

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS VISANDO
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

Nome do autor: João Eduardo Benedetti

Dissertação apresentada à Banca Examinadora, do Programa de Pós Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação do Profa. Dra. Silmara Neves.

Agência Financiadora: **FAPESP** – processo nº 03/11647-3

Itatiba

2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

678.7 Benedetti, João Eduardo.
B398d Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando
 aplicação em supercapacitores / João Eduardo Benedetti. --
 Itatiba, 2006
 74 p.

 Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação
 Stricto-Sensu em Ciência dos Materiais da Universidade
 São Francisco.
 Orientação de: Silmara Neves.

 1. Supercapacitores. 2. Compósitos. 3. Polímeros condutor.
 4. Poli (3-Metiltiofeno). 5. Síntese *templat*. I. Neves, Silmara
 II. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelas Bibliotecárias do Setor de
Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

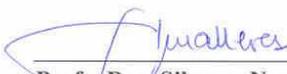
Diretoria Acadêmica de Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais



Credenciado pela CAPES
Portaria n.º 1585, de 20 de junho de 2003.
D.O.U. de 23 de junho de 2003, seção 1, pág. 20

**ATA DE ARGÜIÇÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DO ALUNO
JOÃO EDUARDO BENEDETTI**

Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro, do ano de dois mil e seis, às 10 horas, nas dependências da Universidade São Francisco, reuniu-se a Comissão da Banca Examinadora de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais da USF, para avaliação do Relatório de Atividades e do Trabalho de Pesquisa "**Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em supercapacitores**" apresentado pelo aluno João Eduardo Benedetti, graduado em Química - Licenciatura, pela Universidade São Francisco, que concluiu os créditos exigidos para a obtenção do Grau de "Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais" segundo os registros constantes na Secretaria de Câmpus, Itatiba. Os trabalhos foram instalados às 10 horas pela Profa. Dra. Silmara Neves, Orientadora do candidato e Presidente da Banca Examinadora, constituída pelos seguintes Professores: Silmara Neves, Doutora em Química, pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Carlos Alberto Flávio Corrêa, Doutor em Advanced Materials, pela CRANFIELD UNIVERSITY e Liliana Micaroni, Doutora em Química, pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. A Banca Examinadora tendo decidido aceitar a dissertação, passou à Argüição Pública do candidato. Encerrados os trabalhos às 12:30 horas, os examinadores, consideraram o candidato APROVADO e conseqüentemente apto a receber o título de "Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais". E, para constar, eu Profa. Dra. Silmara Neves, lavrei a presente Ata, que assino juntamente com os demais membros da Banca Examinadora.
Itatiba, 24 de fevereiro de 2006.



Profa. Dra. Silmara Neves
Orientadora e Presidente



Prof. Dr. Carlos Alberto Flávio Corrêa



Profa. Dra. Liliana Micaroni

PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DA DISSERTAÇÃO

Durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa desta dissertação foram geradas as seguintes publicações:

1. Artigos publicados/submetidos em periódicos

1.1 – FONSECA, C.P., BENEDETTI, J.E., NEVES, S., Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitor. **Journal of Power Sources**, *in press*.

2 – Trabalhos publicados/submetidos em eventos científicos

2.1 – BENEDETTI, J.E., CANOBRE, S. C., FONSECA, C.P., NEVES, S., Efeito da variação da espessura da matriz *template* de PVDF, na síntese eletroquímica do P(3MeT). **16ª Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**, fevereiro de 2006, Campinas, SP.

2.2 – BENEDETTI, J.E., FONSECA, C.P., NEVES, S., A obtenção de eletrodos compósitos constituídos P(3MeT)/PVDF visando aplicação em supercapacitores, Comunicação Oral no **XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XV SIBEE)**, 04 a 07 de dezembro de 2005, Londrina, Pr.

2.3 – BENEDETTI, J.E., FONSECA, C.P., NEVES, S., Influência da espessura da matriz hospedeira nas propriedades eletroquímicas do compósito P(3MeT)/PVDF, **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas, MG.

- 2.4 – BENEDETTI, J.E., NEVES, S., Correlação entre morfologia e propriedades eletroquímicas dos compósitos poli-3-metiltiofeno / poli(fluoreto de vinilideno), Comunicação Oral no **IV Encontro de Pós-Graduação *Stricto Sensu* da Universidade São Francisco**, 11 de maio de 2005, Itatiba, SP.
- 2.5 – NEVES, S., FONSECA, C.P., BENEDETTI, J.E., Influência da morfologia da matriz hospedeira nas propriedades eletroquímicas do compósito P(3MeT)/PVDF, **15ª Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**, 21 a 22 de fevereiro de 2005, Campinas, SP.
- 2.6 – NEVES, S., BENEDETTI, J.E., FONSECA, C.P., Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em dispositivos de armazenamento e conversão de energia, Comunicação Oral no **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, 28 de novembro a 02 de dezembro de 2004, Porto Alegre, RS.
- 2.7 – NEVES, S., BENEDETTI, J.E., FONSECA, C.P., Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitor, **International Society of Electrochemistry 55th Annual Meeting**, 19 a 24 de setembro de 2004, Thessaloniki, Grécia.
- 2.8 – BENEDETTI, J.E., NEVES, S., Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em supercapacitores, Comunicação Oral no **III Encontro de Pós-Graduação *Stricto Sensu***, 19 de maio de 2004, Itatiba, SP.

Aos meus queridos pais João (*in memoriam*) e Teresa,
a minha namorada Vânia, e ao meu irmão Jorge, pelo
amor, apoio e incentivo durante esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho foi possível graças à colaboração direta ou indireta de várias pessoas e instituições. Manifesto minha gratidão a todas elas, e de forma particular:

À Profa. Dra. Silmara Neves pela orientação, paciência, amizade e principalmente pelas discussões científicas ao longo deste trabalho.

À Profa. Dra. Carla Polo Fonseca, pela amizade, co-orientação e discussões científicas.

A colaboração e amizade da Dra. Sheila C. Canobre que realizou as microscopias eletrônicas de varredura.

Ao Dr. Fabio pela amizade.

Aos alunos “recentes” do LCAM: Caue, Mariane, Juliana, Lívia, Pamela, Ricardo e Natália pela amizade e compreensão no uso dos equipamentos.

Aos alunos “antigos” do LCAM: Ricardo Fernandes, Ricardo Murilo, Fernanda e Renata, que mesmo distantes não se esquecem da nossa amizade.

Ao Francisco Guimarães, e aos colegas de turma pelos momentos de descontração durante os cafés.

Todos os membros do corpo docente do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais que contribuíram para a minha formação.

A FAPESP pela bolsa concedida (processo: 03/11647-3), ao LNLS por permitir o uso do microscópio eletrônico de varredura e a USF pela infraestrutura.

BENEDETTI, J. E., *Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos Visando Aplicação em Supercapacitores*. Itatiba, 2006, 74 p., Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco.

RESUMO

O presente trabalho teve por finalidade o desenvolvimento de compósitos poliméricos visando à aplicação em supercapacitores. Os eletrodos destes dispositivos são atualmente fabricados com materiais a base de carbono e óxidos de metais de transição, apresentando a desvantagem do alto custo e da difícil síntese. Como materiais alternativos, os compósitos poliméricos foram preparados via síntese *template* através da eletropolimerização do 3 - metil tiofeno no interior dos poros vazios de uma matriz hospedeira de poli (fluoreto de vinilideno), que funcionaram como molde para o crescimento do polímero condutor. A larga distribuição de poros da matriz hospedeira resulta numa fração do polímero condutor mais ordenada em função da restrição espacial imposta pelos poros com dimensões nanométricas. Existe também, nessas matrizes, poros com diâmetros entre 0,5 a 15 μm , que são responsáveis pelo intumescimento do filme polimérico, promovendo um aumento na área superficial do polímero condutor exposta ao eletrólito. Tanto o ordenamento das cadeias do poli (3-metil tiofeno) como o aumento de sua da área superficial exposta ao eletrólito é um efeito sinérgico, resultando numa significativa melhora em suas propriedades eletroquímicas. Estas propriedades eletroquímicas do compósito poli(3 metil tiofeno) / poli (fluoreto de vinilideno) foram então investigadas através da técnica de voltametria cíclica, testes de carga/descarga e espectroscopia de impedância eletroquímica. Utilizando matrizes hospedeiras com espessura de 27,5 e 15,3 μm foi possível observar no voltamograma uma maior definição dos picos anódicos e catódicos, principalmente na dopagem tipo-*n*, com eficiência coulômbica de 95 %, calculada a partir dos testes de carga/descarga. A microscopia eletrônica de varredura permitiu a visualização de todas as matrizes hospedeiras, sendo que, as matrizes mais espessas apresentaram morfologias mais compactas em relação às de menor espessura impondo, portanto, maior restrição espacial ao crescimento do polímero condutor. Conseqüentemente, obtivemos nestes casos maiores valores de capacitância específica, da ordem de 80 F.g^{-1} . O supercapacitor do tipo III foi montado utilizando compósitos obtidos com matrizes hospedeiras de poli (fluoreto de vinilideno) de 27,5 μm de espessura, e caracterizado por meio da técnica de voltametria cíclica e testes de carga/descarga. O dispositivo apresentou valores de capacitância específica superiores a 170 F.g^{-1} para os primeiros ciclos de carga/descarga e boa reversibilidade eletroquímica.

Palavras-Chave: Supercapacitores, Compósito, Polímero condutor, Poli (3-metil tiofeno) e Síntese *template*.

BENEDETTI, J. E., *Development of Polymeric Composite Applied to Supercapacitors*, Itatiba, 2006, p. 74, Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco.

ABSTRACT

The goal of the presented work is the development of polymeric composites aimed at applications in supercapacitors. Electrodes in such devices are currently made of materials based on carbon and transition metals oxide, which on top of the difficulties in synthesis also have the associated high production costs. Polymeric compounds, as an alternative material, have been prepared via template synthesis. It has been done through the electro-polymerization of the 3-methyl thiophene inside the empty porous in the host poly matrix of polyvinylidene fluoride, PVDF, working as a template for the conducting polymer growth. The large distribution of porous in the host matrix leads to an orderly fraction of the conducting polymer due to the spatial restrictions imposed by the porous with nanometric dimensions. Porous with dimensions of 0.5 to 15 μm are also found in these matrices, which are responsible for the polymeric membrane intumescence, resulting in an enlarged area of contact between the conducting polymer and the electrolyte. Both the ordering of the P(3-MeT) chains and the increased superficial area of contact with the electrolyte are synergetic effects, leading to a significant increase in the electrochemical properties. Such electrochemical properties of the composite P(3-MeT)/PVDF were than investigated with the cyclic voltammetric technique, charge / discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy. It was possible to observe in the voltammogram a better definition of anodic and cathodic peaks, especially with an n-type doping, using a host matrix of 27.5 and 15.5 μm in thickness. The coulombic efficiency was 95%, computed from the charge / discharge tests. The scanning electronic microscope allowed a visualization of every host matrices. It is fair to note that the thicker matrix presented a more compact morphology in relation to the thinner; therefore, forcing a greater spatial restriction to the growth of the conducting polymer. Consequently, greater values of specific capacitance, in the order of 80 F.g^{-1} , have been observed in these cases. The supercapacitor of type III have been assembled utilizing composites obtained with a host matrix of 27,5 μm thickness, and characterized by the cyclic voltammetric technique and charge / discharge tests. The devices have presented greater than 170 F.g^{-1} specific capacitance values for the first cycles of charge / discharge and good electrochemical reversibility.

Keywords: Supercapacitor, Composite, Conducting polymer, Poly(3-methyl thiophene), Template synthesis.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 – Introdução.....	1
2 – Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 – Supercapacitores.....	4
2.2 – Polímeros Condutores.....	8
2.3 – Síntese <i>Template</i>	18
2.3.1- Matrizes porosas de PVDF.....	21
2.4 – Aplicação de Polímeros Condutores em Supercapacitores.....	22
3 – Objetivo.....	26
4 – Parte Experimental.....	27
4.1 – Fluxograma.....	27
4.2 – Preparação das Matrizes Porosas de PVDF.....	27
4.3 – Determinação da Espessura das Matrizes Porosas de PVDF.....	30
4.4 – Síntese <i>Template</i> do Poli (3-Metil Tiofeno).....	30
4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	31
4.6 – Caracterização Eletroquímica do Compósito P(3MeT)/PVDF.....	31
4.6.1 – Voltametria Cíclica.....	31
4.6.2 – Testes de Carga/Descarga.....	32
4.6.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	32
4.7 – Caracterização Eletroquímica do Supercapacitor Tipo III.....	32
4.7.1 – Voltametria Cíclica.....	33

4.7.2 – Testes de Carga/Descarga.....	33
5 – Resultados e Discussão.....	34
5.1 – Medidas de espessura das matrizes porosas de PVDF.....	34
5.2 – Síntese <i>Template</i> do Poli (3-Metil Tiofeno).....	34
5.3 – Voltametria Cíclica dos Compósitos P(3MeT)/PVDF.....	37
5.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura da Matriz Porosa de PVDF.....	39
5.5 – Testes de Carga/Descarga dos Compósitos P(3MeT)/PVDF.....	43
5.6 – Estudo da Reversibilidade Eletroquímica do Compósito.....	45
5.7 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	47
5.8 – Montagem do Supercapacitor.....	57
5.9 – Voltametria Cíclica do Supercapacitor.....	58
5.10– Testes de Carga/Descarga do Supercapacitor.....	58
6 – Conclusões.....	62
7 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	64
8 – Referências Bibliográficas	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

P(3MeT).....	poli (3-metil tiofeno)
Pani.....	polianilina
PVDF.....	poli (fluoreto de vinilideno)
DOE.....	programa de desenvolvimento de ultracapacitor
INEE.....	instituto nacional de eficiência energética
PICs.....	polímeros intrinsecamente condutores
DMF.....	dimetil formamida
<i>E</i>	energia
<i>i</i>	corrente
<i>V</i>	voltagem
<i>Q</i>	carga
DMA.....	dimetil acetamida
MEV.....	microscopia eletrônica de varredura
ITO.....	vidro recoberto com uma camada condutora de óxido de índio dopado com estanho
PC.....	carbonato de propileno
EC.....	carbonato de etileno
SAXS.....	espalhamento de raios-X a baixo ângulo
<i>j</i>	densidade de corrente
<i>E</i>	potencial imposto ao sistema
<i>v</i>	velocidade de varredura
<i>i_p</i>	corrente de pico
<i>n</i>	número de elétrons
$c_{O^{\infty}}$	concentração de espécies oxidadas
<i>D</i>	coeficiente de difusão
η	eficiência coulômbica
<i>t</i>	Tempo
<i>t_D</i>	tempo de descarga

t_C	tempo de carga
C_{esp}	capacitância específica
Δt	variação de tempo
ΔV	variação de potencial
m	massa
E.I.E.....	espectroscopia de impedância eletroquímica
ω	freqüência
$Z(\omega)$	impedância complexa
$Z'(\omega)$	impedância do sistema, vetor caracterizando a parte real.
$Z''(\omega)$	impedância do sistema, vetor caracterizando a parte imaginária.
R	resistência
R_e	resistência do eletrólito
R_{tc}	resistência de transferência de carga
C_{dc}	capacitância da dupla camada
R_1	resistência limite
C_1	capacitância limite
l	espessura do filme

1 – Introdução.

Os materiais que conhecemos hoje como polímeros condutores são relatados desde longa data [1], entretanto, só começaram a adquirir certa importância em meados da década de setenta, devido à sua propriedade de mudar reversivelmente de um estado condutor para um estado isolante. Esta propriedade faz com que estes materiais apresentem uma grande possibilidade de aplicações tecnológicas. Neste contexto, destacam-se o poli (3-metil tiofeno), P(3MeT), e a polianilina, (Pani), devido às suas propriedades ópticas e eletroquímicas [2, 3].

O desenvolvimento na área de supercapacitores em conjunto com baterias tem sido impulsionado pela necessidade de altas densidades de descarga em curtos espaços de tempo, requeridas na ignição de veículos elétricos, ou em equipamentos eletrônicos que necessitem desta propriedade [4]. A diferença entre estes dois dispositivos está no princípio de armazenamento de cargas: no caso das baterias o armazenamento é unicamente faradaico, e nos supercapacitores o armazenamento ocorre via processos faradaicos e capacitivos.

Atualmente, os materiais mais utilizados como eletrodos nos supercapacitores são os óxidos de rutênio, irídio e materiais a base de carbono [5]. No entanto, devido às dificuldades de processamento, impacto ambiental e elevado custo de síntese desses materiais, os polímeros condutores surgem como uma alternativa promissora para sua substituição.

Através de levantamentos bibliográficos em conjunto com os resultados experimentais obtidos, verificamos que o poli (3-metil tiofeno) e seus derivados [6,7] satisfazem as condições essenciais para a aplicação em supercapacitores. A fim de melhorar as propriedades eletroquímicas deste polímero condutor, sintetizamos este material no interior dos espaços vazios de matrizes hospedeiras de poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF. Este método, conhecido como síntese *template*, baseia-se na síntese do material desejado dentro dos poros de uma matriz hospedeira. Quando a matriz hospedeira é removida após a síntese, são obtidas nano ou microestruturas tubulares (sólidas) ou fibrilares (ocas) [8]. No caso em que a matriz hospedeira não é removida após a síntese, compósitos são obtidos [9, 10]. Portanto, neste

trabalho, o PVDF, apresenta uma estrutura porosa heterogênea, que tem a função de suportar e ao mesmo tempo restringir o crescimento do P(3MeT), com a finalidade de melhorar as suas propriedades eletroquímicas. Este é um exemplo de síntese *template* do tipo “polímero no polímero” ou “hospedeiro-convidado”, onde o “convidado” são as cadeias do P(3MeT) sintetizadas no interior dos poros heterogêneos da matriz *template* PVDF, que é o “hospedeiro”, e não é removido após a síntese [11, 12].

Para a investigação da influência das condições de síntese *template* nas propriedades eletroquímicas do compósito P(3MeT)/PVDF, variamos inicialmente a carga de síntese do polímero condutor e, posteriormente, a espessura da matriz hospedeira. Para fins comparativos o P(3MeT) foi sintetizado nas mesmas condições diretamente sobre o substrato, ou seja, sem restrição espacial. Dessa maneira foi possível sintetizar os eletrodos em condições otimizadas. Numa etapa posterior, esses compósitos foram utilizados como eletrodos em supercapacitores do tipo III, que apresentam maiores valores de capacitância específica quando comparados com outros tipos de supercapacitores poliméricos.

Cabe ressaltar, que a maior parte deste trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Caracterização e Aplicação de Materiais – LCAM/Campus de Itatiba, e está vinculado ao Programa de Pós Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco, sob a responsabilidade das pesquisadoras: Profa. Dra. Silmara Neves e Profa. Dra. Carla Polo Fonseca. Este trabalho está inserido, portanto, em um projeto bastante amplo sendo uma importante contribuição ao tema central de pesquisa do grupo, que consiste na preparação de dispositivos eletroquímicos com alta eficiência de armazenamento e conversão de energia, a partir de estudos minuciosos dos materiais que os compõem. Os objetivos estão vinculados à “história” desses materiais, investigando desde sua síntese e caracterização até a etapa final envolvendo sua aplicação tecnológica. Várias classes de materiais estão sendo investigadas no laboratório, dentre elas: polímeros condutores, eletrólitos poliméricos com sais de lítio, nanocompósitos e óxidos de metais de transição, íons-lítio, supercapacitores, dispositivos eletroquímicos, dispositivos eletrocromáticos e fotoeletroquímicos. O apoio da FAPESP permitiu a implementação de um laboratório de pesquisa com muitos recursos, tanto no que diz respeito às técnicas de

caracterização quanto aos materiais de consumo, permitindo, portanto, uma autonomia na execução deste trabalho.

A revisão bibliográfica sobre o tema, a metodologia utilizada e os resultados obtidos, são apresentados a seguir.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Supercapacitores

Desde passados remotos, a busca por novos materiais mais eficientes que os anteriores vem contribuindo para a melhora significativa da qualidade de vida das populações. Materiais novos estão sendo introduzidos nas mais diversas áreas científicas e são responsáveis pelas conquistas da grande infinidade dos avanços tecnológicos que conhecemos hoje.

Nestas últimas décadas está ocorrendo uma maior conscientização da necessidade de que se utilize, de forma mais eficiente, a energia e suas fontes. Isso inclui o desenvolvimento de materiais para sistemas de armazenamento mais eficazes, com menor perda de energia, baixo custo de produção, longa vida, aliado a dispositivos de armazenamento que poluam menos o meio ambiente, principalmente após a resolução do protocolo de Quioto em 1992.

Ao abrigo do protocolo de Quioto os países industrializados devem reduzir as suas emissões de seis gases responsáveis pelo “efeito estufa”, (CO_2 é o mais importante, metano, óxido nitroso, hidrofluorcarbonetos, perfluorcarbonetos, e hexafluoreto de enxofre) em média de 5,2% relativamente aos níveis de 1990, durante o primeiro período que vai de 2002 a 2008 [13]. Uma grande parcela destes gases são produzidos pela queima de combustíveis fósseis em indústrias, termoeletricas e veículos convencionais.

Na necessidade de busca por materiais mais eficientes e dispositivos que solucionem se não todos, mas grande parte dos problemas relacionados à energia, os supercapacitores, as baterias e células combustíveis têm desempenhado um papel de destaque nos grupos de pesquisa em diversos países, principalmente Japão e Estados Unidos, e podem ser uma alternativa para minimizar futuros problemas energéticos e ambientais.

Os supercapacitores são dispositivos similares a baterias e já são estudados há muitos anos. As primeiras patentes datam de 1957 e se referem a um dispositivo baseado em carbono de elevada área superficial, descrito por Becker [14]. Mais tarde,

em 1969 os primeiros protótipos foram introduzidos no mercado pela SOHIO. Trabalhos pioneiros de Trasatti e Buzzanca [15], em 1971 com o RuO_2 , observaram através de experimentos de voltametria cíclica, um voltamograma com área “retangular” semelhante à de um dispositivo de dupla camada baseado em carbono.

Já no final da década de 70 a Matsushita começou a produzir os supercapacitores em larga escala para aplicações elétricas, como *back-up* de memória [16]. Contudo, eles só vieram a se tornar famosos com o desenvolvimento de veículos híbridos e elétricos nos anos 90. O DOE, Programa de Desenvolvimento de Ultracapacitor, iniciado em 1989 nos Estados Unidos e as perspectivas, tanto a curto quanto a longo prazo, foram definidas para o quinquênio 1998 – 2003, e após 2003, respectivamente. Estes dispositivos foram propostos para impulsionar as baterias ou células combustíveis nos veículos híbridos ou elétricos, fornecendo energia necessária para a aceleração e reserva adicional na recuperação da energia de frenagem do veículo, resultando numa economia expressiva de energia.

Em 1998, a Honda utilizou os supercapacitores em conjunto com baterias nos carros híbridos, apresentados no salão do automóvel em São Paulo. Os carros híbridos são impulsionados pelo motor elétrico, e por uma bateria em paralelo com os supercapacitores, que são recarregados por um pequeno motor de combustão interna. O motor elétrico é utilizado quando a bateria está carregada ou quando o veículo está em velocidade constante e o motor à combustão é então utilizado quando grandes acelerações são necessárias ou quando a bateria está descarregada [4].

De acordo com a opinião do diretor geral do Instituto Nacional de Eficiência Energética (INEE), Jayme Buarque de Hollanda, além de extremamente econômicos e “ambientalmente corretos”, os veículos elétricos e híbridos apresentam hoje muito mais conforto e eficiência que pode ultrapassar os 90%. No veículo convencional, a eficiência do motor é da ordem de 30%. O INEE tem defendido o uso dessa tecnologia no Brasil, pelo fato do motor elétrico ser mais apropriado para atender a tração de veículos do que os motores de combustão interna, que hoje equipam os veículos convencionais [17].

Todavia, as baterias e células combustíveis são dispositivos tipicamente de baixa potência, visto que os capacitores convencionais podem ter uma densidade de potência $> 10^6$ watts por dm^3 . Em contrapartida estes, apresentam densidade de energia

relativamente baixa. Portanto, os supercapacitores podem intensificar consideravelmente o desempenho de baterias em termos de densidade de potência ou o desempenho de capacitores em termos de densidade de energia, quando combinados com os respectivos dispositivos [14]. Portanto, devido a estas características quanto ao processo de armazenamento de energia, os supercapacitores preenchem um espaço entre as baterias e os capacitores convencionais, tal como o capacitor eletrolítico ou filme metalizado. Em termos de energia e potência específica este espaço é várias ordens de grandeza superior, conforme ilustrado na Figura 2.1. Além disso, espera-se que eles tenham um tempo de vida mais longo do que as baterias, maior que 10^5 ciclos de carga e descarga galvanostática [18], devido à ausência ou desprezível ocorrência de reações químicas de transferência de carga.

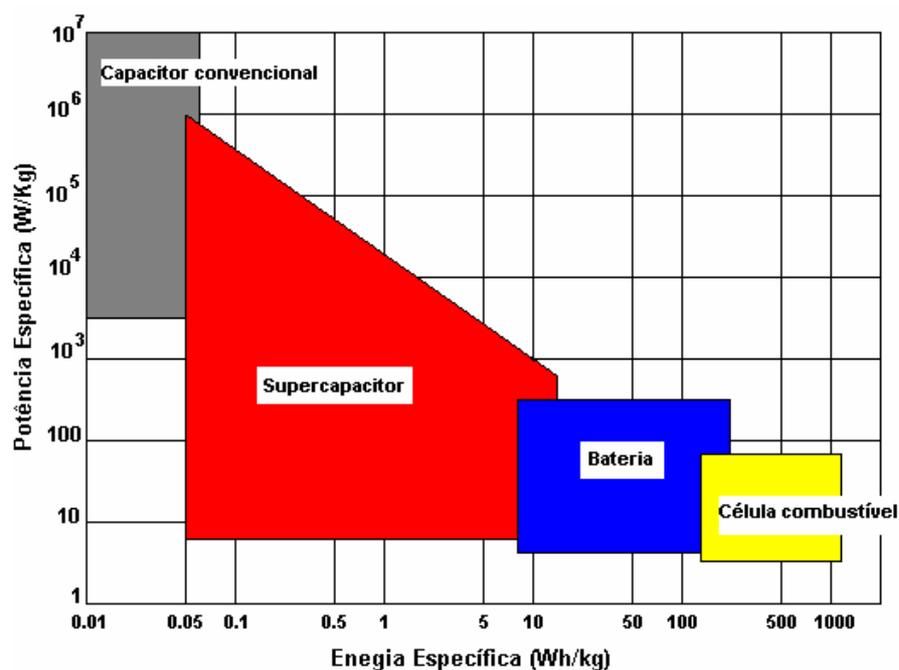


Figura 2.1 – Gráfico de área em termos de energia e potência específicas, para os dispositivos de armazenamento e conversão de energia [14].

Atualmente diversas companhias como a Maxwell Technologies, Siemens Matsushita, (EPCOS), NEC, e TOKIN, comercializam os supercapacitores [19]. As aplicações visadas por essas empresas são, principalmente, impulsionadas para componentes utilizados em sistemas eletroquímicos em que a demanda de potência é

altamente dependente do tempo [20], tais como: veículos elétricos e híbridos [21], telefones celulares [22], dispositivos digitais de comunicação [23] e pulso de laser [24]. Eles são conhecidos no meio comercial e científico, por diversos nomes, tais como: capacitor de dupla camada, capacitor eletroquímico, supercapacitores, ultracapacitor, capacitor de energia etc. Entretanto, o nome que cada um recebe é em função do princípio de armazenamento de energia e, basicamente, eles podem ser divididos em dois tipos, os de dupla camada e os redox [25].

No caso dos capacitores de dupla camada, por exemplo, aqueles baseados em carbono ativo, a capacitância tem origem na separação dos elétrons e das cargas iônicas na interface entre o eletrodo, com alta área específica, e o eletrólito, conforme ilustrado na Figura 2.2. Para este dispositivo em especial, a espessura da dupla camada depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos íons, podendo ser da ordem de 2 a 10 Å para eletrólitos concentrados, sendo que a reação faradaica não contribui nos processos de carga e descarga [26]. O material mais utilizado para compor os eletrodos destes dispositivos são a base de carbono [27, 28].

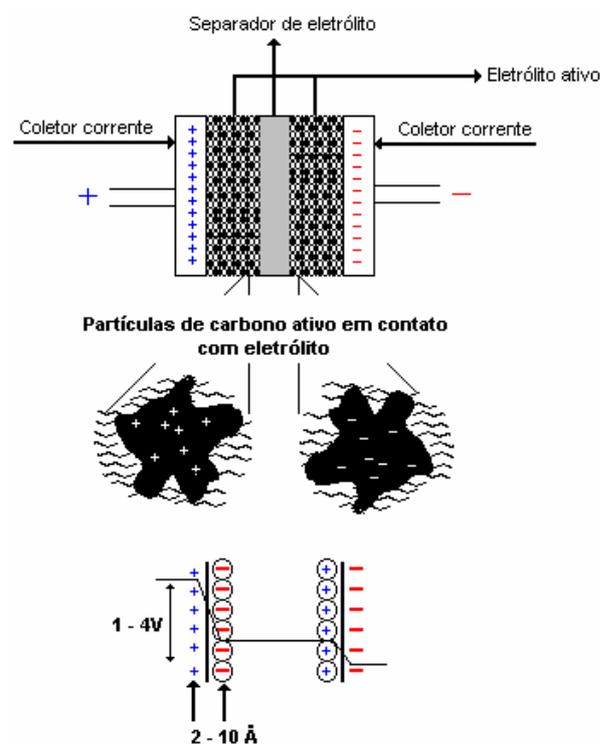


Figura 2.2 – Princípio de um supercapacitor de dupla camada e ilustração das cargas na interface eletrodo/eletrólito sob um potencial [14].

Nos supercapacitores redox, uma rápida transferência de carga faradaica ocorre no material do eletrodo como em uma bateria, e produz a chamada pseudocapacitância [29, 30]. Vários materiais ativos são utilizados para compor os eletrodos destes dispositivos, destacando-se: os óxidos de metais de transição, como o rutênio e irídio e os polímeros condutores [14], como a polianilina, o polipirrol e o politiofeno.

Vantagens e desvantagens podem ser atribuídas para os dois sistemas de armazenamento de energia. Para o armazenamento de energia baseado em dupla camada eletroquímica encontramos: uma alta voltagem de operação, em torno de 12 V para o dispositivo constituído de carbono ativo, alta reversibilidade eletroquímica e capacitância constante com a voltagem. No caso do armazenamento de energia baseado em dispositivos redox temos: uma baixa voltagem de operação, alta reversibilidade eletroquímica e variação da capacitância com a voltagem. Em muitas situações, observa-se uma capacitância maior em dispositivos redox em comparação ao capacitor de dupla camada elétrica [30].

Todavia muitas aplicações tecnológicas dos supercapacitores podem ser comprometidas em função dos materiais que compõem seus eletrodos. Os materiais atuais a base de carbono e óxidos de metais de transição, como rutênio e irídio, são de alto custo e difíceis de serem sintetizados. Sendo assim, os polímeros condutores surgem como uma alternativa promissora para a substituição desses materiais em supercapacitores do tipo redox devido, principalmente, às suas boas características, tais como: alta condutividade, baixo peso, e estabilidade ao ar [31].

2.2 – Polímeros Condutores

Os polímeros sintéticos ou plásticos como são conhecidos popularmente, encontram-se entre os materiais mais utilizados atualmente. Sua popularidade se deve principalmente à sua leveza, resistência, baixo custo, facilidade no seu processamento e, conseqüentemente, à possibilidade de confecção de formas geométricas variadas de acordo com a necessidade da aplicação.

Inicialmente, os polímeros eram requeridos para aplicações elétricas devido, principalmente, à sua conhecida característica não condutora, apresentando condutividade na ordem de 10^{-14} a 10^{-17} S.cm⁻¹, muito inferior quando comparada com a

dos metais, que podem variar de 10 a 10^6 S.cm^{-1} [32], sendo, portanto, amplamente utilizados como isolantes elétricos.

Nos últimos anos uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade. Todos os membros desta nova classe de materiais chamados de metais sintéticos, polímeros intrinsecamente condutores (PICs) ou simplesmente polímeros condutores, possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia [33]. O interesse científico é decorrente da possibilidade de combinar num mesmo material, as propriedades elétricas de um metal com as vantagens de um polímero orgânico [34].

As famílias de polímeros que conhecemos hoje como polímeros condutores são materiais conhecidos há muito tempo, como exemplo, o produto da oxidação da anilina em condições ácidas é relatado desde 1862 como negro de anilina [35]. No início do século XX os químicos orgânicos começaram a investigar a constituição do negro de anilina e dos seus produtos intermediários.

No entanto, somente a partir da década de 60 ficou conhecido que moléculas orgânicas que apresentam duplas ligações conjugadas podiam exibir propriedades semicondutoras. O desenvolvimento inicial foi inibido pelo fato que as cadeias rígidas, em uma estrutura conjugada também produzem uma instabilidade extrema, tal que a maioria dos primeiros exemplos de polímeros condutores eram infusíveis, insolúveis e, portanto, de pouco valor tecnológico.

O grande avanço ocorreu em 1971, quando o grupo de pesquisa liderado por Hideki Shirakawa, do instituto de tecnologia de Tóquio sintetizou o poliacetileno através da polimerização direta do acetileno [36]. Trabalhos posteriores desenvolvidos por MacDiarmid e colaboradores [37] comprovaram que, tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza. O material obtido tinha a forma de um filme plástico, no entanto, degradava-se rapidamente através da combinação do oxigênio do ar, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores com maior estabilidade e condutividade.

A importância desta descoberta para a sociedade foi muito significativa tanto que, no ano 2000 a Academia Real de Ciência da Suécia, atribuiu o prêmio Nobel de Química aos seus pesquisadores: Dr. Alan G. MacDiarmid – Departamento de Química

da Universidade da Pensilvânia, EUA, Dr. Hideki Shirakawa – Instituto de Ciência de Materiais da Universidade de Tsukuba, Japão e Dr. Alan J. Heeger – Departamento de Física da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara, EUA [38].

Dentre as famílias de polímeros condutores mais estudadas, podemos citar, poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno, representadas na Figura 2.3.

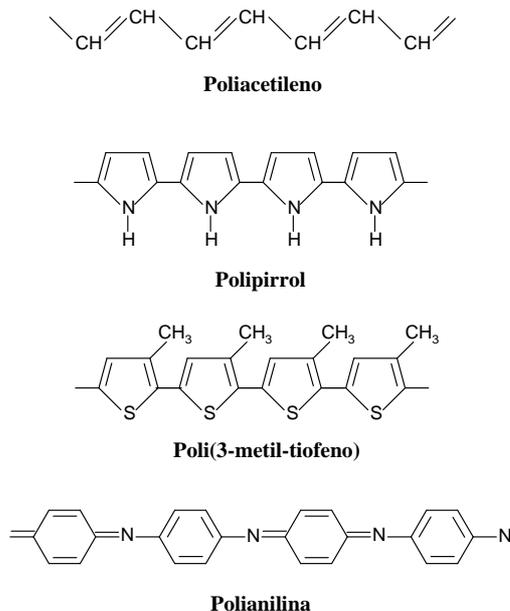


Figura 2.3 – Estrutura dos polímeros condutores intrínsecos mais estudados, nas formas reduzidas e não dopadas [8].

A síntese dos polímeros condutores é possível através de duas rotas: a química e a eletroquímica. A escolha por um método de síntese ou outro ocorre em função da aplicação prevista. Na síntese química ocorre a oxidação direta dos monômeros envolvidos por um oxidante químico apropriado levando à formação de um cátion radical. Como exemplo, na síntese química da polianilina um polímero de alta massa molar é obtido, em grandes quantidades, na forma dopada. Um fator importante para que a reação ocorra é a utilização de um agente oxidante que possua um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero [8].

Já a eletropolimerização, como forma de obtenção de polímeros condutores, é usualmente um método barato, onde a síntese pode ser facilmente controlada e resulta diretamente em um eletrodo modificado. Além disso, apresenta outras vantagens sobre a

síntese química, como a obtenção de um produto limpo, que não precisa ser extraído da mistura inicial monômero/oxidante/solvente, além de permitir a possibilidade de acoplamento com técnicas espectroscópicas *in situ* como Ultravioleta-Visível, Infra-Vermelho e Raman além de elipsometria e condutimetria [39]. A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica entre 2,2 e 2,6 F.mol⁻¹, dependendo das condições de síntese e do polímero em questão. No processo são consumidos 2,0 F.mol⁻¹ sendo a carga excedente usada no processo de dopagem do polímero, o qual ocorre simultaneamente à síntese.

No caso de eletropolimerização de heterociclos de cinco membros, ocorre a formação de um cátion-radical do monômero, seguida pelo acoplamento α - α' de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que se formam. A deposição do polímero condutor sobre o substrato ocorre através da precipitação de oligômeros, enquanto se atinge um comprimento crítico da cadeia [40]. A síntese eletroquímica para anéis heterocíclicos está ilustrada abaixo, Figura 2.4.

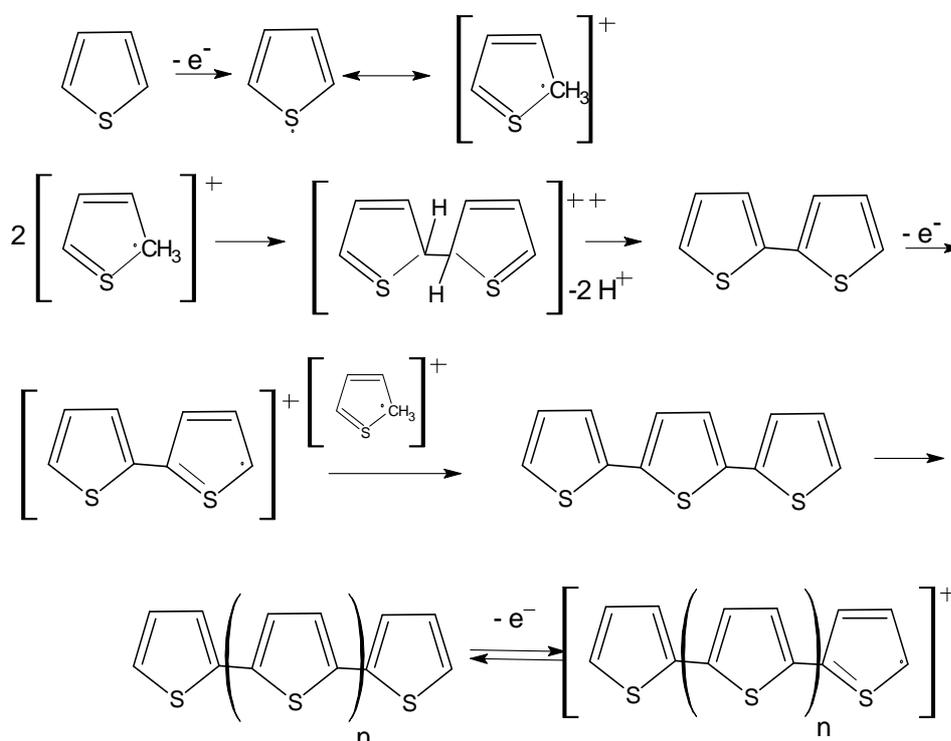


Figura 2.4 – Mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros, neste caso o politiofeno [40].

No caso específico da eletropolimerização de tiofenos, a síntese envolve uma vasta gama de variáveis experimentais tais como: solvente, eletrólito, concentração do monômero, temperatura, geometria da cela, natureza e forma dos eletrodos, e condições elétricas aplicadas, conseqüentemente, esta diversidade de condições experimentais determinam a estrutura e propriedade do polímero resultante [41].

Amostras de politiofenos mais condutores foram preparadas em solventes apróticos rigorosamente anidros, com alta constante elétrica e baixa nucleofilicidade tais como: acetonitrila, benzonitrila, nitrobenzeno e carbonato de propileno [42-44]. Já a natureza do ânion utilizado como eletrólito afeta significativamente a morfologia e as propriedades eletroquímicas dos politiofenos. Geralmente, estes são produzidos em presença de ânions pequenos como ClO_4^- , BF_4^- , ou AsF_6^- , associado a cátions lítio ou tetraalquilamônio [44]. Para a geração de polímeros com condutividade em torno de 500 S/cm a concentração do monômero deve ser baixa, em torno de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [41].

Os principais métodos de síntese eletroquímica utilizados na produção de politiofenos são os métodos galvanostático ou de corrente constante, potenciostático ou de potencial constante e potenciodinâmico ou de ciclagem de potencial. Os filmes mais condutores e homogêneos são produzidos através de condições galvanostáticas [45, 46].

Todavia, como já vimos anteriormente, a reversibilidade de condutividade nos polímeros orgânicos é um processo que os torna um diferencial em relação aos outros materiais poliméricos, pois possibilitam a transição entre os estados, isolante – semicondutor – condutor, com mudanças em suas propriedades físico-químicas. Este processo envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica, sendo denominado “dopagem”. O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos tais como a dopagem do silício por As, B ou P sugerindo semelhança com os polímeros condutores [47].

Na dopagem de um polímero as impurezas não são introduzidas nas cadeias, como na dopagem de um semicondutor cristalino, mas sim nas suas vizinhanças e têm a função de neutralizar as cargas criadas pela remoção ou adição dos elétrons nas cadeias. A interação impureza–cadeia gera deformações, ou seja “defeitos carregados” localizados, responsáveis pelo aumento de condutividade. Outra diferença marcante está na quantidade de dopante utilizada. Enquanto os semicondutores inorgânicos

apresentam “impurezas” que atuam como dopante, da ordem de ppm, os polímeros condutores chegam a ter 50% em massa de dopantes [8].

Entretanto, a condutividade intrínseca dos polímeros condutores não pode ser totalmente explicada pela teoria convencional de bandas de energia nos sólidos. Esta teoria aborda as propriedades elétricas de um material sólido como sendo uma consequência de sua estrutura de bandas eletrônicas envolvendo: condutores, semicondutores e materiais isolantes [47].

A estrutura de bandas em um sólido não é apenas uma característica atômica ou molecular, mas é em função do arranjo periódico de um grande número de átomos em um sólido estendido. Segundo a teoria de bandas, a presença de infinitas espécies no retículo cristalino, característico de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies, todos possuindo a mesma energia, interajam entre si, desdobrando-se e separando-se por pequenas quantidades de energia formando assim grandes aglomerados de níveis que recebem o nome de banda. A banda com todos os estados eletrônicos ocupados por elétrons é chamada de banda de valência, e a banda com todos os estados eletrônicos desocupada por elétrons, banda de condução. A energia correspondente ao estado preenchido mais alto a 0 K é chamada de energia de Fermi, E_f [47, 48], como está indicado na Figura 2.5. O espaçamento entre a banda de valência e a banda de condução é denominado *band gap*.

A Figura 2.5 representa esquematicamente o diagrama de bandas, de metais, semicondutores e isolantes. A única diferença entre isolantes e semicondutores é a diferença do *band gap*. Nos isolantes o *band gap* é maior.

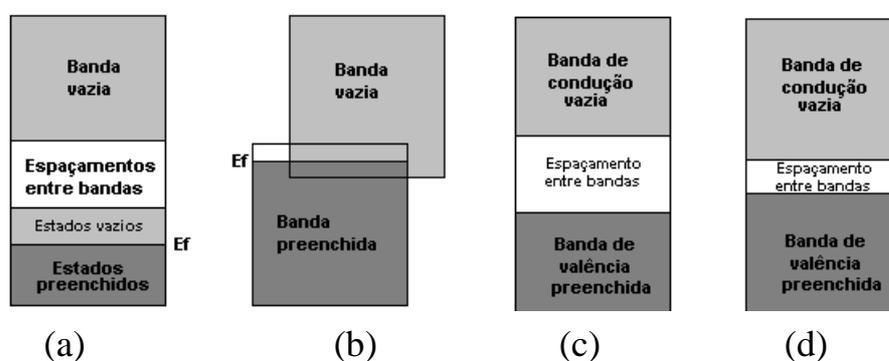


Figura 2.5 – Representação esquemática do diagrama de bandas: (a), (b) metais, (c) isolantes e (d) semicondutores. A parte escura representa uma ocupação por elétrons [48].

Os polímeros condutores, diferentemente dos materiais convencionais, condutores semicondutores e isolantes, apresentam características próprias, pois conduzem a corrente elétrica sem possuir uma banda de valência parcialmente vazia ou uma banda de condução parcialmente ocupada, além de possuírem *band gap* na faixa dos materiais isolantes [49]. Para explicar os fenômenos eletrônicos nesses polímeros orgânicos foram utilizados alguns conceitos físicos como sóliton, pôlarons e bipôlarons [50].

Para a formação de um pôlaron um elétron deve ser removido do topo da banda de valência do polímero condutor, como no poliacetileno ou polipirrol, e uma vacância é criada. O radical formado não se deslocaliza completamente pela cadeia polimérica como seria esperado pela teoria de bandas clássicas. Ao contrário, ocorre somente uma deslocalização parcial, que se estende por algumas unidades monoméricas, causando uma deformação estrutural local. O nível de energia associado a este cátion radical, localiza-se no *band gap* conforme exemplificado na Figura 2.6(a). O cátion radical recebe o nome de pôlaron pois estabiliza-se polarizando o meio ao seu redor (daí a deformação de retículo associada) e possui um valor de spin igual a $\frac{1}{2}$ [49].

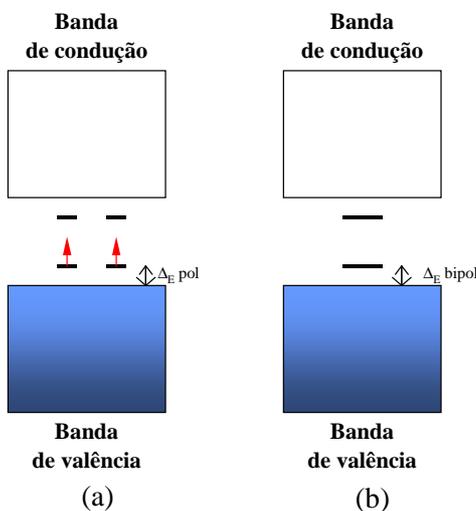


Figura 2.6 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas de um polímero condutor: (a) formação de dois pôlarons; (b) formação de um bipôlaron [49].

Segundo Brédas e colaboradores [49], se outro elétron é removido do polímero já oxidado contendo um pôlaron, duas situações podem acontecer: este elétron pode ser retirado de um outro segmento da cadeia, criando um segundo pôlaron independente, ou

o elétron pode ser retirado do primeiro nível polarônico (remoção do elétron desemparelhado) para criar um dicátion ou bipôlaron, Figura 2.6(b). Um bipôlaron é definido como um par de cadeias iguais, associado a uma forte distorção local do retículo. A formação do bipôlaron tem a vantagem de ser termodinamicamente mais estável do que dois pôlarons, devido à ocorrência da diminuição no valor da energia de ionização do polímero, quando comparado com a situação de formação de dois pôlarons.

Com a evolução do processo de retirada de elétrons podemos ter todos os estados possíveis de dopagem representados na Figura 2.7, formação dos pôlarons Figura 2.7(b), formação dos bipôlarons Figura 2.7(c), e até o caso extremo de um alto grau de dopagem, exemplificada na Figura 2.7(d), levando a formação de um grande número de bipôlarons, fazendo com que seus níveis de energia se sobreponham formando bandas estreitas dentro do *band gap* [49]

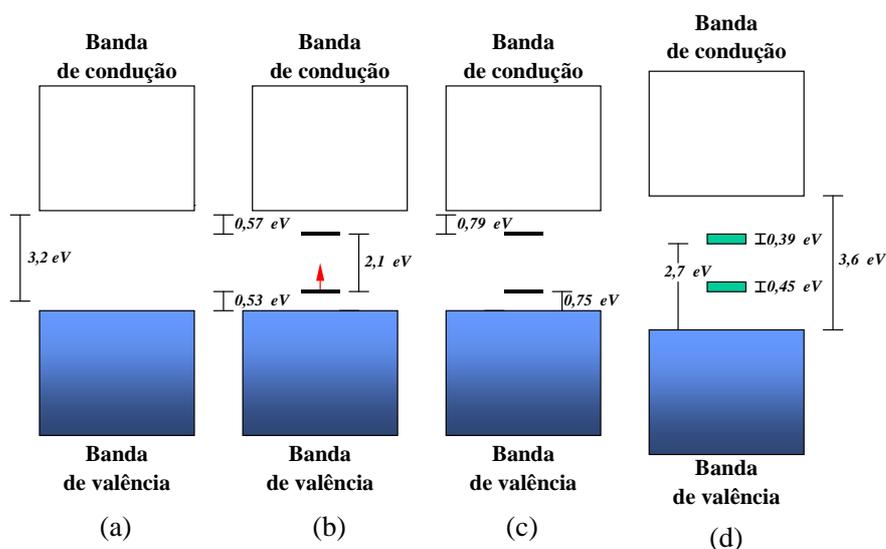


Figura 2.7 – Evolução da estrutura de bandas do polipirrol em função do grau de dopagem (a) não dopado (b) baixo grau de dopagem formação de pôlarons (c) grau moderado de dopagem formação de bipôlarons, (d) alto grau de dopagem formação de bandas bipolarônicas [49].

Esquemáticamente, o mecanismo de dopagem eletroquímica em um filme de polímero condutor é descrito por uma dopagem tipo-*p*, Figura 2.8(a), e por uma

dopagem tipo-*n*, Figura 2.8(b). A dopagem tipo-*p* nos polímeros condutores, conforme descrito anteriormente, ocorre pela retirada de elétrons da cadeia polimérica, através de um circuito externo com simultânea incorporação do ânion da solução para dentro do filme polimérico a fim de contrabalançar as cargas eletrônicas positivas. O mecanismo da dopagem eletroquímica do tipo-*n* ocorre de maneira inversa, como mostra a Figura 2.8(b). Os elétrons são transportados para dentro da cadeia polimérica através de um circuito externo e a inserção do cátion ocorre para manter a carga geral neutralizada. Muitos polímeros condutores podem ser dopados tipo-*p* e desdopados. Este processo geralmente ocorre em potenciais que são acessíveis em soluções aquosas. Ao contrário, apenas um número limitado de polímeros condutores pode ser dopado reversivelmente tipo-*n*, pois é necessário um eletrólito não aquoso e catodicamente estável, devido a utilização de potenciais altamente catódicos, sendo comum a sua observação em polímeros condutores derivados dos politiofenos [51].

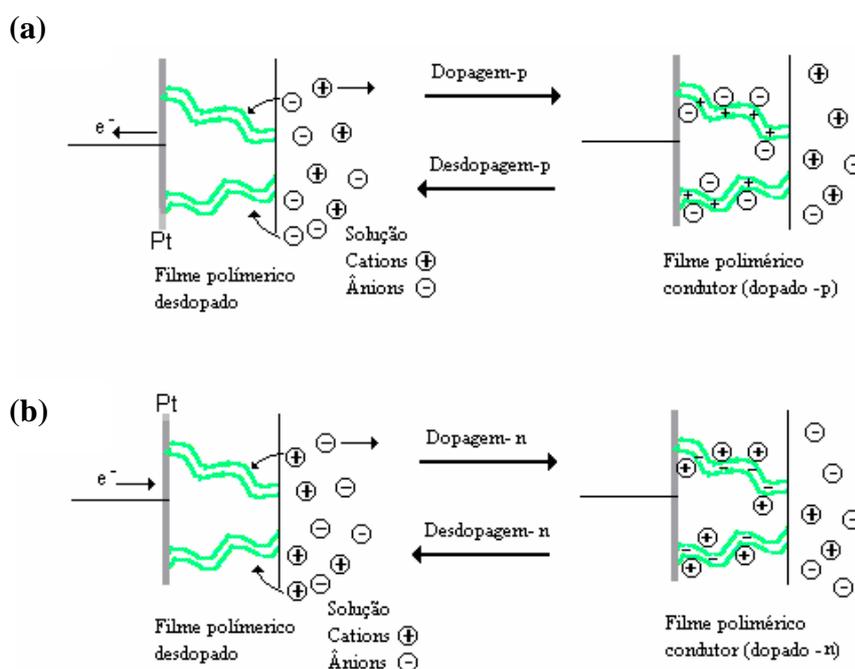


Figura 2.8 – Representação esquemática dos processos redox em eletrodos constituídos de polímeros condutores: (a) dopados tipo-*p* e (b) dopados tipo-*n* [52].

Devido a esta característica única dos polímeros condutores em relação à sua condutividade, muitas aplicações tecnológicas têm sido propostas, tais como: diodos

emissores de luz [53-55], músculos artificiais [56, 57], dispositivos electrocrômicos [58, 59], dispositivos para armazenamento de energia [60, 61], sensores eletroquímicos [62, 63] e células solares [64].

Além do que foi relatado até agora sobre a condutividade elétrica nos materiais sólidos, um outro fator importante que deve ser considerado é a dependência do número de portadores de carga e sua mobilidade. Os semicondutores inorgânicos, por exemplo, têm poucos portadores de cargas e alta mobilidade, devido à cristalinidade e pureza de seus materiais. Em contrapartida, os polímeros condutores têm elevada concentração de portadores de carga, mas com baixa mobilidade, atribuída aos defeitos estruturais nas cadeias poliméricas. Embora os acoplamentos preferenciais durante a polimerização do polipirrol e dos politiofenos ocorram em posições 2 e 5 do anel, as reações secundárias são possíveis nas posições 3 e/ou 4, conduzindo à formação de cadeias ramificadas [65], conforme ilustrado na Figura 2.9.

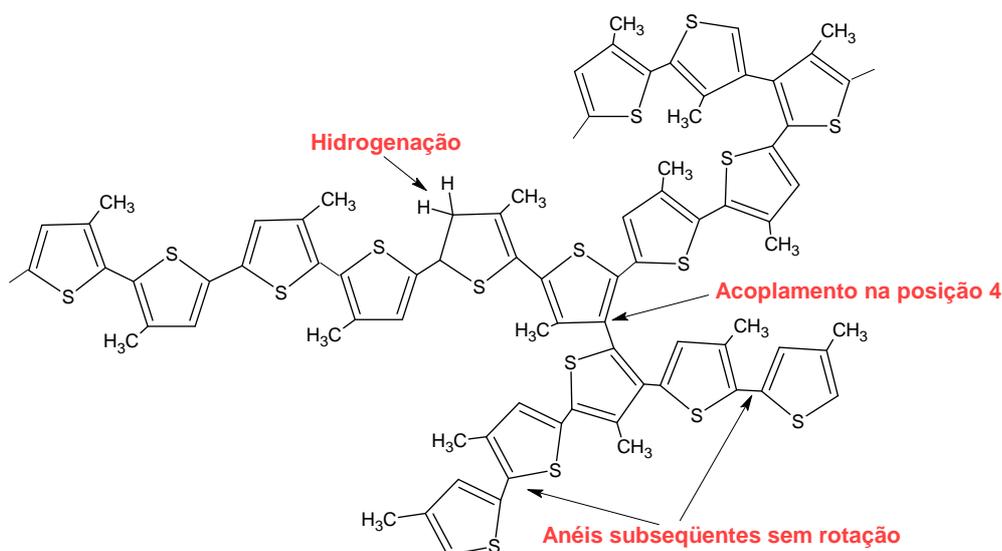


Figura 2.9 – Possíveis defeitos estruturais presentes no poli (3-metil tiofeno).

Vários autores [66-69] vêm reforçando em seus trabalhos que as propriedades dos polímeros condutores, de maneira geral, são dependentes de sua microestrutura, morfologia e quantidade de dopante utilizado [70], os quais estão relacionados à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores, sendo determinados pelo método

de síntese, íons dopantes e outras variáveis difíceis de serem controladas simultaneamente.

Um dos maiores desafios para melhorar e garantir a performance eletroquímica dos polímeros condutores consiste na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de acúmulos de carga.

Já se sabe que polímeros sintetizados com cadeias mais ordenadas contêm poucos defeitos que interrompem a conjugação da cadeia polimérica [71, 72], como por exemplo, carbonos com hibridização sp^3 . Em polímeros de elevada ordem molecular as cadeias são ordenadas através de estiramento ou cristalização.

Certamente, a possibilidade de controlar e, conseqüentemente, melhorar as propriedades eletrônicas e óticas de um polímero condutor, através da arquitetura molecular (que diminui a concentração de defeitos estruturais) abrirá novas possibilidades de aplicações tecnológicas desses materiais [73]. Neste contexto a síntese *template* se destaca.

2.3 – Síntese *Template*

Uma alternativa promissora para a produção de polímeros condutores com baixos defeitos estruturais é o encapsulamento de suas cadeias poliméricas no interior das cavidades de estruturas hospedeiras. Devido a esta restrição há um controle do tamanho, da forma e da morfologia do material sintetizado [74]. Dentre as possibilidades, a síntese *template* se destaca, devido à produção de polímeros com alta ordem molecular e supramolecular.

A síntese *template* tem despertado interesse particular na obtenção de compósitos e nanocompósitos [75-78], sendo muito estudada recentemente devido à tendência de miniaturização de dispositivos eletrônicos e eletromecânicos [79]. Esta síntese foi relatada pela primeira vez por Dickey [80] em 1949 e recebeu esta denominação porque os espaços vazios (poros, espaçamento intralamelar, e cavidades) são empregados como molde e determinam a forma, o tamanho, e em alguns casos a orientação do material sintetizado em seu interior. A Figura 2.10 ilustra o processo de síntese *template* da polianilina em uma matriz unidirecional. Os cátions radicais estão representados pelas

cores cinza e preto e as cadeias da polianilina formada no interior dos espaços vazios da matriz hospedeira, esta representada em verde.

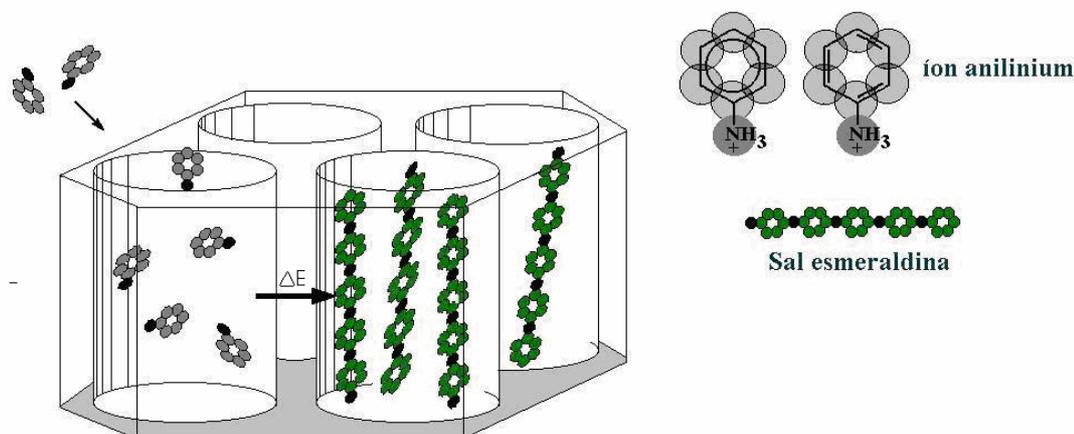


Figura 2.10 – Esquema de reação da *síntese template* da polianilina em uma matriz unidirecional [8].

O método *template* consiste em reações do tipo “hospedeiro-convidado” onde o “convidado” é sintetizado em um “hospedeiro” com tamanho e forma de poros controlados, possibilitando a organização e estabilização de materiais em micro e nano escala, sem provocar modificações substanciais na estrutura do “hospedeiro”. A estratégia para a utilização desse método envolve uma seleção criteriosa do hospedeiro e/ou uma escolha conveniente do material a ser sintetizado no seu interior. Vários materiais podem ser utilizados como matriz hospedeira com estruturas unidimensional (filamentos: grafite, zeólitas, matrizes Nuclepore), bidirecional (lamelas: grafite, filmes inorgânicos, camadas de óxidos, haletos, calcogenetos, fosfato de metais tetravalentes) ou tridimensional (vidros porosos, zeólitas e matrizes de origem polimérica) [8]. A Figura 2.11 ilustra a diversidade de hospedeiros para a *síntese template*.

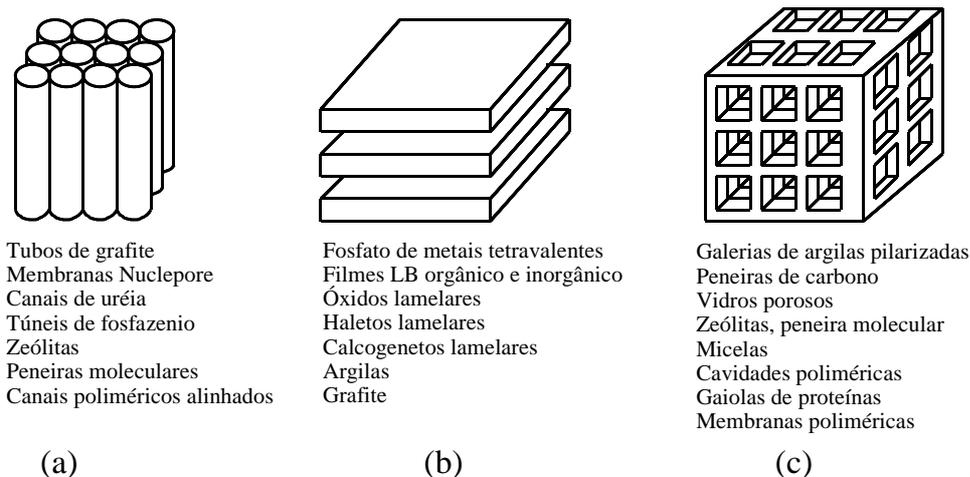


Figura 2.11 – Exemplo de matrizes hospedeiras que podem ser utilizadas na *síntese template*: (a) matrizes unidimensionais, (b) matrizes bidimensionais e (c) tridimensionais [8].

Compósitos ou nanocompósitos são obtidos, no caso em que a matriz utilizada na síntese não é dissolvida, pois as dimensões das fases poliméricas sintetizadas estarão delimitadas pelas dimensões dos espaços vazios das matrizes, geralmente na faixa de nanômetros. Os nanocompósitos são materiais muito interessantes, principalmente, quando apresentam comportamento sinérgico entre os seus constituintes, com propriedades que diferem daquelas de seus componentes individuais [81]. Utilizado-se matrizes *template* inorgânicas, os compósitos obtidos a partir de polímeros condutores possuíram características híbridas, podendo apresentar melhores propriedades mecânicas, térmicas, químicas, elétricas entre, outras [8].

Com a aplicação da *síntese template*, além dos polímeros condutores, tem-se obtido, metais, semicondutores, carbonos e outros materiais em escala nanométrica [82]. Vários autores têm reportado a obtenção de poli (-3metil tiofeno) [83], polianilina [84], e polipirrol [85] através da *síntese template*, por via química ou eletroquímica, no interior dos poros de matrizes hospedeiras. Em alguns casos, obteve-se valores de condutividade próximos aos do cobre.

Desde a década de 80, Martin e colaboradores [86] têm mostrado em seus trabalhos a utilização da *síntese template* de polímeros condutores obtendo estruturas poliméricas extremamente uniformes e alinhadas. Um aumento de condutividade e de

transporte de íons é então relacionado a uma maior organização molecular das cadeias poliméricas [87]. Tais autores observaram que a nucleação e o crescimento dos polímeros ocorrem, preferencialmente, na parede das fibras e, após curtos períodos de polimerização obtêm-se verdadeiros tubos poliméricos [71].

Outros tipos de matrizes hospedeiras têm sido relatados na literatura, principalmente as de origem polimérica, como as de acetato de celulose e PVDF, devido principalmente à sua fácil obtenção, em comparação com outras matrizes hospedeiras como os nanotubos de carbono [88].

2.3.1 - Matrizes porosas de PVDF

O poli (fluoreto de vinilideno) é formado pela adição consecutiva do 1,1 - difluoroetano ou fluoreto de vinilideno, $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)_n$. Na literatura comercial, o polímero é conhecido por PVDF, o seu ponto de fusão varia de 160 a 180 °C e a sua temperatura de transição vítrea está entre -60 a -30 °C [89]. O PVDF apresenta ainda a característica de suportar uma grande mudança dimensional sem sofrer fadiga [90].

As matrizes obtidas a partir do PVDF são de grande interesse comercial devido, especialmente, à sua resistência a reagentes químicos e também à sua fácil esterilização permitindo sua utilização na indústria e na medicina [91 - 93].

Dependendo do método utilizado, as matrizes de PVDF podem apresentar poros com diâmetros variados o que está relacionado ao seu complexo polimorfismo, estando presente uma fase amorfa e uma cristalina. Há quatro formas cristalinas distintas presentes neste polímero: alfa, beta, gama e delta, resultantes da variação na estrutura conformacional da cadeia e da natureza do empacotamento de macromoléculas na célula unitária dos cristalitos [94]. A forma α é a mais comum, embora a fase polar β seja a mais desejável do ponto de vista tecnológico, por apresentar melhores propriedades piro- e piezoelétricas. A forma γ , também polar, é geralmente obtida através da cristalização da solução polimérica em dimetil formamida (DMF), ou dimetil acetamida (DMA) [95]. Já fase δ , é uma forma polar da fase α , e pode ser obtida através da polimerização de filmes da fase α sobre um forte campo elétrico.

O processo mais utilizado para a produção de matrizes porosas de PVDF é conhecido como inversão de fase [96], sendo investigado e discutido desde o trabalho pioneiro de Loev e Sourirajan, em 1962 [97]. O termo “inversão de fase” é normalmente

utilizado para descrever o processo de formação de estruturas porosas. Apesar da grande quantidade de trabalhos publicados para explicar como a estrutura de poros é obtida, ainda não há um consenso sobre o mecanismo de separação de fases envolvido no processo [98]. Sabe-se, porém, que este processo envolve a transformação de uma solução polimérica líquida em um sistema de duas fases: uma fase sólida, rica em polímero, que forma a estrutura rígida da matriz e outra fase, pobre em polímero, que forma os poros das matrizes. Estas matrizes podem, então, ser utilizadas quando todo o solvente é evaporado.

2.4 – Aplicação de Polímeros Condutores em Supercapacitores

Muitos trabalhos apontam as vantagens de utilização dos polímeros condutores em dispositivos eletroquímicos tais como os constituídos por polianilina [99], polipirrol [100] e, em especial, o poli (3- metil tiofeno) devido, principalmente, à potencialidade de dopagem frente aos processos redox e à possibilidade, em determinadas situações, de obtenção de ambas as dopagens, do tipo-*p* e *n* [101].

No caso dos supercapacitores, Rudge e colaboradores [52] descreveram a existência de três diferentes tipos, nos quais os polímeros condutores podem ser utilizados. As Figuras – 2.12, 2.13 e 2.14 apresentam esquematicamente as características eletroquímicas desses três tipos de supercapacitores. Para cada tipo considerado é apresentado um voltamograma generalizado de um único eletrodo, contendo o polímero condutor como material ativo, Figuras 2.12(a), 2.13(a) e 2.14(a), e o correspondente decaimento de potencial esperado na curva de descarga, a corrente constante, de um supercapacitor, Figuras 2.12(b), 2.13(b) e 2.14(b). As formas esquemáticas dos voltamogramas apresentadas nestas figuras são características de polímeros condutores, os quais podem sofrer conversões de um estado desdopado para um estado dopado. Tipicamente, tais conversões eletroquímicas estão associadas com os picos apresentados nos voltamogramas. As quedas de potencial, à corrente constante, mostradas na parte (b) das Figuras 2.12, 2.13 e 2.14, foram construídas para cada caso através dos voltamogramas genéricos.

No supercapacitor do tipo I, Figura 2.12, o material ativo dos dois eletrodos são iguais, um filme de polímero condutor dopado tipo-*p*. Quando o supercapacitor é totalmente carregado, um dos filmes está na forma desdopada e o outro na forma

totalmente dopada, o potencial de cela é V_1 . Durante a descarga do supercapacitor o filme desdopado se oxida (torna-se dopado: linha cheia) enquanto que, o dopado se reduz (torna-se desdopado: linha tracejada), Figura 2.12(a), até que ambos estejam com uma diferença de potencial igual a zero. Portanto, a carga liberada na descarga, Q_1 , é metade da carga do estado completamente dopado.

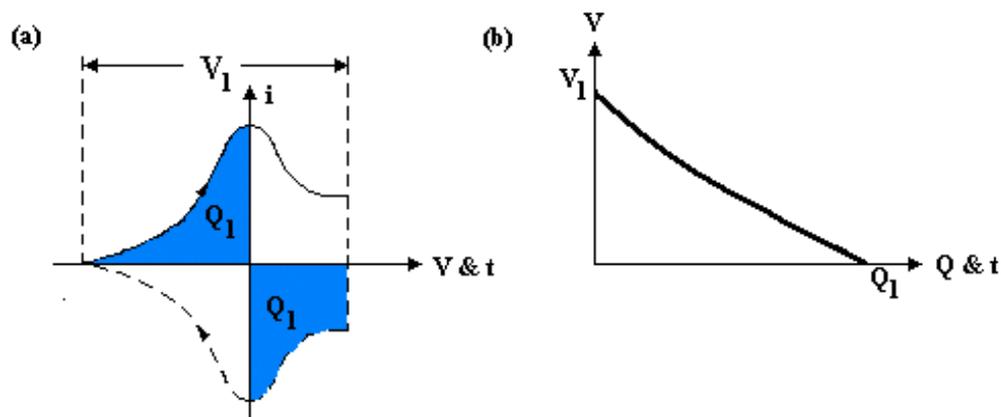


Figura 2.12 – Características genéricas esperadas para um supercapacitor do tipo I; sistema simétrico usando um polímero condutor dopado do tipo- p em cada um dos eletrodos do supercapacitor: (a) voltamograma genérico para o material ativo e (b) a linha sólida descreve o decaimento do potencial sob descarga, à corrente constante [52].

A Figura 2.13 apresenta o esquema para um supercapacitor do tipo II, onde dois polímeros condutores diferentes, dopados do tipo $-p$, são usados como material ativo nos dois eletrodos. Estes polímeros são selecionados em virtude da diferença de potencial sob o qual eles se tornam dopados, como apresentado na voltametria cíclica, Figura 2.13(a). Esta configuração proporciona um aumento na faixa de potencial do supercapacitor no estado totalmente carregado, V_2 , e conseqüentemente proporciona uma maior quantidade de carga liberada durante a descarga do supercapacitor, Q_2 . A densidade de energia é maior que a observada para o supercapacitor do tipo I, fato este também observado pelo aumento na área da curva de decaimento de potencial, Figura 2.13(b).

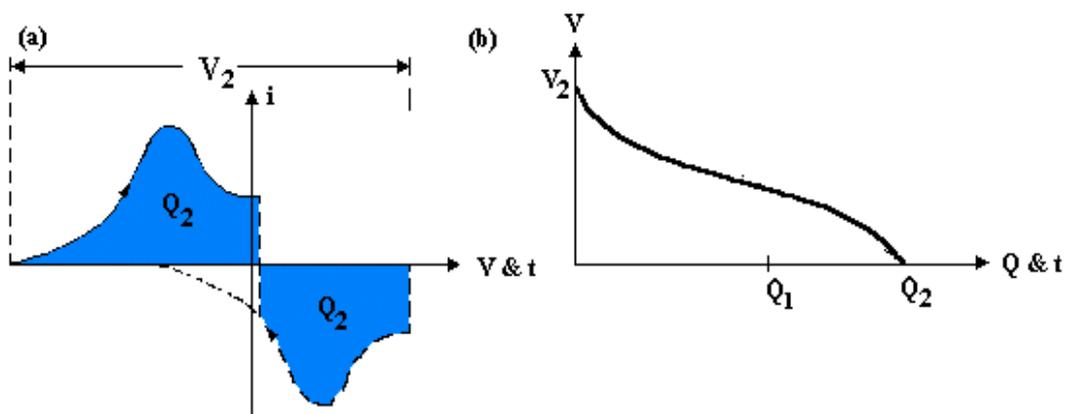


Figura 2.13 – Características genéricas esperada para um supercapacitor do tipo II; um sistema assimétrico baseado em dois polímeros condutores diferentes dopados do tipo $-p$: a) voltamograma e b) curva de descarga do capacitor [52].

No caso de um supercapacitor do tipo-III mostrado na Figura 2.14, o potencial de cela é ainda maior. Os polímeros condutores utilizados neste tipo de dispositivo são dopados do tipo $-p$ e $-n$. Quando o supercapacitor é carregado, um eletrodo está completamente dopado tipo $-p$ e o outro está totalmente dopado tipo $-n$. Como resultado, o potencial de cela inicial é aumentado a V_3 , Figura 2.14, e a carga Q_3 é liberada durante a descarga do supercapacitor. Quando a cela está completamente descarregada, ambos eletrodos estão em seu estado desdopado.

O supercapacitor do tipo III possui duas principais vantagens sobre o supercapacitores do tipo I e II. Primeiro, a densidade de potência na descarga deste dispositivo é muito maior, devido a ambos os eletrodos, quando carregados, estarem no estado dopado, ou seja, no estado condutor. Em contraste nos supercapacitores do tipo I e II, onde um dos filmes poliméricos está no estado desdopado (estado de baixa condutividade) há uma alta resistência interna no dispositivo. Em segundo lugar, nos supercapacitores do tipo III toda a carga é liberada em alto potencial de cela, aumentando a energia liberada.

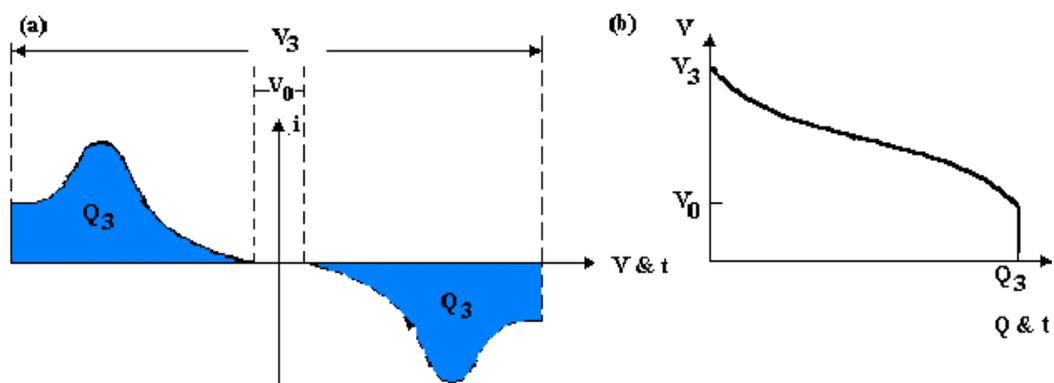


Figura 2.14 – Características esperadas para um supercapacitor do tipo III; um sistema simétrico baseado em um polímero condutor dopado tanto $-n$ como $-p$: a) voltamograma cíclico para um único eletrodo e b) curva de descarga [52].

Com base na literatura, e nas vantagens de construção de um supercapacitor polimérico do tipo III, iniciamos a preparação dos compósitos via síntese *template* utilizando o poli (3-metil tiofeno) como convidado e o poli (fluoreto de vinilideno) como hospedeiro devido, principalmente, à facilidade de síntese e o baixo custo desses materiais em relação aos materiais metálicos ou constituídos de carbono.

O objetivo e a metodologia utilizada para a obtenção e caracterização dos compósitos constituídos de P(3MeT)/PVDF, bem como os resultados obtidos, serão apresentados a seguir.

3 – Objetivo

Este trabalho teve por finalidade utilizar a síntese *template* para a produção de eletrodos compósitos otimizados constituídos de P(3MeT)/PVDF visando sua aplicação em supercapacitores. A seguir encontram-se listados os principais objetivos deste trabalho:

- Investigar a influência das condições de síntese *template* nas propriedades eletroquímicas do poli (3-metil tiofeno);
- A partir de um eletrodo com propriedades eletroquímicas otimizadas, montar e caracterizar eletroquimicamente um supercapacitor do tipo-III, visando: maximizar o armazenamento de energia e a velocidade dos processos de carga e descarga, reduzindo a resistência elétrica e iônica.

4 – Parte Experimental

4.1 - Fluxograma

A Figura 4.1 mostra o fluxograma das etapas experimentais realizadas neste trabalho.

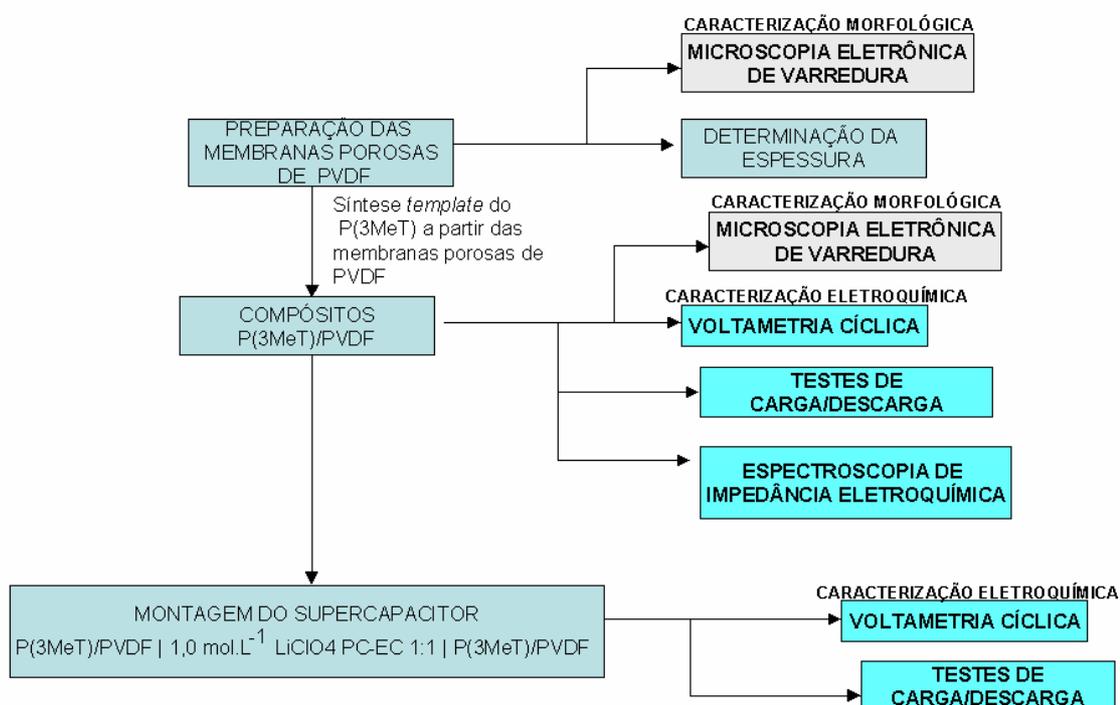
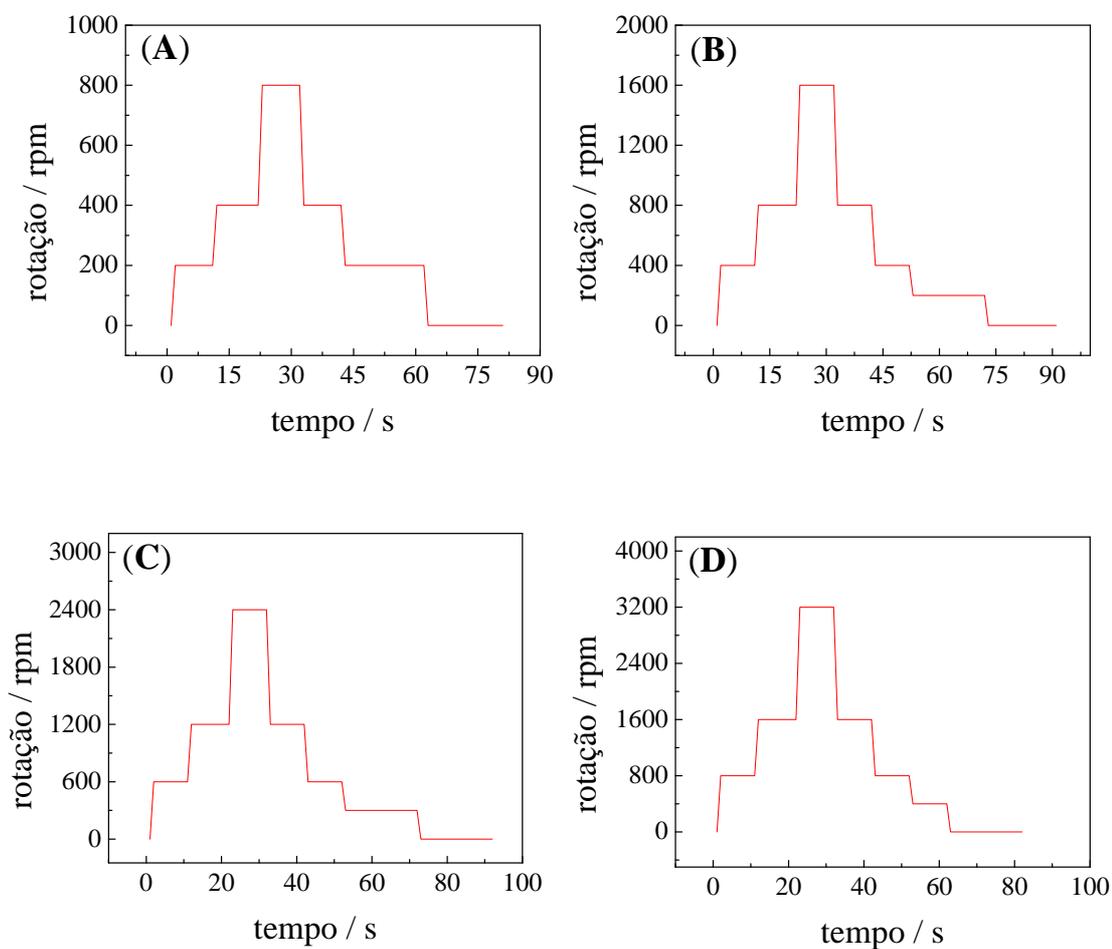


Figura 4.1 – Fluxograma das etapas experimentais.

4.2 – Preparação das Matrizes Porosas de PVDF

Soluções de poli (fluoreto de vinilideno) (Aldrich) 5, 10, 15, 20, 25 e 30% (% em massa) foram preparadas através da dissolução do PVDF ($M_M = 35000$) em dimetil acetamida (Aldrich). Após inúmeros testes, a condição contendo 20 % de PVDF dissolvido em DMA apresentou melhor resultado em relação a homogeneidade e espalhamento no substrato condutor de ITO (vidro recoberto com uma camada

condutora de óxido de índio dopado com estanho) (Balzers). Partindo desta condição, as matrizes porosas de PVDF foram produzidas pela técnica de *spin-coating* (Spinner Headway Research modelo PWM32). Para minimizar as perdas, gotejou-se 150 μL desta solução numa área de 1 cm^2 do substrato condutor de ITO. Seis matrizes (A, B, C, D, E, F) com diferentes espessuras foram produzidas. A Figura 4.2 ilustra as rampas de velocidades utilizadas durante o espalhamento das soluções de PVDF.



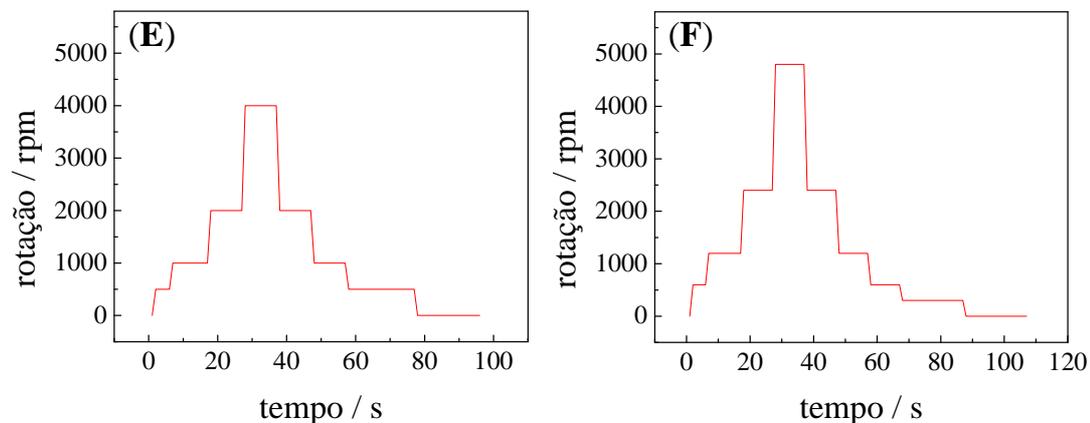


Figura 4.2 – Rampas de velocidades utilizadas durante o espalhamento das soluções de PVDF sobre substratos de ITO, produzindo matrizes de PVDF com diferentes espessuras.

Após a etapa de espalhamento das soluções em diferentes velocidades os filmes foram imersos imediatamente em metanol (Aldrich) que atuou como não-solvente, promovendo a inversão de fase, conforme esquema ilustrado na Figura 4.3. As matrizes formadas apresentaram uma boa homogeneidade e aderência ao substrato, após a evaporação do metanol.

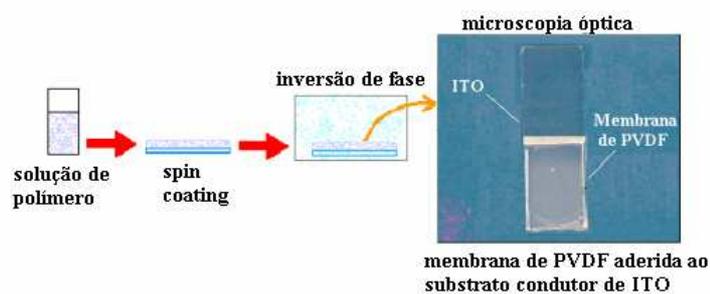


Figura 4.3 – Esquema do processo de inversão de fase para a formação das matrizes porosa de PVDF.

Outros não-solventes foram testados (água, etanol e acetona), entretanto todos originaram matrizes com pouca aderência ao substrato.

4.3 – Determinação da Espessura das Matrizes Porosas de PVDF

A espessura das matrizes (A, B, C, D, E, F) foram determinadas através de um rugosímetro (Alpha-Step). A medida tem como princípio a varredura linear do substrato e da matriz por uma fina agulha. O sistema é acoplado a um registrador x-y que permite a determinação do degrau entre a varredura do substrato e o filme que corresponde à sua espessura, conforme ilustra a Figura 4.4.

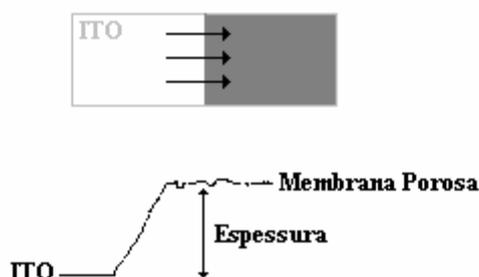


Figura 4.4 – Determinação da espessura das matrizes porosas de PVDF.

Várias varreduras paralelas foram realizadas e os valores estão apresentados na Tabela 3.1, juntamente com as médias e os respectivos desvio padrão

4.4 – Síntese *Template* do Poli (3-Metil Tiofeno)

O polímero condutor foi sintetizado galvanostaticamente diretamente no interior dos poros de cada matriz de PVDF (A a F), aplicando uma densidade de corrente de 100 e 200 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para fins comparativos, o polímero condutor também foi depositado sobre o substrato condutor de ITO, utilizando mesma carga de deposição. Utilizou-se uma cela eletroquímica contendo três eletrodos. Como eletrodo de trabalho utilizou-se a matriz porosa de PVDF aderida ao substrato condutor de ITO, placas de lítio foram empregadas como contra-eletrodo e eletrodo de referência. A solução de síntese foi preparada utilizando 0,01 mol.L⁻¹ de KBF₄ (Aldrich), 0,1 mol.L⁻¹ do monômero 3-metil tiofeno (Aldrich) em carbonato de propileno - PC (Aldrich). A síntese foi realizada dentro de uma câmara seca (Mbraun130). As condições de síntese (densidade de

corrente aplicada em função do tempo de deposição) foram investigadas através da variação da carga de deposição, mantendo constante a espessura da matriz de PVDF em 27,5 µm e variando a densidade de corrente (100 e 200µA) e o tempo de deposição (500 e 1000 segundos). A massa do poli (3-metil tiofeno) foi calculada através da carga de deposição [102] ($Q_{\text{oxidação}} = 0,05 \text{ C.cm}^{-2}$) sendo igual a $5,08 \times 10^{-5} \text{ g}$. A síntese foi controlada utilizando um potenciostato PGSTAT30 (AutoLab-EcoChemie).

4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a investigação das morfologia das matrizes hospedeiras de PVDF e dos respectivos compósitos P(3MeT)/PVDF. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-5900LV (LNLS / Campinas). Previamente, metalizamos os filmes poliméricos com uma fina camada de ouro, por meio de um *sputter coater*, SCD modelo 50.

4.6 – Caracterização Eletroquímica do Compósito P(3MeT)/PVDF

Montagem da célula eletroquímica:



PC/EC – Carbonato de propileno/carbonato de etileno. Esta proporção de solventes utilizado na confecção do eletrólito foi empregado devido a prática experimental do grupo com inúmeros testes de proporção dos mesmos, em função da dissolução do sal, homogeneidade, e ampla janela de potencial proporcionada pelo eletrólito.

4.6.1 – Voltametria Cíclica

Com a finalidade de investigarmos a eletroatividade do polímero condutor depositado sobre o substrato condutor de ITO e no interior dos poros das matrizes hospedeiras de PVDF, voltamogramas cíclicos foram registrados com velocidades de

varredura de 5 mV.s^{-1} , no intervalo de potencial de 0,9 a 4,2V *vs* Li. No estudo da reversibilidade do material a velocidade de varredura foi variada entre 1 e 100 mV.s^{-1} .

4.6.2 – Testes de Carga/Descarga

O desempenho eletroquímico dos eletrodos compósitos e do polímero condutor depositado diretamente sobre o substrato condutor de ITO, foram analisados através dos testes de carga/descarga. Os eletrodos foram submetidos a ciclos de carga/descarga, utilizando densidades de correntes de $\pm 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$, com potencial de corte de 2 a 4 V *vs* Li.

4.6.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O compósito obtido utilizando uma matriz de PVDF com $27,5 \mu\text{m}$ de espessura, e o polímero condutor puro, depositado diretamente sobre o substrato condutor de ITO, foram submetidos às análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, mediante a variação de potencial. O intervalo de potencial estudado foi de 0,9 a 4,2 V *vs* Li, registrado a cada 0,3 V. As medidas só foram executadas após a estabilização do sistema no potencial aplicado, ou seja, após 1800 segundos. Perturbações senoidais foram aplicadas com amplitudes de $\pm 0,010\text{V}$ na faixa de frequência entre 10^{-2} e 10^5 Hz.

Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro da uma câmara seca utilizando um potenciostato PGSTAT 30 com módulo FRA (AUTOLAB – EcoChemie).

4.7 – Caracterização Eletroquímica do Supercapacitor Tipo III

Montagem do Dispositivo:

P(3MeT)/PVDF | $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ PC-EC 1:1 | P(3MeT)/PVDF

4.7.1 – Voltametria Cíclica

Após a montagem do dispositivo, voltametrias cíclicas foram registradas na faixa de potencial de 0,9 a 4,0 V *vs* Li, com velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹.

4.7.2 – Testes de Carga/Descarga

Para avaliarmos o desempenho eletroquímico do supercapacitor, o protótipo foi submetido a 400 ciclos de carga e descarga, aplicando uma densidade de corrente de $\pm 100 \mu\text{A.cm}^{-2}$, com potenciais de corte de 3,0 e 4,0 V *vs* Li.

5 – Resultados e Discussão

5.1 – Medidas de espessura das matrizes porosas de PVDF

As espessuras das matrizes porosas de PVDF utilizadas na síntese *template* do P3(MeT) foram determinadas, e estão representadas na Tabela 5.1, juntamente com suas médias e os seus respectivos desvios padrões.

Tabela 5.1 – Espessuras das matrizes de PVDF em μm utilizadas como *template* na síntese eletroquímica do P(3MeT).

	A	B	C	D	E	F
	27,0	15,5	9,5	6,5	6,0	5,0
	27,5	15,6	8,4	7,8	5,2	5,0
	27,7	14,8	8,9	7,1	5,6	4,0
	27,2	15,9	8,6	6,9	5,8	5,7
	27,9	14,6	9,2	7,2	5,9	5,2
Média	27,5	15,3	8,9	7,1	5,7	5,0
Desvio	0,3	0,5	0,4	0,5	0,3	0,6
Padrão +/-						

Observando os dados da Tabela 5.1, juntamente com os cálculos das médias e do desvio padrão, verifica-se que os valores de espessura das matrizes D e E são os mesmos quando considerarmos o desvio padrão. Portanto, no decorrer deste trabalho, para fins comparativos, utilizaremos as matrizes A, B, C e F para a síntese *template* do P(3MeT).

5.2 – Síntese *Template* do Poli (3-Metil Tiofeno)

A Figura 5.1 mostra a curva cronopotenciométrica da síntese *template* do P(3MeT) para todas as espessuras de matrizes de PVDF investigadas, de 27,5 a 5,0 μm .

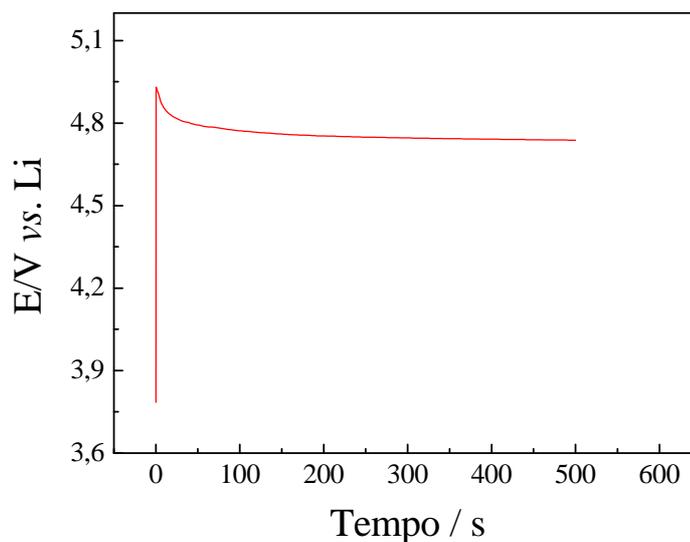


Figura 5.1 – Curva cronopotenciométrica da síntese dos compósitos P(3MeT)/PVDF; KBF_4 , $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ monômero de 3-metil tiofeno, PC; $j = 100 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

Como pode-se observar na Figura 5.1, o potencial permaneceu estável durante a eletrodeposição do polímero condutor. A carga de oxidação foi constante em todas as espessuras de matriz de PVDF investigadas ($27,5$ a $5,0 \mu\text{m}$). Partimos de um eletrodo transparente e durante a síntese do P(3MeT), a coloração da matriz de PVDF mudou gradativamente de branco para azul. A coloração típica do P(3MeT) no seu estado oxidado é azul [40], sendo portanto, esta a primeira evidência da formação do polímero condutor no interior dos espaços vazios da matriz de PVDF.

A fim de investigarmos a influência da carga de deposição na síntese *template* do P(3MeT) em matrizes hospedeiras de PVDF, optamos por variar a densidade de corrente na síntese e o tempo de deposição, mantendo-se constante a espessura da matriz *template* de PVDF em $27,5 \mu\text{m}$ de espessura. A Figura 5.2 ilustra a caracterização por voltametria cíclica dos eletrodos compósitos obtidos variando-se a carga de deposição.

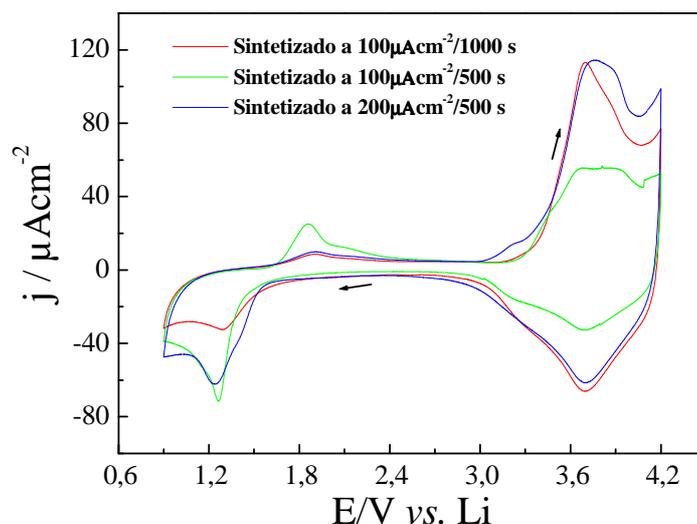


Figura 5.2 – Voltamogramas dos compósitos de P(3MeT)/PVDF obtidos através da variação da carga de deposição do polímero condutor. Utilizou-se matrizes de PVDF com $27,5\ \mu\text{m}$ de espessura como matriz *template*, $1,0\ \text{mol L}^{-1}$ LiClO_4 PC-EC 1:1; $\nu = 10\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como podemos notar no voltamograma da Figura 5.2, três eletrodos compósitos foram obtidos através da variação das condições de síntese. Aplicando-se uma densidade de corrente $100\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/1000\ \text{s}$ ($Q_{\text{oxidação}} = 0,1\ \text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), e uma densidade de corrente de $200\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/500\ \text{s}$ ($Q_{\text{oxidação}} = 0,1\ \text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), observamos perfis voltamétricos semelhantes. No entanto, quando aplicamos uma densidade de corrente de $100\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/500\ \text{s}$ ($Q_{\text{oxidação}} = 0,05\ \text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) observamos uma maior definição dos picos catódicos e anódicos, nos potenciais de 1,22 e 1,87 V, condição essa, importante para a construção de um supercapacitor do tipo III, portanto esta condição de síntese será fixada para os próximos estudos.

Após esta primeira evidência, os compósitos obtidos com várias espessuras de matriz de PVDF, e também o polímero condutor depositado diretamente sobre o substrato condutor de ITO, foram caracterizados por meio da técnica de voltametria cíclica.

5.3 – Voltametria Cíclica dos Compósitos P(3MeT)/PVDF

A Figura 5.3 apresenta as curvas de voltametria cíclica dos compósitos P(3MeT)/PVDF obtidos em diferentes espessuras de matriz *template* de PVDF (27,5 a 5,0 μm) e do polímero condutor depositado diretamente sobre o substrato condutor de ITO.

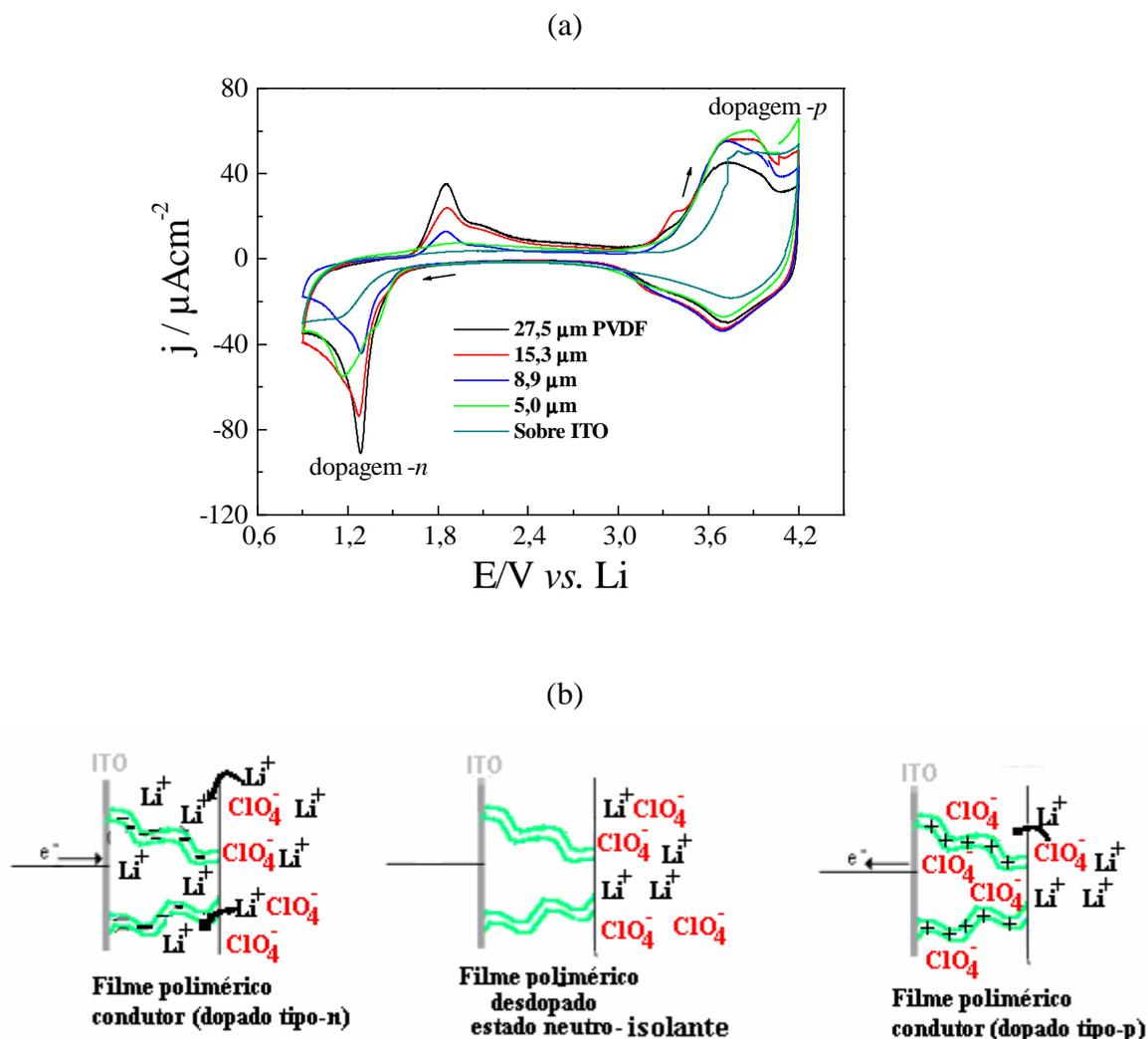


Figura 5.3 – (a) Voltamogramas dos compósitos P(3MeT)/PVDF e do P(3MeT) depositado sobre ITO. Eletrólito: 1,0 mol L⁻¹ LiClO₄ PC-EC 1:1; $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) Estados possíveis do P(3MeT), dopagem tipo-*n* (condutor), estado neutro e isolante e dopagem tipo-*p* (condutor).

Na Figura 5.3 (a) observamos um voltamograma característico de uma dopagem tipo $-p$ para o P(3MeT) no intervalo de potencial entre 3,2 a 4,2 V *vs* Li. Esta dopagem aparece como uma onda de oxidação em 3,78 V, onde os elétrons são extraídos da cadeia do polímero e ânions (ClO_4^-) são inseridos do eletrólito para o interior do filme polimérico a fim de manter a eletroneutralidade, conforme ilustrado na Figura 5.3 (b). A desdopagem aparece como um pico de redução em 3,67 V, onde os elétrons são novamente injetados nas cadeias poliméricas, e os ânions são removidos. Este mesmo comportamento foi observado por H. Ding [103] utilizando eletrólito orgânico constituído do sal tetrabutilamônio (TBAPF₆). Na faixa de potencial correspondente a esta dopagem, observamos um voltamograma no formato “caixa”, onde não é possível identificar nitidamente os processos faradaicos, sendo este um indício da potencialidade de aplicação desses compósitos como eletrodos em supercapacitores.

O mesmo processo de inserção de íons ocorre no intervalo de potencial de 0,9 e 2,3 V *vs* Li, processo este conhecido como dopagem tipo $-n$ para o P(3MeT). Tanto a dopagem tipo $-p$ quanto a tipo $-n$ leva a variações na estrutura do polímero e o torna eletronicamente condutor. A onda de redução em 1,22 V corresponde à injeção de elétrons nas cadeias do polímero através de um circuito externo e a inserção de cátion, neste caso Li^+ , do eletrólito para o eletrodo, como ilustrado na Figura 5.3 (b). O processo de desdopagem surge como uma onda de oxidação em 1,87 V, e corresponde à extração de elétrons do polímero e a remoção de cátions. O polímero volta então para o seu estado semiconductor ou neutro e isolante.

A observação da dopagem tipo $-n$ do P(3MeT) em meio de LiClO_4 é muito rara, sendo relatada na literatura com a utilização de eletrólitos constituídos com cátions extremamente grandes, como TBAPF₆ [52].

Os resultados mostrados nos voltamogramas podem ser considerados como um indicativo de que a restrição espacial imposta pela matriz de PVDF foi suficiente para induzir a formação de cadeias de poli (3-metil tiofeno) mais ordenadas no compósito. Este efeito foi evidenciado principalmente naqueles compósitos obtidos com matrizes hospedeiras de PVDF mais espessas (27,5 e 15,3 μm), pois apresentaram picos anódicos e catódicos mais definidos, Figura 5.3. O indicativo do crescimento do P(3MeT) no interior dos espaços vazios da matriz de PVDF de 27,5 μm de espessura também foi verificada através das micrografias apresentadas na Figura 5.4, onde observa-se o

aparecimento do polímero condutor na superfície da matriz hospedeira, após percorrer toda sua espessura.

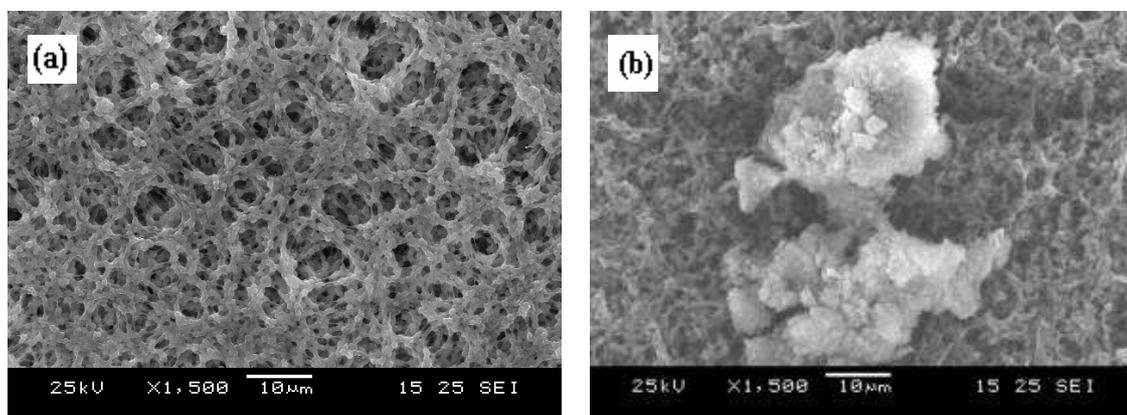


Figura 5.4 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície (a) da matriz hospedeira de PVDF com espessura de 27,5 μm e (b) do compósito P(3MeT)/PVDF.

Após estas evidências, de que a restrição espacial imposta pela matriz de PVDF foi suficiente para induzir a formação de cadeias de poli(3-metil tiofeno) mais ordenadas no compósito, principalmente naqueles obtidos a partir de matrizes de PVDF mais espessas, um exame mais detalhado da morfologia de todas as espessuras das matrizes *template* de PVDF foi feito e, é apresentado a seguir.

5.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura da Matriz Porosa de PVDF

As microestruturas das matrizes de PVDF utilizadas como matrizes *template* na síntese eletroquímica do P(3MeT) estão apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6, em diferentes aumentos.

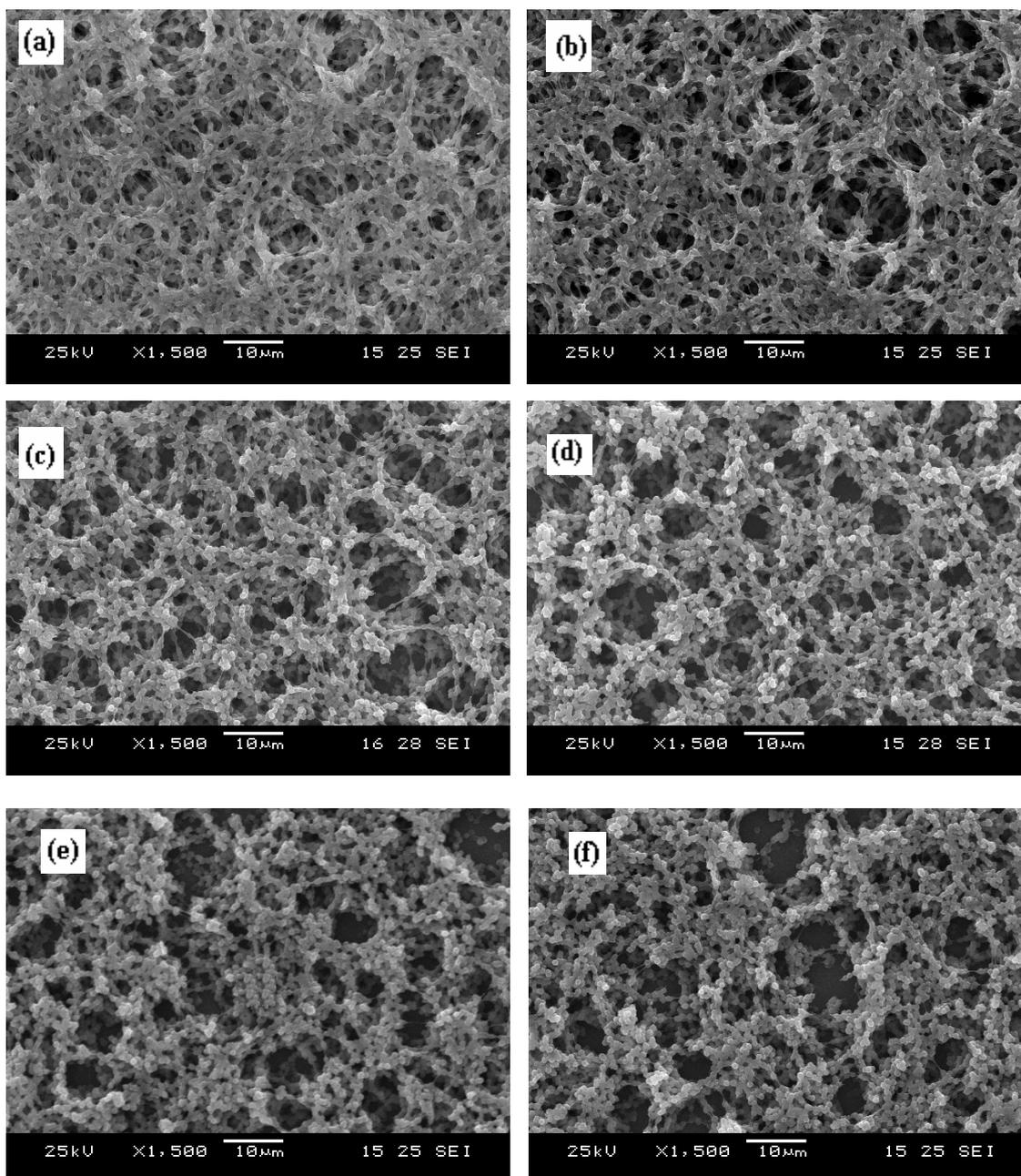


Figura 5.5 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície das matrizes porosas de PVDF com diferentes espessuras (a) 27,5 μm , (b) 15,3 μm , (c) 8,9 μm , (d) 7,1 μm , (e) 5,7 μm e (f) 5,0 μm ; aumento de 1500 x.

A formação dos poros pode ser explicada quando o metanol (não-solvente) entrou em contato com o filme da solução polimérica de PVDF, e o sistema encontrou então uma condição para a inversão de fases. Com o aumento da concentração de metanol no interior dos filmes, iniciou-se um processo de gelificação que resultou na formação de

matrizes com estruturas porosas, como observado na Figura 5.5. Nesta figura podemos notar diferenças de porosidade à medida que diminuimos a espessura das matrizes de PVDF.

As matrizes de PVDF com menor porosidade são observadas nas maiores espessuras, Figura 5.5(a) e 5.5(b), ao passo que, nas menores espessuras, observamos tamanho de poros maiores. Esta diferença de comportamento se deve, principalmente, à velocidade com que ocorre o processo inversão de fase. Em matrizes espessas, este processo é mais lento, em relação às de menores espessuras, e esta lentidão pode ser atribuída ao maior caminho percorrido pelo não-solvente em direção ao interior do filme de PVDF, ocasionando uma gelificação mais suave, e como conseqüência, obtemos uma matriz mais compacta, com poros relativamente menores.

Um outro fator que pode influenciar o processo de formação dos poros nas membranas de PVDF é a sua cristalinidade. Na literatura pode-se verificar que, à medida que a sua cristalinidade foi reduzida, houve um aumento na sua porosidade [104]. Portanto, a sua cristalinidade também tem uma contribuição significativa no processo de inversão de fases, e conseqüentemente de formação dos poros.

A Figura 5.6 mostra a microestrutura das matrizes de PVDF num aumento de 4000 x, permitindo uma avaliação melhor da porosidade.

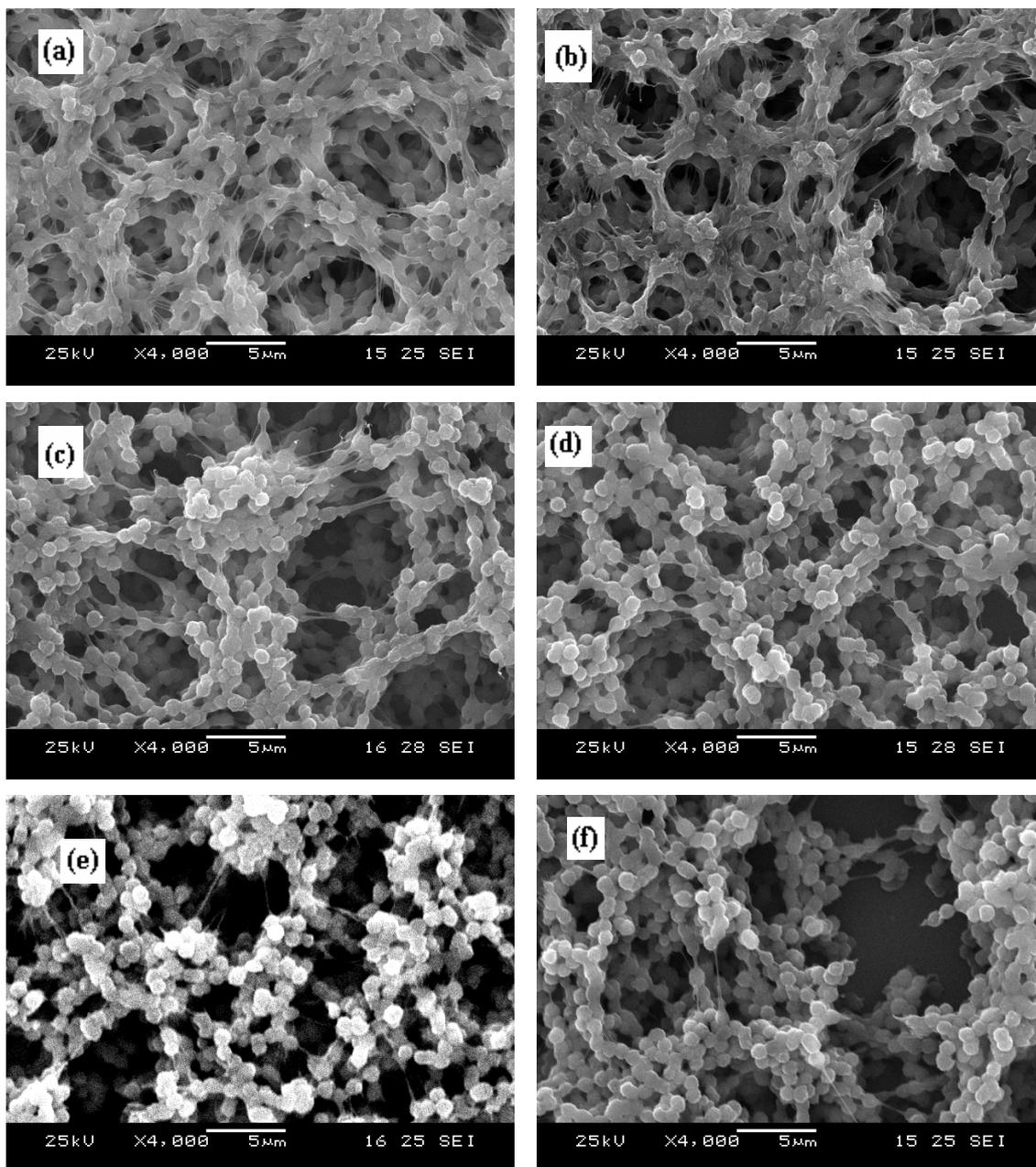


Figura 5.6 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície das matrizes porosas de PVDF com diferentes espessuras (a) 27,5 µm, (b) 15,3 µm, (c) 8,9 µm, (d) 7,1 µm, (e) 5,7 µm e (f) 5,0 µm; aumento de 4000 x.

Em todas as espessuras de matrizes de PVDF analisadas, encontramos a presença de poros com um grande intervalo de distribuição de tamanhos ($\sim 0,5$ a 15 µm), e grande interconectividade, conforme mostrado na Figura 5.6, sendo a estrutura do tipo esponja.

Neves e Fonseca [66] também observaram para este mesmo sistema, esta larga distribuição de tamanhos de poros. Entretanto, através da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), constataram também a presença de poros da ordem de nanômetros.

O desempenho eletroquímico dos eletrodos compósito obtidos por meio da variação da espessura da matriz *template* de PVDF é investigado a seguir.

5.5 – Testes de Carga/Descarga dos Compósitos P(3MeT)/PVDF

O desempenho eletroquímico dos eletrodos compósitos em função da espessura das matrizes hospedeiras foi investigado através de testes de carga/descarga, Figura 5.7.

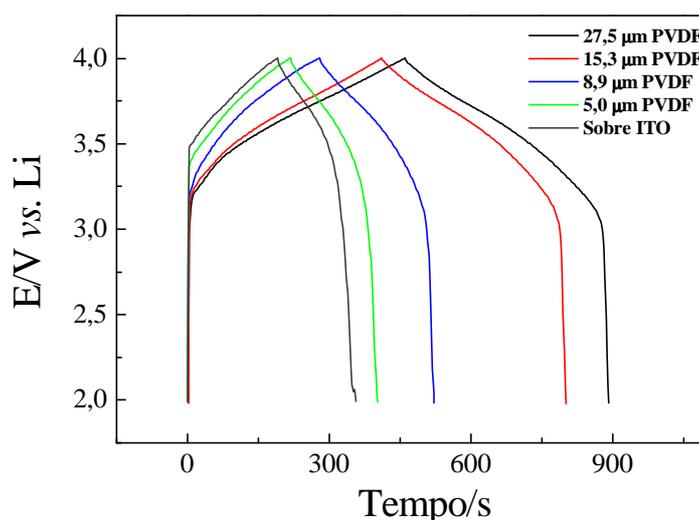


Figura 5.7 – Curva de carga/descarga dos eletrodos compósitos obtidos variando as espessuras das matrizes *template* de PVDF. Eletrólito: $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4 \text{ PC-EC } 1:1$; $j = \pm 10 \mu\text{A. cm}^{-2}$. Potenciais de corte: 2,0 e 4,0 V vs Li.

Na caracterização dos eletrodos constatamos que os compósitos obtidos com matriz *template* de PVDF com 27,5 e 15,3 μm de espessura apresentaram uma maior capacidade de carga e descarga, em relação à de menor espessura, com eficiência coulômbica igual a 95 e 94% respectivamente, calculada através da equação 5.1 [22]:

$$\eta = \frac{t_D}{t_C} \times 100 \quad (5.1)$$

onde : t_D é o tempo de descarga (s), t_C refere-se ao tempo de carga (s).

A capacitância específica foi calculada para todos os compósitos obtidos em várias espessuras de matriz de PVDF (27,5 a 5,0 μm), através das curvas de descarga, utilizando a equação 5.2 [22]:

$$C_{esp} = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (5.2)$$

onde: C_{esp} é a capacitância específica ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), i é a corrente aplicada (A), Δt é a variação de tempo (s), ΔV é igual a variação de potencial (V), referente ao segmento linear da curva de descarga, m é a massa do polímero condutor (g), calculada a partir da carga de deposição [22].

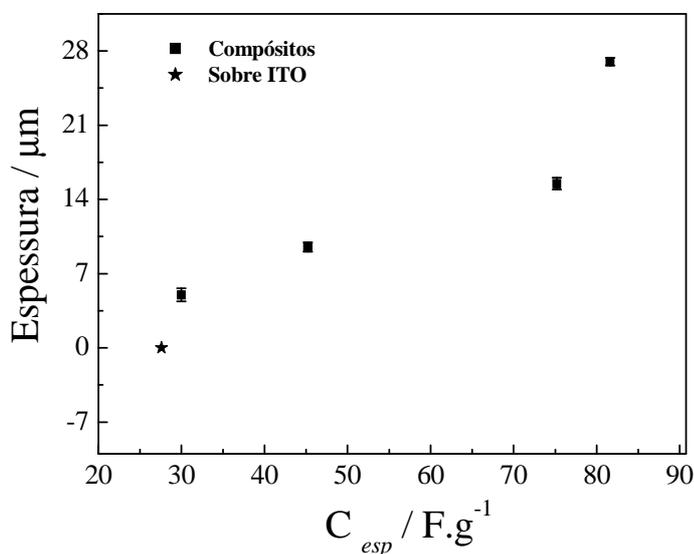


Figura 5.8 – Capacitância específica dos eletrodos compósitos P(3MeT)/PVDF em função da espessura da matriz hospedeira (incluindo o desvio padrão), e do polímero condutor depositado diretamente sobre substrato condutor de ITO.

Podemos notar na Figura 5.8 que as capacitâncias específicas obtidas para os compósitos com maiores espessuras de matriz *template* de PVDF foram da ordem de 80 F.g^{-1} , quando comparado com o polímero condutor depositado diretamente sobre o substrato condutor de ITO, que foi de 27 F.g^{-1} . Estes resultados apresentam-se promissores, visto que os resultados referentes a um compósito de poli (3,4-etilenodioxidotiofeno) / nanotubos carbono, apresentaram capacitâncias específicas com valores próximos a 70 F.g^{-1} [105].

A alta capacitância específica obtida para o compósito P(3MeT)/PVDF é atribuída a uma provável restrição espacial imposta pela matriz hospedeira de PVDF na síntese *template* do P(3MeT), principalmente, nas espessuras acima de $10 \mu\text{m}$, nas quais as morfologias são mais compactas, como observado por MEV, promovendo assim, um ambiente mais restrito para o crescimento do P(3MeT). Outro fator importante que deve ser considerado para esses compósitos é o aumento da área superficial do polímero condutor exposta ao eletrólito através do maior intumescimento do filme, promovido pela estrutura porosa da matriz *template*. Esta hipótese foi comprovada por meio da técnica de voltametria cíclica e testes de carga e descarga. Portanto, devido aos promissores resultados apresentados pelos compósitos obtidos com um matriz hospedeira de PVDF de $27,5 \mu\text{m}$ de espessura e sintetizados galvanostaticamente aplicando uma densidade de corrente de $100 \mu\text{A.cm}^2/500$ segundos, foi fixada esta condição, para os próximos estudos e montagem do supercapacitor. Para a montagem efetiva de um supercapacitor do tipo III, é necessário um estudo sobre a reversibilidade eletroquímica deste compósito que foi realizado variando-se a velocidade de varredura em experimentos de voltametria cíclica. Os resultados encontram-se a seguir.

5.6 – Estudo da Reversibilidade Eletroquímica do Compósito.

A reversibilidade eletroquímica do eletrodo compósito foi analisada e os resultados encontram-se na Figura 5.9(a), que refere-se à dopagem tipo-*p* e Figura 5.9(b), relacionada a dopagem tipo-*n*.

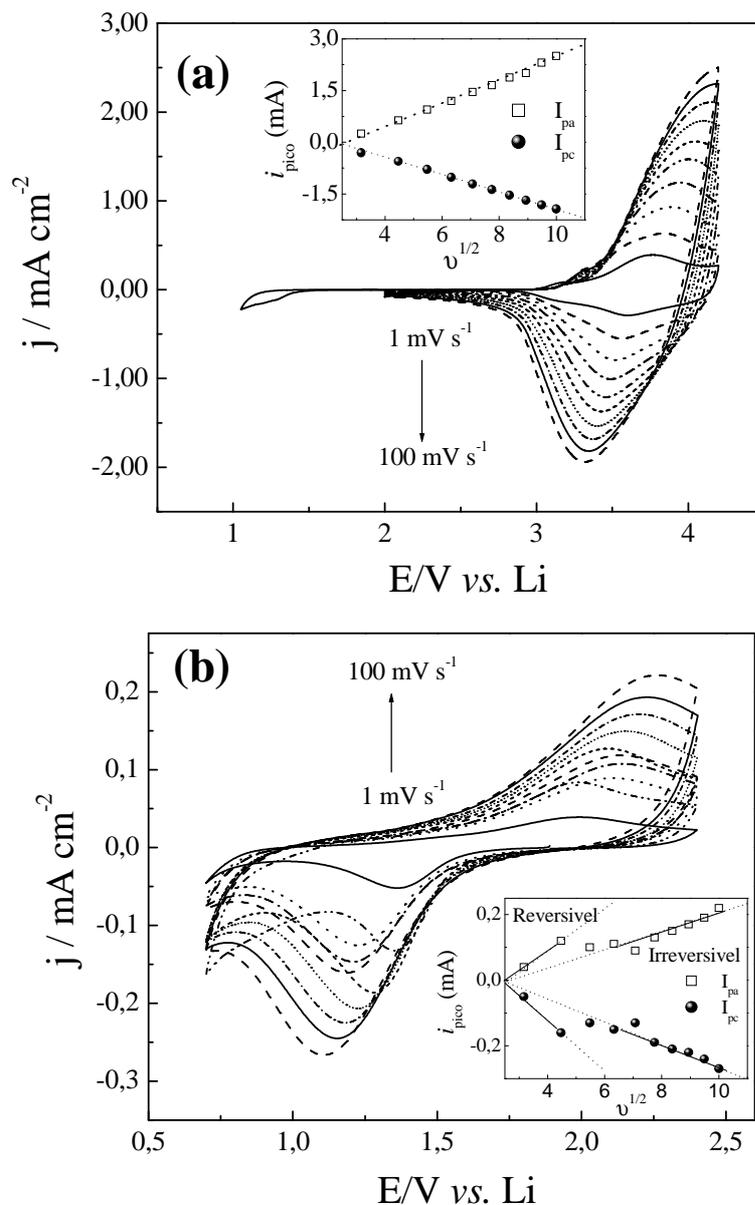


Figura 5.9 – Voltametria cíclica do sistema P(3MeT)/PVDF | 1,0 mol L⁻¹ LiClO₄ PC-EC 1:1 | Li com várias velocidades de varredura de potencial. (a) dopagem tipo-*p* e (b) dopagem tipo-*n*. Os detalhes mostram os gráficos da dependência da densidade da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. [73]

A reversibilidade do sistema foi verificada através dos gráficos de corrente de pico, i_p , em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, $v^{1/2}$, onde para sistemas reversíveis o comportamento de i_p em função de $v^{1/2}$ deve ser linear e passar pela origem, o que é observado na Figura 5.9 para a dopagem tipo $-p$. O comportamento

reversível é então verificado quando ambas as espécies oxidadas e reduzidas forem estáveis e a cinética do processo de transferência eletrônica for rápida, o que foi observado somente para os processos de dopagem tipo-*p*, Figura 5.9(a). Este fato pode estar relacionado à síntese *template* que, ao diminuir a concentração de defeitos ao longo da cadeia de P(3MeT), melhora sua condutividade eletrônica e iônica. A equação 5.3 de Randles-Svcik [106] também foi usada para determinar o coeficiente de difusão. Os valores obtidos foram de $1,2 \times 10^{-9}$ e $9,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para os picos de correntes anódicos e catódicos respectivamente, calculados a partir da equação 5.3.

$$i_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} c_{O^\infty} D^{1/2} v^{1/2} \quad (5.3)$$

onde: i_p é a densidade de corrente de pico ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), n é o número de elétrons envolvidos, c_{O^∞} é a concentração de espécies oxidadas ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e v a velocidade de varredura utilizada ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

No caso da dopagem tipo-*n*, observamos na Figura 5.9(b) a transição do comportamento reversível para irreversível com o aumento da velocidade de varredura, comprovando instabilidade desse processo, principalmente, em altas velocidades de varredura. Portanto, para garantirmos ambas dopagens, tipo $-n$ e $-p$, é necessário trabalhar com velocidades de varredura abaixo de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Com o intuito de investigarmos os processos de interface, tanto compósito/substrato quanto compósito/eletrólito, utilizamos a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.7 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

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

O princípio da técnica envolve a aplicação de uma pequena perturbação ao sistema eletroquímico em equilíbrio. Esta perturbação pode ser do potencial ou da

corrente aplicada. O fato de a perturbação ser pequena traz vantagens em termos da solução de equações matemáticas relevantes na descrição do sistema, pois é possível usar formas-limite destas equações, que são normalmente lineares (ex. primeiro termo na expansão de exponenciais). Perturbações infinitesimais também são particularmente importantes quando filmes poliméricos estão envolvidos, uma vez que, grandes perturbações podem induzir a estados não-homogêneos.

Os parâmetros que podem ser derivados desses dados costumam ser divididos em duas categorias:

I. Aqueles relacionados somente com o próprio material, como a condutividade, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de espécies carregadas e velocidades de geração-recombinação de cargas no *bulk*;

II. Aqueles pertinentes à interface do material, como as constantes de velocidade de reação de adsorção, velocidade de transporte de cargas, capacitância da região de interface e coeficientes de difusão.

Freqüentemente, os resultados estão associados a um circuito elétrico onde é possível distinguir e calcular parâmetros tais como: condutividade iônica, resistência do eletrólito, capacitância da dupla camada, resistência de transferência de cargas, etc.

Um dos modos mais utilizados para representar os resultados de impedância é através do gráfico de Nyquist onde, pode-se observar os valores da parte imaginária da impedância (Z'') em função dos valores da parte real (Z'). Se os experimentos são feitos em uma ampla faixa de freqüência, é possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas freqüências ($\omega \geq 10^4$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas freqüências ($\omega < 10^{-1}$ Hz), como ilustra a Figura 5.10 [107].

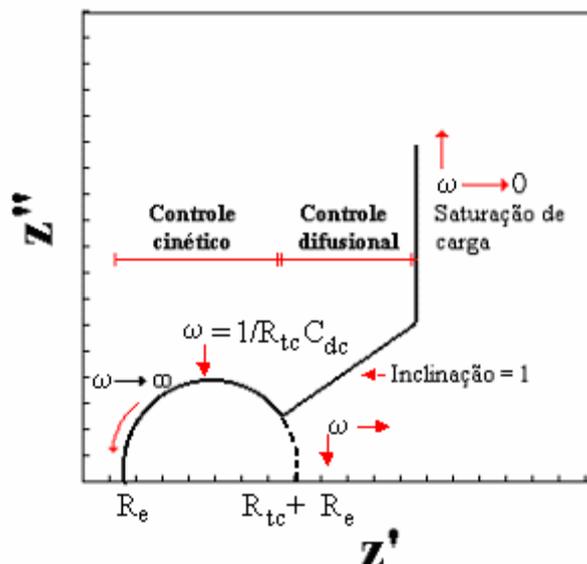


Figura 5.10 – Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino com propriedades redox.

Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo de onde pode-se obter os valores de R_e , R_{tc} e C_{dc} . R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira intersecção do semicírculo com o eixo real. Na segunda intersecção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de $R_e + R_{tc}$ é a resistência de transferência de carga associada à interface polímero/eletrólito. C_{dc} é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface e pode ser obtida através da Equação 5.4:

$$C_{dc} = 1 / (2\pi f R_{tc}) \quad (5.4)$$

Como pode-se observar no diagrama de Nyquist da Figura 5.10, a região de médias e baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é 1 (Warburg) e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama de impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real. Pode-se assim, calcular R_l e C_l que são a resistência limite e a capacitância limite, respectivamente, associadas ao coeficiente de

difusão (D) das espécies dentro do filme, através da Equação 5.5, onde l é a espessura do filme:

$$R_1 C_1 = l / (3D) \quad (5.5)$$

A interseção dessa reta vertical no eixo real fornece o valor correspondente à soma de $R_e + R_{tc} + R_1$ que permite, portanto, a determinação de R_1 . C_1 , por sua vez, pode ser calculado através de um gráfico da parte imaginária da impedância em função do inverso da frequência angular ($2\omega f$). Na região de saturação de carga, C_1 é independente da frequência e, é definido pela Equação 5.6:

$$Z' = 1 / (2\pi \omega C_1) \quad (5.6)$$

Encontramos na literatura duas formas de tratamento dos dados de impedância: uma através de equações matemáticas (equações de transporte, expressão de Nernst-Planck, equação de Poisson, etc) que possibilitam a obtenção de soluções analíticas exatas para várias características do sistema, como resistência de transferência de carga, coeficiente de difusão, etc [108, 109]. Uma outra forma de tratar os dados de impedância é simular a resposta a.c. através de circuitos equivalentes constituídos por [110-113]:

- I. Resistores, que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, eletrólito e polímero;
- II. Capacitores, que simulam o comportamento capacitivo das interfaces eletrodo/polímero e polímero/eletrólito;
- III. Linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão, também conhecida como impedância de Warburg (W);
- IV. Elementos de fase constante (CPE), definidos pela equação 5.7, onde A é uma constante real independente da frequência, ω é a frequência angular e n é um fator de dimensão, geralmente entre 0 e 1:

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-n} \quad (5.7)$$

V. Elementos de difusão (T), que descrevem a difusão através de um meio, onde uma interface dificulta a passagem das espécies e, é representada por uma função hiperbólica tangente.

Em função da boa definição dos diagramas de Nyquist, optamos por determinar os parâmetros do sistema através da análise e extrapolação de cada gráfico e a utilização das equações 5.4 e 5.6.

A Figura 5.11 apresenta os gráficos de Nyquist para o eletrodo composto, utilizando a matriz *template* de maior espessura, e para o polímero condutor sintetizado diretamente sobre ITO:

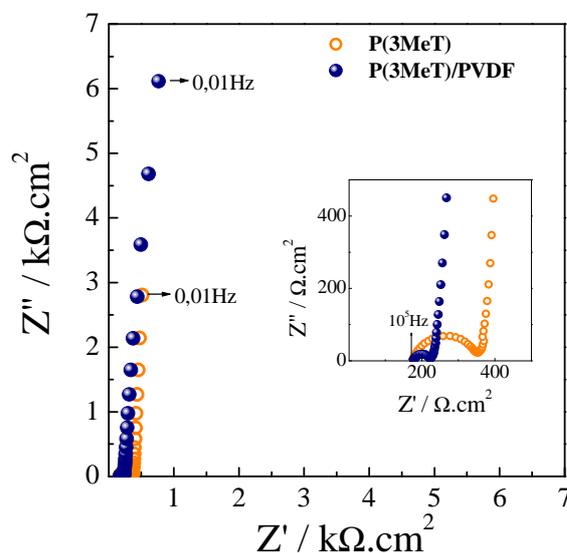


Figura 5.11 – Diagramas de Nyquist obtidos para os filmes de P(3MeT) e P(3–MeT)/PVDF em potencial de circuito aberto (3,7 V vs. Li). O detalhe refere-se a ampliação da região de altas frequências. Eletrólito: $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 PC–EC 1:1.

Analisando os diagramas da Figura 5.11 determinamos os seguintes valores:

Tabela 5.2 – Parâmetros calculados a partir dos diagramas de Nyquist obtidos para os filmes de P(3MeT) e P(3MeT)/PVDF em potencial de circuito aberto (3,7 V vs. Li).

Eletrodo	R_{tc} ($\Omega.cm^{-2}$)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)	C_1 ($mF.cm^{-2}$)
P(3MeT)	356	0,016	20
P(3MeT)/PVDF	223	0,525	68

Comparando os valores da Tabela 5.2, podemos constatar a diminuição da resistência à transferência de carga no compósito, indicando que o P(3MeT) obtido via *template* é mais condutor. Além disso, através dos valores de capacitância limite, verificamos que o filme compósito acumula três vezes mais carga do que o filme sintetizado sem restrição espacial. Torna-se, portanto, inquestionável a intensificação das propriedades eletroquímicas do poli(3-metil tiofeno) através da síntese *template*, apesar do fato de estarmos introduzindo um material eletroquimicamente inerte e isolante (PVDF), ao sistema.

Utilizando então, um eletrodo compósito obtido a partir da otimização das condições da síntese *template*, no que se refere à carga de síntese do polímero condutor ($100 \mu A.cm^{-2}/500$ s) e à espessura da matriz hospedeira ($27,5 \mu m$), realizamos um estudo sistemático do sistema em função do potencial aplicado, através da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Apresentamos, a seguir, os diagramas de Nyquist que representam a resposta de impedância do sistema eletroquímico em função do estado de oxidação/dopagem do poli(3-metil tiofeno) sintetizado no interior dos poros da matriz de PVDF.

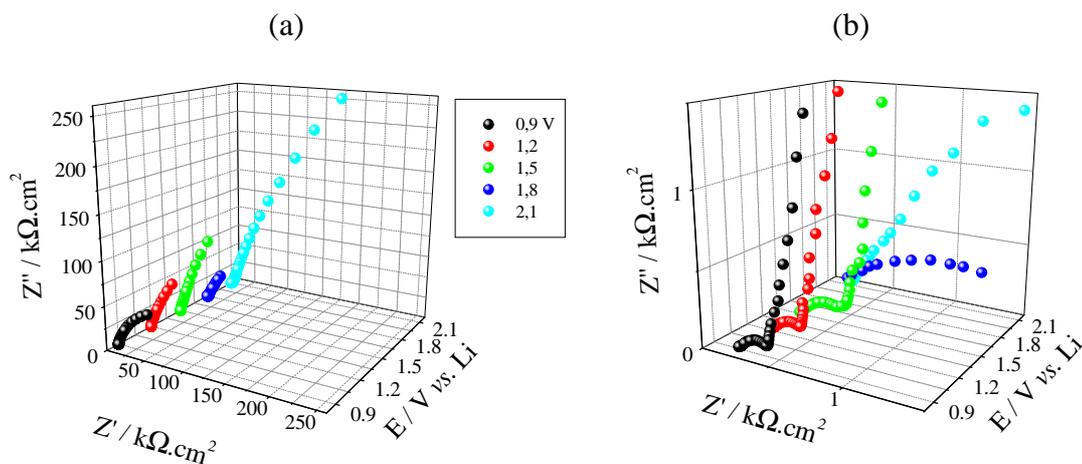


Figura 5.12 – (a) Diagrama de Nyquist do filme composto de P(3MeT)/PVDF polarizados no intervalo de potencial entre 0,9 e 2,1 V vs. Li. (b) Ampliação dos diagramas de Nyquist na região de altas frequências.

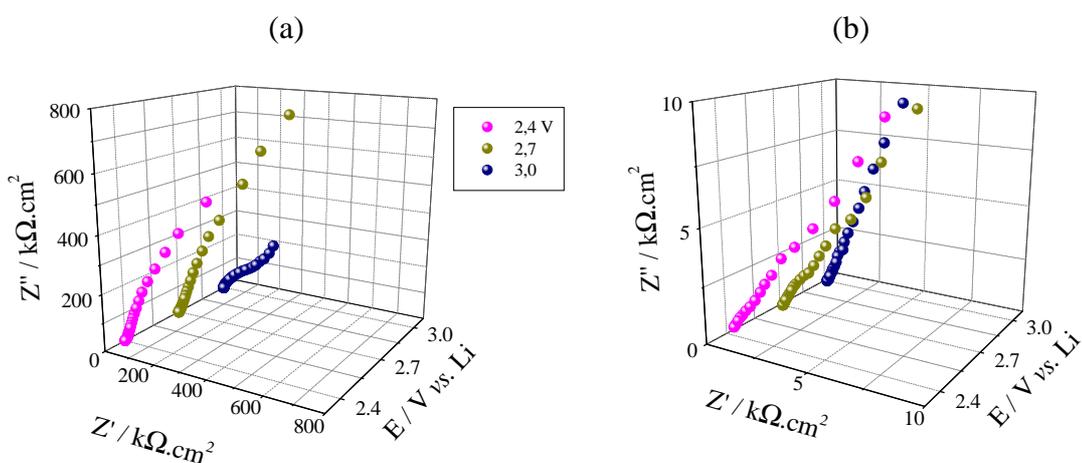


Figura 5.13 – (a) Diagrama de Nyquist do filme composto de P(3MeT)/PVDF polarizados no intervalo de potencial entre 2,4 e 3,0 V vs. Li. (b) Ampliação dos diagramas de Nyquist na região de altas frequências.

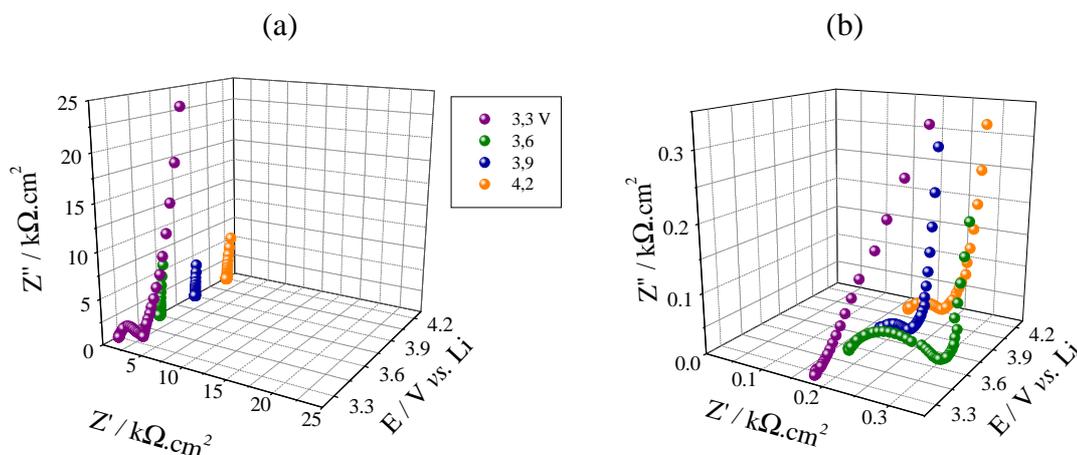


Figura 5.14 – (a) Diagrama de Nyquist do filme compósito de P(3MeT)/PVDF polarizados no intervalo de potencial entre 3,3 e 4,2 V *vs.* Li. (b) Ampliação dos diagramas de Nyquist na região de altas frequências.

Comparando as Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, podemos observar que a forma dos diagramas de Nyquist varia significativamente com o aumento do potencial, comprovando a variação das propriedades do P(3MeT) em função da sua dopagem. Determinamos, nesta varredura de 0,9 a 4,2 V, três regiões distintas: (I) 0,9 a 2,1 V – desdopagem tipo-*n*, P(3MeT) no estado condutor; (II) 2,4 a 3,0 V – estado neutro, isolante; (III) 3,3 a 4,2 V – dopagem tipo-*p*, P(3MeT) no estado condutor.

Através da análise dos gráficos de impedância e da utilização das equações 5.4 e 5.6, determinamos os valores de R_{tc} , C_{dc} e C_l . O valor médio determinado para a resistência R_e , associada ao eletrodo e ao eletrólito, foi $184 \Omega.cm^{-2}$. A Figura 5.15 mostra a variação da resistência de transferência de cargas, das capacitâncias de dupla camada e limite, em função do potencial aplicado e também, um voltamograma, que permite a correlação com os estados de oxidação do polímero.

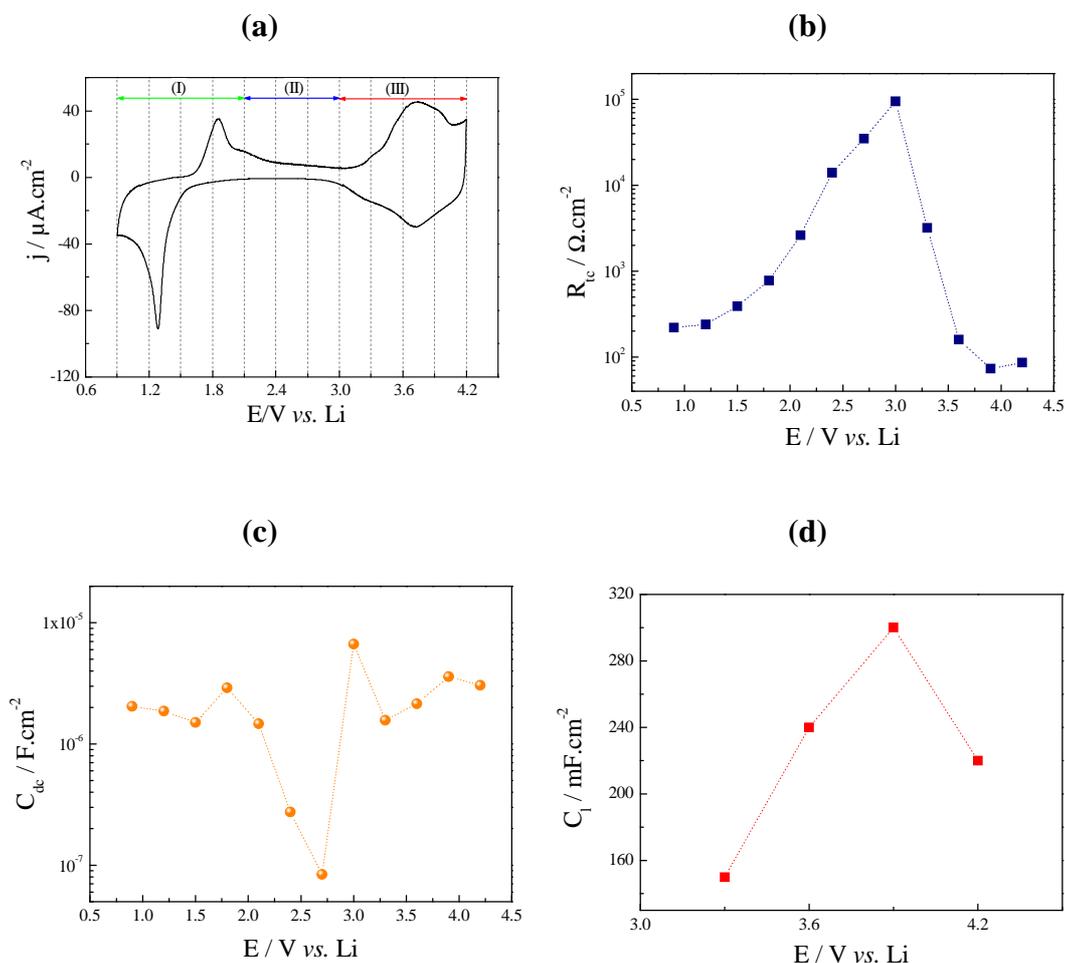


Figura 5.15 – (a) Voltamograma do composto P(3MeT)/PVDF identificando três intervalos de potenciais relacionados à estados de oxidação/dopagem distintos do poli(3-metil tiofeno); (b) resistência de transferência de carga, R_{tc} ; (c) capacitância da dupla camada, C_{dc} e (d) capacitância limite, C_l , em função do potencial aplicado.

Observamos na Figura 5.15 o voltamograma do composto P(3MeT)/PVDF no eletrólito LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PC:EC (1:1) na região de potencial entre 0,9 e 4,2 V. O voltamograma se inicia com o processo de desdopagem tipo- n que aparece como um pico de oxidação ao redor de 1,8 V, decorrente da extração de elétrons do polímero condutor acompanhada, conseqüentemente, da remoção de cátions, neste caso Li^+ . Com o aumento do potencial, até cerca de 3,0 V, o P(3MeT) atinge o seu estado neutro e isolante. Na seqüência, inicia-se o processo de dopagem tipo- p através da inserção de

íons sendo que, os elétrons passam a ser extraídos do polímero condutor e ânions são inseridos no eletrodo. A dopagem tipo-*p* aparece como uma onda de oxidação iniciando-se a partir de 3,3 V. A reversibilidade dos processos pode ser constatada como aparecimento dos picos correspondentes, na varredura catódica.

A dependência da resistência de transferência de carga em função do potencial Figura 5.15(b), indica o intervalo de potencial onde o compósito é menos resistivo e, portanto, mais condutor. Analisando a Figura 5.15(b), verifica-se que o compósito é mais condutor nos extremos do intervalo de potencial investigado, decorrente dos processos de dopagem tipo-*n* e -*p*. Na região de potencial intermediária observa-se um significativo aumento de R_{tc} decorrente do progressivo bloqueio do eletrodo de trabalho pelo P(3MeT) em seu estado neutro e isolante.

A capacitância da dupla camada, Figura 5.15(c), varia de modo interessante em relação à transição do P(3MeT) entre os seus estados condutor (desdopagem tipo-*n*) – isolante (estado neutro) – condutor (dopagem tipo-*p*). O valor de C_{dc} permanece relativamente constante no intervalo de potencial que corresponde ao primeiro pico de oxidação do P(3MeT). Nesse processo inicial de desdopagem tipo-*n*, com a saída dos íons Li^+ inseridos no polímero condutor, ocorre um acúmulo de cargas na interface polímero/eletrólito. Com o aumento do potencial a desdopagem tipo-*n* finda e, conseqüentemente, a C_{dc} decresce em função do estado neutro e isolante do polímero condutor. Com o subsequente aumento do potencial, em direção ao segundo pico de oxidação, os íons dopantes (ClO_4^-) se inserem no volume livre do compósito, provocando perturbações e deformações locais. Como nesse processo de dopagem tipo-*p* existe novamente, um acúmulo de cargas na interface polímero/eletrólito, o novo aumento da capacitância da dupla camada é explicado.

Através da análise dos diagramas de Nyquist, determinamos também os valores da capacitância limite. Essa capacitância, determinada na região de baixas frequências é uma medida da capacidade de acúmulo de carga ou capacidade redox do filme. Valores de C_1 não foram determinados no intervalo de potencial entre 0,9 e 3,0 V, uma vez que, neste intervalo ocorre, inicialmente, o processo de desdopagem tipo-*n* do polímero condutor, ou seja, a saída dos cátions (Li^+) inseridos em sua estrutura. A partir de 3,0 V a migração dos ânions se acentua para compensação de cargas caracterizando a dopagem tipo-*p* e o filme compósito atinge a sua capacidade de acúmulo de cargas,

evidenciada através de uma linha praticamente paralela ao eixo y, nos diagramas de Nyquist. C_1 atinge o valor máximo em 3,9 V (303 mF.cm^{-2}).

A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou-se uma técnica sensível e eficiente na identificação dos processos eletroquímicos que ocorrem no eletrodo e nas suas interfaces, permitindo um conhecimento mais profundo do comportamento do compósito P(3MeT)/PVDF em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 PC-EC 1:1. O compósito sintetizado nas condições avaliadas por EIE foi utilizado como eletrodo na montagem do supercapacitor do tipo III.

5.8 – Montagem do Supercapacitor

Após a otimização das condições de síntese dos eletrodos compósitos tanto em relação à carga de síntese ($100 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}/500 \text{ s}$) quanto à espessura da matriz hospedeira ($27,5 \text{ } \mu\text{m}$), o supercapacitor com configuração do tipo III foi montado dentro da câmara seca:



5.9 – Voltametria Cíclica do Supercapacitor.

A Figura 5.16 apresenta as curvas de voltametria cíclica do supercapacitor:

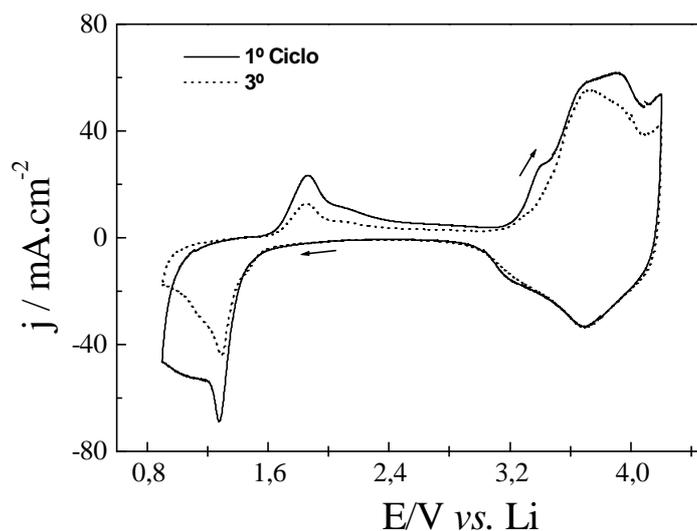


Figura 5.16 -Voltamogramas do supercapacitor P(3MeT)/PVDF | 1,0 mol L⁻¹ LiClO₄ PC-EC 1:1 | P(3MeT)/PVDF. Eletrólito: 1,0 mol L⁻¹ LiClO₄ PC-EC 1:1; $\nu = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Assim como na caracterização individual dos eletrodos compósitos P(3MeT)/PVDF, também podemos notar no voltamograma do supercapacitor, Figura 5.16, a nítida presença de ambas as dopagens tipo-*p* e *n*, característica de um supercapacitor do tipo III. Após 3 ciclos voltamétricos o sistema se estabilizou apresentando um decréscimo de 30 % na capacidade total de carga.

5.10– Testes de Carga/Descarga do Supercapacitor

Para a compreensão da influência da densidade de corrente nos testes de carga/descarga optamos por variar a densidade de corrente e calcular a capacitância específica com a ciclagem do material, conforme mostrado na Figura 5.17. Os cálculos de capacitância específica foram realizados utilizando a equação 5.2.

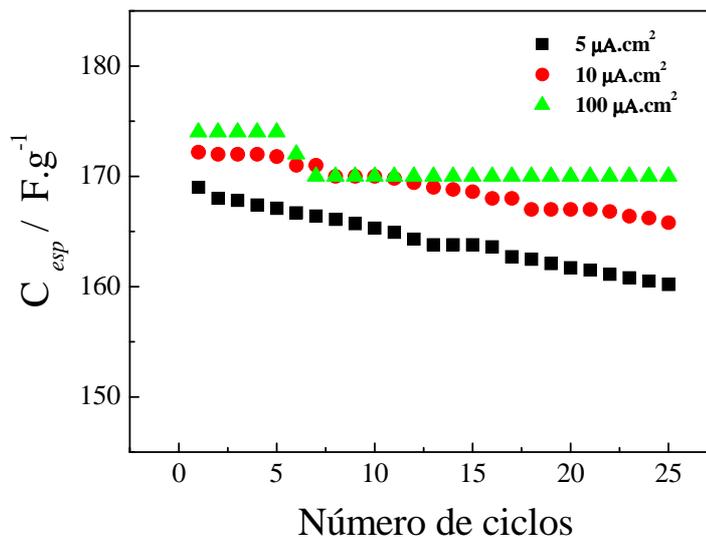


Figura 5.17 – Capacitância específica de descarga, variando a densidade de corrente em função do número de ciclos do supercapacitor, em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4 \text{ PC-EC } 1:1$.

Como podemos notar na Figura 5.17, a capacitância específica do dispositivo durante os 25 ciclos de carga/descarga manteve-se praticamente constante tanto em baixas como em altas densidades de correntes. Aplicando-se uma densidade de corrente de $j = \pm 100 \mu A.cm^{-2}$, houve um decréscimo na sua capacitância específica de 2% e uma densidade de corrente de $j = \pm 5 \mu A.cm^{-2}$ apresentou um decréscimo de 3%. Tanto em baixas como em altas correntes, o supercapacitor apresentou eficiência coulômbica superior a 93%. Entretanto, como para um supercapacitor é importante a liberação de carga em um curto espaço de tempo, optamos por determinar a estabilidade do dispositivo aplicando a maior densidade de corrente. O desempenho eletroquímico do supercapacitor tipo-III, foi então verificado através de testes de carga/descarga. Estas curvas em função do número de ciclos são apresentadas na Figura 5.18. A contribuição da dopagem tipo $-p$ e $-n$ para os estados, completamente carregados e descarregados, deve ser considerada.

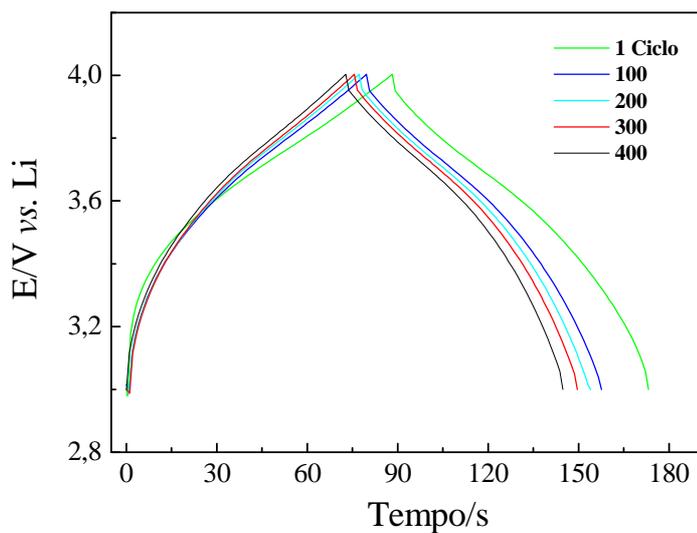


Figura 5.18 – Curvas de carga/descarga do supercapacitor em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ PC-EC 1:1; $j = \pm 100 \text{ } \mu\text{A. cm}^{-2}$. Potenciais de corte em 3,0 e 4,0 V vs Li.

Quando o supercapacitor foi carregado, um eletrodo estava totalmente dopado tipo- p , enquanto o outro estava também totalmente dopado tipo- n , e enquanto a cela permaneceu no seu estado inicial, ambos os eletrodos estavam em seus estados desdopados, portanto, descarregados.

A capacitância específica de descarga, C_{esp} , em função do número de ciclos foi calculada de acordo com a equação 5.2, e é apresentada no gráfico da Figura 5.19

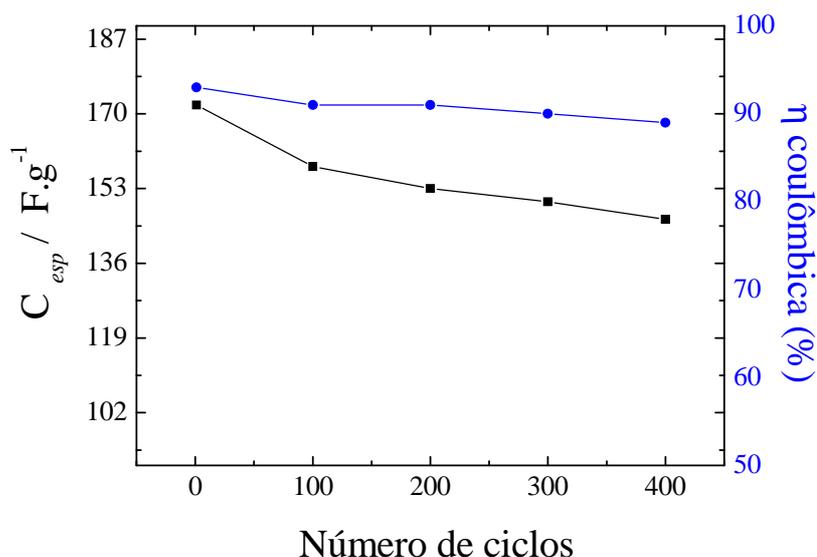


Figura 5.19 – Capacitância específica de descarga do supercapacitor, em função do número de ciclos de carga/descarga, em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4 \text{ PC-EC } 1:1$; $j = \pm 100 \mu\text{A. cm}^{-2}$.

Após 400 ciclos de carga/descarga o sistema apresentou um decréscimo em sua capacitância específica de cerca de 16 %. A eficiência coulômbica do supercapacitor entre os ciclos 1 a 400 variou entre 93 e 89 %.

Para outros supercapacitores redox encontrados na literatura, cujos eletrodos são constituídos com polímeros condutores da mesma família do P(3MeT) o poliparafeniltiofeno, foi determinado valores de capacitância específica da ordem de 110 F.g^{-1} [6], calculado para o primeiro ciclo de carga e descarga, valor este, menor do que o dispositivo estudado neste trabalho, onde foi possível obter uma capacitância específica da ordem de 172 F.g^{-1} para o primeiro ciclo de carga e descarga, comprovando, que a contribuição de ambas as dopagens tipo-*p* e *n* foi efetiva, o que o torna um dispositivo promissor para futuras aplicações tecnológicas.

6 - Conclusões

Após este período de trabalho experimental e interpretação de resultados referentes ao comportamento capacitivo de filmes e compósitos de poli(3-metil tiofeno), chegou-se às seguintes conclusões:

I. Determinamos por diversas técnicas que matrizes de PVDF com espessura acima de 15 μm são as mais adequadas como matriz hospedeira no intuito de intensificar as propriedades eletroquímicas dos P(3-MeT).

- a. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou a estrutura porosa de matrizes de PVDF de várias espessuras, sendo possível observar que matrizes mais espessas (15,3 e 27,5 μm) apresentaram morfologia mais compacta em virtude de um processo de inversão de fase mais lento. Como as propriedades eletroquímicas dependem dos processos de transferência de carga e transporte de massa, a porosidade da matrizes permite que esses processos ocorram com maior facilidade.
- b. Constatamos, por voltametria cíclica e testes de carga e descarga, que a intensificação das propriedades eletroquímicas do P(3-MeT) é proporcional à espessura da matriz de PVDF sendo, portanto, a matriz com 27,5 μm de espessura, a mais adequada à aplicação como eletrodos em um supercapacitor;
- c. Um fator importante que deve ser considerado para os compósitos é o aumento da área superficial do polímero condutor exposta ao eletrólito, proporcionado pelas matrizes porosas de PVDF o que também facilita a transferência de elétrons e o transporte de massa.
- d. Além da intensificação das propriedades eletroquímicas do P(3-MeT), foi possível obter nos compósitos P(3-MeT)/PVDF processos de dopagem tipo-*n* mais definidos e estáveis, permitindo a montagem de um supercapacitor do tipo III;
- e. Por espectroscopia de impedância eletroquímica comprovamos que o compósito apresenta menor resistência à transferência de carga e maior

capacidade de acúmulo de carga em relação ao poli(3-metil tiofeno) sintetizado sem restrição espacial. Três comportamentos distintos foram observados e relacionados aos estados de oxidação/dopagem do polímero condutor.

II.O supercapacitor do tipo III foi montado e caracterizado, utilizando o compósito de P(3-MeT)/PVDF em ambos os eletrodos. Através da voltametria cíclica constatou-se a boa reversibilidade do dispositivo, que respondeu bem tanto a baixas quanto a altas densidades de descarga. A capacitância específica determinada para o primeiro ciclo de carga/descarga foi de 170 F.g^{-1} sendo superior aos valores relatados na literatura para supercapacitores constituídos de outros polímeros condutores (poliparafeniltiofeno $\approx 110 \text{ F.g}^{-1}$). O supercapacitor apresentou um decréscimo de 16% após 400 ciclos e uma eficiência coulômbica de, aproximadamente, 90%. Todas essas características relatadas comprovam que o compósito desenvolvido neste trabalho de Mestrado é um material viável à aplicação em supercapacitores eletroquímicos.

7 – Sugestões Para Trabalhos Futuros

- Montagem e caracterização de um supercapacitor do tipo-III utilizando eletrólito sólido polimérico e eletrodos compósitos constituídos de P(3MeT)/PVDF.
- Síntese eletroquímica/*template* do P(3MeT) em outros tipos de matrizes hospedeiras e a sua correlação com a matriz hospedeira de PVDF.
- Determinação da proporção de P(3MeT) na matriz hospedeira de PVDF.
- Investigação da interação do P(3MeT) com a matriz hospedeira de PVDF.

8 – Referências

-
1. AYAD, M.M., SALAHUDDIN, N., SHENESHIN, M.A., Optimum reaction conditions for in situ polyaniline films. **Synthetic Metals**. v. 132, p. 185, 2003.
 2. CHO, S.M., PARK, S.Y., HWANG, J.Y., CHOI, H.J., Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles. **Materials Science & Engineering**. v. C24, p. 15, 2004.
 3. RIBEIRO, A.S., MACHADO, D.A., FILHO, P.F.S., PAOLI, M.A., Solid-state electrochromic device based on two poly(thiophene) derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 567, p. 243, 2004.
 4. FONSECA, C.P., **Desenvolvimento de um capacitor eletroquímico polimérico**. Tese de Doutorado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1997.
 5. LIPING, M., YANG, Y., Solid-state supercapacitors for electronic device applications. **Applied Physics Letters**. v. 87, p. 503, 2005.
 6. LAFORGUE, A., SIMON, P., SARRAZIN, C., FAUVARQUE, J.F., Polythiophene-based supercapacitors. **Journal of Power Sources**. v 80, p. 142, 1999.
 7. HASHMI, S.A., UPADHYAYA, H.M., Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte. **Solid State Ionics**. v. 152, p. 883, 2002.
 8. MAIA, D.J., DE PAOLI, M.A., ALVES, O.L., ZARBIN, A.J.G., NEVES, S., Síntese de polímeros condutores em matrizes hospedeiras sólidas. **Química Nova**. v. 23, p. 205, 2000.
 9. NEVES, S., FONSECA, C.P., ZOPPI, R.A., TORRESI, S.I.C., Polyaniline composites: improving the electrochemical properties by template synthesis. **Journal Solid State Electrochemistry**. v. 5, p. 412, 2001.
 10. NEVES, S., FONSECA, C.P., Mixed Solid Device Based on Conducting Polymer Composite and Polymer Electrolyte. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 15, p. 395, 2004.

-
11. SUNG, J.H., KIM, S.J., LEE, K.H., Preparation of compact polyaniline films: electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications. **Journal of Power Sources**. v. 126, p. 258, 2004.
 12. BEREZINA, N.P., KUBAISI, A.A.R., ALPATOVA, N.M., ANDREEV, V.N., GRIGA, E.I., Composite polyaniline/MF-4SK membranes: a chemical template synthesis and the sorption and conduction properties. **Russian Journal of Electrochemistry**. v. 40, p. 286, 2004.
 13. <http://www.mct.gov.br/clima/quioto/introduc.htm>, 22 Dezembro, 2004
 14. KÖTZ, R., CARLEN, M., Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**. v. 45, p. 2483, 2000.
 15. SUGIMOTO, W., KIZAKI, T., YOKOSHIMA, K., MURAKAMI, Y., TAKASU, Y., Evaluation of the pseudocapacitance in RuO₂ with a RuO₂/GC thin film electrode. **Electrochimica Acta**. v. 49, p. 313, 2004.
 16. NOMOTO, S., NAKATA, H., YOSHIOKA, K., YOSHIDA, A., YONEDA, H., Advanced capacitor and their application. **Journal of Power Sources**. v. 97, p. 807, 2001.
 17. <http://carsale.uol.com.br/noticias/ed101not2385.shtml?ult=2385>, 15 Dezembro, 2004.
 18. SARANGAPANI, S., LESSNER, P., FORCHIONE, J., GRIFFITH, A., LACONTI, A.B., Advanced double layer capacitor. **Journal of Power Sources**. v. 29, p. 355, 1990.
 19. GUALOUS, H., BOUQUAIN, D., BERTHON, A., KAUFFMANN, J.M., Experimental study of supercapacitor serial resistance and capacitance variations with temperature. **Journal of Power Sources**. v. 123, p. 86, 2003.
 20. HUGGINS, R.A., Supercapacitor and electrochemical pulse sources. **Solid State Ionics**. v. 134, p. 179, 2000.
 21. BURKE, A., Ultracapacitor: why, how, and where is the technology. **Journal of Power Sources**. v. 91, p. 37, 2000.

-
22. 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. **Journal of Power Sources.** v. 105, p. 21, 2002.
23. JANG, J.H., HAN, S., HYEON, T., OH, S.M., Electrochemical capacitor performance of hydrous ruthenium oxide/mesoporous carbon composite electrodes. **Journal of Power Sources.** v. 123, p. 79, 2003.
24. ADHYAPAK, P.V., MADDANIMATH, T., PETHKAR, S., CHANDWADKAR, A.J., NEGI, Y.S., VIJAYAMOHANAN, K., Application of electrochemically prepared carbon nanofibers in supercapacitor. **Journal of Power Sources.** v. 109, p. 105, 2002.
25. LIU, X.M., ZHANG, X.G., NiO-based composite electrode with RuO₂ for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta.** v. 49, p. 229, 2004.
26. KANBARA, T., NISHIMURA, K., YAMAMOTO, T., TOKUDA, K., Electric double-layer capacitors using porous and electrically conducting glass-carbon composites as electrodes. **Journal of Power Sources.** v. 32, p. 165, 1990.
27. TANAHASHI, I., Comparison of the characteristics of electric double-layer capacitors with an activated carbon powder and an activated carbon fiber. **Journal of Applied Electrochemistry.** v. 35, p. 1067, 2005.
28. MITANI, S., LEE, S., SAITO, K., YOON, S., KORAI, Y., MOCHIDA, I., Activation of coal tar derived needle coke with K₂CO₃ into an active carbon of low surface area and its performance as unique electrode of electric double-layer capacitor. **Carbon.** v. 43, p. 2960, 2005.
29. RYU, S.K., KIM, K.M., PARK, N.G., PARK, Y.J., CHANG, S.H., Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. **Journal of Power Sources.** v. 103, p. 305, 2002.
30. CONWAY, B.E., Transition from “Supercapacitor” to “Battery” behavior in electrochemical energy storage. **Journal Electrochemical Society.** v. 138, p. 1539, 1991.
31. JOO, J., LEE, S.H., RYU, K.S., Conducting polymer nanotube and nanowire synthesized by using nanoporous template: synthesis, characteristics, and applications. **Synthetic Metals.** v. 135, p. 135, 2003.

-
32. BURFORD, R.P., TONGTAM, T., Conducting polymer with controlled fibrillar morphology. **Journal of Materials Science**. v. 26, p. 3264, 1991.
33. BÄUERLE, P., Intrinsically conducting polymers – quo vadis?. **Advanced Materials**. v. 5, p. 879, 1993.
34. SCHULTZE, J.W., MORGENSTERN, T., SCHATTKA, D., WINKELS, S., Microstructuring of conducting polymer. **Electrochimica Acta**. v. 44, p. 1847, 1999.
35. RODRIGUES, M.A., DE PAOLI, M.A., Electrochemical properties of chemically prepared poly (aniline). **Synthetic Metals**. v. 43, p. 2957, 1991.
36. MELO, C.P., Polímeros Condutores. **Ciência Hoje**. v. 36, p. 40, 1987.
37. SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K., HEEGER, A.J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. **Journal Chemical Society: Chemical Communication**. v. 51, p. 578, 1977.
38. HERRMANN JR, P.S.P., Polímeros eletrônicos: novos materiais para o século 21 e suas potenciais aplicações no agronegócio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 14, p.14, 2004.
39. GENIÈS, E.M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TSINTAVIS, C., Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**. v. 36, p. 139, 1990.
40. MICARONI, L., **Fotoeletroquímica do poli (3-metil tiofeno)**. Tese de Doutorado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1997.
41. RIBEIRO, A.S., **Síntese de tiofenos substituídos e eletrodeposição de filmes poliméricos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos**. Tese de Doutorado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 2003.
42. TOURILLON, G., GARNIER, F., New electrochemically generated organic conducting polymers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 135, p. 173, 1982.
43. HOTTA, S., HOSAKA, T., SHIMOTSUMA, W., Electrochemical preparation of a poly(3-methylthienylene) film. **Synthetic Metals**. v. 6, p. 317, 1983.
44. SATO, M., TANAKA, S., KAERIYAMA, K., Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene). **Synthetic Metals**. v. 14, p. 279, 1986.
45. RONCALI, J., YASSAR, A., GARNIER, F., Electrochemical synthesis of highly conducting poly(thiophene) thin films. **Synthetic Metals**. v. 28, p. 275, 1989.

-
46. YASSAR, A., RONCALI, J., GARNIER, F., Conductivity and conjugation length in poly(3-methylthiophene) thin films. **Macromolecules**. v. 22, p. 804, 1988.
47. ZARBIN, A.J.G., **Novos nanocompósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos**. Tese de Doutorado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1997.
48. WILLIAM D. CALLISTER, Jr., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro, Ed LTC 2002.
49. BRÉDAS, J.L., STREET G.B., Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymer. **Accounts of Chemical Research**. v. 18, p. 309, 1987.
50. KUMAR, SANJEEV., KUMAR, S., CHAKARVARTI, S.K., Non-galvanic synthesis of nanowalled polypyrrole microtubules in ion track membranes. **Physics Letters A**. v. 327, p. 198, 2004.
51. ARBIZZANI, C., CATELLANI, M., MASTRAGOSTINO, M., MINGAZZINI, C., N-and p-doped polydithieno [3,4-B:3',4'-D] thiophene: a narrow band gap polymer for redox supercapacitor. **Electrochimica Acta**. v. 40, p. 1871, 1995.
52. RUDGE, A., DAVEY, J., RAISTRICK, I., GOTTFELD, S., Conducting polymer as active materials in electrochemical capacitor. **Journal of Power Sources**. v. 47, p. 89, 1994.
53. CHEYLAN, S., MORGERA, A.F., PUIGDOLLERS, J., VOZ, C., SETTI, L., LANZI, M., Study of a thiophene-based polymer for optoelectronic applications. **Thin Solid Films**. v. 497, p. 16, 2006.
54. O'RIORDAN, A., O'CONNOR, E., MOYNIHANA, S., REDMONDA, G., Near infrared electroluminescence from neodymium complex-doped polymer light emitting diodes. **Solid Films**. v. 497, p. 332, 2006.
55. LIDZEY, D.G., VOIGT, M., GIEBELER, C., ALLOTT, R., Laser-assisted patterning of conjugated polymer light emitting diodes. **Organic Electronics**. v. 6, p. 221, 2005.
56. CAREEM, M.A., VIDANAPATHIRANA, K.P., SKAARUP, S., WEST, K., Dependence of force produced by polypyrrole-based artificial muscles on ionic species involved. **Solid State Ionics**. v. 175, p. 725, 2004.

-
57. HARA, S., ZAMA, T., TAKASHIMA, W., KANETO, K., Polypyrrole–metal coil composite actuators as artificial muscle fibres. **Synthetic Metals**. v. 146, p. 47, 2004.
58. NEVES, S., SANTOS, R.F., GAZOTTI, W., FONSECA, C.P., Enhancing the performance of an electrochromic device by template synthesis of the active layers. **Thin Solid Films**. v. 460, p. 294, 2004.
59. MORTIMER, R.J., DYER, A.L., REYNOLDS, J.R., Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Display**. v. 27, p. 2, 2006.
60. SCHULTZE, J.W., KARABULUT, H., Application potential of conducting polymers. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 1739, 2005.
61. MUTHULAKSHMI, B., KALPANA D., PITCHUMANI, S., RENGANATHAN, N.G., Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**. *in press*.
62. MELO, C.P., NETO, B.B., LIMA, E.G., LIRA, L.F.B., SOUSA, J.E.G., Use of conducting polypyrrole blends as gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 109, p. 305, 2005.
63. YUA, J.B., BYUNB, H.G., SOC, M.S., HUHA, J.S., Analysis of diabetic patient's breath with conducting polymer sensor array. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 108, p. 348, 2005.
64. Kang, Y., Kim, D., Well-aligned CdS nanorod/conjugated polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 90, p. 166, 2006.
65. NEVES, S., GAZOTTI, A.W., DE PAOLI, M.A., **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. New York, Ed. H. S. Nalwa, 2001.
66. NEVES, S., FONSECA, C.P., Determination of fractal dimension of polyaniline composites by SAXS and electrochemical techniques. **Electrochemistry Communication**. v. 3, p. 36, 2001.
67. PARTHASARATHY, R.V., MARTIN, C.R., Template-synthesized polyaniline microtubules. **Chemistry of Materials**. v. 6, p. 1627, 1994.
68. ZOPPI, R.A., DE PAOLI, M.A., Synthesis and characterization of a composite containig poly(3-methylthiophene) and nitrilic rubber. **Polymer**. v. 33, p. 4611, 1992.

-
69. PERNAUT, J.M., GOULART, G., Electrochemical capacitor using polymer/carbon composites. **Journal of Power Sources**. v. 55, p. 93, 1995.
70. TANG, H., ZHU, L., HARIMA, Y., YAMASHITA, K., Chronocoulometric determination of doping levels of polythiophenes: influences of overoxidation and capacitive processes. **Synthetic Metals**. v. 110, p. 105, 2000.
71. FONSECA, C.P., FANTINI, M.C.A., NEVES, S., Improving the electrochemical properties of porous LiCoO₂ films obtained by template synthesis. **Thin Solid Films**. v. 488, p. 68, 2005.
72. MARTIN, C.R., Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. **Science**. v. 266, p. 1961, 1994.
73. FONSECA, C.P., BENEDETTI, J.E., NEVES, S., Poly(3-methylthiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitor. **Journal of Power Sources**. *in press*.
74. JOHNSON, B.J.S., WOLF, J.H., ZALUSKY, A.S., HILLMYER, M.A., Template syntheses of polypyrrole nanowires and CdS nanoparticles in porous polymer monoliths. **Chemistry of Materials**. v. 16, p. 2909, 2004.
75. DELVAUX, M., CHAMPAGNE, S.D., Immobilisation of glucose oxidase within metallic nanotubes arrays for application to enzyme biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 18, p. 943, 2003.
76. MAZUR, M., TAGOWSKA, M., PAŁYS, B., JACKOWSKA, K., Template synthesis of polyaniline and poly(2-methoxyaniline) nanotubes: comparison of the formation mechanisms. **Electrochemistry Communications**. v. 5, p. 403, 2003.
77. DONGTAO, G.E., WANG, J., WANG, S., Electrochemical synthesis of polypyrrole nanowires. **Journal of Materials Science Letters**. v. 22, p. 943, 2003.
78. VILCA, D. H., MORAES S.R., MOTHEO A.J., Preparation and characterization of polyaniline powder synthesized on microstructured aluminium. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 33, p. 839, 2003.
79. KOVTYUKHOVA, N.I., MARTIN, B.R., MBINDYO, J.K.N., MALLOUK, T.E., CABASSI, M., MAYER T.S., Layer-by-layer self-assembly strategy for template synthesis of nanoscale devices. **Materials Science Engineering C**. v. 19, p. 255, 2002.

80. DICKEY, F.H., The Preparation of Specific Adsorbents. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 35, p. 227, 1949.

81. GIANNELIS, E.P., Polymer layered silicate nanocomposites. **Advanced Materials**. v. 8, p. 29, 1996.

82. MATIVETSKY, J.M., DATARS, W.R., Morphology and electrical properties of template-synthesized polypyrrole nanocylinders. **Physica B**. v. 324, p. 191, 2002.

83. LU, M., LI, X.H., LI, H.L., Synthesis and characterization of conducting copolymer nanofibrils of pyrrole and 3-methylthiophene using the template-synthesis method. **Materials Science and Engineering**. v. 334, p. 291, 2002.

84. NEVES, S., FONSECA, C.P., Influence of template synthesis on the performance of polyaniline cathodes. **Journal of Power Sources**. v. 107, p. 13, 2002.

85. DUCHET, J., LEGRAS, R., CHAMPAGNE, S.D., Chemical synthesis of polypyrrole: structure-properties relationship. **Synthetic Metals**. v. 98, p. 113, 1998.

86. MARTIN, C.R., DYKE, L.S.V., CAI, Z., Template – synthesis a method for enhancing the ionic and electronic conductivity in electronically conductive polymers. **Electrochimica Acta**. v. 37, p. 1611, 1992.

87. PRA, L.D., CHAMPAGNE, S.D., A comparative study of the electronic structure and spectroelectrochemical properties of electrosynthesized polyaniline films and nanotubes. **Thin Solid Films**. v. 479, p. 321, 2005.

88. ANDREWS, R., WEISENBERGER, M.C., Carbon nanotube polymer composites. **Solid State & Materials Science**. v. 8, p. 31, 2004.

89 . SENCADAS, V., BARBOSA, R., MANO, J.F., LANCEROS, S.M., Mechanical characterization and influence of the high temperature shrinkage of β -PVDF films on its electromechanical properties. **Ferroelectrics**. v. 61, p. 417, 2003.

90. LEE, C.S., JOO, J., HAN, S., LEE, J.H., KOH, S.K., Poly(vinylidene fluoride) transducers with highly conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes. **Synthetic Metals**. v. 152, p. 49, 2005.

91. MUNARI, S., BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes. **Journal of Membrane Science**. v.16, p. 181, 1983.

-
92. SHIH, H.C., YEH, Y.S., YASUDA, H., Morphology of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes studied by gas permeation and scanning electron microscopy. **Journal of Membrane Science**. v. 50, p. 299, 1990.
93. STENGAARD, F.F., Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. **Journal of Membrane Science**. v. 36, p. 257, 1988.
94. GUY, I.L., UNSWORTH, J., Conformational and crystallographic changes occurring in polyvinylidene fluoride during the production of D-E hysteresis loops. **Journal of Applied Physics**. v. 61, p. 5374, 1987.
95. WENDORFF, J.H., Concentration fluctuations in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) mixtures. **Journal of Polymer Science Part-C Polymer Letters**. v. 18, p. 439, 1980.
96. BOUDIN, F., ANDRIEU, X., JEHOULET, C., OLSEN, I.I., Microporous PVDF gel for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**. v. 81/82, p. 804, 1999.
97. LOEB, S., SOURIRAJAM, S., Sea water desmineralization by means of an osmotic membrane. **Advances in Chemistry Series**. v. 38, p. 117, 1962.
98. SHI, Q., YU, M., ZHOU, X., YAN, Y., WAN, C., Structure and performance of porous polymer electrolyte based on P(VDF-HFP) for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**. v. 103, p. 286, 2002.
99. LI, J., ZHANG, J.Z., GENG, Y.H., WANG, L.X., JING, X.B., WANG, F.S., Polyaniline electrolytic capacitor. **Synthetic Metals**. v. 69, p. 245, 1995.
100. KRINGS, L.H.M., HAVINGA, E.E., DONKERS, J.J.T.M., VORK, F.T.A., The application of polypyrrole as counterelectrode in electrolytic capacitors. **Synthetic Metals**. v. 54, p. 453, 1993.
101. CHOWDHURY, A.N., KUNUGI, Y., HARIMA, Y., YAMASHITA, K., Electrochemical switching to *p*- and *n*-type semiconductance with poly(3-methyl thiophene) film. **Thin Solid Films**. v. 271, p. 102, 1995.
102. NÓVAK, P., MULLER, K., SANTHANAM, O.H., Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. **Chemical Reviews**. v. 97, p. 207, 1997.
103. DING, H., PAN, Z., PIGANI, L., SEEBER, R., ZANARDI, C., *p*- and *n*-doping processes in polythiophene with reduced bandgap. An electrochemical impedance spectroscopy study. **Electrochimica Acta**. v. 46, p. 2721, 2001.

-
104. LI, Z., SU, G., GOA, D., WANG, X., LI, X., Effect of Al₂O₃ nanoparticles on the electrochemical characteristics of P(VDF-HFP)-based polymer electrode. **Electrochimica Acta**. v. 49, p. 4633, 2004.
105. LOTA, K., KHOMENKO, V., FRACKOWIAK, E., Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 65, p. 295, 2004.
106. SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. New York, Ed John Wiley and Sons, 1985.
107. MACDONALD, J.R., Impedance spectroscopy: old problems and new developments. **Electrochimica Acta**. v. 35, p. 1483, 1990.
108. VOROTYNTSEV, M.A., DAIKIN, L.I., LEVI, M.D., Modelling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 364, p. 37, 1994.
109. GRZESZCZUK, M., POKS, P., Analysis of charge transport impedance in the reduction of thin films of conducting polyaniline in aqueous trichloroacetic acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 387, p. 79, 1995.
110. AOKI, K., HAYASHI, K., A frequency-dependent capacitance model and analysis of the a.c. impedance of conducting polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 384, p. 31, 1995.
111. Skinner, N.G., Hall, E.A.H., The relevance of an equivalent circuit for polyaniline using immittance spectroscopy. **Synthetic Metals**. v. 63, p. 133, 1994.
112. GRZESZCZUK, M., OLSZAK, G.Z., Ionic transport in polyaniline film electrodes: an impedance study **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 359, p. 161, 1993.
113. MATENCIO, T., MANO, V., FELISBERTI, M.I., DE PAOLI, M.A., Electrochemical study of poly(vinyl chloride)/polypyrrole blends. **Electrochimica Acta**. v. 39, p. 1393, 1994.

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](#)