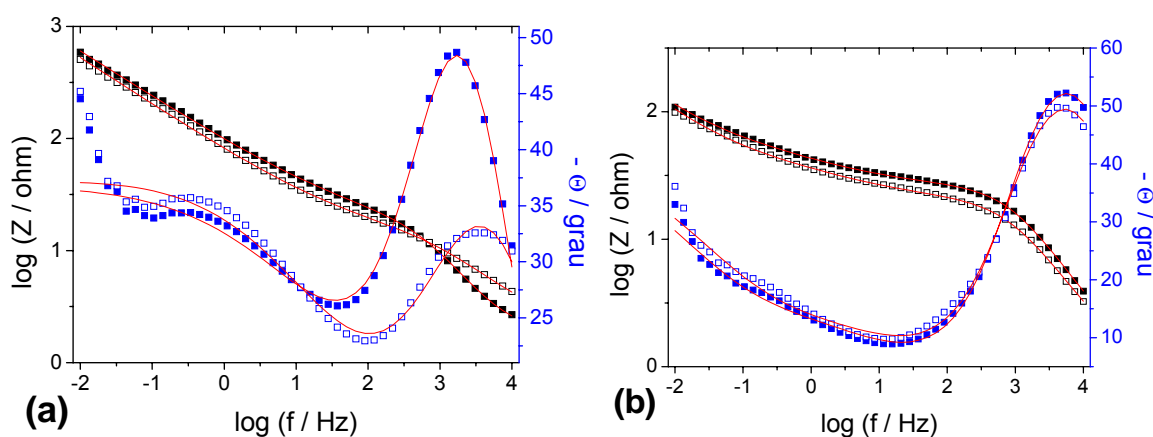


FIGURA 3.9: Diagramas de Bode obtidos para os eletrodos de RVC (a) 1/8" e (c) 3/8" em $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 mmol.L^{-1} e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, antes (símbolo fechado) e após (símbolo aberto) o pré-tratamento eletroquímico. As linhas representam os resultados simulados a partir do circuito da Figura 3.7.

Os valores apresentados na Tabela 3.4 mostram efeitos diferentes nos parâmetros do circuito da Figura 3.7 após o pré-tratamento eletroquímico quando comparados com os resultados obtidos para o pré-tratamento químico. Aparentemente, embora seja observada uma redução nas resistências ôhmicas externa e interna, não há uma variação significativa nos valores de resistência à transferência de carga para o par redox estudado. Os valores de Q_1 e Q_2 indicam que apenas a superfície externa do substrato parece ter sido ativada, e que o procedimento foi eficiente apenas para o substrato mais fino, uma vez que apenas os valores do CPE externo do RVC 1/8" aumentaram. Este fato pode ser explicado

pelo desprendimento de oxigênio que ocorre durante a etapa de pré-tratamento anódico. O desprendimento de gás na superfície do substrato pode produzir bolhas que ficam aprisionadas nos poros internos do material, diminuindo sua área ativa. Os valores obtidos para o elemento de Warburg também indicam uma redução na difusão de espécies, que pode ter sido provocado pela presença de bolhas no interior do eletrodo. Este efeito não foi observado no trabalho de ENGSTRON, 1982, por tratar exclusivamente de eletrodos planos.

Desta maneira, nos estudos para a otimização de deposição de polímeros condutores em RVC, o procedimento de pré-tratamento químico foi escolhido para a ativação do substrato.

3.2.3 – Efeito da Espessura do RVC na Deposição de Polianilina

Para o uso da polianilina como catodo em baterias poliméricas foi necessária a otimização dos procedimentos de sua deposição em RVC. A deposição eletroquímica de polianilina foi realizada pelo método potenciodinâmico conforme descrito no item 2.4.2, salientando-se a necessidade de uma etapa inicial, com menor velocidade de varredura e maior janela de potencial. Esta etapa é responsável pela oxidação inicial do monômero, formando os cátions radicais necessários para o início do crescimento das cadeias poliméricas (ANDRADE *et al.*, 1998). Para a deposição eletroquímica de polianilina em fibra de carbono a realização de apenas 1 ciclo de iniciação já é suficiente para a produção destas espécies que darão início à polimerização (ANDRADE, 1998; CANOBRE, 2001). Entretanto, quando o substrato é o carbono vítreo, como o RVC, o primeiro ciclo não produz uma quantidade significativa de cátions radicais de anilina e a polimerização não é observada. Segundo DINH e BIRSS, 2000, o crescimento de polianilina em carbono vítreo é lento devido à presença de grupos que podem estabilizar o monômero, retardando sua oxidação. A maneira encontrada para contornar este problema foi a realização de dois ciclos adicionais de iniciação, conforme mostra a Figura 3.10, onde o aumento da corrente no terceiro ciclo mostra claramente a formação de um maior número de espécies oxidadas (CANOBRE *et al.*, 2003).

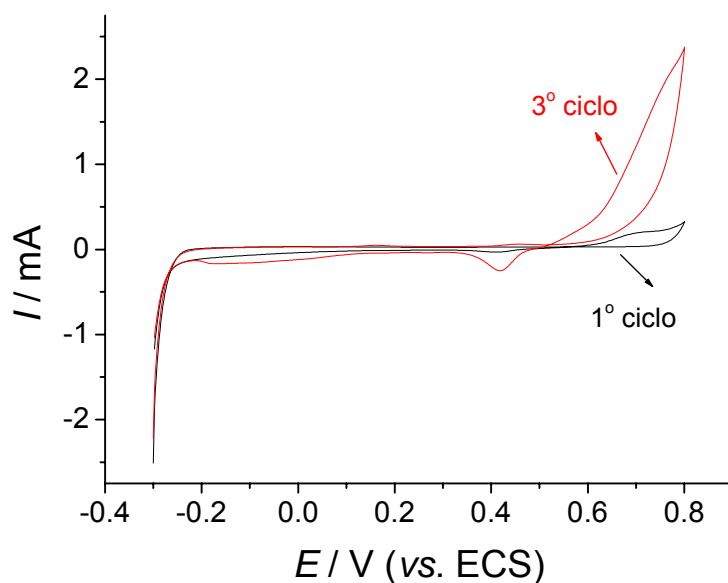


FIGURA 3.10: Voltametria cíclica da etapa de iniciação da eletrossíntese de polianilina. Velocidade de varredura: $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; em anilina $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Após a etapa de iniciação, seguiu-se a etapa de deposição, onde foram feitos 300 ciclos com maior velocidade de varredura e diminuindo o limite anódico de potencial para $0,69 \text{ V}$ (vs. SCE). Terminada a deposição, o eletrodo foi lavado com água para a retirada do eletrólito e foram feitos os testes de estabilidade. Estes testes consistem na variação do potencial do eletrodo na mesma velocidade de varredura, faixa de potencial e eletrólito suporte da solução eletrolítica utilizada na deposição do polímero. É avaliada a variação na carga relacionada às reações de oxi-redução durante os ciclos. Seguindo esta metodologia, o procedimento de pré-tratamento do substrato foi testado para a eletrodeposição de polianilina.

Ainda pensando na otimização do substrato, verificou-se que a polianilina depositada sobre fibra de carbono apresenta características diferentes da polianilina depositada sobre RVC, principalmente quando estudada através de EIE. Tal comportamento foi atribuído à espessura do RVC, que gera diferentes regiões no substrato: uma região externa, onde o fluxo de espécies ativas é livre, e uma região interna, onde o fluxo destas espécies é prejudicado devido ao aumento da resistência ôhmica no interior do substrato (CANOBRE *et al.*, 2003; DALMOLIN *et al.*, 2003). Portanto, testes de deposição eletroquímica de polianilina foram feitos em substratos de RVC com diferentes espessuras. Os eletrodos RVC/Pani foram estudados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, procurando-se uma relação ideal entre a espessura do substrato e a condutividade do eletrodo final.

Para comparação, o efeito da espessura do substrato também foi estudado em eletrodos de RVC/Pani produzidos quimicamente, onde a variação da espessura do RVC não altera a deposição de polianilina, que deve ser uniforme em todo o substrato. O perfil eletroquímico foi monitorado pelo mesmo procedimento utilizado para os eletrodos produzidos por eletrodeposição.

Os perfis voltamétricos (200° ciclo) dos eletrodos de RVC/Pani, nas espessuras 1/16", 1/8", 1/4" e 3/8", preparados pela síntese química encontram-se na Figura 3.11. O comportamento eletroquímico é similar para as quatro espessuras estudadas, embora seja observado um aumento nas densidades de corrente com o aumento da espessura do substrato. Esse comportamento é fácil de ser explicado, uma vez que os substratos com maiores espessuras apresentam uma maior área real que os substratos mais finos. Desta maneira, há uma soma de fatores responsáveis pelo aumento da carga nos voltamogramas apresentados na Figura 3.11: a) há uma maior quantidade de polianilina depositada nos substratos mais espessos e b) o aumento da área real nestes substratos gera um aumento nas correntes medidas.

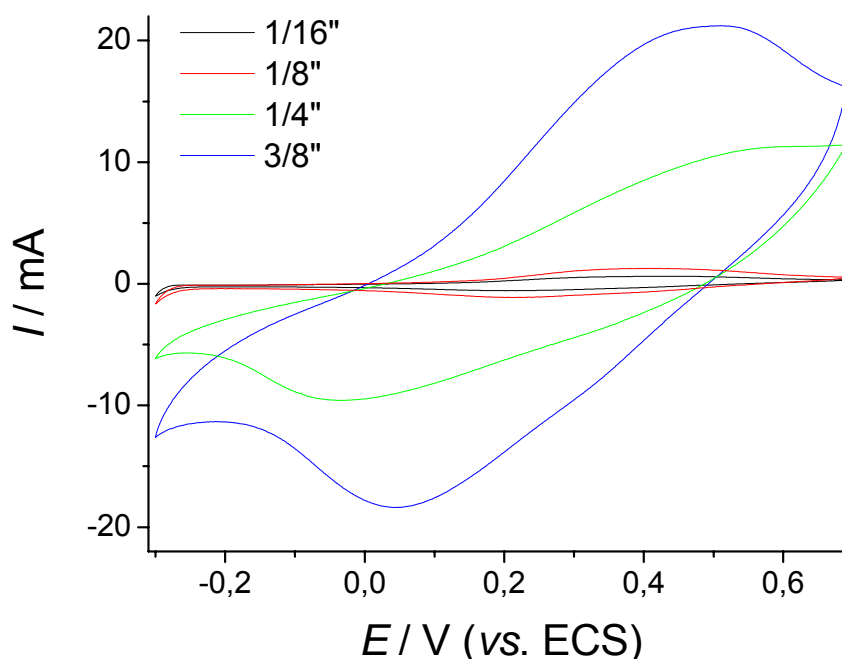


FIGURA 3.11: Perfil voltamétrico dos eletrodos RVC/Pani, produzidos pela via química, com diferentes espessuras, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Os processos faradaicos observados na Figura 3.11 correspondem à oxidação da polianilina na forma leucoesmeraldina (isolante) para a forma sal de

esmeraldina (condutora), no processo anódico, e à reação inversa no processo catódico. Para os substratos mais espessos a diferença de potencial de pico é maior, o que indica que, de alguma forma, esses processos estão sendo atrasados pelo efeito de queda ôhmica ao longo da espessura do eletrodo.

A Figura 3.12 mostra o último ciclo dos testes de estabilidade dos eletrodos de RVC/Pani produzidos pelo método eletroquímico, nas quatro diferentes espessuras estudadas. Ao contrário do observado para os eletrodos depositados quimicamente, quando a polianilina é produzida pelo método eletroquímico, as maiores densidades de corrente são observadas para os eletrodos com menor espessura.

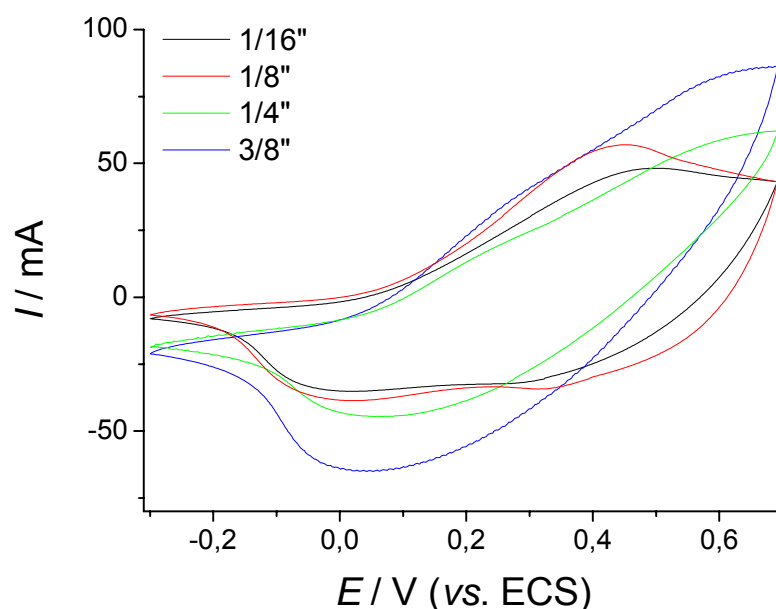


FIGURA 3.12: Perfil eletroquímico dos eletrodos RVC/Pani produzidos eletroquimicamente, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Tabela 3.5 apresenta os valores de densidade de carga anódica e catódica obtidos a partir das Figuras 3.11 e 3.12 e calculados com base no valor de área superficial específica para o RVC 80 PPI (50 cm^{-1}). Os menores valores obtidos para os eletrodos produzidos pelo método químico indicam a formação de um filme de Pani, fino e compacto, com menor área superficial que os filmes produzidos pelo método eletroquímico. Comparando-se os resultados das Figuras 3.12 e 3.13, pode-se ainda perceber, uma maior diferença de potencial de pico para os eletrodos produzidos pelo método eletroquímico. Este comportamento já é esperado para filmes crescidos pelo método potenciostático (ANDRADE, 1998; CANOBRE, 2001),

que geralmente produz filmes espessos e porosos, que acabam retardando a transferência de carga nestes eletrodos.

TABELA 3.5: Valores de densidade de carga anódica e catódica obtidos durante os teste de estabilidade de eletrodos RVC/Pani com diferentes espessuras, produzidos pelo método químico e eletroquímico.

RVC/Pani	Carga anódica (mC.cm ⁻²)				Carga catódica (mC.cm ⁻²)			
	1/16"	1/8"	1/4"	3/8"	1/16"	1/8"	1/4"	3/8"
Deposição Eletroquímica	82,1	47,9	11,7	7,43	82,1	47,6	11,7	7,40
Deposição Química	0,752	1,02	1,57	1,31	0,912	1,18	1,63	1,36

Para a confirmação das hipóteses acima e um melhor entendimento dos efeitos que provocaram a queda nas cargas anódicas e catódicas com o aumento da espessura dos eletrodos produzidos pelo método eletroquímico, observou-se a morfologia dos filmes produzidos. A Figura 3.13 mostra fotomicrografias de MEV da parte externa do eletrodo de RVC/Pani 1/8" obtido pela deposição química, enquanto a Figura 3.14 mostra fotomicrografias das regiões externa e interna de eletrodos de RVC/Pani, obtidos eletroquimicamente, nas diversas espessuras estudadas.

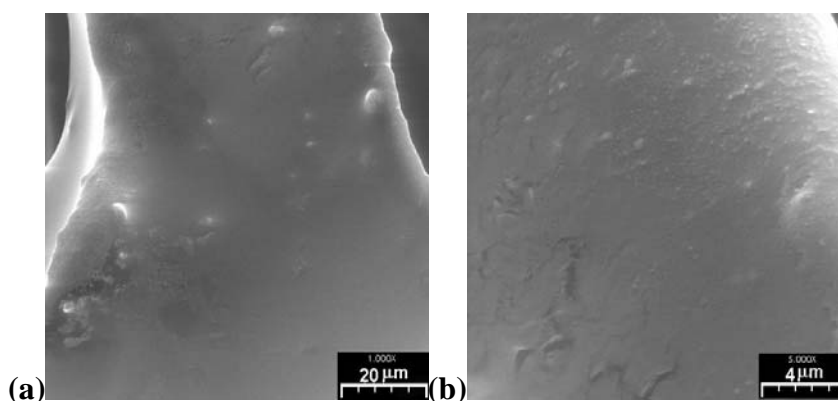


FIGURA 3.13: Fotomicrografias de MEV de polianilina produzida pela via química sobre RVC 1/8", com aumento de (a) 1000x e (b) 5000x.

A Figura 3.13 comprova que morfologia da polianilina obtida pelo método químico é mais compacta, sendo responsável pela menor área ativa quando comparada com a polianilina obtida eletroquimicamente e explicando os menores valores de carga obtidos nos experimentos de voltametria cíclica (Tabela 3.5). Entretanto, o aumento na diferença de potencial de pico com o aumento da espessura do substrato não pode ser explicado pela variação da morfologia do filme,

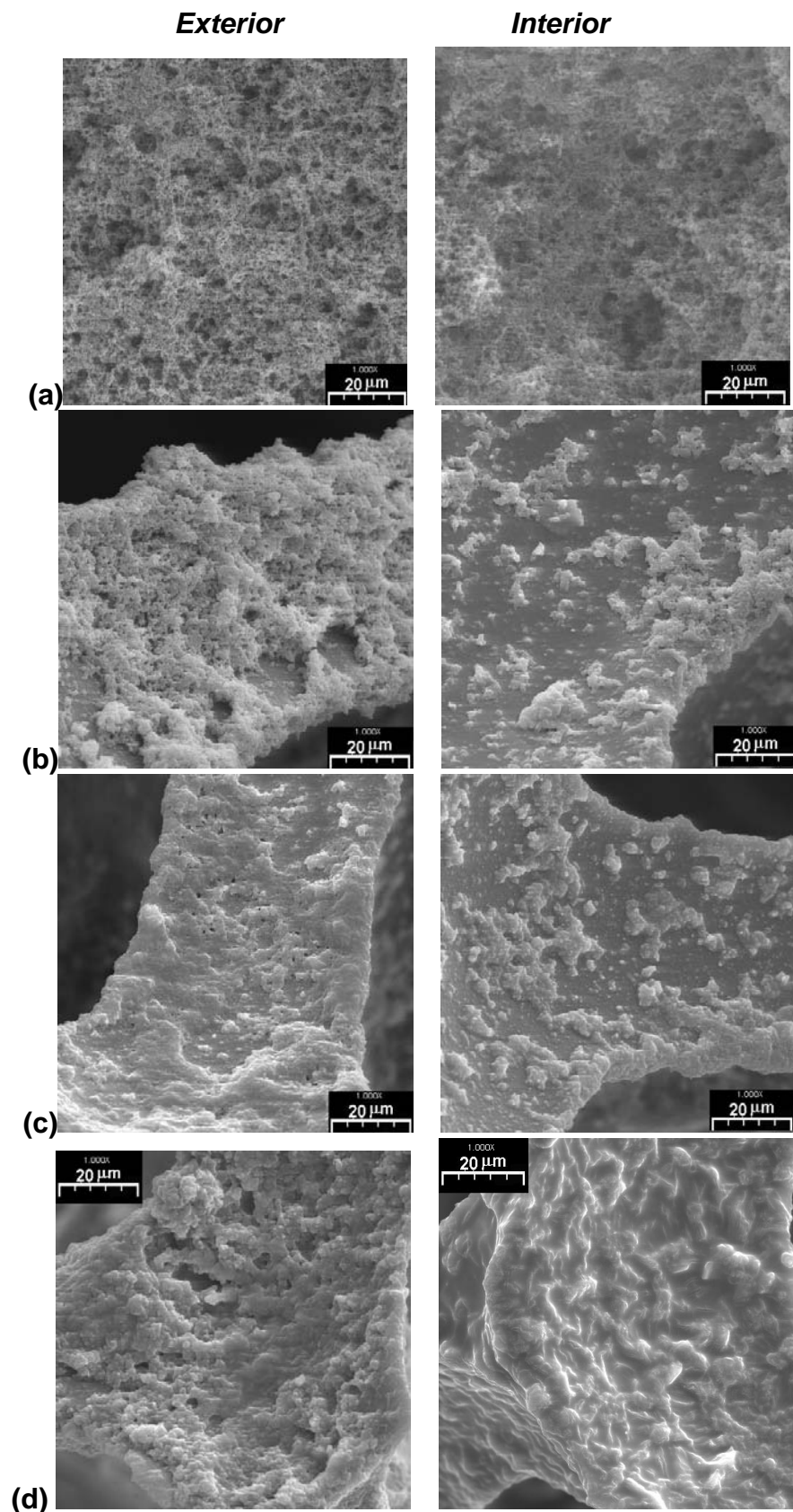


FIGURA 3.14: Fotomicrografias de MEV dos depósitos de polianilina sobre RVC com diferentes espessuras: (a) 1/16"; (b) 1/8"; (c) 1/4" e (d) 3/8", nas regiões externa e interna de cada eletrodo.

uma vez que, na deposição química, esta não depende da espessura do substrato, indicando que, realmente, há um efeito de queda ôhmica no interior do substrato.

As fotomicrografias obtidas para os eletrodos produzidos potenciodinamicamente podem ser utilizadas para a interpretação dos dados da Tabela 3.5. Segundo o trabalho de LANZA e BERTAZZOLI (2000), a área real de um eletrodo tridimensional pode diferir da sua área ativa, uma vez que a penetração de corrente diminui ao longo da espessura do eletrodo. Considerando que as densidades de corrente (Figuras 3.11 e 3.12) e de carga (Tabela 3.5) foram baseadas na área geométrica dos eletrodos, isto indica que, para a síntese eletroquímica, os efeitos de queda ôhmica no interior do substrato tridimensional não podem ser ignorados, e eletrodos mais espessos não garantem maior área ativa para as reações eletroquímicas.

A Figura 3.14 mostra que, nos eletrodos com menor espessura a morfologia do filme é porosa, uniforme e nota-se que toda a superfície do substrato está recoberta com a polianilina. Com o aumento da espessura aparecem regiões sem depósito, ou com um filme muito fino (RVC 1/8" e 1/4"), chegando ao caso extremo do eletrodo de RVC 3/8", onde são observadas morfologias distintas nas diferentes regiões do eletrodo. A queda de potencial no interior da esponja de carbono retarda a velocidade das reações de oxidação da anilina e formação das cadeias poliméricas, produzindo filmes mais compactos, e portanto, com menor área ativa. A presença destes filmes com uma morfologia mais compacta no interior dos substratos de maior espessura pode explicar, portanto, os menores valores de densidade de corrente e carga observados anteriormente.

Para uma melhor compreensão dos fenômenos relacionados com a deposição de polianilina no substrato de RVC foram realizados experimentos de EIE. Essas medidas foram realizadas no mesmo eletrólito suporte da solução de deposição de polianilina, em potenciais de -0,2 V a 0,6 V (vs. SCE) em intervalos de 0,1 V. Novamente, os resultados foram tratados a partir da simulação do espectro de impedância com um circuito elétrico equivalente, através do método dos mínimos quadrados não lineares (NLLS) desenvolvido por BOUKAMP, 1989.

A Figura 3.15 mostra os espectros no plano complexo (Diagrama de Nyquist) para os eletrodos de RVC/Pani produzidos pelo método químico e

eletroquímico em potenciais onde a polianilina encontra-se no estado isolante (-0,1 V) e condutor (0,4 V).

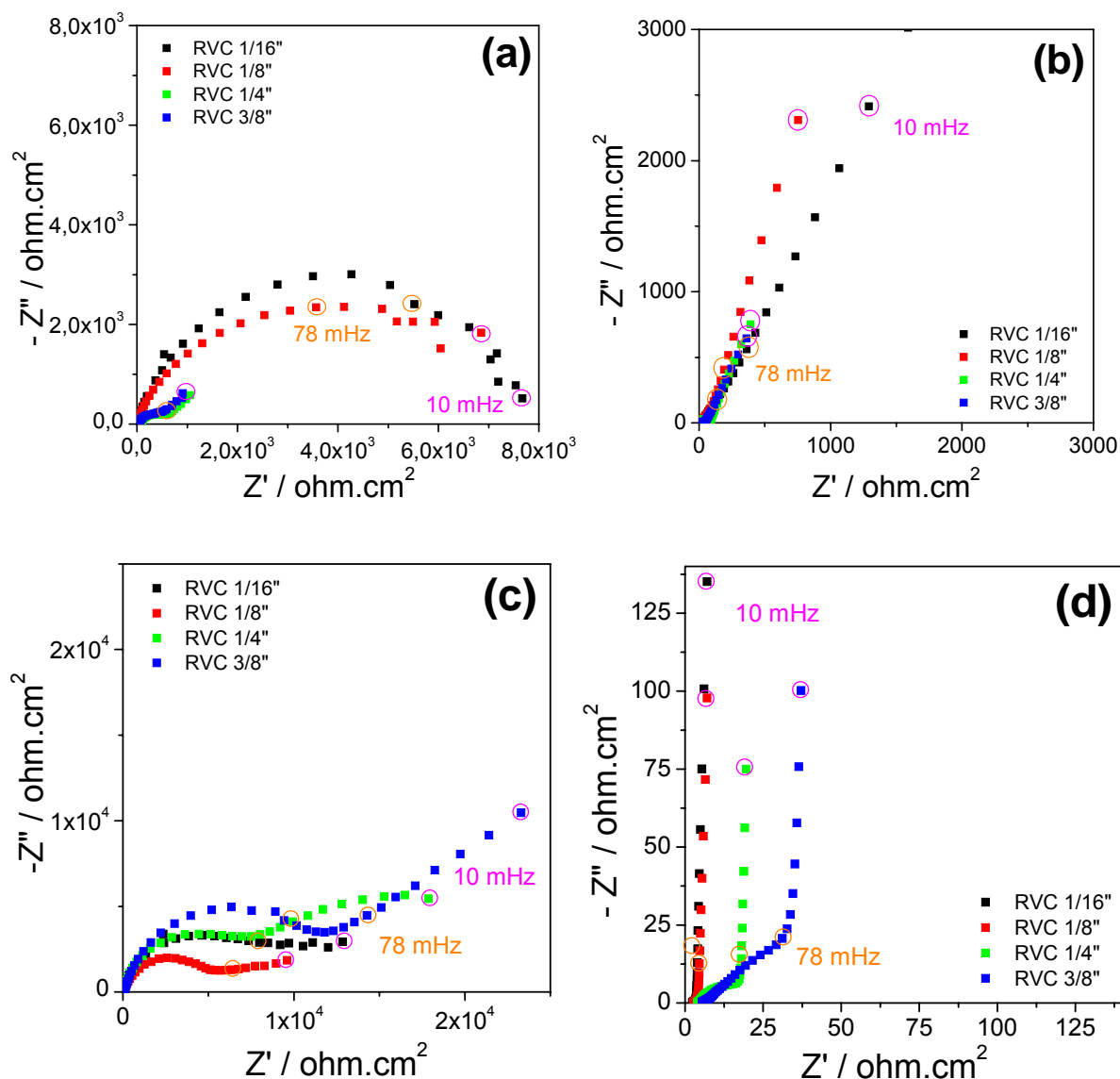


FIGURA 3.15: Diagramas de Nyquist dos eletrodos de RVC/Pani produzidos pelo método químico, polarizados a (a) -0,1 V e (b) 0,4 V e produzidos pelo método eletroquímico também polarizados a (c) -0,1 V e (d) 0,4 V, em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

O efeito do aumento da área real em eletrodos mais espessos pode ser observado apenas para os eletrodos produzidos pelo método químico. Os menores valores de impedância para os substratos de 1/4" e 3/8", mesmo com a normalização pela área geométrica, são um efeito da influência da área do eletrodo nos valores impedância. Para os eletrodos produzidos pelo método eletroquímico,

nenhuma generalização pode ser feita, uma vez que os espectros parecem indicar efeitos mais complexos.

Os espectros mudaram gradualmente de uma forma resistiva para uma forma mais capacitiva com o aumento do potencial para regiões mais positivas, ou seja, com a transição isolante / condutor. Geralmente, dados de EIE de eletrodos de polianilina são estudados com base no circuito elétrico apresentado na Figura 1.15, onde Z representa um elemento de difusão transmissiva (T), no estado condutor, ou não é definido quando a polianilina está no estado isolante. Entretanto, o circuito apresentado na Figura 1.15 é um modelo geral utilizado para eletrodos bidimensionais. Por outro lado, análises de EIE em eletrodos tridimensionais não são tão comuns, e sabe-se que eletrodos de RVC/Pani podem apresentar diferentes ambientes eletroquímicos (DALMOLIN *et al.*, 2005), que resultam em espectros mais complexos. Desta maneira, os dados de EIE obtidos foram analisados seguindo uma modificação deste circuito, conforme mostra a Figura 3.16, onde se encontram os seguintes parâmetros:

- a) R_1 e R_2 , representando as resistências ôhmicas externa e interna respectivamente, conforme explicado anteriormente;
- b) Q_1 e Q_2 , representando o acúmulo de cargas na interface solução / polímero, nas regiões externa e interna do eletrodo respectivamente;
- c) R_3 , representando a resistência à transferência de carga associada à interface polímero / substrato; e
- d) T , elemento difusional representando a difusão de espécies no filme polimérico até a interface polímero / substrato.

As Figuras 3.17 e 3.18 mostram os espectros obtidos a -0,1 V e 0,4 V, para as quatro espessuras estudadas, para polímeros obtidos por deposições química e eletroquímica respectivamente. As figuras também mostram os resultados obtidos para a simulação do circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 3.16, onde pode-se perceber uma boa concordância entre os resultados experimentais e os simulados. Os valores calculados para os parâmetros relacionados às regiões internas do eletrodo (R_2 , Q_2 , R_3 e T) são apresentados nas Tabelas 3.6 e 3.7, sendo que os eletrodos produzidos pelo método químico e eletroquímico, respectivamente. Os valores de R_1 e Q_1 não são apresentados, mas seguiram o mesmo comportamento que R_2 e Q_2 , embora $R_1 < R_2$ e $Q_1 < Q_2$.

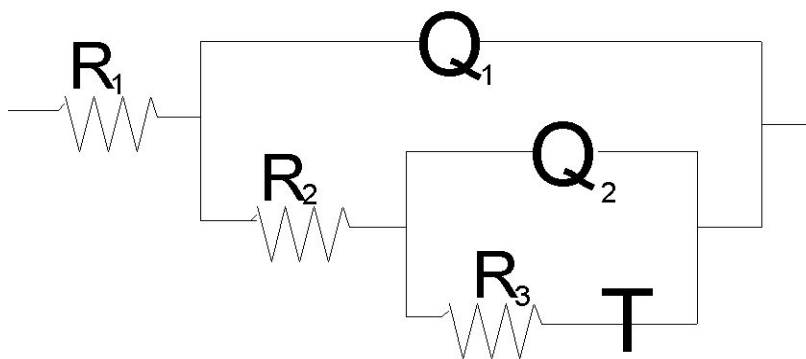


FIGURA 3.16: Circuito elétrico equivalente ajustado para os resultados de EIE dos eletrodos de RVC/Pani.

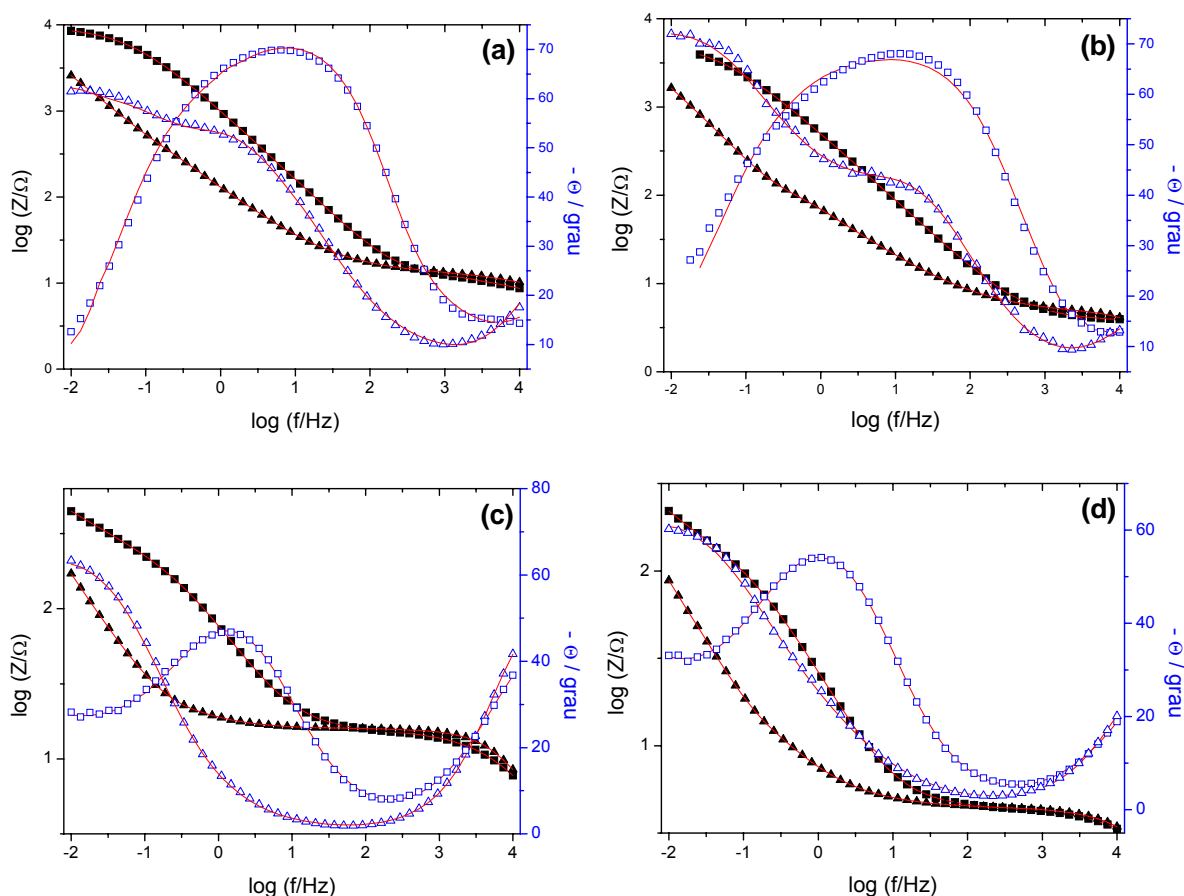


FIGURA 3.17: Espectros de impedância (Diagrama de Bode) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dos eletrodos de RVC/Pani produzidos pelo método químico, polarizados a $-0,1 \text{ V}$ (quadrado) e $0,4 \text{ V}$ (triângulo) com diferentes espessuras: (a) $1/16''$; (b) $1/8''$; (c) $1/4''$; (d) $3/8''$. Pontos: resultados experimentais, linhas: resultados simulados a partir do circuito da Figura 3.16.

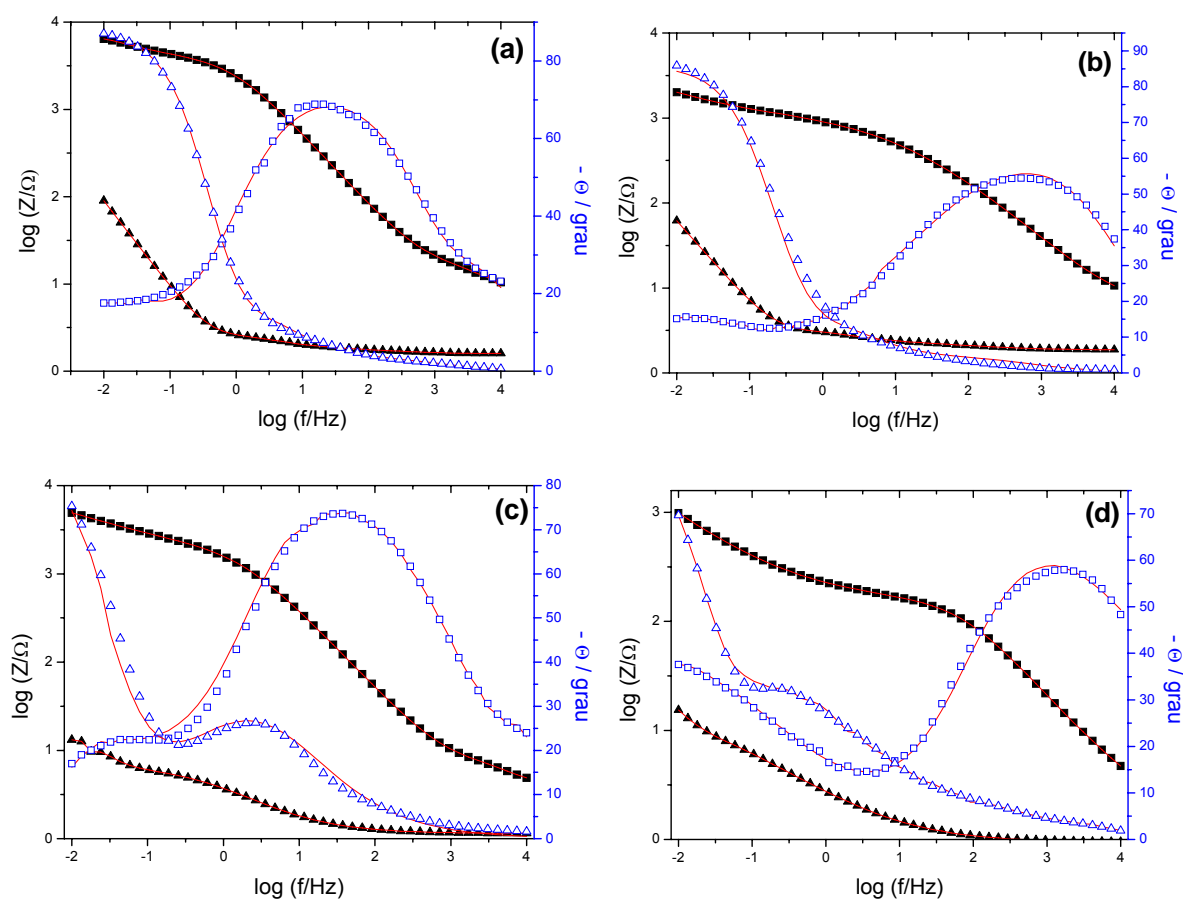
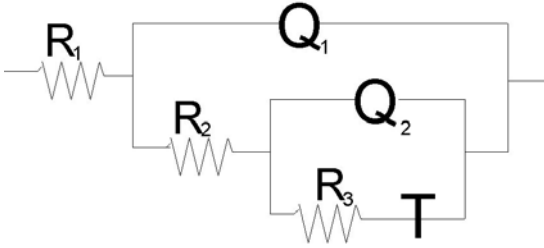


FIGURA 3.18: Espectros de impedância (Diagrama de Bode) em H_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$ dos eletrodos de RVC/Pani produzidos pelo método eletroquímico, polarizados a $-0,1$ V (quadrado) e $0,4$ V (triângulo) com diferentes espessuras: (a) $1/16''$; (b) $1/8''$; (c) $1/4''$; (d) $3/8''$. Pontos: resultados experimentais, linhas: resultados simulados a partir do circuito da Figura 3.16.

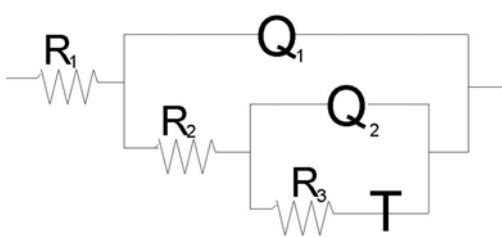
Quando a polianilina encontra-se no estado isolante ($-0,1$ V) o mesmo circuito pode ser utilizado para o ajuste dos dados experimentais, independente do método de deposição ou da espessura do substrato. Novamente o sistema pode ser descrito como uma seqüência de circuitos RC ou RQ, em paralelo com o capacitor mais externo, representando a resistência da solução e acúmulo de cargas na interface solução / eletrodo nas regiões externa e interna. A diminuição dos valores de resistência com o aumento da espessura do substrato está relacionada ao aumento de área real dos eletrodos mais espessos.

TABELA 3.6: Circuitos elétricos e valores dos parâmetros utilizados para seu ajuste aos dados experimentais de eletrodos de RVC/Pani com diferentes espessuras, produzidos pelo **método químico**, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ polarizados em diferentes potenciais (vs. SCE).



E = -0,1 V (vs. SCE)							
RVC	$\chi^2/10^{-3}$	R_2/Ω	R_3/Ω	$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	n	$T/\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}$	$B / \text{s}^{0,5}$
1/16"	0,664	8,17	9620	$1,08 \cdot 10^{-4}$	0,889	–	–
1/8"	2,26	11,5	5473	$4,54 \cdot 10^{-4}$	0,725	–	–
1/4"	0,129	14,3	247	$3,09 \cdot 10^{-3}$	0,774	$1,41 \cdot 10^{-2}$	9,58
3/8"	0,0516	3,98	126	$8,67 \cdot 10^{-3}$	0,801	$2,67 \cdot 10^{-2}$	10,1
E = 0,2 V (vs. SCE)							
RVC	$\chi^2/10^{-3}$	R_2/Ω	R_3/Ω	$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	n	$T/\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}$	B
1/16"	0,0642	12,4	2993	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$n=0,67$ 7	$2,07 \cdot 10^{-4}$	4,67
1/8"	1,43	2,20	19,0	$3,29 \cdot 10^{-3}$	0,684	$2,66 \cdot 10^{-2}$	1,48
1/4"	0,0979	14,0	5,90	$3,51 \cdot 10^{-2}$	0,605	$1,24 \cdot 10^{-2}$	1,957
3/8"	0,105	2,98	0,54 8	$6,24 \cdot 10^{-2}$	0,605	$9,58 \cdot 10^{-3}$	2,05
E = 0,4 V (vs. SCE)							
RVC	$\chi^2/10^{-3}$	R_2/Ω	R_3/Ω	$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	n	$T/\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}$	B
1/16"	0,175	13,8	82,1	$2,15 \cdot 10^{-3}$	0,662	$3,12 \cdot 10^{-4}$	1,87
1/8"	1,62	2,14	10,0	$2,23 \cdot 10^{-3}$	0,633	$3,16 \cdot 10^{-3}$	1,23
1/4"	0,107	14,6	5,90	$4,02 \cdot 10^{-2}$	0,726	$1,43 \cdot 10^{-2}$	0,934
3/8"	0,162	3,71	4,86	$6,11 \cdot 10^{-2}$	0,651	$2,09 \cdot 10^{-2}$	1,32

TABELA 3.7: Circuitos elétricos e valores dos parâmetros utilizados para seu ajuste aos dados experimentais de eletrodos de RVC/Pani com diferentes espessuras, produzidos pelo **método eletroquímico**, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ polarizados em diferentes potenciais (vs. SCE).



E = -0,1 V (vs. SCE)							
RVC	$\text{chi}^2/10^{-3}$	R_2/Ω	R_3/Ω	$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	n	$T/\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}$	$B / \text{s}^{0,5}$
1/16"	1,22	14,8	3893	$4,52 \cdot 10^{-5}$	0,820	$1,16 \cdot 10^{-3}$	9,07
1/8"	4,45	8,48	1309	$2,39 \cdot 10^{-5}$	0,780	$2,99 \cdot 10^{-3}$	9,25
1/4"	2,59	4,75	237	$3,36 \cdot 10^{-5}$	0,876	$2,72 \cdot 10^{-3}$	10,2
3/8"	4,74	2,95	154	$3,26 \cdot 10^{-5}$	0,741	$4,63 \cdot 10^{-3}$	15,2
E = 0,2 V (vs. SCE)							
RVC	$\text{chi}^2/10^{-3}$	R_2/Ω	R_3/Ω	$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	n	$T/\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}$	$B / \text{s}^{0,5}$
1/16"	0,330	1,87	0,330	$1,79 \cdot 10^{-2}$	0,700	0,240	0,790
1/8"	5,89	1,34	0,433	$2,20 \cdot 10^{-2}$	0,758	0,314	0,873
1/4"	0,173	1,14	11,0	$4,11 \cdot 10^{-2}$	0,753	0,431	1,67
3/8"	0,600	0,927	11,5	$1,15 \cdot 10^{-1}$	0,719	0,239	2,60
E = 0,4 V (vs. SCE)							
RVC	$\text{chi}^2/10^{-3}$	R_2/Ω	R_3/Ω	$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	n	$T/\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}$	$B / \text{s}^{0,5}$
1/16"	0,140	1,59	0,160	$9,54 \cdot 10^{-3}$	0,790	0,270	0,590
1/8"	0,222	1,87	0,332	$1,60 \cdot 10^{-3}$	0,730	0,293	0,776
1/4"	0,0307	1,09	5,52	$2,83 \cdot 10^{-2}$	0,766	0,451	1,52
3/8"	0,324	0,884	8,52	$1,13 \cdot 10^{-1}$	0,692	0,342	2,38

Baseando-se nos altos valores obtidos quando o polímero está polarizado a -0,1 V, atribui-se ao elemento R_3 a resistência à transferência de carga do filme polimérico isolante em série com o elemento difusional T , representando o movimento de íons para a compensação de cargas no interior da estrutura polimérica. Entretanto, a não definição de T para os eletrodos RVC/Pani obtidos pelo método químico (de 1/16" e 1/8") deve-se à alta resistência à transferência de carga, impossibilitando a observação da região de difusão na faixa de frequência estudada. Neste caso o ajuste aos dados experimentais foi feito com o mesmo circuito, apenas suprimindo-se o elemento T do circuito.

Trabalhos envolvendo eletrodos de polianilina sobre substratos bidimensionais usam um circuito de Randles simples para a interpretação dos resultados de impedância na faixa de potencial onde a polianilina é isolante (GAZZOTI *et al.*, 1998; CANOBRE, 2004). Com o uso de um substrato tridimensional, como o RVC, os espectros de impedância resultantes não são tão simples, e elementos representando os diferentes ambientes eletroquímicos tiveram que ser adicionados ao circuito principal. Entretanto, o aparecimento de um elemento difusional, na região onde o polímero ainda encontra-se no seu estado isolante, indica que a alta área superficial do substrato facilita os processos difusionais que ocorrem no interior do filme polimérico.

O elemento difusional T , está relacionado à difusão finita de espécies num meio onde uma das interfaces bloqueia esta difusão, criando zonas de saturação de carga (neste caso, na interface polímero/substrato). Isso resulta numa relação da dispersão em frequência com uma função tangente hiperbólica, definida como:

$$Z_{(T)} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^{1/2}} \tanh B(j\omega)^{1/2}; \quad (11)$$

$$\text{onde } D = \frac{L^2}{B^2} \quad (12)$$

sendo D o coeficiente de difusão e L a espessura do filme. Ou seja, os valores obtidos para o parâmetro B indicam um baixo coeficiente de difusão para os filmes polarizados a -0,1 V (vs. SCE) e ainda, que ele diminui com o aumento da espessura do substrato.

As diferenças entre os métodos de deposição e a espessura do substrato são melhor visualizadas nas regiões de potencial onde a polianilina encontra-se no seu estado condutor (0,2 V e 0,4 V). Nestas regiões de potencial, a primeira observação é a diminuição de R_2 quando a polianilina passa do estado isolante para o estado condutor. Uma vez que os espectros de EIE nos diversos potenciais foram obtidos no mesmo eletrólito, a variação de R_2 (e conseqüentemente R_1) é atribuída à variação da resistência do sistema eletrólito + eletrodo. Quando o filme polimérico passa para o estado condutor, sua resistência elétrica diminui e R_2 tende a permanecer constante nesta faixa de potencial (ANDRADE *et al.*, 1998). Nos resultados das Tabelas 3.6 e 3.7, o mesmo comportamento é observado para R_2 , apresentando valores maiores que R_1 devido ao aumento da resistência da solução no interior do eletrodo. Para os eletrodos de 1/16" e 1/8" produzidos pelo método eletroquímico, R_1 e Q_1 não foram definidos, indicando que, para estes eletrodos, os efeitos de queda de potencial e aumento da resistência da solução no interior do RVC estão minimizados. Isso explica os diferentes comportamentos nos voltamogramas para eletrodos produzidos pelo método químico e eletroquímico e com diferentes espessuras. No método químico, a formação de um filme fino igualmente distribuído nas superfícies externa e interna do RVC não modifica as propriedades do substrato e o aumento da carga percebido com o aumento da espessura do eletrodo (Figura 3.11) deve-se apenas ao aumento da área real do eletrodo. No método eletroquímico, a formação do polímero no interior do RVC depende da distribuição do potencial ao longo da espessura do substrato. Nos eletrodos menos espessos esta variação não é significativa e o polímero é formado igualmente nas superfícies interna e externa, com uma morfologia porosa, ideal para as reações de compensação de cargas. Com o aumento da espessura observa-se a formação de filmes com diferentes morfologias, mais compacto na região interna do eletrodo, proporcionando uma maior resistência à difusão de espécies eletroativas no filme polimérico.

Os valores de R_3 e B confirmam as afirmações acima. Com o aumento do potencial para as regiões onde o polímero é condutor, observa-se a redução do valor de B , indicando um aumento no coeficiente de difusão. Nos potenciais onde a polianilina é condutora, observa-se, para os eletrodos produzidos pelo método eletroquímico, uma redução no coeficiente de difusão (aumento de B) com o aumento da espessura do RVC. Já nos eletrodos produzidos pelo método químico,

os valores de B são semelhantes para as diferentes espessuras estudadas. Também pode-se observar que nos eletrodos com morfologia porosa o valor de B é menor que nos eletrodos com morfologia compacta; inclusive os valores de B para os eletrodos de 1/4" e 3/8" são semelhantes, independente do método de preparação. Entretanto, a comparação dos valores do coeficiente de difusão a partir dos valores obtidos para o parâmetro B , para diferentes métodos de deposição, não é possível pois as espessuras dos filmes poliméricos são diferentes. É possível ainda, observar a redução de R_3 , definido como a resistência à transferência de carga do filme polimérico, quando a polianilina passa do estado isolante para o estado condutor. Novamente, a redução dos valores de R_3 com o aumento da espessura deve-se ao aumento da área real do eletrodo.

Os resultados obtidos por EIE e interpretados usando o circuito proposto na Figura 1.17 indicaram a existências de vários fenômenos simultâneos nos processos eletroquímicos sofridos pelo eletrodo de RVC/Pani. Os modelos utilizados para a interpretação dos resultados em eletrodos bidimensionais devem ser adaptados para o estudo de eletrodos tridimensionais, sem ignorar a existência de um gradiente de potencial no interior do substrato. Por exemplo, eletrodos de RVC/Pani produzidos por deposição eletroquímica mostraram uma variação significativa do sobrepotencial com a espessura do substrato durante a redução de cromo hexavalente (RUOTOLO, 2003). Uma maneira de minimizar o efeito da distribuição de potencial é o uso de eletrodos com menor espessura (LANZA e BERTAZZOLI, 2000; FRIEDRICH *et al.*, 2004), explicando os melhores resultados obtidos no presente trabalho para o eletrodo com 1/16" de espessura.

Devido à grande influência apresentada pela espessura do substrato nas propriedades eletroquímicas da polianilina, os estudos subseqüentes foram sempre realizados com RVC 1/16", mesmo para os estudos do polímero depositado pela via química.

3.2 ESTUDO DO ELETRODO POSITIVO (PANI)

Para a investigação da influência das condições de síntese da polianilina no seu comportamento eletroquímico, os eletrodos foram produzidos de duas maneiras: por deposição eletroquímica e por deposição por evaporação de solvente, utilizando polianilina sintetizada quimicamente.

A deposição eletroquímica foi realizada pelo método potenciodinâmico (voltametria cíclica) conforme descrito no item 2.4.2, salientando-se a necessidade de 3 ciclos iniciais com menor velocidade de varredura e maior janela de potencial, conforme explicado no item 3.2.3. Após a etapa de iniciação, seguiu-se a etapa de deposição, onde foram feitos 300 ciclos com maior velocidade de varredura e diminuindo o limite anódico de potencial para 0,69 V (vs. SCE). Terminada a deposição, o eletrodo foi lavado com água para a retirada do eletrólito e foram feitos os testes de estabilidade, quando foi avaliada a variação na carga relacionada às reações de oxi-redução durante 200 ciclos. A Figura 3.19 mostra o último ciclo de deposição de polianilina, comparado com os 20^o e último (200^o) ciclos do teste de estabilidade.

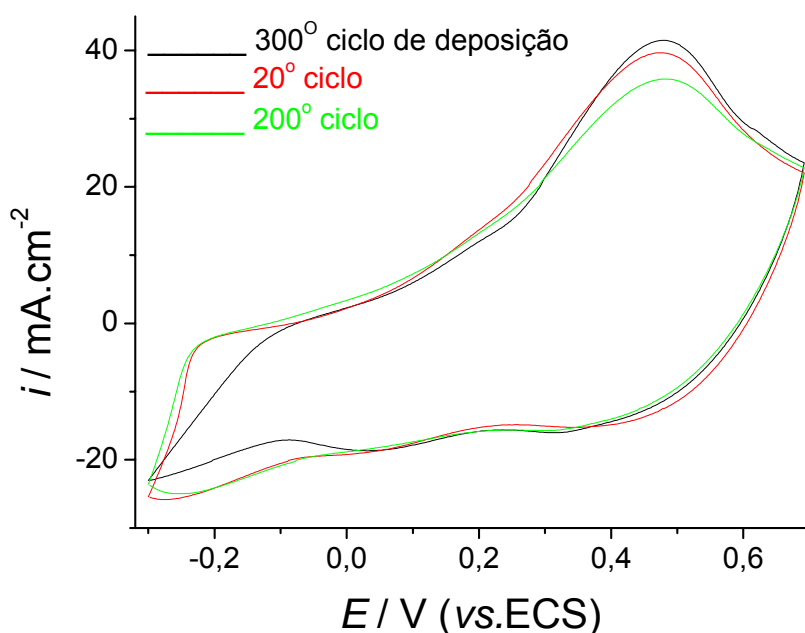


FIGURA 3.19: Perfis voltamétricos durante os testes de estabilidade da polianilina sintetizada por deposição eletroquímica comparados com o último ciclo de deposição, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ com e sem anilina. $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Apesar de um pequeno deslocamento dos picos, a carga permanece praticamente constante com o passar dos ciclos. A densidade de carga associada ao 300º ciclo de deposição foi de $58,3 \text{ mC.cm}^{-2}$ no sentido anódico e $-57,2 \text{ mC.cm}^{-2}$ no sentido catódico, passando para $57,8 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $-57,9 \text{ mC.cm}^{-2}$ no 20º ciclo do teste de estabilidade e permanecendo aproximadamente constante até o 200º ciclo. Isto indica a formação de um filme polimérico aderido ao eletrodo com boas propriedades mecânicas e alta estabilidade eletroquímica.

A síntese química foi realizada seguindo o procedimento descrito no item 2.4.2. O pó verde resultante após a filtragem a vácuo foi caracterizado por espectroscopia vibracional FT-IR, para comprovar a formação de esmeraldina. O espectro obtido (Figura 3.20) é semelhante ao já publicado por RYU *et al.*, 2001a e b, comprovando a formação da polianilina na forma esmeraldina. As bandas principais estão descritas na Tabela 3.8.

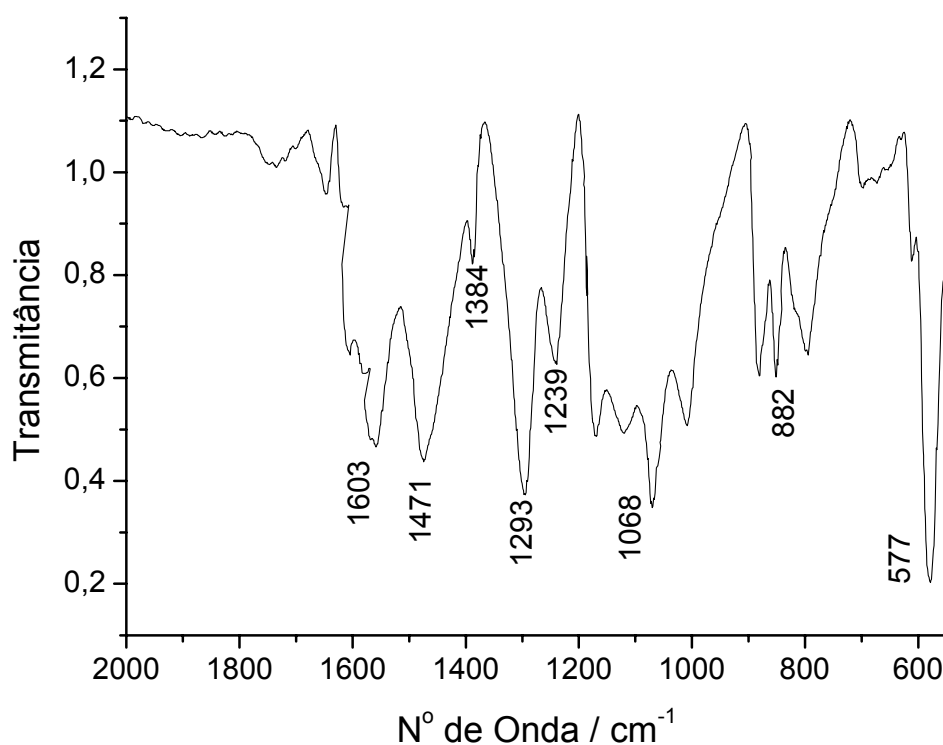


FIGURA 3.20: Espectro de FT-IR da polianilina sintetizada quimicamente.

TABELA 3.8: Resultados de FT-IR para a polianilina produzida pelo método químico.

Posição da banda (cm^{-1})	Atribuição
1603	Estiramento N-Q-N
1471	Estiramento N-B-N
1384	Estiramento C-N na configuração Q-B-Q
1293	Estiramento C-N nas configurações Q-B-B, B-B-Q
1239	Estiramento C-N na configuração B-B-B
1068	Modo de vibração de Q-NH ⁺ -B
882	Vibração C-H fora do plano
577	Deformação do anel aromático

* B = anel benzenóide; Q = anel quinóide.

A polianilina produzida pelo método químico foi desdopada deixando-a em contato com uma solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ por 24 h, formando a base de esmeraldina. A anilina nesta forma é solúvel em n-metil-pirrolidinona (NMP) e assim, pôde ser depositada no RVC por evaporação de solvente. A estabilidade deste filme de polianilina no substrato foi testada pelo mesmo procedimento descrito para a polianilina eletrossintetizada. A Figura 3.21 mostra os testes de estabilidade obtidos com a polianilina produzida pelo método químico.

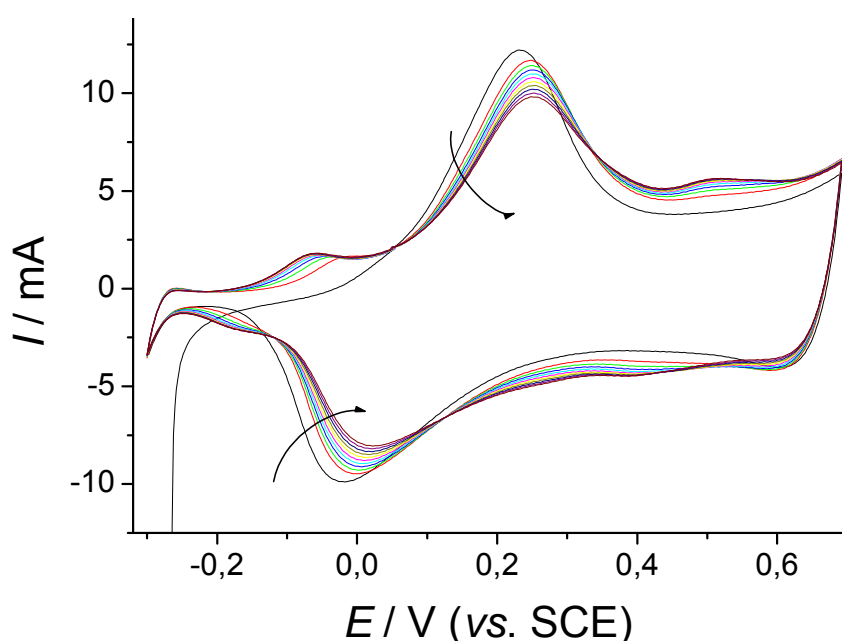


FIGURA 3.21: Testes de estabilidade obtidos com a polianilina produzida pelo método químico em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. As setas indicam o aumento no n^o de ciclos.

Ao contrário da polianilina depositada eletroquimicamente, neste caso nota-se uma perda de carga inicial devido ao desprendimento de material do substrato, que pôde ser percebido visualmente. Esse comportamento já era esperado devido à maior quantidade de material depositada por este método, causando uma instabilidade mecânica no filme produzido. Após os primeiros ciclos, a densidade de carga estabilizou mantendo um valor próximo a $28,4 \text{ mC.cm}^{-2}$ no sentido anódico e $-28,6 \text{ mC.cm}^{-2}$ no sentido catódico até o final dos 200 ciclos.

Outra diferença que pode ser notada entre as Figuras 3.19 e 3.21 é a variação na diferença entre os potenciais de pico (ΔE_P), de 0,5 V para a deposição eletroquímica para 0,25 V para a síntese química, indicando uma melhor reversibilidade no último caso. A explicação vem do fato de a síntese química produzir o polímero com uma pequena distribuição de massa molar (cadeias poliméricas de mesmo comprimento), enquanto que na eletrossíntese a distribuição de massa molar pode ser maior (MATTOSO, 1996). Entretanto, como discutido anteriormente, um ΔE_P maior é também um efeito da maior porosidade e espessura dos filmes de Pani produzidos pelo método eletroquímico, que pode ser visualizado pelas fotomicrografias nas Figuras 3.13 e 3.14.

Os eletrodos de RVC/Pani produzidos pelos métodos químico e eletroquímico foram estudados por EIE, conforme discutido no item 3.2.3. Embora tenha sido observada uma forte dependência dos filmes produzidos eletroquimicamente com a espessura do substrato, estes são os filmes que apresentaram os maiores valores de capacitância (a partir dos valores de Q_2) – indicando uma maior área ativa. Além disso, a morfologia porosa da Pani produzida eletroquimicamente é responsável pela maior difusão de espécies em sua estrutura, facilitando as reações de inserção / desinserção de espécies, interessantes para o seu uso como eletrodo em baterias de íon lítio.

3.2.1 – Estudo da Dopagem com PSS⁻

Seguindo o procedimento descrito por DING e PARK, 2003, a incorporação de PSS⁻ no filme polimérico foi feita através da adição de poli(estireno sulfonato de sódio) (Na⁺PSS⁻) 5 mmol.L^{-1} à solução de eletrossíntese. Os eletrodos de polianilina com PSS⁻ (RVC/PaniPSS) foram estudados por voltametria cíclica,

espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersa de raios X.

A Figura 3.22 mostra o 300º ciclo voltamétrico de deposição de Pani(PSS⁻) e seu perfil eletroquímico após 200 ciclos em H₂SO₄ na ausência do monômero. O voltamograma típico de deposição de polianilina foi modificado com a presença do poliânion. Neste caso há o surgimento de um segundo processo redox (picos anódico (B) e catódico (B')) que, com o aumento da espessura do filme são mascarados pelo processo redox A/A'. Entretanto, nos testes de estabilidade, os picos B e B' são menores que os observados na síntese eletroquímica, indicando que estão relacionados a um fenômeno que ocorre preferencialmente durante a formação do filme. Tal fenômeno pode estar relacionado a diferentes potenciais para a oxidação das cadeias poliméricas dopadas com o poliânion PSS⁻ ou com o ânion SO₄²⁻, típico de entrecruzamento de cadeias (AGUIRRE, 1992), e que pode ser facilitado pela presença do poliânion.

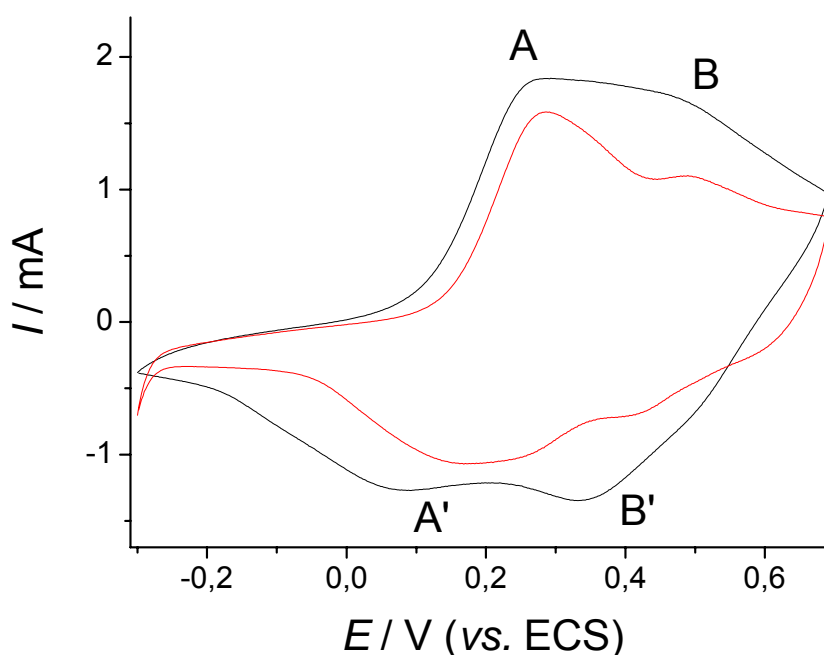


FIGURA 3.22: 300º ciclo de deposição de Pani(PSS) (preto) e perfil eletroquímico – 200º ciclo – (vermelho) a 50 mV.s⁻¹.

Devido à estrutura polimérica do PSS⁻, as cadeias de polianilina dopadas com o poliânion sofrem entrecruzamento, e sua oxidação é dificultada. A dificuldade de remoção / inserção do PSS⁻ também pode ser responsável pela perda de atividade do polímero quando comparado aos resultados observados para a polianilina formada apenas na presença de H₂SO₄.

A morfologia do filme de polianilina com PSS⁻ sobre RVC foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto que a espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDS) foi usada para comprovação da existência de PSS⁻ no filme estudado. A Figura 3.23 mostra as fotomicrografias obtidas com um aumento de 1.000 vezes nas regiões externa e interna do eletrodo RVC/Pani(PSS). Mostra ainda que o depósito foi uniforme em toda a superfície do eletrodo, inclusive nas regiões internas, com tamanhos de grãos ligeiramente maiores que os mostrados pelas fotomicrografias da Figura 3.14, para a polianilina sem a presença de PSS⁻.

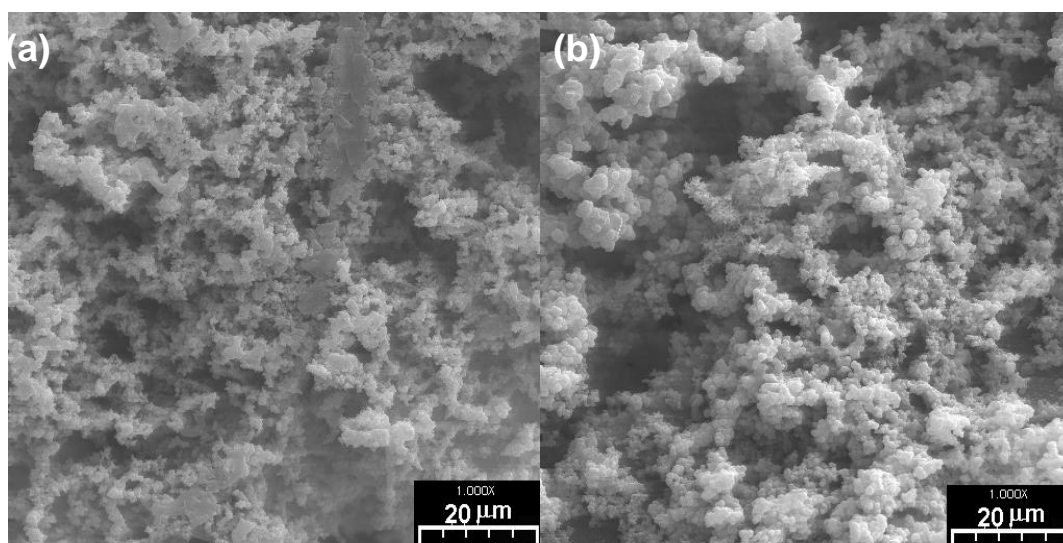


FIGURA 3.23: Fotomicrografias de MEV das regiões externa (a) e interna (b) do eletrodo RVC/PaniPSS, com aumento de 1.000 vezes.

Com a intenção de melhorar as propriedades de eletrodos de polianilina, seguiu-se o proposto por MORITA *et al.*, 1995, isto é, o recobrimento do filme de polianilina por um filme de polianilina dopada com PSS⁻. Para isso, foi crescido um filme de polianilina sobre RVC, em anilina 0,1 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, por 75 ciclos de voltametria cíclica, a 50 mV.s⁻¹. Em seguida, o mesmo procedimento foi repetido, adicionando-se Na⁺PSS⁻ 5 mmol.L⁻¹ à solução. A Figura 3.24 mostra os

voltamogramas obtidos durante a formação do eletrodo RVC/Pani (75^o ciclo) e do eletrodo bicamada RVC/Pani/Pani(PSS⁻) (75^o ciclo) e o seu perfil eletroquímico em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na ausência do monômero. A Tabela 3.9 mostra os valores de densidades de cargas anódica e catódica relacionadas a cada voltamograma.

TABELA 3.9: Valores de densidade de carga anódica e catódica obtidos durante a polimerização e o teste de estabilidade de eletrodos bicamada de polianilina sobre RVC.

Eletrodo	Carga Anódica mC/cm ²	Carga Catódica mC/cm ²
RVC/Pani 75 ^o ciclo de deposição	270	257
RVC/Pani/Pani(PSS ⁻) 75 ^o ciclo de deposição	261	256
RVC/Pani/Pani(PSS ⁻) 10 ^o ciclo	185	183
RVC/Pani/Pani(PSS ⁻) 100 ^o ciclo	184	183

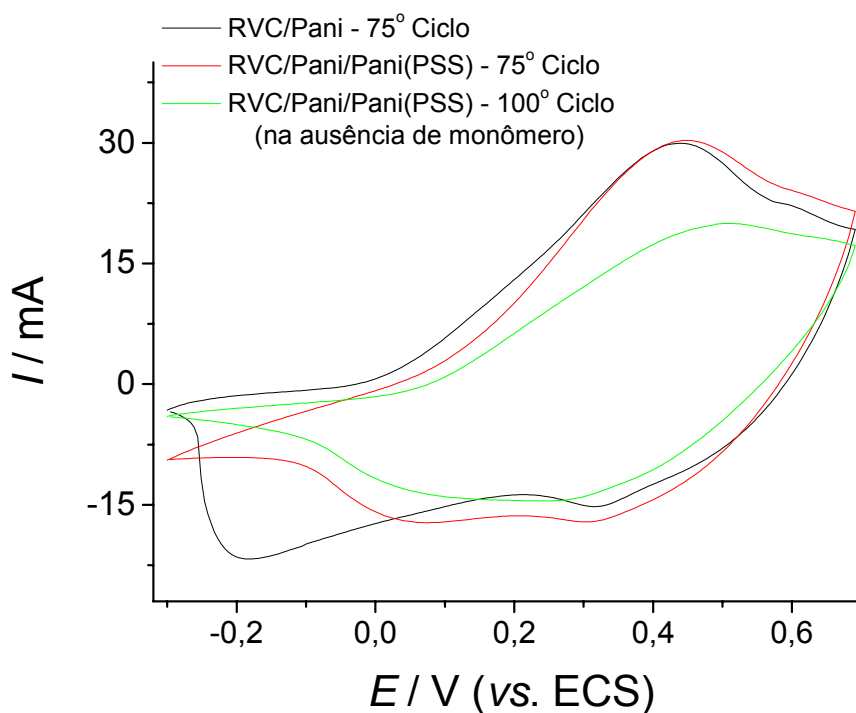


FIGURA 3.24: Deposição (linhas preta e vermelha) e perfil eletroquímico (linha verde) de eletrodos bicamada de polianilina em RVC.

O perfil eletroquímico do eletrodo bicamada mostra claramente uma fusão dos voltamogramas de deposição de polianilina e de polianilina dopada com PSS⁻ sobre a camada RVC/Pani. Entretanto, os valores de cargas anódica e catódica para RVC/Pani e para RVC/Pani/Pani(PSS⁻) são semelhantes, indicando que não houve formação de maior quantidade de polímero, mas apenas um rearranjo das cadeias para a acomodação do poliânion. Uma queda da capacidade de carga da polianilina é esperada com a dopagem por poliânions (MORITA *et al.*, 1995). O deslocamento do pico anódico no perfil eletroquímico do eletrodo bicamada pode ser uma evidência do efeito do poliânion PSS⁻ nas propriedades eletroquímicas da polianilina.

O eletrodo bicamada também foi investigado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação da morfologia e os resultados encontram-se na Figura 3.25. As micrografias do eletrodo RVC/Pani/Pani(PSS⁻) mostram uma pequena quantidade de um filme poroso, semelhante ao filme de Pani(PSS⁻) mostrado anteriormente, formado sobre um filme fino e compacto, típico da polianilina quando formada com baixo número de ciclos (ANDRADE *et al.*, 1998).

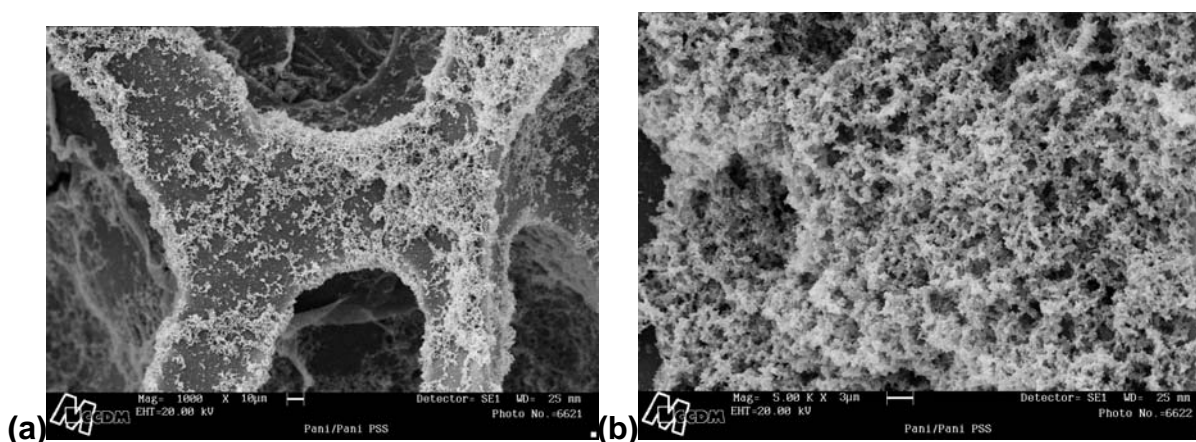


FIGURA 3.25: Micrografias de MEV do eletrodo RVC/Pani/Pani(PSS⁻) com aumento de (a) 1000x; e (b) 5000x.

Para a comprovação da incorporação de PSS⁻ na estrutura da polianilina foram feitas análises de espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDS), sendo que a presença do elemento enxofre pode ser identificada. Para garantir que o enxofre detectado fosse proveniente do PSS⁻, as amostras para EDS foram produzidas numa solução de H₃PO₄ 0,5 mol.L⁻¹, com anilina 0,1 mol.L⁻¹ e Na⁺PSS⁻ 5 mmol.L⁻¹, seguindo o mesmo procedimento das amostras anteriores. Neste caso as amostras também foram cortadas para que os testes fossem feitos

nas áreas externas e internas do eletrodo. A Figura 3.26 mostra os resultados obtidos para os eletrodos RVC/Pani(PSS) e RVC/Pani/Pani(PSS).

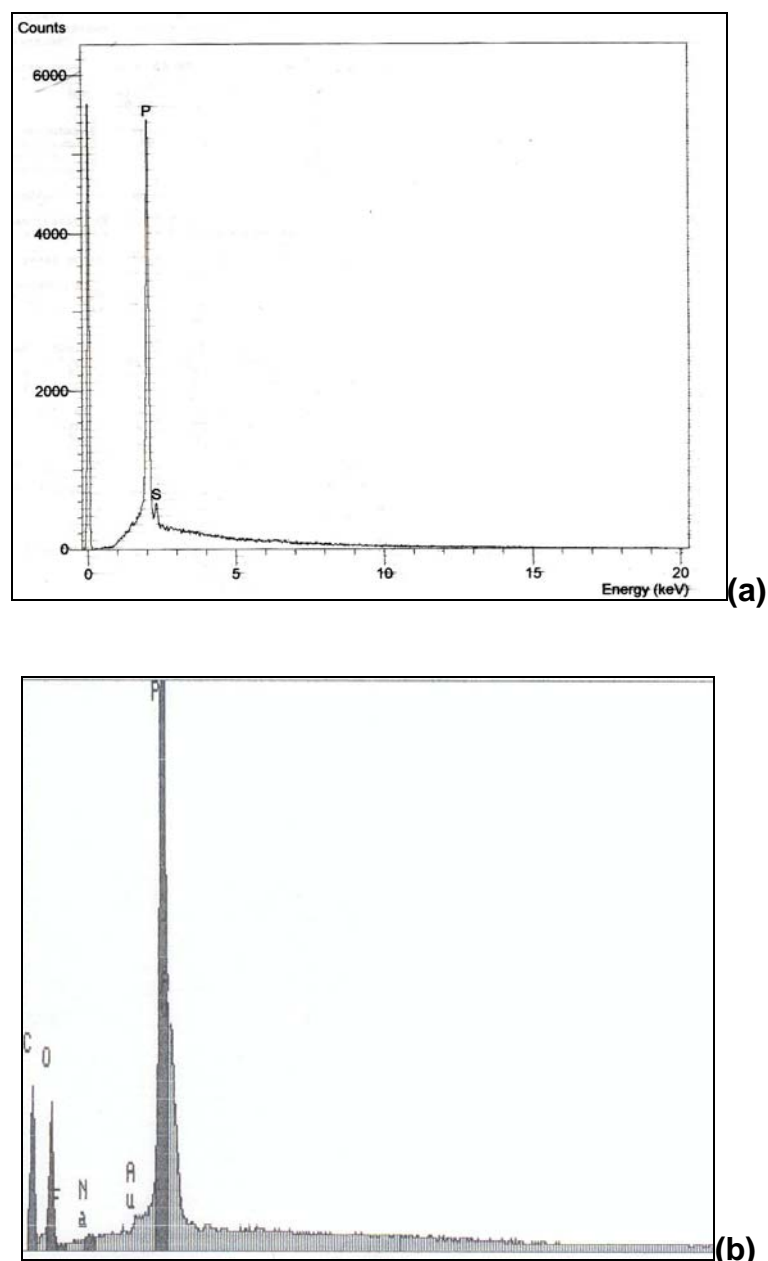


FIGURA 3.26: Resultados de EDS para determinação da presença de enxofre em amostras de (a) RVC/Pani(PSS) e de (b) RVC/Pani/Pani(PSS).

Quando apenas o eletrodo RVC/Pani(PSS⁻) é analisado, observa-se um pequeno sinal devido à presença de enxofre (S) comparado ao de fósforo (P) (os elementos P e S foram detectados, sendo 92,57% das contagens atribuídas ao P e apenas 7,43% ao S). Isso indica que, mesmo com a presença do poliânion na solução de deposição, este encontra-se em pequena quantidade no interior do filme

formado. Quando o eletrodo bicamada é analisado, a quantidade de enxofre na amostra é ainda menor (abaixo do limite de detecção do aparelho), porém suficiente para alterar as propriedades voltamétricas do eletrodo.

As características elétricas do eletrodo de bicamada foram estudadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e comparadas com os espectros dos eletrodos RVC/Pani e RVC/Pani(PSS) obtidos separadamente. Neste caso, a velocidade de varredura utilizada para a deposição de polianilina foi sempre de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O circuito elétrico utilizado para o ajuste dos dados experimentais foi o mesmo mostrado na Figura 3.16, para a polianilina depositada em substratos de diferentes espessuras. A Tabela 3.10 mostra os valores de cada elemento de circuito ajustados para os resultados experimentais, enquanto a Figura 3.27 mostra a variação com o potencial do valor dos elementos R_3 e Q_2 para os três eletrodos estudados, definidos como resistência à transferência de carga dos filmes e elemento de fase constante relacionado ao acúmulo de cargas na interface polímero / solução, no interior do eletrodo.

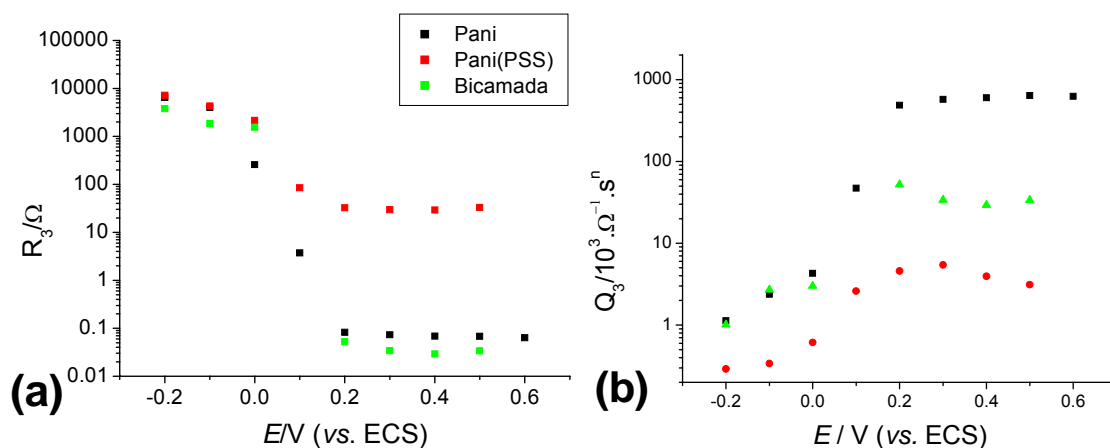


FIGURA 3.27: Variação com o potencial dos elementos R_3 e Q_2 para os eletrodos (■)RVC/Pani; (■)RVC/Pani(PSS); e (■)RVC/Pani/Pani(PSS).

TABELA 3.10: Parâmetros utilizados para o ajuste aos dados experimentais dos eletrodos de RVC/Pani, RVC/Pani(PSS) e RVC/Pani/Pani(PSS), em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ polarizados em diferentes potenciais (vs. SCE).

E = -0,1 V			
Elemento	RVC/Pani	RVC/Pani(PSS ⁻)	RVC/Pani/Pani(PSS ⁻)
R_1/Ω	10,9	10,5	5,38
R_2/Ω	2328	1043	2781
R_3/Ω	3989	4056	1842
$Q_1/\Omega^{-1}\text{s}^n$	$5,57 \cdot 10^{-5}$ (n=0,710)	$4,51 \cdot 10^{-5}$ (n=0,698)	$3,02 \cdot 10^{-5}$ (n = 0,700)
$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	$2,37 \cdot 10^{-3}$ (n=0,782)	$3,39 \cdot 10^{-4}$ (n=0,683)	$2,70 \cdot 10^{-3}$ (n=0,848)
χ^2	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$7,06 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$
E = 0,2 V			
R_1/Ω	2,26	4,17	2,60
R_2/Ω	-	32,5	-
R_3/Ω	0,0825	10,0	9,93
$Q_1/\Omega^{-1}\text{s}^n$	-	$1,28 \cdot 10^{-5}$ (n=0,811)	-
$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	$7,08 \cdot 10^{-2}$ (n=0,744)	$4,57 \cdot 10^{-3}$ (n=0,734)	$5,22 \cdot 10^{-2}$ (n=0,698)
$T/\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}$	0,486	$5,61 \cdot 10^{-3}$	0,188
$B/\text{s}^{0,5}$	0,990	0,447	2,02
χ^2	$9,23 \cdot 10^{-4}$	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
E = 0,4 V			
R_1/Ω	1,97	3,50	2,31
R_2/Ω	-	29,1	-
R_3/Ω	0,0684	4,50	2,17
$Q_1/\Omega^{-1}\text{s}^n$	-	$7,49 \cdot 10^{-6}$ (n=0,829)	-
$Q_2/\Omega^{-1}\text{s}^n$	$3,30 \cdot 10^{-2}$ (n=0,804)	$3,94 \cdot 10^{-3}$ (n=0,721)	$2,93 \cdot 10^{-2}$ (n=0,693)
$T/\Omega^{-1}\text{s}^{0,5}$	0,599	$5,21 \cdot 10^{-3}$	0,207
$B/\text{s}^{0,5}$	0,757	0,399	1,88
χ^2	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$4,63 \cdot 10^{-4}$	$8,06 \cdot 10^{-4}$

O elemento R_3 foi definido como a resistência à transferência de carga do filme polimérico, que diminui drasticamente com o aumento da condutividade do polímero, e Q_2 pode ser definido como o elemento de fase constante representando o acúmulo de carga na interface polímero/solução. Segundo os resultados mostrados na Figura 3.27, nota-se que a transição do estado isolante para o condutor ocorre entre 0,1 V e 0,2 V para os três eletrodos estudados, e que os filmes de RVC/Pani(PSS⁻) são os mais resistivos. Isso pode ser explicado pela menor mobilidade dos poliânions na cadeia polimérica, dificultando os processos de compensação de cargas que ocorrem no polímero, principalmente no estado condutor. Ainda na Figura 3.27, é possível visualizar o aumento do valor do CPE relacionado à interface polímero/solução em potenciais acima de 0,1 V. Esse efeito é explicado pela entrada de ânions na estrutura da cadeia polimérica, para a compensação do excesso de cargas positivas, aumentando a área superficial do filme. Os menores valores de Q_2 para os eletrodos RVC/Pani(PSS⁻) e RVC/Pani/Pani(PSS⁻) indicam que a presença do poliânion compensa apenas uma parte das cargas positivas da cadeia polimérica, mas ainda assim pode haver entrada de ânions vindos do eletrólito. Os valores do elemento difusional T e do parâmetro B não variam significativamente com o potencial, indicando uma característica intrínseca de cada filme polimérico estudado. Observa-se menores valores de B (indicando maiores valores para o coeficiente de difusão) para o eletrodo RVC/Pani(PSS⁻), enquanto que o eletrodo RVC/Pani/Pani(PSS⁻) apresenta o maior valor para B , indicando que a bicamada atrapalha a difusão de espécies no filme polimérico. Ou seja, segundo os resultados de EIE, os filmes bicamada apresentam características mistas dos filmes de RVC/Pani(PSS⁻) e RVC/Pani.

3.2.2 – Testes de Carga e Descarga

Foram realizados testes de carga e descarga em eletrodos de polianilina depositada química ou eletroquimicamente sobre RVC com diferentes dopantes. Foram realizados 50 ciclos de carga e descarga para cada eletrodo, sendo que, antes e após os testes, foram realizados experimentos de voltametria cíclica para investigar alterações no comportamento eletroquímico dos eletrodos.

A Figura 3.28 mostra as voltametrias cíclicas obtidas para o eletrodo RVC/Pani, obtido por via eletroquímica, antes e após os ciclos de carga e descarga.

A Figura 3.29 mostra o 2º e o 50º ciclos de carga e descarga do mesmo eletrodo obtidos com uma corrente de 100 μA em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em carbonato de propileno (CP). A capacidade específica foi calculada ao longo do tempo do experimento segundo a equação:

$$C = \frac{i}{m}t \quad (13)$$

onde i é a corrente de carga ou descarga (100 μA) e m a massa de material ativo depositada sobre o RVC, calculada pela diferença de massa do eletrodo antes e após a deposição.

O valor inicial encontrado para a capacidade específica da polianilina produzida eletroquimicamente, de 55 mA.h.g^{-1} para o primeiro ciclo, aumenta com os ciclos subseqüentes até aproximadamente 60 mA.h.g^{-1} , indicando a ativação total do material até aproximadamente o 10º ciclo. Estes valores são ligeiramente maiores que resultados obtidos por outros autores (YANG *et al.*, 1996). Entretanto, há uma queda constante no valor da capacidade após o 10º ciclo que pode ser explicada pela dissolução do filme, facilmente detectada pela mudança de coloração do eletrólito observada. Os voltamogramas da Figura 3.28 também indicam uma perda de material ativo, visualizada pelas menores cargas após os ciclos de carga e descarga. Ainda nesta figura, observa-se a separação de picos no processo anódico após os testes de carga e descarga. Sabe-se que em polímeros condutores é necessária a realização de vários ciclos de carga e descarga para a total ativação do material (DINH e BIRSS, 1998), de maneira que o aparecimento de um segundo pico de oxidação pode indicar a ativação de material nas regiões mais internas do eletrodo. Este efeito, que aumentaria a capacidade do material ao longo dos ciclos, pode estar mascarado pela dissolução do filme, observada visualmente pela coloração da solução do eletrólito.

Os mesmos testes foram realizados para eletrodos de RVC/Pani produzidos pelo método químico. Entretanto, neste caso a capacidade específica ficou abaixo de 5 mA.h.g^{-1} , sendo que foi observada a dissolução de grande parte do filme polimérico no eletrólito. Estes testes indicam a fraca aderência do polímero no substrato de RVC, quando o método de deposição química é utilizado.

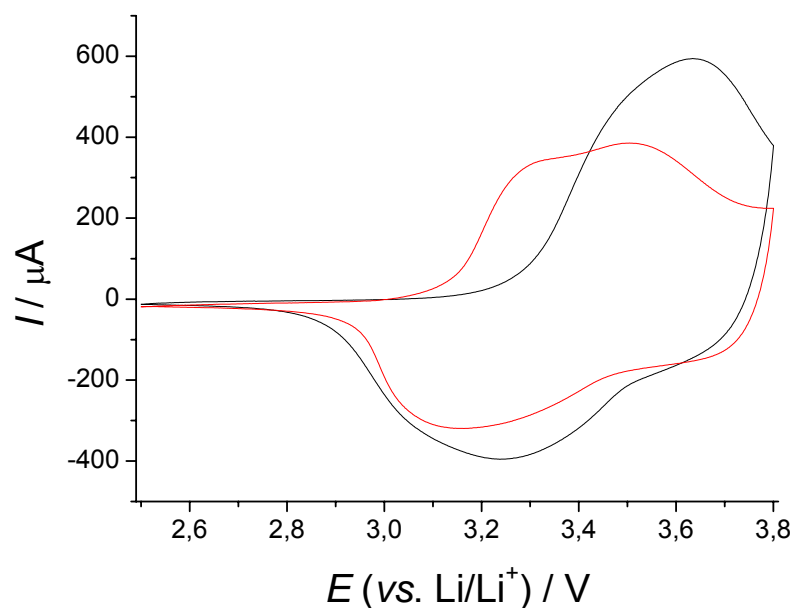


FIGURA 3.28: Voltametria cíclica do eletrodo RVC/Pani, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em $\text{LiClO}_4 \text{ 1 mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga.

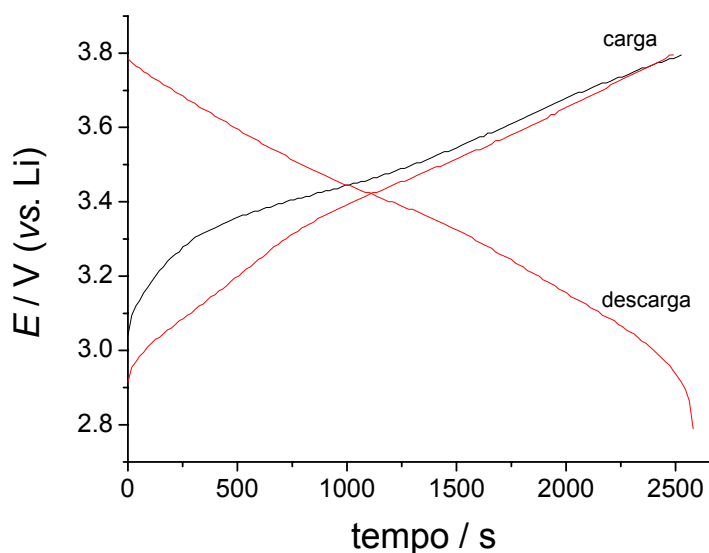


FIGURA 3.29: Testes de carga e descarga para o do eletrodo RVC/Pani, realizados com corrente de $100 \mu\text{A}$ em $\text{LiClO}_4 \text{ 1 mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em CP. Potenciais de corte: 2,7 V e 3,8 V (vs. Li/Li^+), (—) 2^o ciclo e (—) 50^o ciclo.

O efeito da dopagem com PSS^- nos valores de capacidade de eletrodos de polianilina foi estudado para os eletrodos RVC/Pani(PSS) e RVC/Pani/Pani(PSS) (bicamada). A Figura 3.30 mostra os 2^o e 50^o ciclos de carga e descarga e dois ciclos de voltametria cíclica do eletrodo RVC/Pani(PSS⁻) antes e após os testes de carga e descarga, enquanto a Figura 3.31 mostra os mesmos testes para o eletrodo bicamada.

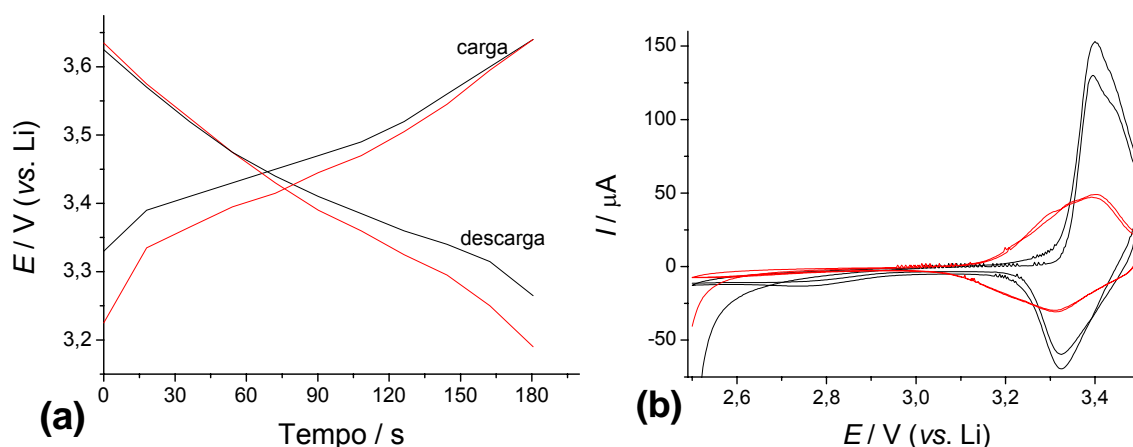


FIGURA 3.30: (a) Testes de carga e descarga realizados a $100 \mu\text{A}$ em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP, (—) 2^o ciclo e (—) 50^o ciclo. (b) Voltametria cíclica a 1 mV.s^{-1} em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo RVC/Pani(PSS).

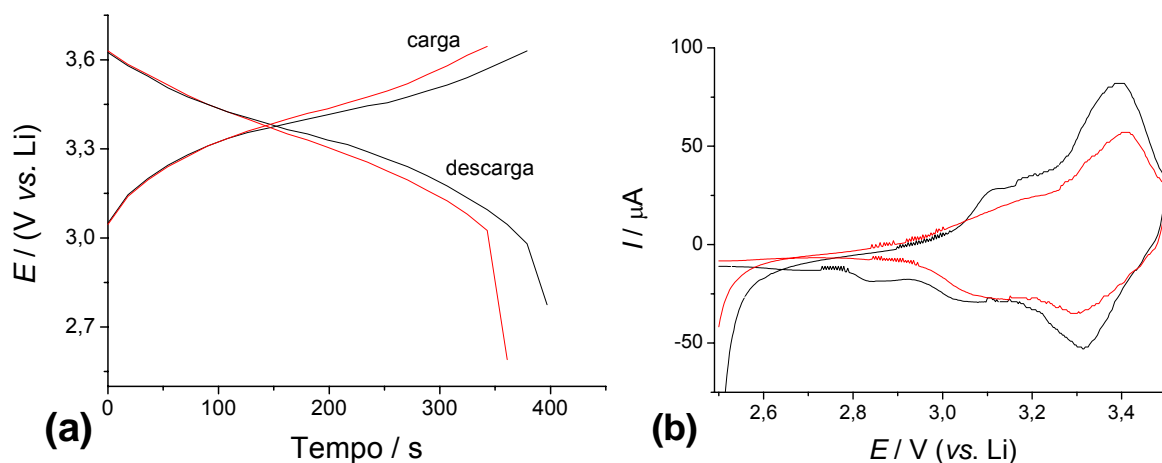


FIGURA 3.31: (a) Testes de carga e descarga realizados a $100 \mu\text{A}$ em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP, (—) 2^o ciclo e (—) 50^o ciclo. (b) Voltametria cíclica obtida a 1 mV.s^{-1} em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo bicamada.

Na Figura 3.30 observa-se claramente o efeito negativo do aumento de massa inerte, devido à incorporação de PSS^- , na capacidade específica da polianilina (MORITA *et al.*, 1994). Neste caso, a capacidade específica experimental da polianilina dopada por ânions pequenos (SO_4^{2-}), próxima a 60 mA.h.g^{-1} , diminuiu para aproximadamente 16 mA.h.g^{-1} para a polianilina dopada pelo poliânion PSS^- . Entretanto, embora tenha sido observada a dissolução do polímero no eletrólito no primeiro ciclo, em seguida, a capacidade ao longo dos ciclos permaneceu constante. Os perfis eletroquímicos do eletrodo (Fig. 3.30b) mostram um pequeno alargamento dos picos após os ciclos de carga / descarga, indicando uma maior distribuição dos

potenciais de oxidação / redução do eletrodo, provavelmente devido à redistribuição dos compensadores de carga presentes na cadeia polimérica.

A Figura 3.31 mostra uma diminuição na capacidade específica para os eletrodos bicamada RVC/Pani/Pani(PSS), após 50 ciclos de carga e descarga. Entretanto, ao contrário do observado para o eletrodo RVC/Pani(PSS), não houve grande variação no perfil eletroquímico do eletrodo bicamada após os ciclos de carga / descarga (Fig. 3.31b). Por outro lado, o perfil eletroquímico do eletrodo bicamada é semelhante ao perfil do eletrodo anterior após os testes de carga / descarga, comprovando que a distribuição de potencial nos processos de oxidação / redução destes polímeros está relacionada aos diferentes sistemas de compensação de cargas.

A Figura 3.32 mostra a evolução da capacidade ao longo dos 50 ciclos de carga e descarga para os três eletrodos de polianilina produzidos pelo método eletroquímico. Pode-se observar que a formação da bicamada minimiza o efeito da massa inativa do PSS⁻, aumentando a capacidade específica do eletrodo de aproximadamente 16 mA.h.g⁻¹ para 30 mA.h.g⁻¹. Entretanto, a capacidade específica da polianilina dopada com SO₄²⁻ apenas ainda é a maior entre os eletrodos estudados.

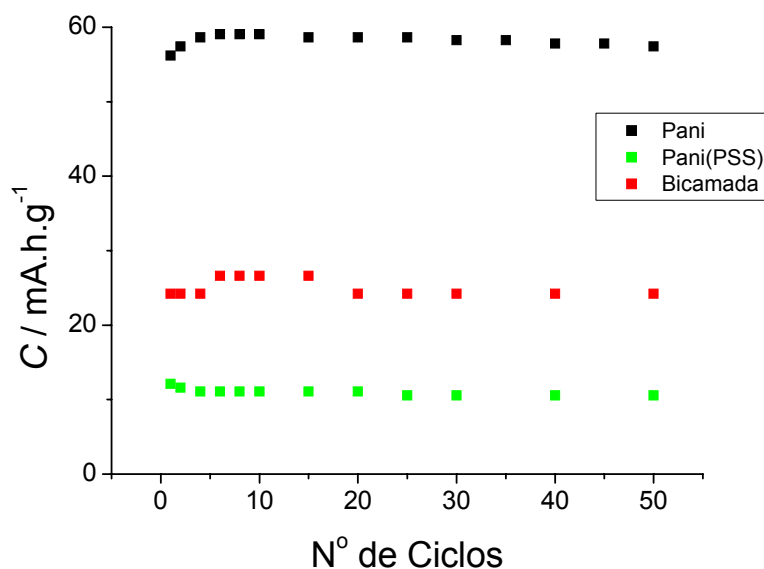


FIGURA 3.32: Capacidade específica dos eletrodos (■) RVC/Pani e (■) RVC/Pani(PSS⁻) e (■) bicamada ao longo de 50 ciclos de descarga a 100 μA em LiClO₄ 1 mol.L⁻¹ em CP.

3.3 ESTUDO DO ELETRODO NEGATIVO (PPY)

Assim como para a polianilina, os eletrodos de polipirrol foram produzidos de duas maneiras: por deposições química e eletroquímica.

A deposição eletroquímica foi realizada pelo método potenciostático, aplicando-se um potencial de 0,8 V (vs. SCE) em uma solução de pirrol e LiClO₄ em acetonitrila. Após a deposição eletroquímica, a estabilidade do filme produzido foi investigada através de voltametria cíclica entre -0,3 V e 0,8 V no mesmo eletrólito suporte de deposição do monômero. O cronoamperograma de deposição de polipirrol e os testes de estabilidade obtidos encontram-se na Figura 3.33.

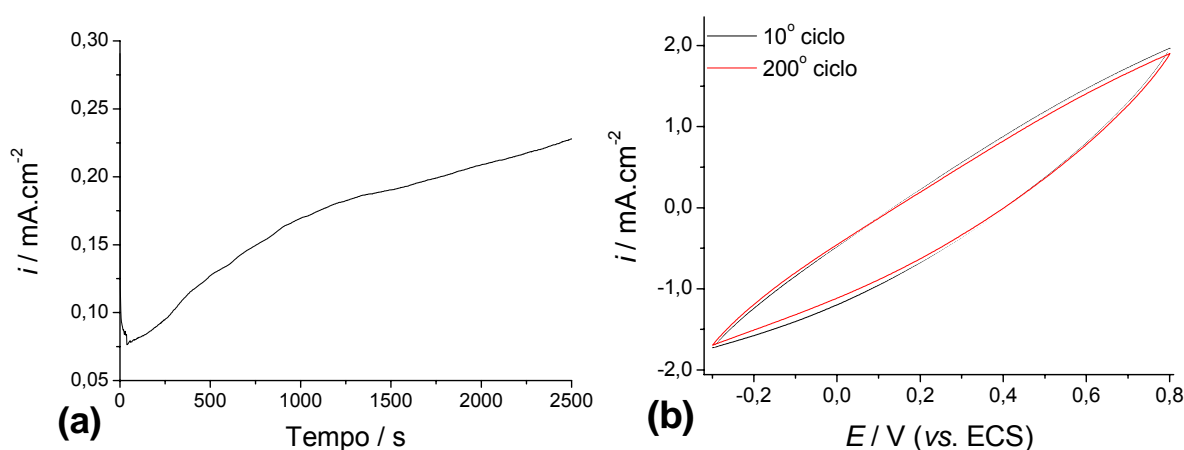


FIGURA 3.33: (a) Deposição eletroquímica de polipirrol. Cronoamperometria a 0,8 V (vs. ECS) numa solução de pirrol 0,1 mol.L⁻¹ e LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ em acetonitrila, durante 2500 s; (b) Testes de estabilidade obtidos para o polipirrol, a 100 mV.s⁻¹ no mesmo eletrólito suporte usado para a deposição.

De maneira geral, o aumento da densidade de corrente no cronoamperograma de deposição do polipirrol indica um aumento da área ativa do eletrodo devido ao depósito do polímero, uma vez que este apresenta uma morfologia porosa com maior área superficial que o substrato. Em relação aos testes de estabilidade, não foi observada uma perda significativa de carga ao longo dos ciclos, indicando a formação de um filme eletroquímica e mecanicamente estável.

O polipirrol foi produzido pelo método químico pelo procedimento proposto por PARK *et al.*, 2002. Para a caracterização do filme depositado sobre o RVC, as duas soluções utilizadas, descritas no item 2.4.2, foram misturadas e o produto obtido por filtração a vácuo. Após a secagem, o sólido foi caracterizado por

espectroscopia vibracional FT-IR, obtendo-se o espectro apresentado na Figura 3.34. O espectro obtido é semelhante ao de resultados já publicados por ARRIBAS e RUEDA, 1996. A Tabela 3.11 resume as principais bandas e suas atribuições (TIAN e ZERBI, 1990)

TABELA 3.11: Resultados de FT-IR obtidos para o polipirrol produzido pelo método químico.

Posição da banda / cm^{-1}	Atribuição
1550	Estiramento C=C do anel de pirrol
1468	Estiramento C – C do anel de pirrol
1321	
1188	Estiramento C – N
1043	Deformação C – H
926	Deformação do anel de pirrol
778	Vibração C – H fora do plano
663	Torção do anel de pirrol

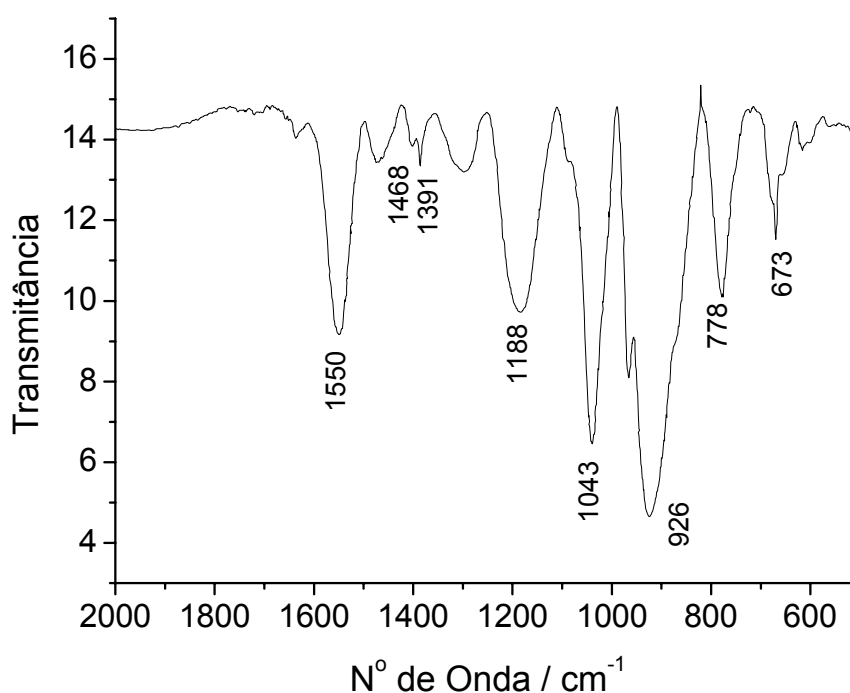


FIGURA 3.34: Espectro de FT-IR do polipirrol obtido pela síntese química.

A estabilidade deste filme de polipirrol no substrato foi testada pelo mesmo procedimento descrito para o polipirrol depositado pelo método eletroquímico e o resultado pode ser visto na Figura 3.35. O voltamograma obtido para o polipirrol produzido por síntese química é semelhante ao obtido para o filme eletroquímico. Entretanto, na deposição química há uma quantidade extra de material que não fica totalmente aderida ao substrato, causando uma queda inicial nas cargas anódica e catódica dos primeiros ciclos, que foi $3,84 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $-3,94 \text{ mC.cm}^{-2}$ para o 10º ciclo, até estabilizar-se em $2,89 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $-2,90 \text{ mC.cm}^{-2}$, permanecendo constante até o final do experimento. Nota-se que uma menor densidade de carga está relacionada aos processos de oxi-redução deste filme quando comparado com os resultados obtidos para o filme eletroquímico, o que pode indicar uma menor quantidade de material formada ou menor área ativa.

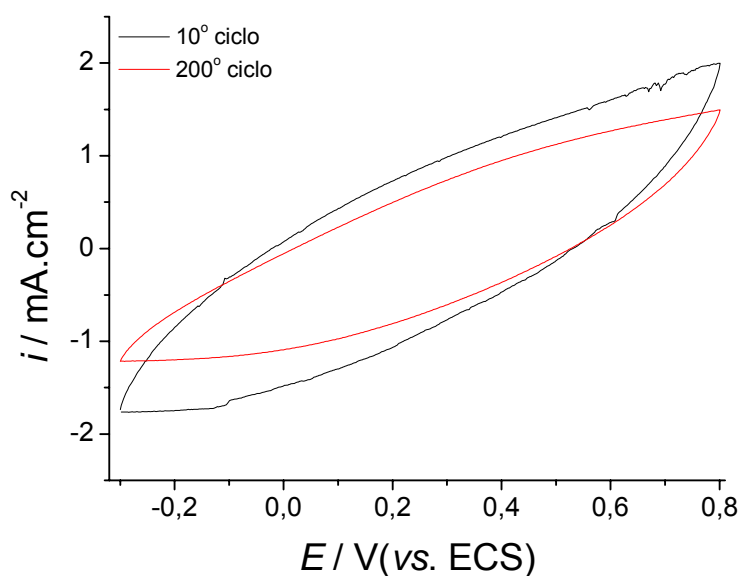


FIGURA 3.35: Testes de estabilidade em LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila, obtidos para o polipirrol produzido por deposição química. $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

As Figuras 3.36 e 3.37 mostram as micrografias obtidas para o polipirrol depositado em RVC via química e eletroquímica, respectivamente. Como descrito para a polianilina, para a amostra de polipirrol obtida via eletroquímica foram feitas micrografias na área externa e interna do eletrodo, confirmando a deposição em toda a sua superfície.

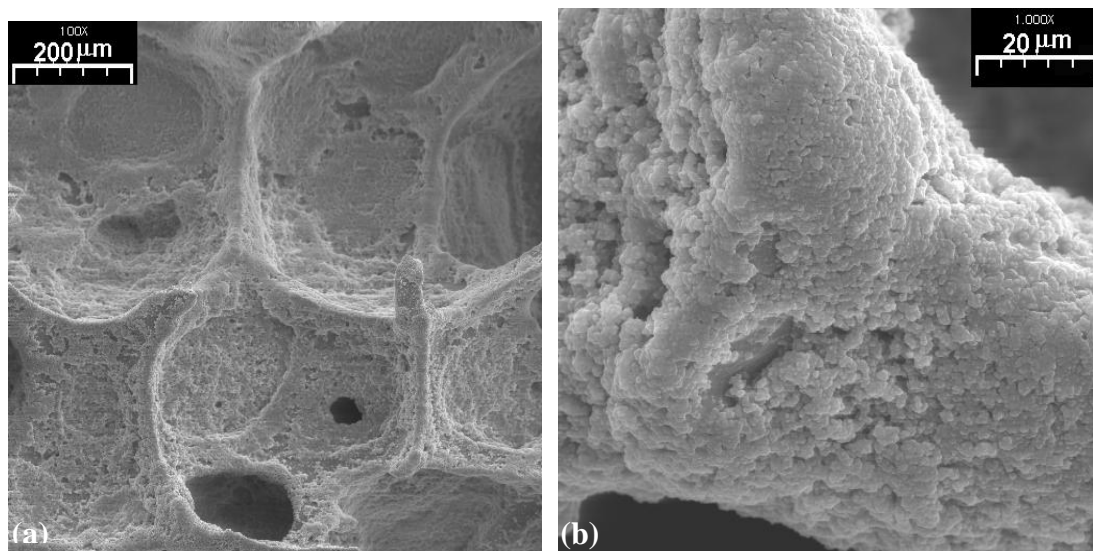


FIGURA 3.36: Fotomicrografias de MEV do polipirrol depositado quimicamente em RVC com ampliações de (a) 100 vezes e (b) 1000 vezes.

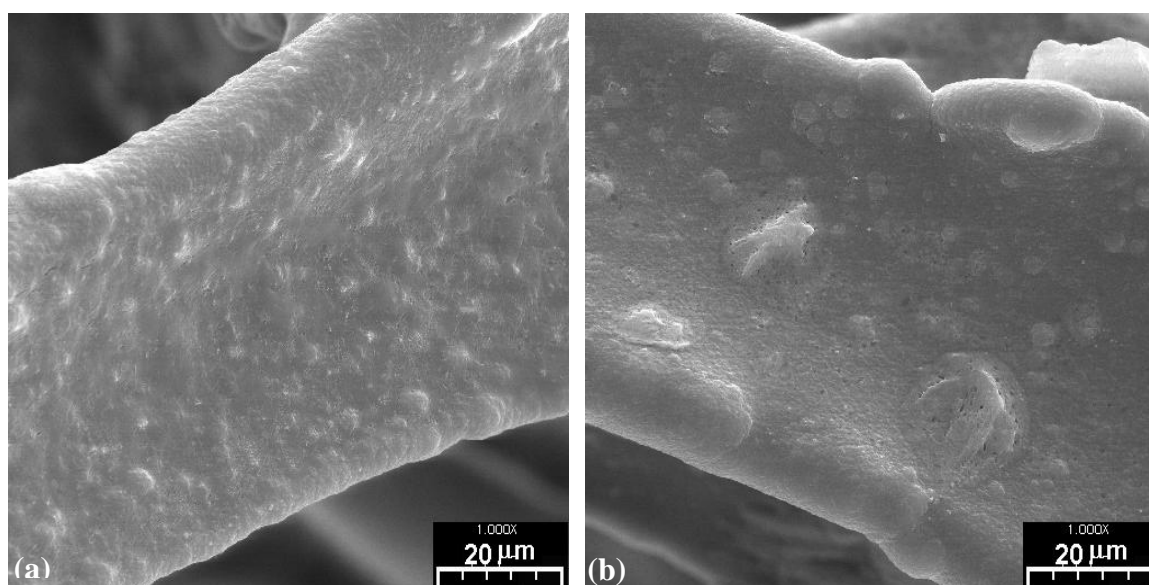


FIGURA 3.37: Fotomicrografias de MEV do polipirrol depositado eletroquimicamente em RVC com ampliações de 1000 vezes. (a) área externa e (b) área interna.

Os filmes de polipirrol apresentaram pequenas diferenças na sua morfologia de acordo com o método de deposição. Entretanto, nota-se que o filme obtido por deposição química é mais homogêneo e mais espesso, recobrendo todo o eletrodo, enquanto que o obtido por deposição eletroquímica é mais fino. Embora a maior espessura do filme crescido pelo método químico seja evidenciada pela microscopia, os testes eletroquímicos mostraram uma maior área ativa para o filme eletroquímico. Acredita-se que este comportamento seja consequência de uma fraca aderência do filme polimérico produzido pelo método químico ao substrato de RVC.

3.3.1 – Estudo da Dopagem com PSS⁻

A síntese eletroquímica de polipirrol dopado com PSS⁻ também foi realizada por cronoamperometria, aplicando-se um potencial de 0,8 V (vs. ECS), numa solução de pirrol 0,1 mol.L⁻¹, NaPSS 0,01 mol.L⁻¹ em água e acetonitrila (3:1 v/v). O perfil potenciodinâmico do eletrodo RVC/PPy(PSS) em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ e acetonitrila, junto com o cronoamperograma de deposição encontram-se na Figura 3.38.

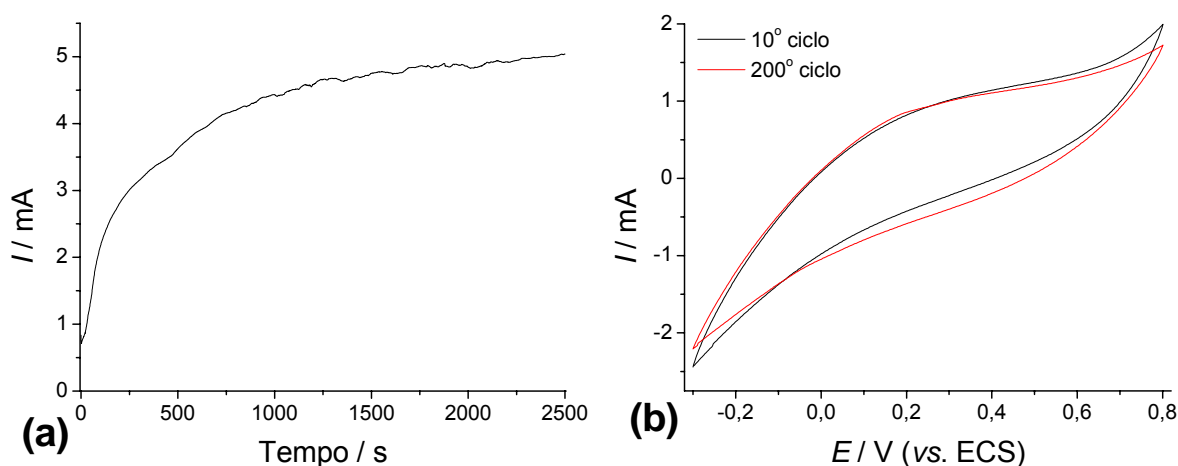


FIGURA 3.38: (a) Deposição eletroquímica de polipirrol dopado com PSS⁻. (b) Perfil eletroquímico do eletrodo RVC/PPy(PSS) em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ e acetonitrila a 100 mV.s⁻¹.

A síntese química de polipirrol com PSS⁻ foi realizada seguindo o mesmo procedimento de deposição química de polipirrol. O polímero foi depositado na estrutura do RVC e estudado por voltametria cíclica em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ e acetonitrila com. O perfil apresentado pelo eletrodo RVC/PPy(PSS) produzido pelo método químico encontra-se na Figura 3.39. Observa-se, novamente, uma maior perda de carga ao longo dos ciclos para o polímero preparado pelo método químico, indicando sua fraca aderência na superfície do substrato quando comparado com o mesmo polímero produzido pelo método eletroquímico. Ainda comparando as Figuras 3.38 e 3.39, pode-se observar os menores valores de carga obtidos para o eletrodo produzido pelo método químico, indicando uma menor área ativa, atribuída à morfologia mais compacta deste material.

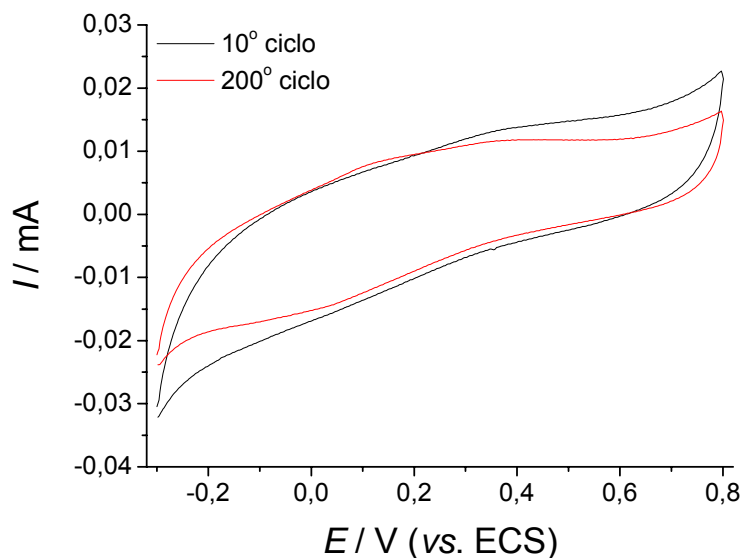


FIGURA 3.39: Perfil eletroquímico do eletrodo RVC/PPy(PSS), produzido pelo método químico, em LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e acetonitrila, a 100 mV.s^{-1} .

A morfologia dos eletrodos de RVC/PPy(PSS) produzidos pela via química e eletroquímica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, sendo que os resultados encontram-se na Figura 3.40.

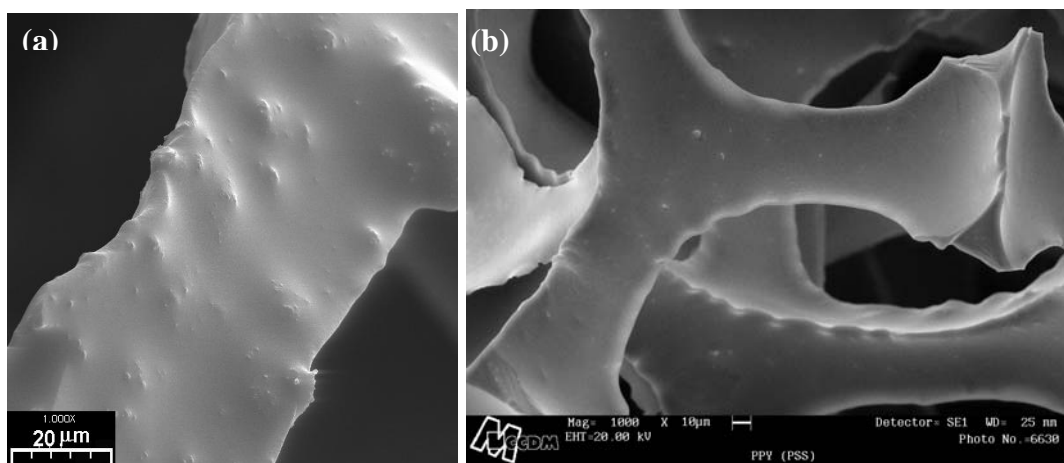


FIGURA 3.40: Fotomicrografias de MEV da região externa do eletrodo de RVC/PPy(PSS) produzido pelos métodos (a) químico e (b) eletroquímico, com aumento de 1.000 vezes.

As fotomicrografias da Figura 3.40 mostram um depósito fino, compacto e uniforme em toda a estrutura do RVC, independente do método de deposição utilizado. A diferença de morfologia destes eletrodos com os eletrodos de

RVC/PPy pode indicar uma maior dificuldade na polimerização do pirrol na presença de PSS⁻, diminuindo a velocidade da reação e, por fim, formando filmes mais compactos.

A comprovação da incorporação de PSS⁻ foi feita através de espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDS), quando detectou-se a presença dos elementos Na, Cl e S. Foram feitas análises em diversos pontos das amostras, tanto nas regiões externa como interna, e em todos os pontos analisados os resultados foram semelhantes (Fig. 3.41).

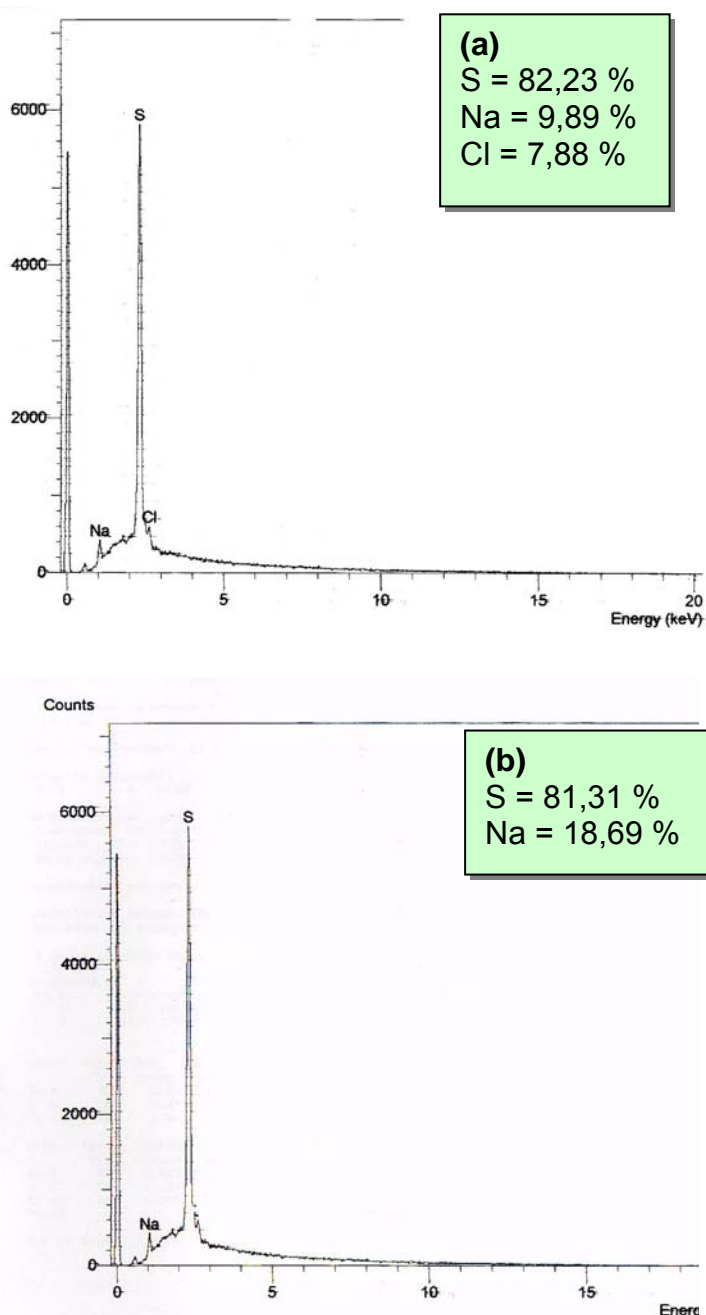


FIGURA 3.41: Resultados de EDS para os eletrodos RVC/PPy(PSS⁻) produzidos pelos métodos (a) químico e (b) eletroquímico.

No eletrodo produzido pelo método químico, a presença de Cl nos pontos estudados mostra uma pequena inserção de ânions Cl^- provenientes do agente oxidante utilizado: FeCl_3 . A presença de sódio é explicada por ser o contra-íon do PSS^- , entretanto é interessante observar que não foi observada presença de Fe, que poderia vir do agente oxidante. Outra constatação positiva é a alta porcentagem de S encontrada, para os dois métodos de síntese. Embora a técnica utilizada seja apenas semi-quantitativa, já indica uma predominância do PSS^- como dopante do polipirrol em relação ao íon Cl^- .

Seguindo novamente as idéias de MORITA *et al.*, 1995, foram produzidos eletrodos bicamada, de polipirrol recoberto por outro filme de polipirrol dopado com PSS^- . O eletrodo bicamada foi produzido com o mesmo tempo de deposição para cada camada. Ou seja: deposição de polipirrol (PPy) através de uma solução de pirrol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila com 1% de água em $0,8 \text{ V}$ por 1250 s ; seguida da deposição de polipirrol dopado com PSS^- (PPy(PSS^-)), através de uma solução de pirrol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaPSS $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na mistura água/acetonitrila 3:1 (v/v), também a $0,8 \text{ V}$ por 1250 s . A Figura 3.42 mostra o cronoamperograma obtido na formação do eletrodo bicamada RVC/PPy/PPy(PSS^-) e a Figura 3.43 mostra o perfil eletroquímico do mesmo eletrodo, comparado com os dos eletrodos RVC/PPy e RVC/PPy(PSS^-), obtidos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e acetonitrila, a 100 mV.s^{-1} entre $-0,3$ e $0,8 \text{ V}$ (vs. SCE).

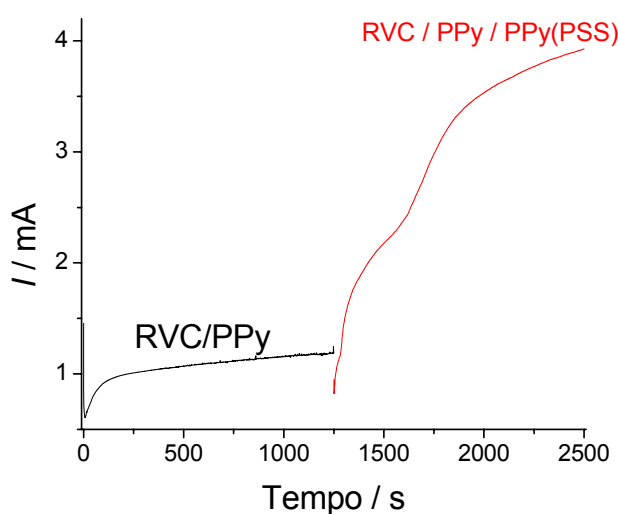


FIGURA 3.42: Formação do eletrodo bicamada RVC/PPy/PPy(PSS^-), a $0,8 \text{ V}$ (vs. SCE):(—) deposição de polipirrol em RVC; (—) deposição de pirrol dopado com PSS^- em RVC/PPy.

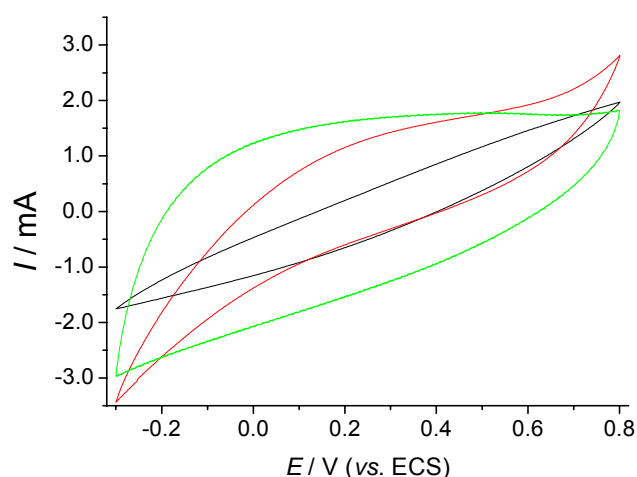


FIGURA 3.43: Perfil eletroquímico dos eletrodos (—) RVC/PPy, (—) RVC/PPy(PSS⁻), e (—)RVC/PPy/PPy(PSS⁻). Voltametria cíclica em LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ em acetonitrila a 100 mV.s⁻¹ após 200 ciclos.

Para o eletrodo de RVC/PPy, o acúmulo de cargas positivas na cadeia polimérica é visualizado pelo aumento na corrente, gerado pelo aumento da área superficial devido à entrada de contra-íons para a compensação de cargas na cadeia polimérica. Isso não é observado nos eletrodos com PSS⁻, principalmente no eletrodo de bicamada, onde nota-se uma saturação da cadeia no início da oxidação e conseqüente estabilização da corrente. A presença do poliânion agindo como um compensador para as cargas positivas geradas na cadeia polimérica diminui esse efeito, e assim, o voltamograma apresenta uma forma totalmente capacitiva.

A morfologia e a presença de enxofre no eletrodo de RVC/PPy/PPy(PSS⁻) foi investigada através de MEV e EDS, sendo que os resultados encontram-se nas Figuras 3.44 e 3.45, respectivamente.

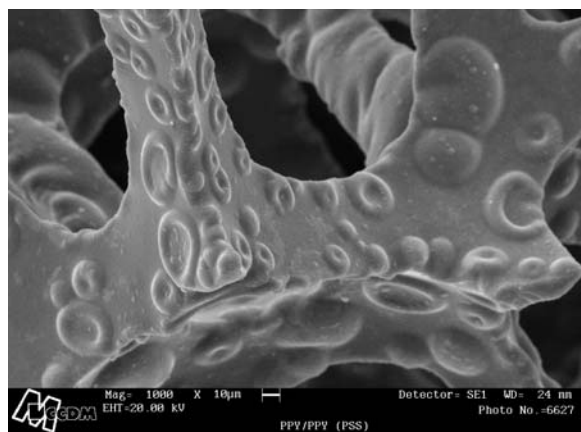


FIGURA 3.44: Fotomicrografia de MEV do eletrodo RVC/PPy/PPy(PSS⁻) com aumento de 1000x.

Comparando-se a Figura 3.44 com as Figuras 3.37 e 3.40, que mostram as morfologias dos eletrodos RVC/PPy e RVC/PPy(PSS⁻), observa-se que o eletrodo bicamada de polipirrol apresenta uma morfologia mais parecida com a do eletrodo de RVC/PPy, recoberto com uma fina e compacta camada de PPy(PSS⁻). Os resultados de EDS confirmam a presença de enxofre (S) na superfície do eletrodo estudado, indicando a dopagem com PSS⁻.

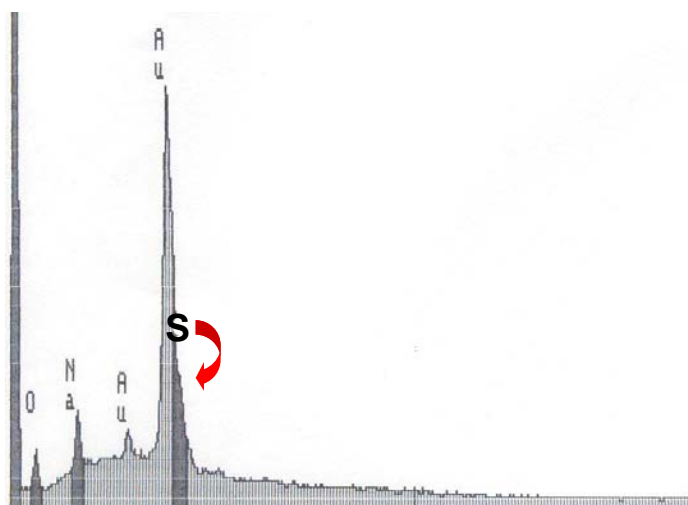


FIGURA 3.45: Resultados de EDS para o eletrodo RVC/PPy/PPy(PSS⁻).

Os eletrodos de polipirrol, dopados com ClO_4^- , PSS^- e bicamada, produzidos pelo método eletroquímico foram estudados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na solução LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila, em diversos potenciais entre $-0,2$ e $0,8 \text{ V}$. Os resultados foram analisados com base no mesmo circuito elétrico equivalente da Figura 3.7, pelo método NLSS (BOUKAMP, 1989).

O circuito da Figura 3.7 é semelhante ao circuito utilizado para o ajuste dos resultados experimentais dos eletrodos de polianilina, com a substituição do elemento difusional T pelo elemento de Warburg (W), representando uma difusão semi-infinita. Neste circuito, R_1 e R_2 são definidos como a resistência ôhmica no exterior e no interior do eletrodo, Q_1 e Q_2 são os CPEs relacionados com o acúmulo de cargas da interface polímero/solução no exterior e interior do eletrodo, R_3 é a resistência à transferência de carga e W é o elemento difusional relacionado com a difusão de contra-íons no interior da cadeia polimérica. A morfologia compacta do

polipirrol dificulta o transporte de massa na cadeia polimérica, e assim, na faixa de frequência estudada, não é possível observar a saturação de cargas na interface polímero/substrato, explicando a substituição de T por W . A Figura 3.46 mostra como os elementos R_3 e Q_2 variaram com o potencial para os três eletrodos estudados, e a Tabela 3.12 mostra os valores calculados de cada elemento em alguns dos potenciais estudados. Os resultados foram, ainda, comparados com os resultados obtidos para eletrodos de RVC/PPy e RVC/PPy(PSS⁻) obtidos pelo método químico (Figura 3.47 e Tabela 3.13).

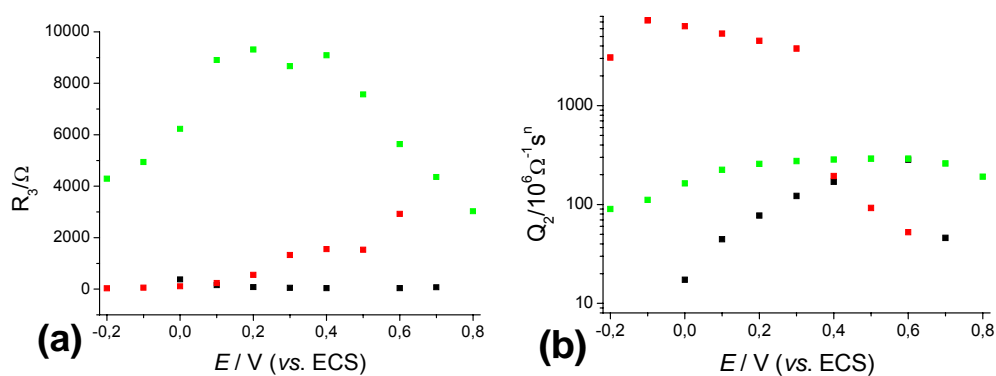


FIGURA 3.46: Variação dos valores dos elementos (a) R_3 e (b) Q_2 com o potencial para os eletrodos (■)RVC/PPy, (■)RVC/PPy(PSS⁻), (■)RVC/PPy/PPy(PSS⁻), produzidos pelo método eletroquímico.

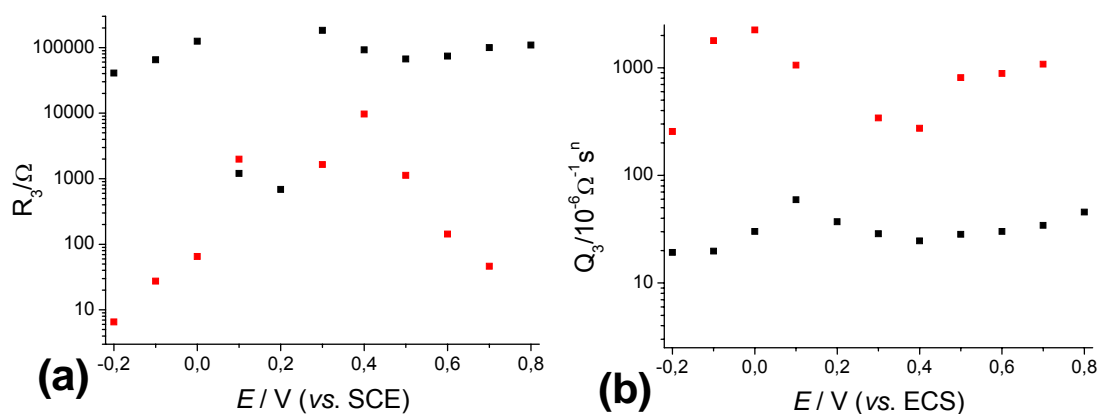


FIGURA 3.47: Variação dos valores dos elementos (a) R_3 e (b) Q_2 com o potencial para os eletrodos (■) RVC/PPy e (■) RVC/PPy(PSS⁻) produzidos pelo método químico.

TABELA 3.12: Parâmetros utilizados para o ajuste do circuito elétrico equivalente (Figura 3.8) aos dados experimentais dos eletrodos de RVC/PPy, RVC/PPy(PSS) e RVC/PPy/PPy(PSS), em LiClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em acetonitrila, polarizados em diferentes potenciais (vs. SCE).

E = -0,1 V			
Elemento	RVC/PPy	RVC/PPy(PSS)	RVC/PPy/PPy(PSS)
R ₁ /Ω	36,3	31,0	42,7
R ₂ /Ω	24,4	-	-
R ₃ /Ω	374	60,5	4936
Q ₁ /Ω ⁻¹ s ⁿ	2,76.10 ⁻⁵ (n=0,852)	-	-
Q ₂ /Ω ⁻¹ s ⁿ	1,73.10 ⁻⁵ (n=0,976)	7,27.10 ⁻³ (n=0,775)	1,11.10 ⁻⁴ (n=0,854)
W / Ω ⁻¹ s	1,46.10 ⁻⁴	3,00.10 ⁻²	4,42.10 ⁻⁴
chi ²	1,03.10 ⁻⁴	3,33.10 ⁻⁴	2,64.10 ⁻⁴
E = 0,2 V			
R ₁ /Ω	29,9	34,8	42,3
R ₂ /Ω	25,7	-	-
R ₃ /Ω	78,1	533	9314
Q ₁ /Ω ⁻¹ s ⁿ	3,62.10 ⁻⁵ (n=0,879)	-	-
Q ₂ /Ω ⁻¹ s ⁿ	7,74.10 ⁻⁵ (n=0,814)	4,51.10 ⁻³ (n=0,721)	2,58.10 ⁻⁴ (n=0,808)
W / Ω ⁻¹ s	2,29.10 ⁻⁴	6,64.10 ⁻³	3,99.10 ⁻⁴
chi ²	4,19.10 ⁻⁴	1,84.10 ⁻³	4,72.10 ⁻⁴
E = 0,4 V			
R ₁ /Ω	27,9	10	41,0
R ₂ /Ω	23,3	34,8	-
R ₃ /Ω	37,0	1553	9088
Q ₁ /Ω ⁻¹ s ⁿ	3,27.10 ⁻⁵ (n=0,855)	1,94.10 ⁻⁴ (n=0,882)	-
Q ₂ /Ω ⁻¹ s ⁿ	1,71.10 ⁻⁴ (n=0,752)	2,45.10 ⁻³ (n=0,711)	2,85.10 ⁻⁴ (n=0,895)
W / Ω ⁻¹ s	3,45.10 ⁻⁴	1,07.10 ⁻²	4,27.10 ⁻⁴
chi ²	5,67.10 ⁻⁴	1,04.10 ⁻³	1,85.10 ⁻⁴
E = 0,6 V			
R ₁ /Ω	29,2	10,7	39,3
R ₂ /Ω	24,4	40,5	-
R ₃ /Ω	35,5	1527	5639
Q ₁ /Ω ⁻¹ s ⁿ	4,31.10 ⁻⁵ (n=0,853)	9,21.10 ⁻⁴ (n=0,861)	-
Q ₂ /Ω ⁻¹ s ⁿ	2,83.10 ⁻⁴ (n=0,766)	1,56.10 ⁻³ (n=0,774)	2,90.10 ⁻⁴ (n=0,883)
W / Ω ⁻¹ s	4,06.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻²	7,75.10 ⁻⁴
chi ²	4,19.10 ⁻⁴	1,18.10 ⁻⁴	2,79.10 ⁻⁴

TABELA 3.13: Parâmetros utilizados para o ajuste do circuito elétrico equivalente (Figura 3.8) aos dados experimentais dos eletrodos de RVC/PPy e RVC/PPy(PSS), produzidos pelo método químico, em LiClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em acetonitrila, polarizados em diferentes potenciais (vs. SCE).

E = -0,1 V		
Elemento	RVC/PPy	RVC/PPy(PSS)
R ₁ /Ω	68,3	82,1
R ₂ /Ω	153	-
R ₃ /Ω	41000	27,5
Q ₁ /Ω ⁻¹ s ⁿ	2,63.10 ⁻⁵ (n=0,870)	-
Q ₂ /Ω ⁻¹ s ⁿ	1,92.10 ⁻⁵ (n=0,999)	1,79.10 ⁻³ (n=0,891)
W / Ω ⁻¹ s	4,18.10 ⁻⁴	4,33.10 ⁻⁴
chi ²	7,74.10 ⁻⁴	8,67.10 ⁻⁴
E = 0,2 V		
R ₁ /Ω	72,9	77,7
R ₂ /Ω	112	31,9
R ₃ /Ω	68,6	1986
Q ₁ /Ω ⁻¹ s ⁿ	8,13.10 ⁻⁶ (n=0,801)	8,43.10 ⁻⁴ (n=0,823)
Q ₂ /Ω ⁻¹ s ⁿ	3,70.10 ⁻⁵ (n=0,922)	1,06.10 ⁻³ (n=0,862)
W / Ω ⁻¹ s	5,01.10 ⁻⁵	4,53.10 ⁻⁴
chi ²	9,10.10 ⁻⁴	9,02.10 ⁻⁵
E = 0,4 V		
R ₁ /Ω	63,8	77,4
R ₂ /Ω	175	31,6
R ₃ /Ω	92100	9700
Q ₁ /Ω ⁻¹ s ⁿ	3,27.10 ⁻⁵ (n=0,828)	2,74.10 ⁻⁴ (n=0,876)
Q ₂ /Ω ⁻¹ s ⁿ	2,46.10 ⁻⁵ (n=0,984)	9,72.10 ⁻⁴ (n=0,846)
W / Ω ⁻¹ s	6,06.10 ⁻⁵	-
chi ²	2,25.10 ⁻⁴	1,91.10 ⁻³
E = 0,6 V		
R ₁ /Ω	64,7	76,3
R ₂ /Ω	180	36,4
R ₃ /Ω	100000	143
Q ₁ /Ω ⁻¹ s ⁿ	2,58.10 ⁻⁵ (n=0,848)	8,09.10 ⁻⁴ (n=0,813)
Q ₂ /Ω ⁻¹ s ⁿ	3,01.10 ⁻⁵ (n=0,969)	2,77.10 ⁻³ (n=0,897)
W / Ω ⁻¹ s	6,49.10 ⁻⁵	-
chi ²	4,41.10 ⁻⁴	1,18.10 ⁻⁴

As Figuras 3.46 e 3.47 mostram diferentes comportamentos para os eletrodos, de acordo com o método de deposição. A resistência à transferência de carga do filme de polipirrol aumenta drasticamente quando este é sintetizado quimicamente. Com a inserção do poliânion PSS⁻, as cadeias do polímero devem

ficar mais afastadas para acomodar o ânion, facilitando a inserção e desinserção de espécies eletroativas para os processos de compensação de cargas e diminuindo R_3 . Nos filmes produzidos eletroquimicamente, a inserção de contra-íons ocorre durante a deposição do filme, produzindo filmes mais porosos. Neste caso, as diferenças observadas nos valores de R_3 dependem apenas da presença ou ausência do poliânion PSS^- .

As variações nos valores do CPE com o potencial para cada eletrodo estudado podem indicar como ocorrem os processos de compensação de carga. Maiores valores de CPE indicam maior área de contato na interface polímero/solução, ou seja, a expansão do polímero devido à inserção de contra-íons. Para o RVC/PPy, observa-se que esta expansão ocorre até a saturação a potenciais acima de 0,4 V. Ou seja, conforme o polímero vai sendo carregado positivamente, ocorre uma inserção de ânions do eletrólito para a neutralização deste excesso de cargas positivas, o que causa a expansão do polímero. Para o eletrodo RVC / PPy(PSS^-), o efeito é inverso: com o aumento do potencial observa-se a contração do filme polimérico, indicando uma desinserção de espécies. Isso mostra que a inserção de PSS^- na cadeia do polipirrol realmente causa o efeito de pseudo-dopagem, neutralizando as cargas positivas da cadeia e evitando a inserção de ânions do eletrólito e facilitando a inserção de espécies positivas em potenciais mais catódicos.

Assim, quando o PPy(PSS^-) é carregado positivamente, as cargas positivas são compensadas pela presença do poliânion, e o excesso do poliânions é compensado pela entrada de espécies positivas do eletrólito. Quando o potencial chega próximo a 0,4 V, observa-se que o filme polimérico tende a contrair, indicando que, com o excesso de cargas positivas da cadeia polimérica, os cátions vindos do eletrólito são expelidos do filme. No entanto, o eletrodo bicamada parece ter um comportamento misto das duas camadas e maior resistência ao processo de transferência de carga.

3.3.2 – Testes de Carga e Descarga

Foram realizados testes de carga e descarga em eletrodos de polipirrol depositado química ou eletroquimicamente sobre RVC com diferentes dopantes. Novamente, foram realizados 50 ciclos de carga e descarga para cada eletrodo,

sendo que, antes e após os testes, foram realizados experimentos de voltametria cíclica para investigar alterações no comportamento eletroquímico dos eletrodos.

A Figura 3.48 mostra o 2º e o 50º ciclos de carga e descarga do eletrodo RVC/PPy, produzido pelo método eletroquímico, a 100 μA em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em carbonato de propileno (CP) e as voltametrias cíclicas obtidas para o mesmo eletrodo, antes e após os ciclos de carga e descarga.

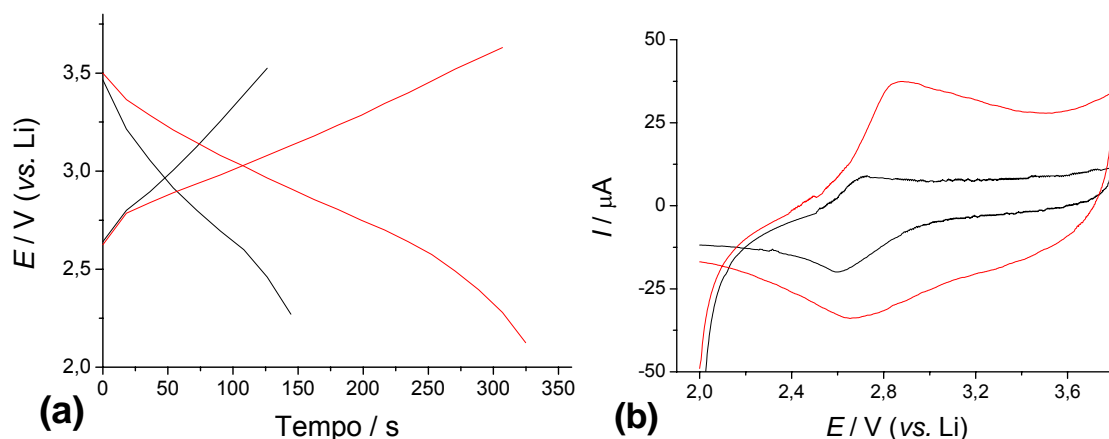


FIGURA 3.48: (a) Testes de carga e descarga realizados a 100 μA em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP: (—) 2º ciclo e (—) 50º ciclo. (b) Voltametria cíclica a 1 mV.s^{-1} em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo RVC/PPy.

O valor inicial encontrado para a capacidade específica do polipirrol produzido eletroquimicamente, de 59 mA.h.g^{-1} para o primeiro ciclo, aumenta com os ciclos subseqüentes até aproximadamente 76 mA.h.g^{-1} , indicando a ativação total do material após o 40º ciclo. Estes valores são próximos aos resultados obtidos por outros autores, sempre próximos a 80 mA.h.g^{-1} (OTERO *et al.*, 1996 e 1999; WANG *et al.*, 2005 e WANG *et al.*, 2005). Entretanto, o aumento considerável da capacidade específica ao longo dos ciclos pode indicar que o filme ainda não esteja totalmente ativado, e maiores valores ainda podem ser obtidos com o aumento do número de ciclos de carga e descarga. Os voltamogramas da Figura 3.48 também indicam o aumento da atividade do filme, visualizada pelas maiores correntes após os 50 ciclos de carga e descarga.

O efeito da dopagem com PSS^- nos valores de capacidade do polipirrol foi estudada para os eletrodos RVC/PPy(PSS^-) e RVC/PPy/PPy(PSS^-) (bicamada). A Figura 3.49 mostra o 2º e 50º ciclos de carga e descarga e os dois ciclos de voltametria cíclica do eletrodo RVC/PPy(PSS^-) antes e após os testes de carga e

descarga, enquanto a Figura 3.50 mostra o 2º e 50º desses resultados para o eletrodo bicamada.

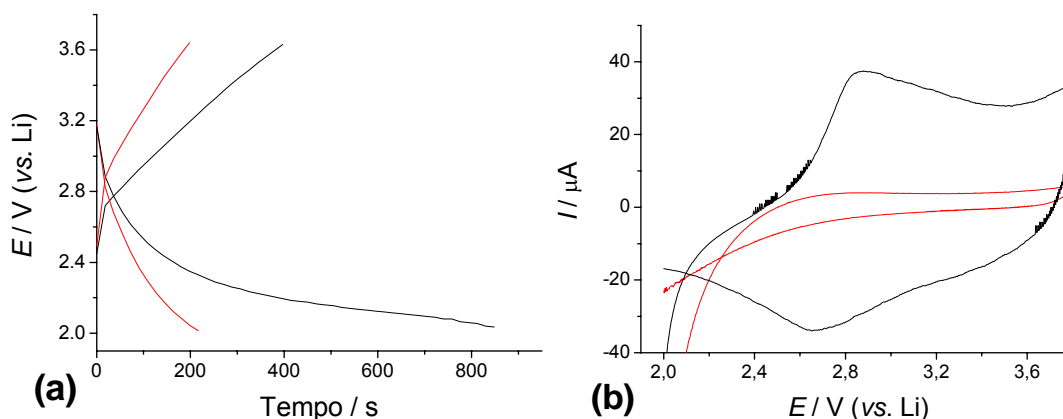


FIGURA 3.49: (a) Testes de carga e descarga realizados a $100 \mu\text{A}$ em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP: (—) 2º ciclo e (—) 50º ciclo. (b) Voltametria cíclica a 1 mV.s^{-1} em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo RVC/PPy(PSS).

Na Figura 3.49 observa-se novamente o efeito negativo do aumento de massa inerte, devido à incorporação de PSS^- , na capacidade específica do polipirrol. Neste caso, a capacidade específica experimental do polipirrol dopada por ânions pequenos (ClO_4^-), próxima a 80 mA.h.g^{-1} , diminuiu para menos de 10 mA.h.g^{-1} para o polipirrol dopado pelo poliânion PSS^- . Os resultados de voltametria cíclica mostram um comportamento puramente capacitivo no final dos testes, indicando a perda de atividade eletroquímica do filme.

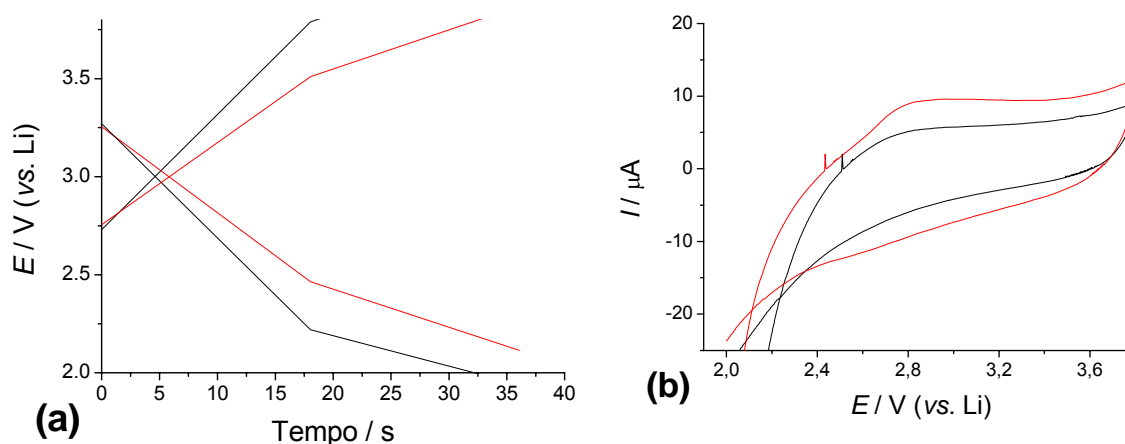


FIGURA 3.50: (a) Testes de carga e descarga realizados a $100 \mu\text{A}$ em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP: (—) 2º ciclo e (—) 50º ciclo. (b) Voltametria cíclica a 1 mV.s^{-1} em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP antes (—) e após (—) os testes de carga e descarga do eletrodo RVC/PPy/PPy(PSS).

Por outro lado, a Figura 3.50 mostra novamente um aumento na capacidade específica para os eletrodos bicamada RVC/PPy/PPy(PSS⁻), ao longo dos 50 ciclos de carga e descarga, indicando que o efeito do poliânion está minimizado. Entretanto, a capacidade específica para o eletrodo bicamada ainda é menor que para o eletrodo RVC/PPy, ficando em torno de 14 mA.h.g⁻¹. Comparando-se os perfis eletroquímicos dos eletrodos RVC/PPy(PSS) e RVC/PPy/PPy(PSS) (Figs. 3.49b e 3.50b) observa-se que, para o segundo eletrodo, a carga inicial é cerca de metade da carga inicial do eletrodo de RVC/PPy(PSS), o que pode indicar que apenas a camada externa do polímero esteja atuando nas reações de carga / descarga.

A Figura 3.51 mostra a evolução da capacidade ao longo dos 50 ciclos de carga e descarga para os três eletrodos de polipirrol produzidos pelo método eletroquímico. Pode-se observar que, após os 10 primeiros ciclos, a formação da bicamada minimiza o efeito da massa inativa do PSS⁻, aumentando a capacidade específica do eletrodo de aproximadamente 8 mA.h.g⁻¹ para 16 mA.h.g⁻¹. Entretanto, a capacidade específica do polipirrol dopado com ClO₄⁻ apenas, ainda é a maior entre os eletrodos estudados.

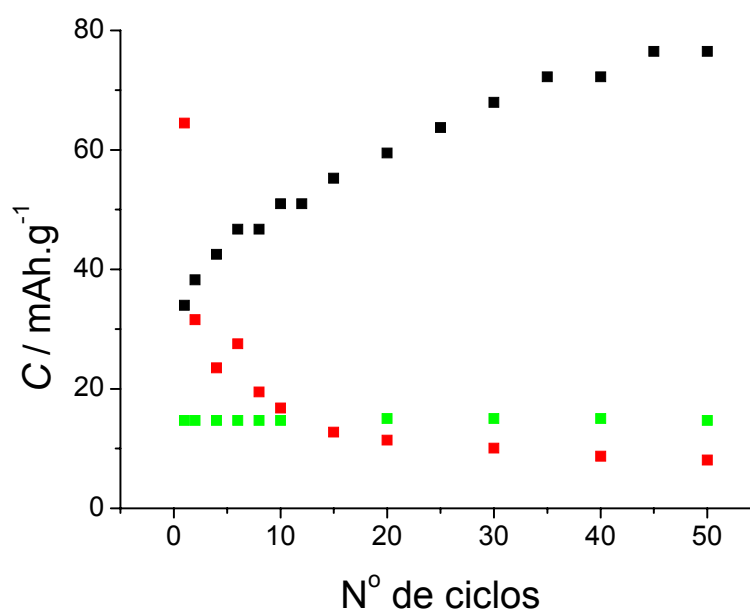


FIGURA 3.52: Capacidade específica dos eletrodos (■) RVC/PPy e (■) RVC/PPy(PSS⁻) e (■) bicamada ao longo de 50 ciclos de carga / descarga a 100 μA em LiClO_4 1 mol.L⁻¹ em CP.

Levando em consideração que a difusão de espécies nos filmes poliméricos é lenta, principalmente considerando os eletrodos de bicamada, os mesmos testes de carga e descarga foram realizados com menor corrente (10 μA). Os resultados, apresentados na Figura 3.52 mostram claramente o aumento da capacidade quando menores correntes de carga / descarga são utilizadas, sendo que ainda, observa-se uma melhoria no desempenho do eletrodo de bicamada, que chega a capacidades específicas semelhantes às observadas para o eletrodo RVC/PPy, ambas próximas a 95 mA.h.g⁻¹.

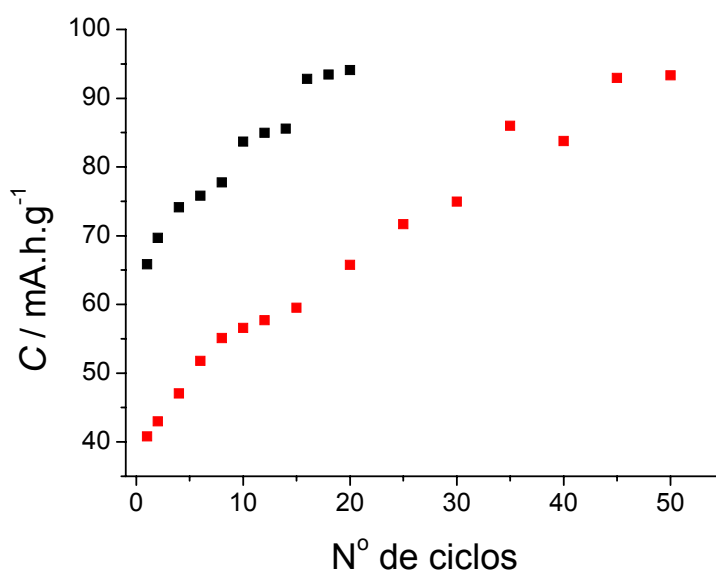


FIGURA 3.52: Capacidade específica dos eletrodos (■) RVC/PPy e (■) bicamada ao longo de 50 ciclos de carga / descarga a 10 μA em LiClO_4 1 mol.L⁻¹ em CP.

Novamente, os testes de carga e descarga realizados para eletrodos de RVC/PPy e RVC/PPy(PSS) produzidos pelo método químico não foram satisfatórios. A capacidade específica ficou abaixo de 5 mA.h.g⁻¹, sendo que foi observada a dissolução de grande parte do filme polimérico no eletrólito, conforme também observado para filmes de polianilina depositados quimicamente. Estes

testes indicam a fraca aderência do polímero ao substrato RVC, quando o método de deposição química é utilizado.

3.3.3 – Testes para uma Bateria Toda Polimérica

Levando em consideração os resultados de carga e descarga para os diversos eletrodos de polianilina e polipirrol produzidos sobre RVC, foi escolhido um eletrodo para ser utilizado como catodo e outro como anodo numa bateria polimérica. Uma vez que a inserção de íons PSS^- não pareceu melhorar significativamente as propriedades eletroquímicas da polianilina, o catodo escolhido foi o eletrodo de RVC/Pani, sem a dopagem com PSS^- .

Para a escolha do anodo, levou-se em consideração os estudos de SHIMIDZU *et al.*, 1987 e KILLIAN *et al.*, 1996, que indicam a necessidade da “pseudo-dopagem tipo n” com poliânions como o PSS^- para o aumento da diferença de potencial de circuito aberto entre os eletrodos utilizados como anodo e catodo. Desta maneira, a dopagem com PSS^- não pôde ser descartada e o eletrodo bicamada, RVC/PPy/PPy(PSS), foi escolhido como anodo. Entretanto, deve-se salientar que este eletrodo apresentou uma boa performance apenas a baixas correntes. Desta maneira os testes de carga e descarga para a bateria toda polimérica foram realizados com uma corrente de 10 μA . Ainda, seguindo os estudos de KILLIAN *et al.*, 1996, o eletrodo utilizado como anodo foi polarizado a 0 V vs. Li por 24 h antes do início do experimento.

A Figura 3.53 mostra o 2º e o 50º ciclos de carga e descarga, obtidos com uma corrente de 10 μA , do eletrodo de RVC/Pani numa bateria toda polimérica, formada com a configuração: RVC/PPy/PPy(PSS) | $LiClO_4$ 1 mol.L⁻¹, CP | Pani/RVC; ou seja, utilizando o eletrodo bicamada RVC/PPy/PPy(PSS) como anodo no lugar do anodo de lítio. Esta bateria apresentou um potencial de circuito aberto (E_{OCP}) de 2,48 V, enquanto que E_{OCP} para o mesmo eletrodo contra lítio foi 3,55 V. Embora seja possível observar um ótimo comportamento de descarga inicial do catodo, com um patamar entre 2,8 e 2,6 V (vs. Li), a capacidade do eletrodo diminui drasticamente após os 50 ciclos.

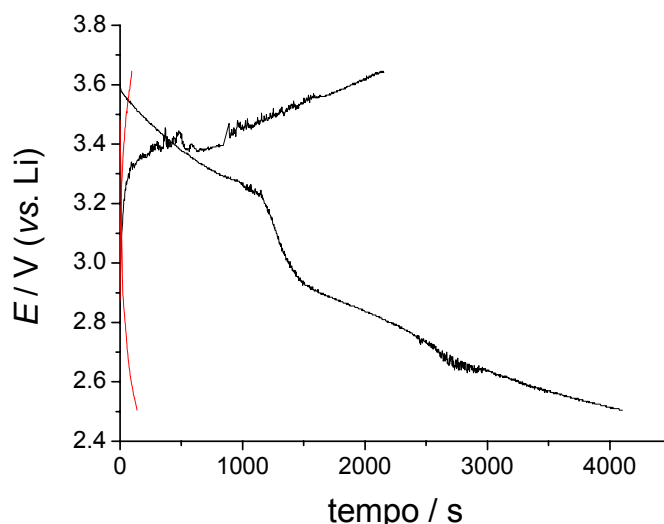


FIGURA 3.53: Testes de carga e descarga (—) 2º ciclo e (—) 50º ciclo a $10 \mu\text{A}$ em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP para o catodo RVC/Pani, contra o eletrodo bicamada RVC/PPy/PPy(PSS).

A Figura 3.54 mostra a evolução da capacidade específica do eletrodo RVC/Pani ao longo dos 50 ciclos de carga e descarga. Observa-se que, após uma capacidade de descarga inicial de aproximadamente 120 mA.h.g^{-1} , após os primeiros 5 ciclos a capacidade cai para abaixo de 5 mA.h.g^{-1} . Embora fosse novamente observada a dissolução do polímero, apenas este fator não pode ser o responsável por uma queda tão significativa na capacidade específica do eletrodo. Analisando as capacidades específicas obtidas durante o processo de carga, observa-se que estas são sempre menores que as relativas capacidades de descarga. Isso pode indicar uma falha no processo de carga da bateria, esgotando sua capacidade ao longo de poucos ciclos.

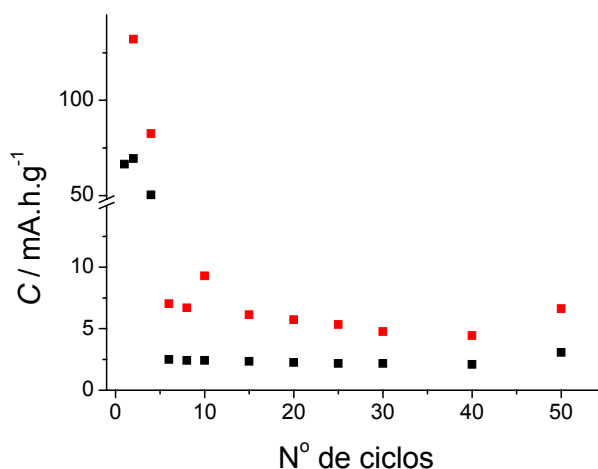


FIGURA 3.54: Capacidade específica do catodo RVC/Pani obtida ao longo de 50 ciclos de (■) carga e (■) descarga a $10 \mu\text{A}$ em LiClO_4 1 mol.L^{-1} em CP, contra um eletrodo bicamada RVC/PPy/PPy(PSS).

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

4. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de eletrodos de polímeros condutores (polianilina e polipirrol) depositados sobre um substrato ainda pouco estudado, mas com excelentes propriedades estruturais: o carbono vítreo reticulado.

O uso de um novo substrato exigiu uma investigação mais detalhada dos métodos de síntese, química e eletroquímica, dos polímeros estudados, assim como dos procedimentos de pré-tratamento para prepará-lo para a deposição de filmes poliméricos. A característica tridimensional do RVC também revelou a necessidade de uma maior preocupação com efeitos de queda ôhmica e penetração de corrente, relacionadas com a espessura do eletrodo. As técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram de fundamental importância para a determinação de um procedimento de pré-tratamento da superfície do eletrodo, neste caso, o tratamento químico em solução quente de H_2SO_4 . Estas técnicas também foram utilizadas para um estudo aprofundado da influência da espessura do substrato nas propriedades eletroquímicas de eletrodos de polianilina produzidos por diferentes metodologias: química e eletroquímica. Os resultados levaram à conclusão que os efeitos de queda ôhmica e baixa penetração de corrente, típicos de eletrodos tridimensionais, podem ser minimizados com o uso de eletrodos de menores espessuras, o que é especialmente importante para os filmes de polímeros condutores obtidos por eletropolimerização.

Ainda em relação ao uso de eletrodos tridimensionais como substratos para deposição de polímeros condutores, a alta área superficial destes materiais mostrou uma influência positiva no comportamento eletroquímico dos eletrodos estudados, levando à formação de eletrodos com alta capacidade específica quando comparados a eletrodos semelhantes em substratos bidimensionais. Entretanto, para a investigação destes eletrodos através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi necessário propor um modelo com um circuito elétrico equivalente que levasse em consideração a formação de diferentes ambientes eletroquímicos no interior e no exterior do substrato.

Também foi realizado o estudo da dopagem de polímeros condutores com poliânions, como o poli(estireno sulfonato) – (PSS⁻), e a formação de eletrodos bicamada com esses mesmos polímeros. Estudos preliminares através de técnicas eletroquímicas mostraram uma forte influência do poliânions no comportamento dos polímeros investigados. Entretanto, o uso destes materiais em baterias é prejudicado pelo aumento de massa do eletrodo e pela lenta difusão de espécies no interior do filme polimérico.

Testes de carga e descarga em baterias utilizando eletrodos de RVC/polímero condutor como material catódico mostraram resultados de capacidade específica semelhantes ou até superiores aos relatados na literatura. Acredita-se que a alta área superficial do substrato esteja contribuindo para estas observações, uma vez que facilita as reações de oxi-redução dos polímeros. Entretanto, a superfície lisa do carbono vítreo parece ser a principal responsável por problemas como falta de aderência e dissolução do filme polimérico no eletrólito, o que impossibilitou, por exemplo, o estudo de eletrodos produzidos a partir da síntese química.

Levando-se em consideração os resultados de capacidade específica obtidos para eletrodos de RVC com polianilina e polipirrol, sugere-se como trabalhos futuros o estudo de eletrodos destes polímeros com diferentes dopantes, capazes de otimizar as reações redox destes materiais. Por exemplo, em testes com eletrodos preparados a partir de polianilina ou polipirrol dopados com 2,5 – dimercapto 1, 3,4 – tiadiazol (DMcT) e depositados sobre fibra de carbono, obteve-se um capacidade específica superior a 110 mAh/g para estes eletrodos (DAVOGLIO, 2004; CANOBRE, 2001 e 2004). Outra aproximação com resultados igualmente promissores é o estudo de eletrodos bicamada de Pani/PPy, cuja capacidade específica, quando depositada sobre fibra de carbono, foi superior a 200 mAh/g. O uso de um substrato tridimensional como o RVC, pode vir a melhorar ainda mais as propriedades eletroquímicas destes compósitos através da sua alta área superficial, facilitando as reações de oxi-redução dos polímeros e assim, gerando eletrodos com capacidades específicas superiores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. "The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions." *Electrochim. Acta*, **44**: 853, 1998.
- ALVAREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D.: "The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents." *Electrochim. Acta*, **44**: 2483, 1999.
- AGUIRRE, M. J. *Polianilina: Estudio sobre el Efecto de Aniones y Cationes em mecanismos redox y cinetica de electropolimerizacion*. Santiago (Chile), Facultad de Quimica y Ciencia de los Materiales – USACH, 1992. Tese de doutorado, 182 p.
- ANDRADE, G. T. *Eletrossíntese e Caracterização de Polímeros Condutores: Influência do Meio e do Substrato nas Propriedades Elétricas e Morfológicas da Polianilina*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1998. Dissertação de Mestrado, 121 p.
- ANDRADE, G. T.; AGUIRRE, M. J.; BIAGGIO, S. R. "Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films". *Electrochim. Acta*, **44**: 633, 1998.
- ARRIBAS, C.; RUEDAS, D. "Preparation of conductive polypyrrole-polystyrene sulfonato by chemical polymerization". *Synth. Met.*, **79**:23, 1996.
- BARBERO, C.; SILBER, J. J.; SERENO, L. "Studies of surface-modified glassy carbon electrodes obtained by electrochemical treatment. Its effect on Ru(bpy)₃²⁺ adsorption and the electron-transfer rates of the Fe²⁺/Fe³⁺ couple." *J. Electroanal. Chem.*, **248**: 321, 1988.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Toronto, John Wiley & Sons, 698p. 1980.
- BECKER, D.; J"TEENER, K. "The impedance of fast charge transfer reactions on boron doped diamond electrodes." *Electrochim. Acta*, **49**:29, 2003.
- BIDÓIA, E. D. "Um estudo do elemento de fase constante e da teoria de fractais relacionado à interface platina policristalina/solução." São Carlos, Programa de Pós – Graduação em Química – UFSCar. Tese de doutorado, 153p. 1991.

- BOCKRIS, J. O'M.; MILLER, D. "The electrochemistry of electronically conducting polymers." IN: *Conducting Polymers: Special Applications*. ALCÁCER, L. Dordrecht, D. Reidel, p. 1-36, 1987.
- BOUKAMP, B. A. "A nonlinear least-squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems ". *Solid St. Ion.*, **20**:31, 1986.
- BOUKAMP, B. A. *Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS) Users Manual*. Enschede, University of Twente, 1989.
- CANOBRE, S.C.: *Preparação e Caracterização de Eletrodos Modificados de Poli(anilina)/Fibra de Carbono*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar. Dissertação de Mestrado, 127p. 2001
- CANOBRE, S. C. *Preparação e Caracterização de Compósitos de Polianilina (DMcT – Cu(II) / Fibra de Carbono como Catodos em Baterias Secundárias*. Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar. Tese de Doutorado, 139p. 2004.
- CANOBRE, S. C.; DALMOLIN, C.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R.; BIAGGIO, S. R. "Estudo da eletropolimerização de polianilina em diferentes substratos de carbono". *Livro de Resumos da 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Poços de Caldas – MG, 2003. Resumo EQ-056.
- CHANDRASEKHAR, P. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: a practical approach*. Boston, Kluwer Academic Publishers, p.23-40, 1999.
- CHANGZHI, L.; XINSHENG, P.; BORONG, Z.; BAOCHEN, W. "An all-solid-state lithium/polyaniline rechargeable cell". *J. Power Sources*, **39**: 255, 1992.
- CHEN, W.-C.; WEN, T.-C.; GOPALAN, A. "Negative capacitance for polyaniline: an analysis via electrochemical impedance spectroscopy." *Synth. Met.*, **128**: 179, 2002.
- CORDOBA-TORRESI, S.; GABRIELLI, C.; KEDDAN, M.; TAKENOUTI, H.; TORRESI, R. "Role of ion exchange in the redox processes of a polyaniline film studied by an ac quartz cristal microbalance." *J. Electroanal. Chem.* **290**:269, 1990.
- CUI, C. Q.; ONG, L. H.; TAN, T. C.; LEE, J. Y. "Extent of incorporation of hydrolysis products in polyaniline films deposited by cyclic potencial sep." *Electrochim. Acta*, **38**: 1395, 1993.
- CZERWINSKI, A.; ZELAZOWSKA, M. "Electrochemical behavior of lead dioxide deposited on reticulated vitreous carbon." *J. Power Sources*, **64**: 29, 1997.
- CZERWINSKI, A.; DMOCHOWSKA, M.; GRDEN, M.; KOPCZYK, M.; WOJCIK, G.; MLYNAREK, G.; KOLATA, J.; SKOWRONSKI, J. M. "Electrochemical behavior of nickel deposited on reticulated vitreous carbon." *J. Power Sources*, **77**: 28, 1999.

- DALMOLIN, C. "Estudo eletroquímico de compósitos de MnO_2 e polímeros condutores eletrônicos com uso potencial em baterias de alta energia." São Carlos, Instituto de Química de São Carlos – USP. Dissertação de Mestrado, 93p. 2001.
- DALMOLIN, C.; CANOBRE, S. C.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. "Caracterização elétrica de compósitos de polianilina/fibra de carbono e polianilina/carbono reticulado vítreo". *Livro de Resumos do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Belo Horizonte – MG, 2003. Resumo 247.
- DALMOLIN, C.; CANOBRE, S. C.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. "Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates." *J. Electroanal. Chem.*, **578**: 9, 2005.
- DAVOGLIO, R. A. *Compósitos de fibra de carbono/polipirrol (DMcT): preparação, propriedades eletroquímicas e testes como catodo de baterias*. São Carlos; Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar. Dissertação de Mestrado, 83p. 2004.
- DESLOUIS, C.; EL MOUSTAFID, T.; MUSIANI, M. M.; TRIBOLLET, B. "Mixed ionic-electronic conduction of a conducting polymer film. Ac impedance study of polypyrrole." *Electrochim. Acta*, **41**: 1343, 1996.
- DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K. "Electrochemical polymerization of pyrrole." *J. C. S. Chem. Comm.*, 635, 1979.
- DING, H.; PARK, S. –M. "Electrochemistry of conductive polymers. XXVII: Effects of polystyrene sulfonate on electrochemical behaviour of polyaniline". *J. Electrochem. Soc.*, **150**: E-33, 2003.
- DINH, H. N.; BIRSS, V. I. "Effect of substrate on polyaniline film properties – a cyclic voltammetry and impedance study". *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 3775, 2000.
- DOHERTY, T.; SUNDERLAND, J. G.; ROBERTS, E. P. L.; PICKETT, D. J. "An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode". *Electrochim. Acta*, **41**: 519, 1996.
- ENGSTROM, R. "Electrochemical pretreatment of glassy carbon electrodes." *Anal. Chem.*, **54**: 2310, 1982.
- FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". *Carbon*, **39**: 937, 2001,
- FRIEDRICH, J. M.; PONCE-DE-LÉON, C.; READE, G. W.; WALSH, F. C. "Reticulated vitreous carbon as an electrode material". *J. Electroanal. Chem.*, **561**: 203, 2004.
- FRYSZ, C. A.; SHUI, X.; CHUNG, D. D. L. "Electrochemical behavior of porous carbons". *Carbon*, **35**: 893, 1997.

- GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. "Impedance analysis of galvanostatically synthesized polypyrrole films. Correlation of ionic diffusion and capacitance parameters with the electrode morphology." *Electrochim. Acta*, **47**: 4263, 2002.
- GAZOTTI, W. A.; MANTENCIO, T.; DE PAOLI, M.-A. "Electrochemical impedance spectroscopy studies for chemically prepared poly(*o*-methoxyaniline) doped with functionalized acids." *Electrochim. Acta*, **43**: 457, 1998.
- GE, H L.; WALLACE, G. G. "Electrochemically controlled liquid-chromatography on conducting polymer stationary phases." *J. Liquid Chromatography*, **13**: 3245, 1990.
- GENIÈS, E. M.; SYED, A. A.; TSINTAVIS, C. "Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium. Redox and kinetic properties." *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**: 181, 1985.
- GONÇALVES, E. S.; DALMOLIN, C.; BIAGGIO, S. R.; NASCENTE, P. A. P.; REZENDE, M. C.; FERREIRA, N. G. "Influence of heat treatment temperature on the morphological and structural aspects of rvc used in polyaniline electrosynthesis". Livro de Resumos do III Congresso Brasileiro de Carbono – Carbono 2005, Rio de Janeiro – RJ, 2005.
- GRZESZCZUK, M.; ZABINSKA-OLSZAK, G. "Effects of the secondary counterions in the electrochemistry of polypyrrole." *J. Electroanal. Chem.*, **427**: 169, 1997.
- GYENGE, E.; JUNG, J.; MAHATO, B. „Electroplated reticulated vitreous carbon current collectors for lead-acid batteries: opportunities and challenges.“ *J. Power Sources*, **113**: 388, 2003.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R. *Fundamentos de Física 3 – Eletromagnetismo*. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., 1988. p. 95 - 110.
- HASBACH, A.; RETTER, U.; SIEGLER, K.; KAUTCK, W. „On the impedance of porous electrodes – double layer charging and charge transfer on an inhomogeneous inside electrode surface.“ *J. Electroanal. Chem.*, **561**: 29, 2004.
- HITZ, C.; LASIA, A. "Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes." *J. Electroanal. Chem.*, **500**: 213, 2001
- HUANG, J.; KANER, R. B. "A general chemical route to polyaniline nanofibers". *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 851, 2004.
- KANATZIDIS, M.G. "Conductive polymers." *Chem. & Eng. News*, **3**: 36, 1990
- KILLIAN, J. J.; COFFEY, B. M.; GAO, F.; POEHLER, T. O.; SEARSON, P. C. "Polypyrrole composite electrodes in an all-polymer battery system." *Electrochem. Soc.*, **143**: 936, 1996.

- LAN-SHENG, Y.; ZHONG-QIANG, S.; YE-DONG, L. "Performance of polyaniline positive in a lithium battery." *J. Power Sources*, **34**: 141, 1991.
- LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. "Removal of Zn(II) from chloride médium using a porous electrode: current penetration within the cathode". *J. Appl. Electrochem.*, **30**: 61, 2000.
- LASIA, A. "Impedance of porous electrodes." *J. Electroanal. Chem.*, **397**: 27, 1995.
- LISSY, S. L. G.; PITCHUMANI, S.; JAYAKUMAR, K. "The effect of film thickness and counter ions on the double layer and redox capacitance of polyaniline thin film electrode." *Mater. Chem. Physics*, **76**: 143, 2002.
- MAC DIARMID, A. G.; MAXFIELD, M. "Organic polymers as electroactive materials." IN: *Electrochemical Science and Technology of Polymers*. LINFORD, R. G. Amsterdam, Elsevier, p.67-102. 1987.
- MACDONALD, J. R.; FRANCESCHETTI, D. R. "Physical and electrochemical models". IN: *Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems*. MACDONALD, J. R. (Ed.). Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1987. p. 84 – 132.
- MATTOSO, L. H. "Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades." *Química Nova*, **19**: 388, 1996.
- MATVEEVA, E. S.; DÍAZ CALLEJA, R.; PARKHUTIK, V. P. "Impedance study of chemically synthesized emeraldine form of polyaniline." *Electrochim. Acta*, **41**: 1351, 1996.
- MATEVEEVA, E. S.; GONZALEZ-TEJERA, M. J. "Impedance study of the charge-transfer interaction between the polyaniline chain and redox pair in solution." *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 1213, 2000.
- MORITA, M.; MIYAZAKI, S.; TANOUE, H.; ISHIKAWA, M.; MATSUDA, Y.: "Electrochemical behaviour of polyaniline / poly(styrene sulfonate) composite films in organic electrolyte solutions". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 1409, 1994.
- MORITA, M.; MIYAZAKI S.; ISHIKAWA, M.; MATSUDA, Y.; TAJIMA, H.; ADACHI, K.; ANAN, F. "Charge/discharge characteristics of polyaniline – based polymer composite positives for rechargeable lithium batteries." *J. Power Sources*, **54**: 214, 1995.
- NAGAOKA, T.; YOSHINO, T. "Surface properties of electrochemically pretreated glassy carbon." *Anal. Chem.*, **58**: 1037, 1986.
- NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; ONO, H.; MURAYAMA, T. "Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods." *J. Power Sources*, **56**: 189, 1995.

- OGURA, K.; NAKAYAMA, M.; ENDO, N.: "Incorporation and expulsion of electrolyte species by tungsten trioxide-, WO_3 |Polyaniline-, and WO_3 |Pan|polyvinylsulfate-confined electrodes during potential cycling." *J. Electroanal. Chem.*, **451**:219, 1998.
- OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C. *Fundamentals of Electrochemical Science*. San Diego, Academic Press, 1994. cap. 10.
- OTERO, T. F.; OLAZÁBAL, V. "Electrogeneration of polypyrrole in presence of polyvinylsulphonate. Kinetic Study." *Electrochim. Acta*, **41**: 213, 1996.
- OTERO, T. F.; CANTERO, I. "Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries." *J. Power Sources*, **81-82**: 838, 1999.
- PAASCH, G.; MICKA, K.; GERSDORF, P. „Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes.“ *Electrochim. Acta*, **38**: 2653, 1993
- PAGANI, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. "Development and Electrochemical Studies of Gas Diffusion Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells." *J. Appl. Electrochem.*, **26**: 297, 1996.
- PANERO, S.; PROSPERI, P.; BONINO, F.; SCROSATI, B. "Characterization of electrochemically synthesized polymer electrodes in lithium cells – III. Polypyrrole." *Electrochim. Acta*, **32**: 1007, 1987.
- PARK, J. H.; KO, J. M.; PARK, O. O.; KIM, D. -W.: "Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber." *J. Power Sources*, **105**: 20, 2002.
- PIATNICKI, C. M. S.; AZAMBUJA, D. S.; HASSE, E. E. S.; CASTAGNO, K. R. L.; GUTERRES, S. B. "Removal of Cu(II) from dilute solutions at polypyrrole modified electrodes." *Separation Sci. & Tech.*, **37**: 2459, 2002.
- POUGET, J. P.; LARIDJANI, M.; JOSEFOWICKZ, M. E.; EPSTEIN, A.J.; SCHERR, E. M.; MAC DIARMID, A. G. "Structural aspects of the polyaniline family of electronic polymers." *Synth. Met.*, **51**: 95, 1992.
- PRICE, W. E.; RALPH, S. F.; WALLACE, G. G. "Separation and recovery of gold and other metals using conducting polymers." *Australian J. Chem.*, **54**: 615, 2001.
- REN, X.; PICKUP, P. G. "Simulation and analysis of the impedance behaviour of electroactive layers with non-uniform conductivity and capacitance profiles." *Electrochim. Acta*, **46**: 4177, 2001.
- RODRÍGUEZ, F. J.; GUTIÉRREZ, S.; IBANEZ, J. G.; BRAVO, J. L.; BATINA, N. "The efficiency of toxic chromate reduction by a conducting polymer (polyoyrrole): influence of electropolimerization condictions." *Environm. Sci. & Tech.*, **34**: 2018, 2000.

- ROßBERG, K.; DUNSCH, L. "Electrochemical impedance spectroscopy on conducting polymer membranes." *Electrochim. Acta*, **44**: 2061, 1999.
- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. "Redução de cromo hexavalente utilizando-se filmes de polianilina. Estudo da distribuição de potencial elétrico no interior do eletrodo poroso." *Anais do 30º ENEMP: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*. São Carlos-SP, 2002
- RUOTOLO, L. A. M. *Redução de Cromo Hexavalente Utilizando-se Filmes de Polímeros Condutores como Materiais Eletródicos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2003. Tese de Doutorado, 190 p.
- RYU, K. S.; KIM, K. M.; KANG, S. –G.; LEE, G. J.; JOO, J.; CHANG, S. H. "Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery". *Synth. Met.*, **110**: 213, 2000a.
- RYU, K. S.; KIM, K. M.; KANG, S. –G.; JOO, J.; CHANG, S. H. "Comparison of lithium / / polyaniline secondary batteries with different dopants of HCl and lithium ionic salts." *J. Power Sources*, **88**: 197, 2000b.
- SAHCKLETTE, L. W.; TOTH, J. E.; MURTHY, N. S.; BOUGHMAN, R. H. "Polyacetylene and Polyphenylene as Anode Materials for Nonaqueous Secondary Batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **132**: 1529, 1985.
- SCHREBLER, R.; GÓMEZ, H.; CÓRDOVA, R.; GASSA, L; M;. VILCHE, J. R.: "Study of the aniline oxidation process and characterization of Pani films by electrochemical impedance spectroscopy." *Synth. Met.*, **93**:187, 1998.
- SHIMIDZU, T.; OHTANI, A.; IYODA, T.; HONDA, K. "A novel type of polymer battery using a polypyrrole-polyanion composite anode." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 327, 1987.
- SHUI, X.; FRYSZ, C. A.; CHUNG, D. D. L. "Solvent Cleansing of the Surface of Carbon Filaments and its Benefit to the Electrochemical Behaviour." *Carbon*, **33**: 1681, 1995.
- STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. "Polyaniline: preparation of a conducting polymer". *Pure Appl. Chem.*, **74**: 857, 2002.
- STULIK, K.: "Activation of Solid Electrodes." *Electroanalysis*, **4**: 829, 1992.
- SYED, A. A.; DINESAN, M. K. "Polyaniline – a novel polymeric material." *Talanta*, **38**: 815, 1991.
- TANG, H.; KITANI, A.; SHIOTANI, M.: "Effects of anions on electrochemical formation and overoxidation of polyaniline." *Electrochim. Acta*, **41**: 1561, 1996.
- TAYLOR, R. J.; HUMFRAY, A. A. "Electrochemical studies on glassy carbon electrodes. I. Electron transfer numbers." *J. Electroanal. Chem.*, **42**: 347, 1973.

- TIAN, B.; ZERBI, G. "Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole." *J. Chem. Phys.*, **92**: 3886, 1990
- TORABI, F.; RAMANATHAN, K.; LARSSON, P. O.; GORTON, L.; SVANBERG, K.; OKAMOTO, Y.; DANIELSSON, B.; KHAYYAMI, M. "Coulometric determination of NAD(+) and NADH in normal and cancer cells using LDH, RVC and a polymer mediator." *Talanta*, **50**: 787, 1999.
- TSUTSUMI, H.: "Synthesis of post-polymerizable polyaniline-p-styrenosulfonic acid composite and its application to schottky diode." *Synth. Met.*, **69**:143, 1995.
- TSUTSUMI, H.; YAMASHITA, S.; OISHI, T.: "Application of polyaniline/poly(p-styrenosulfonic acid) composite prepared by post-polymerization technique to positive active material for a rechargeable lithium battery." *Synth. Met.*, **85**:1361, 1997.
- VARELA, H.; TORRESI, R. M. "Ionic exchange phenomena related to the redox process of polyaniline in nonaqueous media." *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 665, 2000.
- WAKIHARA, M.: "Recent developments in lithium ion batteries." *Mater. Sci. & Eng.: R33*, **50**: 109, 2001.
- WANG, J. "Reticulated vitreous carbon – a new versatile electrode material". *Electrochim. Acta*, **26**: 1721, 1981.
- WANG, J.; TOO, C.O.; ZHOU, D.; WALLACE, G.G. "Novel electrode substrates for rechargeable lithium/polypyrrole batteries." *J. Power Sources*, **140**: 162, 2005.
- WANG, G.X.; YANG, L.; CHEN, Y.; WANG, J.Z.; BEWLAY, S.; LIU, H.K. "An investigation of polypyrrole-LiFePO₄ composite cathode materials for lithium-ion batteries." *Electrochim. Acta*, **50**:4649, 2005.
- WEI, I.; HSUEH, K. F.; JANG, G. -W. "Conducting polyaniline blends and composites." *Polymer*, **36**: 4135, 1994.
- YANG, S. M.; CHEN, J. T. "The effect of synthesis conditions on the properties of polyaniline film." *Synth. Met.*, **69**:153, 1995.
- YANG, L.; QIU, W.; LIU, Q.: "Polyaniline cathode material for lithium batteries". *Solid State Ionics*, **86-88**: 819, 1996.
- YANG, X.; XIE, Q.; YAO, S. "A comparative study on polyaniline degradation by an electrochemical quartz crystal impedance system: electrode and solution effects." *Synth. Met.*, **143**: 119, 2004.
- ZHANG, Q.; ZHOU, X.; YANG, H. "Capacitance properties of composite electrodes prepared by electrochemical polymerization of pyrrole on carbon foam in aqueous solution." *J. Power Sources*, **125**: 141, 2004.

ZHONG, C.; DOBLHOFER, K. "Polypyrrole-based electrode coatings switchable electrochemically between the anion- and cation-exchanger states." *Electrochim. Acta*, **35**: 1971, 1990.

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

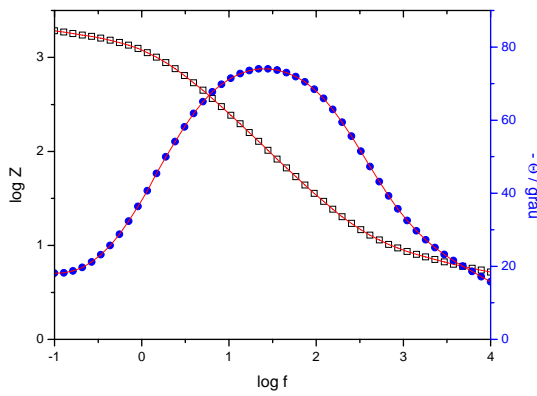
APÊNDICE

ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DE ALGUNS
ELETRODOS ESTUDADOS

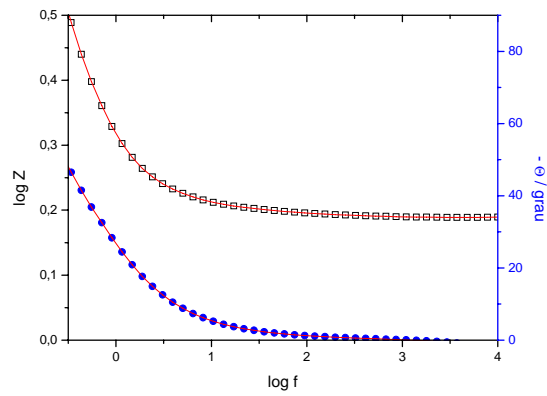
RVC / Pani

Deposição Eletroquímica:

E=-0,1 V

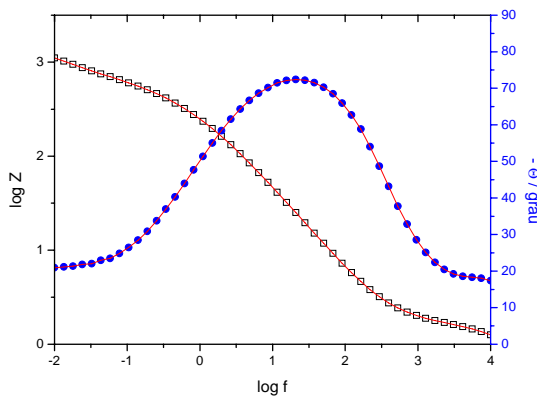


E = 0,4 V

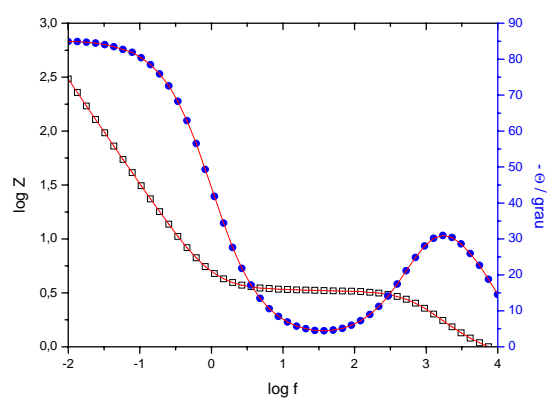


Deposição Química:

E=-0,1 V

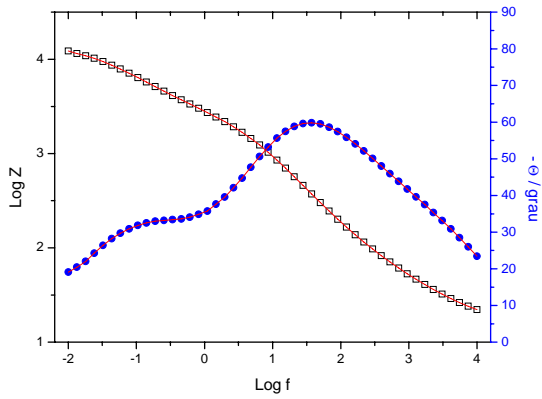


E = 0,4 V

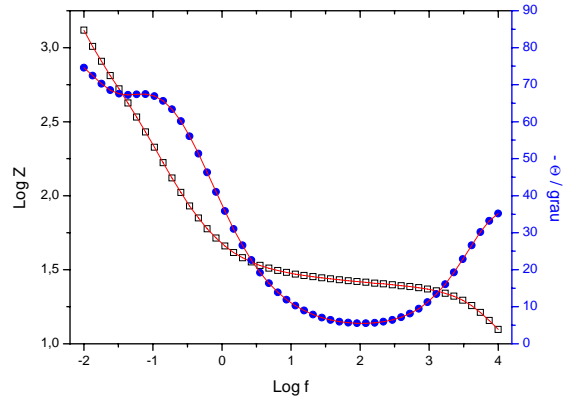


RVC / Pani(PSS)

E=-0,1 V

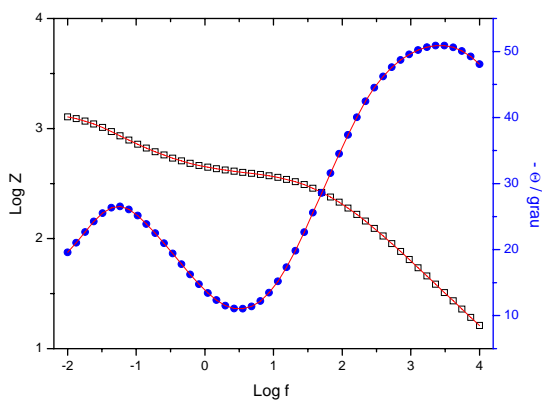


E = 0,4 V

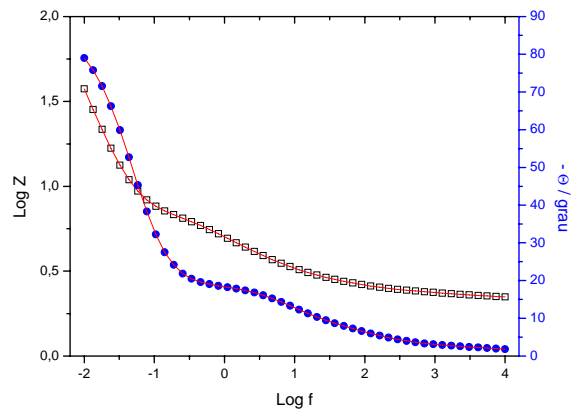


RVC / Pani / Pani(PSS)

E=-0,1 V



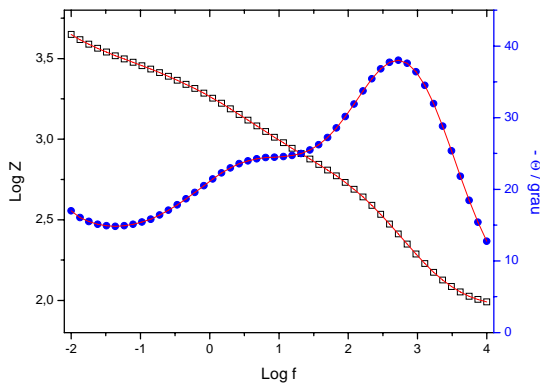
E = 0,4 V



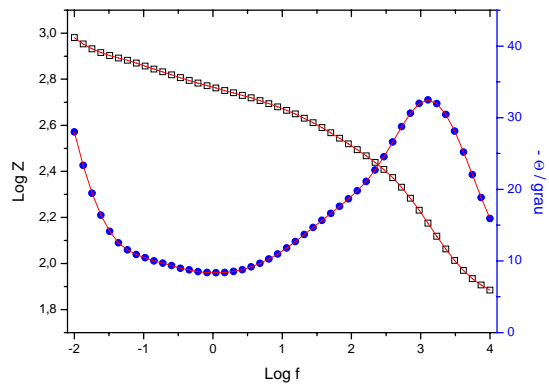
RVC / PPy

Deposição Eletroquímica:

E=-0,1 V

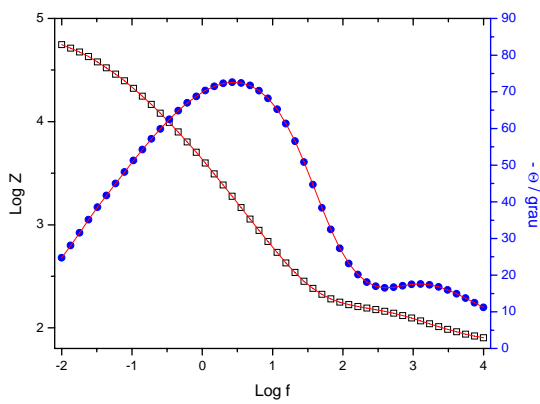


E = 0,4 V

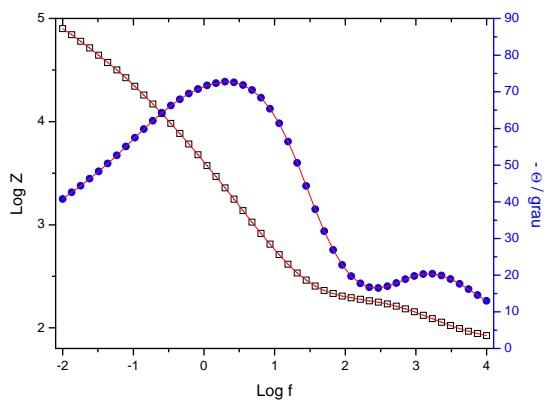


Deposição Química:

E=-0,1 V



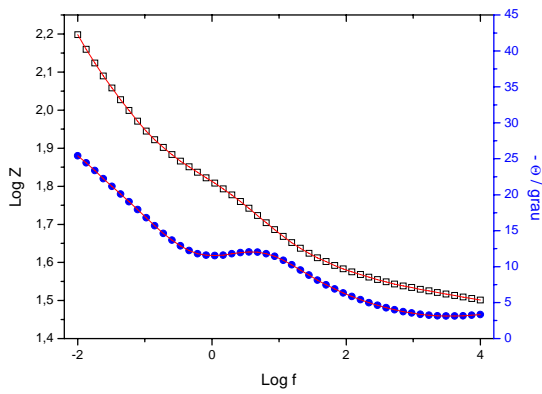
E = 0,4 V



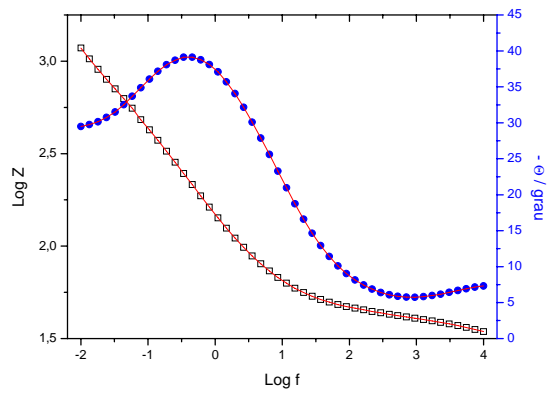
RVC / PPy(PSS)

Deposição Eletroquímica:

E=-0,1 V

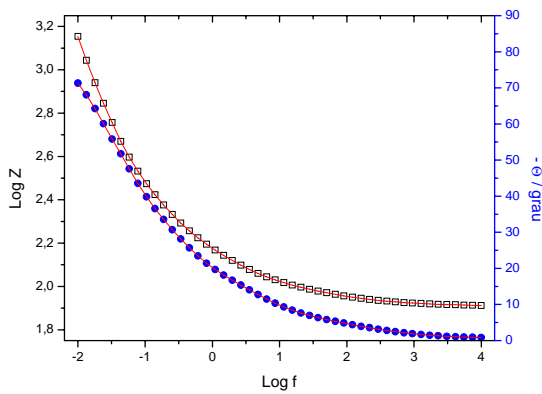


E = 0,4 V

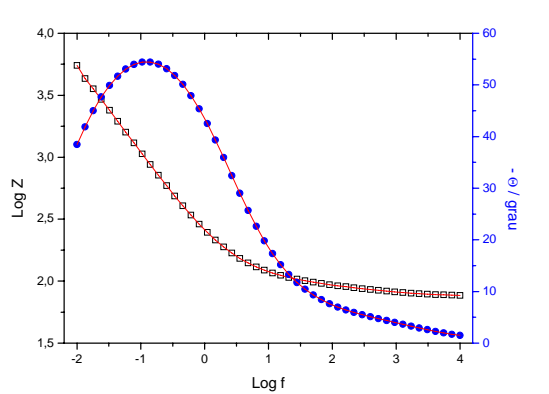


Deposição Química:

E=-0,1 V



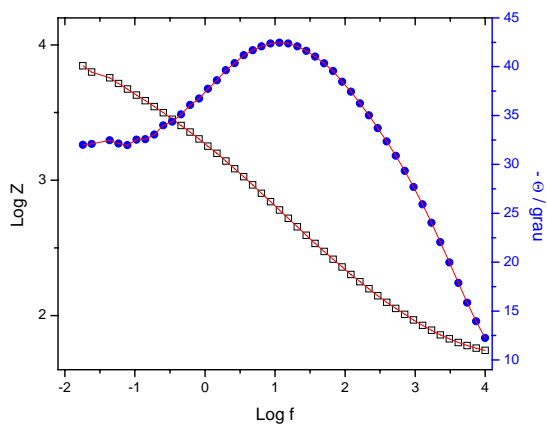
E = 0,4 V



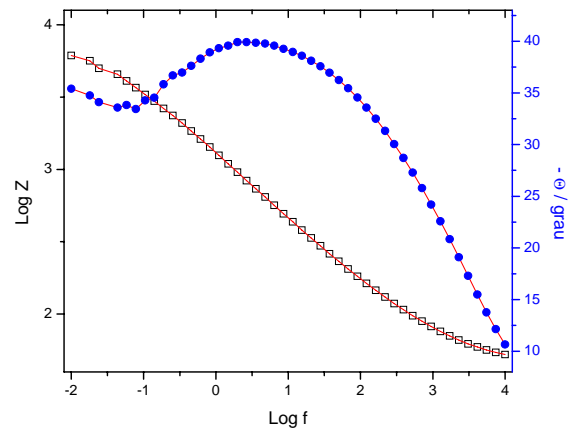
RVC / PPy / PPy(PSS)

Deposição Eletroquímica:

E=-0,1 V



E = 0,4 V



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)