UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Luana Lacy Mattos

MEMBRANAS NANOESTRUTURADAS DE POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Física. Orientadora: Profa. Dra. Françoise Toledo Reis Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Luísa Sartorelli.

FLORIANÓPOLIS/SC

Março de 2011

Catalogação na fonte pela Biblioteca Universitária da Universidade Federal de Santa Catarina

M444m Mattos, Luana Lacy Membranas nanoestruturadas de polipirrol para aplicação em baterias [dissertação] / Luana Lacy Mattos ; orientadora, Françoise Toledo Reis. - Florianópolis, SC, 2011. 155 p.: il., grafs., tabs. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física. Inclui referências 1. Física. 2. Baterias. 3. Polímeros condutores. 4. Nanomateriais. I. Reis, Françoise Toledo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

MEMBRANAS NANOESTRUTURADAS DE POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS

Luana Lacy Mattos

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA, na área de concentração de Física da Matéria Condensada e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Prof Dr^a, Françoise Toledo Reis

(UFSC - Orientadora)

larand

Prof. Robe to Cid Fernandes Junior, Ph.D. (FSC/UFSC - Coordenador do Programa)

Prof*

Dr^a. Françõise Toledo Res (UFSC - Presidenta)

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia (QMC - UEPG/PR)

INT

Prof. Dr. Paulo Gesar Tettamanzy D'Ajelio

(FSC/UFSC)

his Prof. Dr. Alexandre da Cas Viegas

(FSC/UFSC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço as minhas professoras e orientadoras, Françoise Toledo Reis e Maria Luísa Sartorelli, pelas motivações, discussões, sugestões e correções na dissertação, além da amizade.

À professora Françoise por ter me convidado e insistido para eu participar do LabSiN, onde a partir de então, despertou-se em mim o interesse e a paixão pela física experimental.

À professora Maria Luísa pelo meu projeto de mestrado, que não era para ter sido meu, mas que no fim eu adorei ter trabalhado nele e não trocaria por nenhum outro.

Muito obrigada as duas por terem me orientado e ajudado no desenvolvimento deste trabalho e no meu crescimento como pesquisadora (na verdade como "mini –pesquisadora", hehe). Aliás, esta "aluna híbrida" ainda tem muito a aprender com vocês e com a física.

Aos membros da banca pelas interessantes sugestões e propostas de trabalhos futuros. Espero conseguir contemplar grande parte destas sugestões.

A todos os colegas atuais e antigos do LabSiN (não vou elencar os nomes, pois são muitos) pela troca de experiências, pelos ensinamentos básicos sobre os funcionamentos dos equipamentos, pelo ambiente de trabalho agradável, pelas fofocas e risadas que aliviavam a tarde de trabalho, e por compartilharem todos dos mesmos problemas e amores com a física experimental. É pessoal, estamos todos no mesmo barco furado, e o engraçado é que por mais que falemos mal, ninguém quer pular deste barco.

Ao programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade da realização do meu mestrado e pelo auxílio financeiro nos eventos que participei.

Ao CNPq pelo bolsa de estudos que tanto me foi importante financeiramente.

A minha família por ter agüentado meus choros e nervosismos, principalmente nos meses antecedentes a defesa. Por ter servido sempre de base para a minha vida e para meus ideais. Por mostrarem que estarão sempre ao meu lado, seja qual for o caminho que eu escolher seguir. Em especial, aos meus pais por sempre me incentivar a seguir a carreira de física e fornecer todas as condições para os meus estudos. Foram vocês os principais professores da minha vida. Aos meus irmãos por aguentarem esta irmã caçula e sempre me paparicar, hehe. E as minhas lindas sobrinhas por encantar ainda mais a minha vida com seus sorrisos e brincadeiras. Ao meu noivo, Milton, por ser a pessoa com quem eu quero compartilhar todos os meus momentos, por ter passado o carnaval ao meu lado, sendo que eu fiquei os quatro dias apenas escrevendo. Por me incentivar na minha carreira, e por ter agüentado estes meses em que eu estava de constante TPM.

Muito obrigada a todos!

"A matéria é composta de partículas eletricamente carregadas, portanto, não é surpreendente que seja possível converter energia química em energia elétrica e viceversa."

(Russel, Química Geral)

RESUMO

Esta dissertação teve como objetivo fabricar e caracterizar membranas nanoestruturadas de polipirrol dopadas com moléculas redox-ativas. visando sua aplicação como eletrodos de uma bateria recarregável. As moléculas Indigo-5-5'-ácido dissulfônico (Indigo Carmim - IC), e 2.2'azinobis (3 – etilbenzotiazolina – 6 – ácido sulfônico), (ABTS), foram escolhidas como dopantes do filme polimérico. As análises por voltametria cíclica destas moléculas em solução apresentaram comportamentos reversíveis controlados por processos difusivos. Filmes de polipirrol foram então eletropolimerizados potenciodinamicamente, na presença destas moléculas (PPy[IC], PPy[ABTS]), sobre susbtrato de vidro recoberto com ITO. Os voltamogramas destes filmes mostraram que os dopantes foram realmente incorporados ao polipirrol, sendo que suas propriedades redox foram preservadas. Os picos de corrente destes voltamogramas apresentaram um aumento linear com a velocidade de varredura, indicando o confinamento da molécula redox-ativa na superfície do eletrodo. Em seguida, os filmes de PPv[IC] e PPv[ABTS] foram nanoestruturados, utilizando máscaras coloidais de poliestireno (PS), removidas com tolueno após a preparação das membranas poliméricas. O processo de nanoestruturação destes filmes mostrou-se eficiente e revelou que a membrana polimérica cresce moldando a superfície das esferas, formando ao redor destas uma fina película com espessura de \approx 60 nm. Testes de carga/descarga foram realizados nestas membranas nanoestruturadas, de forma a comparar sua capacidade de armazenamento de carga com a capacidade observada nos filmes compactos (não nanoestruturados). Verificou-se que as membranas crescidas até o equador das esferas são as que apresentam maior ganho percentual na capacidade dos filmes. Este ganho foi de 55% para o filme de PPv[IC] e 53% para o filme de PPy[ABTS], ambos crescidos sobre esferas de PS com 360 nm de diâmetro. Estes aumentos são significativos e revelam que a nanoestruturação dos filmes é uma estratégia viável para a otimização da capacidade de armazenamento de carga. Foram realizadas medidas preliminares com um protótipo de bateria, constituído por eletrodos de filmes compactos de PPy[IC] e PPy [ABTS], as quais mostraram a viabilidade da montagem da bateria, no entanto ajustes ainda devem ser feitos de forma a garantir a qualidade das medidas e para que possamos preparar um protótipo com os filmes nanoestruturados.

Palavras-chaves: baterias, polímeros condutores, materiais nanoestruturados.

ABSTRACT

The aim of this work was to prepare and to characterize polypyrrole (PPy) nanostructured membranes using redox-active organic compounds as molecular dopants, which have potential application as electrodes in rechargeable batteries. The molecular dopants of the polymeric film were the organic compounds Indigo-5-5'-disulfonic acid (Indigo Carmine - IC), and 2,2'-azinobis (3 – ethylbenzothiazoline – 6 – sulfonic acid), (ABTS). The dopants were analyzed in solution by cyclic voltammetry, presenting a reversible redox behavior, controlled by diffusive processes. Polypyrrole films were deposited onto ITO-coated substrates by electrochemical polymerization. glass using the potentiodynamic method, in the presence of the dopants (PPv[IC], PPy[ABTS]). The cyclic voltammograms for PPy [IC] and PPy[ABTS] films confirmed that the dopants were really incorporated into the PPy matrix, and their redox characteristics were preserved. Moreover, the current peaks presented a linear increase with the scan rate, indicating the confinement of the redox-active molecules in the electrode surface. Next, PPv[IC] and PPv[ABTS] nanostructured membranes were prepared by using polystyrene (PS) colloidal masks, which were further removed with toluene. The formation of the nanostructured films was revealed that the polymeric membrane grows efficient and conformationally, forming a thin layer (approximately 60nm thick) around the PS spheres. Charge/discharge measurements were carried out in the nanostructured membranes and the results were compared to the charge-storage capacity of the compact (non-structured) films. The membranes which have grown until the PS spheres equator presented the highest charge-storage capacity gain, relative to the obtained for the compact films. The gain was about 55% for PPy[IC] films and about 53% for PPy[ABTS] films, both grown using 360 nm diameter PS spheres. The obtained gains are significant and prove that the use of nanostructured membranes is a valid strategy to optimize the chargestorage capacity of polymeric films. Preliminary measurements in a battery prototype comprising compact PPy[IC] and PPy [ABTS] electrodes have been carried out and, even though the results are promising, some adjustments are still needed to guarantee the quality of the characterizations and to enable the preparation of a prototype using the nanostructured films.

Keywords: batteries, conducting polymers, polypyrrole, nanostructured materials.

			,			
C	TI	N/	× .	D	T/	റ
	U	IVI	A	к		.,
\sim	~				-	~

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 MOTIVAÇÕES	19
1.2 OBJETIVOS	22
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	23
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	25
2.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	25
2.1.1 Bateria	27
2.1.1.1 Energia Livre e Potencial Padrão da célula	29
2.1.1.2 Capacidade	31
2.1.1.3 Energia	32
2.1.1.4 Potência	33
2.1.2 Supercapacitores	36
2.2 POLÍMEROS CONDUTORES	42
2.2.1 Polipirrol	49
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	53
3.1 MATERIAIS	53
3.2 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PPY	54
3.2.1 Limpeza e Montagem dos eletrodos	56
3.3 NANOESTRUTURAÇÃO DOS FILMES DE PPY	57
3.3.1 Preparação das máscaras coloidais	59
3.3.2 Eletropolimerização do PPy sobre as máscaras coloid	ais.62
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
3.4.1 Análises "ex situ"	64
3.4.1.1 Microscopia óptica	64
3.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	65
3.4.1.3 Microscopia de Força Atômica	66
3.4.1.4 Perfilometria	67
3.4.2 Análises " <i>in situ</i> "	68
3.4.2.1 Voltametria Cíclica	68
3.4.2.2 Testes de Carga/Descarga	73
3.5 MONTAGEM DE UM PROTOTIPO DE BATERIA	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 ESCOLHA DOS DOPANTES	77
4.1.1 IC em solução	77
4.1.2 ABTS em solução	82
4.2 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PPY[IC] E PPY[ABTS]	86

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COMPACTOS	93
4.3.1 Microscopia de Força Atômica e Microscopia Ele	etrônica de
Varredura	93
4.3.2 Voltametrias Cíclicas	97
4.3.2.1 PPy[IC]	97
4.3.2.2 PPy[ABTS]	104
4.3.3 Testes de carga/descarga	110
4.3.3.1 PPy[IC]	111
4.3.3.2 PPy[ABTS]	115
4.4 FILMES NANOESTRUTURADOS DE PPy[IC] E PPy	[ABTS]118
4.4.1 Máscaras Coloidais	118
4.4.2 Nanoestruturação do Filmes de PPy[IC] e PPy[A	BTS]120
.4.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS FILMES NANOESTRU	FURADOS
E COMPACTOS	124
4.5.1 PPy[IC]	125
4.5.2 PPy[ABTS]	131
4.6 MEDIDAS COM O PROTÓTIPO DA BATERIA	135
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	139
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143

1 INTRODUÇÃO

Uma das principais motivações da pesquisa científica e tecnológica é a busca de soluções para problemas que afetam a sociedade, como, por exemplo, a geração de energia. Vivemos um período de crescimento populacional e industrial elevado, acarretando em uma grande e constante demanda por energia. Para se ter uma estimativa, em 1999 a população mundial era de aproximadamente 6 bilhões e a previsão para 2050, de acordo com a Base de dados do U.S. Census Bureau (IDB- International Data Base), é de 9 bilhões [1]. O nível atual de desenvolvimento da humanidade, evidenciado pela tecnologia, indústria, medicina e produtos que proporcionam conforto pessoal, exige um consumo de energia por habitante bastante elevado. A edição de 2008 do Key World Energy Statistics da International Energy Agency (IEA), compara o consumo mundial de energia dos anos de 1973 a 2006. Nesses 33 anos, o consumo mundial de energia aumentou 73%, ao passar de 4.672 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep) para 8.084 milhões de tep [2, 3]. Os números apresentados refletem uma tendência de acentuada expansão do consumo mundial de energia.

Embora esta grande expansão possa refletir um desenvolvimento econômico e industrial, ela também traz aspectos negativos, tais como os impactos ambientais causados e o possível esgotamento das fontes de energia [4-7]. Por isso, o tema geração de energia tem despertado interesse nas mais diversas áreas do conhecimento, desde as ciências humanas até as exatas; levantando questões de ordem tecnológica, ambiental e sócio-econômica. Portanto, a pesquisa por novas fontes de energia e novos métodos de sua geração torna-se essencial no contexto atual.

Quando se fala em produção de energia elétrica, logo se pensa em usinas nucleares, hidrelétricas, termoelétricas e nas grandes redes de distribuição. No entanto, estes sistemas podem sofrer problemas, e em caso de emergências (apagão/blecaute) necessitam de sistemas de apoio para o armazenamento de energia. Portanto, um novo setor cresce atualmente, o da produção de energia elétrica por dispositivos portáteis, como pilhas, baterias, células a combustível e capacitores [8-10]. Estamos na era dos aparelhos sem fio, onde as pessoas querem ter acesso à comunicação, entretenimento e informação o tempo inteiro, sem a necessidade de estarem próximas a fontes de energia fixas, como tomadas. Reflexo disto é o crescente desenvolvimento de equipamentos eletrônicos portáteis como microcomputadores, telefones celulares, câmeras digitais, reprodutores de mp3 e mp4, ipod, entre diversos outros. Para se ter uma noção da magnitude deste mercado, dados divulgados pela Agência Nacional de Telecomunicações (Anatel) mostram que o Brasil encerrou o mês de dezembro de 2010 com 202,9 milhões de telefones celulares e uma densidade de 104,68 celulares/100 habitantes, ou seja, já existem mais celulares do que habitantes [11].

Além desta demanda por aparelhos eletrônicos portáteis, também tem crescido o interesse em veículos elétricos e veículos híbridos com pouca ou nenhuma emissão de poluentes. Estes veículos apresentam motores movidos basicamente pela energia fornecida pelos supercapacitores, baterias e células a combustível, o que permite reduzir a sua dependência por combustíveis fósseis, como o petróleo. Estes dispositivos de armazenamento de energia precisam apresentar alta densidade de descarga em um curto espaço de tempo, capacidades estas requeridas na ignição dos veículos elétricos [12-16].

Este quadro torna necessária a produção em grande escala de fontes portáteis de energia que supram a vasta demanda por energia dos aparelhos existentes. Ou seja, um dos atuais desafios na pesquisa científica é o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia cada vez mais eficientes, que possam fornecer energia por longos períodos de tempo e com maior potência, e que também apresentem certa durabilidade, isto é, funcionem bem após diversos ciclos de carga e descarga [9, 12, 17].

Os principais parâmetros que caracterizam um dispositivo de armazenamento de energia são: densidade de energia (DE) em Wh/kg, e densidade de potência (DP) em W/kg. A DE descreve basicamente a quantidade de energia que está disponível para o uso, e a DP mostra a rapidez com que esta energia pode ser liberada. Estes dois fatores são determinantes na escolha de um dispositivo para uma aplicação específica. Por exemplo, alimentar uma pequena lâmpada pode exigir razoáveis quantidades de energia, mas que devem ser entregues lentamente para que a lâmpada opere durante horas de uso. Por outro lado, um interruptor eletrônico de alta velocidade de um computador pode exigir pouca energia para sua ativação, no entanto esta deve ser entregue com rapidez suficiente para concluir a transação em microssegundos. Estas são duas aplicações que exigem dispositivos de armazenamento com qualidades opostas, uma com alta DE e outra com alta DP, respectivamente. Um gráfico que usualmente é utilizado para a comparação dos vários dispositivos de armazenamento de energia é o diagrama de Ragone. Neste diagrama os valores de DE são apresentados em função de DP¹. A Figura 1 ilustra um diagrama de Ragone simplificado², onde apenas as principais classes de dispositivos de armazenamento de energia são mostradas: células a combustível, baterias, supercapacitores e capacitores convencionais. A diferença entre estes dispositivos está na forma como armazenam a energia elétrica, nos mecanismos de conversão e no seu desempenho, o que será discutido mais detalhadamente na Seção 2.1.



Figura 1. Diagrama de Ragone (DE em função de DP) comparando as principais classes de dispositivos de armazenamento de energia. Fonte: <u>http://www.abve.org.br/destaques/Dimensionamentodosistemade suprimentoparaVE.pdf</u>

Percebe-se, através deste diagrama, uma tendência dos dispositivos se alinharem em uma reta inclinada, onde a distribuição da energia armazenada em um dispositivo decai com o aumento da demanda por potência. Portanto, os atuais dispositivos de armazenamento de energia possuem uma limitação para aplicações que exijam ao mesmo tempo alta DE e alta DP [18-20].

¹ Em alguns artigos (Fonte: 30,31) o diagrama de Ragone é apresentado com os eixos invertidos, DP em função de DE.

² Existem diagramas de Ragone mais específicos que comparam uma mesma classe de dispositivo, como por exemplo, diferentes tipos de baterias: baterias de chumbo-ácido, íons de lítio, níquel-cádmio entre outros sistemas.

No caso dos sistemas eletroquímicos, como as baterias, a ineficiência de um dispositivo (perda de energia) para altas potências é devido a algumas limitações, dentre as quais a baixa taxa de transporte de carga causada pela lenta difusão dos íons durante o processo redox e resistências elétricas nas interfaces entre os diferentes materiais [21, 22]. Buscando a solução para estes problemas, várias estratégias vêm sendo traçadas no meio científico e acadêmico: modificação dos materiais constituintes [23, 24], nanoestruturação dos eletrodos [17, 22, 25], eletrólitos sólidos [26, 27], dispositivos híbridos [21, 28], desenvolvimento de novos materiais [29, 30], entre outros.

Os polímeros condutores representam uma classe interessante de materiais para utilização como eletrodos de supercapacitores redox e baterias, devido à sua cinética dos processos eletroquímicos de carga/descarga (conhecida como dopagem / desdopagem), boa estabilidade química em condições ambientes, facilidade de síntese, reatividade redox e capacidade de apresentar alta condutividade. Além disso, nestes materiais a carga é armazenada em todo o volume do material, e não apenas na superfície, como no caso dos supercapacitores à base de carbono, e podem ser produzidos a custos bem inferiores aos óxidos metálicos, que também têm sido propostos para utilização em supercapacitores redox [31-35].

Dentre os polímeros condutores os mais comumente estudados para utilização nestes tipos de dispositivos são o polipirrol (PPy), polianilina (PANI) e derivados do politiofeno (PT). Eles são caracterizados por apresentarem elevadas capacitâncias específicas (da ordem de 500 Fg⁻¹ [36]), alta condutividade nos estados dopados (por exemplo, 300-400 S cm⁻¹ para o PT [36]), e seus processos de carga/descarga são rápidos.

Os polímeros condutores têm sido investigados para utilização como eletrodos de supercapacitores redox [31, 32, 34, 37]; como eletrólitos sólidos, em especial nas baterias de lítio [26, 28, 38]; como eletrólitos e eletrodos de células a combustível [39-41]; como revestimentos de nanotubos de carbono para aplicação em supercapacitores de dupla camada [23, 36, 42, 43]; e como eletrodos de baterias recarregáveis [21, 44-50].].

Visto a atualidade e relevância do tema em questão, este trabalho pretende introduzir o Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN) no ramo dos dispositivos de armazenamento de energia, através da fabricação e caracterização de eletrodos poliméricos para aplicação em baterias. Esta dissertação foi desenvolvida entre março de 2009 e março de 2011 no LabSiN, o qual vem, desde sua fundação, desenvolvendo e aperfeiçoando diversas técnicas para a produção de materiais nanoestruturados de alta qualidade a um baixo custo. As motivações para o desenvolvimento deste trabalho, objetivos e organização desta dissertação são apresentadas nas próximas seções.

1.1 MOTIVAÇÕES

A nanociência, ciência que estuda as propriedades dos materiais na escala nanométrica, foi uma das áreas que mais contribuiu para o desenvolvimento tecnológico nos últimos 20 anos e ainda se configura como uma das áreas mais promissoras do século atual. Os materiais nanoestruturados apresentam propriedades físicas diferenciadas dos materiais estendidos (compactos), e por isso vêm sendo aplicados em diversos sistemas como dispositivos fotônicos [51], mídia magnética [52], célula solar [53] e dispositivos de armazenamento de energia [17, 25].

O LabSiN tem trabalhado nos processos de eletrodeposição de metais e polímeros nanoestruturados diretamente sobre silício, e mais recentemente sobre vidro recoberto com óxido de estanho/índio (ITO, do inglês Indiun Tin Oxide). O domínio sobre este processo de nanoestruturação³ já originou uma tese [54], três dissertações[55-57] e alguns artigos[58, 59] relacionados com este tema. O LabSiN usou e aprimorou o método litográfico conhecido por litografia de nanoesferas [60], além de ter desenvolvido um procedimento próprio para a fabricação de moldes de nanoesferas, que permitiu controle e reprodutibilidade nos processos de fabricação de nanoestruturas diretamente sobre silício. A inclusão de outros substratos, tais como o ITO, exigiu alguns ajustes no processo de nanoestruturação e ampliou o horizonte de aplicações tecnológicas das estruturas fabricadas, como células solares e dispositivos emissores de luz (LEDs), entre outros. Esta dissertação é o primeiro trabalho do grupo utilizando ITO como substrato

A base dos dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia são os materiais eletroativos utilizados nos seus eletrodos. Estes materiais devem apresentar reações de oxidação e redução reversíveis e de preferência com cinética rápida, de forma que os processos de carga e

³ Este processo de nanoestruturação será descrito no Capítulo 3: Procedimentos Experimentais.

descarga ocorram com alta potência. Materiais nanoestruturados utilizados como eletrodos são de grande importância, pois apresentam alta área superficial, o que aumenta a superficie eletroquimicamente ativa e conseqüentemente o armazenamento de energia. Os polímeros condutores constituem um grupo de materiais eletroativos de grande interesse tecnológico para aplicação nestes dispositivos, pois são materiais de fácil síntese, apresentam estabilidade química em diferentes meios e boas propriedades redox [61].

Dentre as estruturas e materiais estudados pelo grupo, aquilo que mais nos motivou na direção desta dissertação foi o filme de polipirrol nanoestruturado. O processo de nanoestruturação do polipirrol foi desenvolvido na dissertação de mestrado de Éverton F. Jasinski, 2007 [55]. Constatou-se que a eletropolimerização do pirrol nas condições utilizadas e na presença de íons cloretos como espécies dopantes induz a formação de uma rede nanoestruturada de membranas ultra-finas de polipirrol (Figura 2). A polimerização do pirrol ocorre de forma conformacional, envolvendo as nanoesferas de poliestireno (PS) com uma fina camada polimérica (~60 nm), resultando numa rede alveolar de poros interconectados quando da remoção seletiva das esferas por dissolução química. No entanto, no referido trabalho esta estrutura foi utilizada apenas como um molde secundário, a partir do qual se obteve uma rede de esferas metálicas, visto que o objetivo principal era estudar as propriedades magnéticas da rede de esferas metálicas. As propriedades da rede microporosa de polipirrol e sua aplicação direta em dispositivos não foram investigadas.



Figura 2. Imagem de MEV do filme de polipirrol nanoestruturado dopado com íons cloreto em silício tipo-p. O filme foi crescido conformacionalmente sobre as esferas de PS (600 nm de diâmetro) até uma altura aproximada de 300 nm, com paredes ultra finas (60 nm). A micrografía foi obtida após a remoção das esferas. A nanoestrutura foi fabricada no LabSiN [55].

O crescente número de trabalhos científicos que propõem melhorar o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia através da nanoestruturação dos eletrodos [17, 22, 25], somado ao grande número de trabalhos que citam a aplicação dos polímeros condutores nestes dispositivos [21, 28, 31-33, 38, 39, 46] nos motivou a avaliar a potencialidade de aplicação da nossa rede microporosa de polipirrol (Figura 2) em baterias e supercapacitores.

Duas propostas que utilizam os polímeros condutores como eletrodos de bateria nos chamaram a atenção. A mistura de polímero sulfonado com polímeros condutores tem sido usada como método para melhorar a condutividade elétrica [46]. A sulfonação é um método de modificação de polímeros, onde se introduz na rede polimérica o grupo funcional sulfonato (SO_3) . Isto auxilia no transporte de prótons, torna o polímero hidrofílico e, consequentemente, aumenta a solubilidade [62]. Um grupo da Faculty of Applied Chemical Engineering, Korea, mostrou (poli(3que uso do compósito P3MT/SSEBS 0 metiltiofeno)/poli(estireno-etileno-butileno-esteno) sulfonado), como material ativo de um catodo num sistema redox, apresenta uma capacidade específica de descarga de 80 mAh/g, 60% acima da observada no eletrodo com o polímero não sulfonado, P3MT/SEBS (50 mAh/g) [46].

Outra proposta para aumentar a eficiência destes dispositivos em altas potências foi desenvolvida por engenheiros da Brown University. O dispositivo criado por eles mantém características que residem entre uma bateria recarregável e um supercapacitor, exibindo relativa DE para alta DP (DE = 8 Wh/kg com DP = 10^2 a 10^4 W/kg). O dispositivo tem a espessura de uma folha de transparência, e é composto de dois eletrodos de polipirrol, justapostos e isolados eletricamente, que foram eletropolimerizados a partir de soluções aquosas na presença de dopantes também com grupos sulfonatos e com potenciais de oxiredução distintos e reversíveis. A alta DE do dispositivo se deve à grande concentração de moléculas redox contidas na estrutura do polipirrol, enquanto que a alta DP provém do fato das reações faradaicas estarem confinadas à superfície porosa do polipirrol, devido à atração eletrostática entre esta e as moléculas redox. Dessa forma a taxa de transferência de carga deixa de ser limitada pela taxa de difusão dos íons. Assim, apesar de sua baixa capacidade teórica (15 mAh/g) quando comparada com a bateria de íons de lítio (100 mAh/g), a bateria proposta é útil para aplicações de altas potências, exibindo para altas taxas de descarga uma DE maior do que a bateria de íons de lítio [21].

Acreditamos que o conceito apresentado nos parágrafos anteriores, ou seja, a incorporação a nível molecular de moléculas eletroativas com grupos sulfonatos (SO₃⁻) em polímeros condutores pode oferecer uma gama de materiais úteis para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

A membrana pirrólica fabricada no LabSiN reúne características ideais para a aplicação em baterias: possui paredes finas, grande área superficial e possui mesoporos interconectados que facilitam a difusão do eletrólito. Para avaliar a potencialidade de aplicação desta estrutura como eletrodos de uma bateria recarregável, precisamos fabricá-la na presença de moléculas redox ativas, pois os íons cloreto (utilizados até então como dopantes dos filmes de polipirrol fabricados no LabSiN) não servem para esse objetivo.

1.2 OBJETIVOS

Esta dissertação tem como objetivo principal fabricar e caraterizar membranas nanoestruturadas de polipirrol dopadas com moléculas redox-ativas (moléculas com propriedade de se oxidarem e reduzirem de forma reversível) visando sua aplicação como eletrodos de uma bateria. As moléculas Indigo-5-5'-ácido dissulfônico, conhecida como Indigo Carmim (IC), e 2,2'-azinobis (3 – etilbenzotiazolina – 6 – ácido sulfônico), conhecida como ABTS, foram escolhidas como dopantes do filme polimérico. Deseja-se verificar se a nanoestruturação do polipirrol melhora a capacidade de armazenamento de carga do eletrodo em comparação com o eletrodo composto pelo filme compacto (não nanoestruturado).

Para tanto, deve-se caracterizar as moléculas dopantes de forma a verificar suas propriedades de reversibilidade; eletropolimerizar o polipirrol na presença destas moléculas; fabricar os filmes na forma de membranas nanoestruturadas com alta qualidade de ordenamento; caracterizar estas membranas de acordo com suas propriedades eletroquímicas e morfológicas e, finalmente, comparar a capacidade de armazenamento de carga das membranas nanoestruturadas com os filmes compactos.

Ao final, objetiva-se montar um protótipo de bateria com estes eletrodos poliméricos e fazer a sua caracterização, comparando estes resultados com alguns dos resultados atuais do meio científico. Como objetivos secundários, visa-se a obtenção de conhecimentos na área de dispositivos de armazenamento de energia e experiência na fabricação e caracterização destes sistemas.

O dispositivo que pretendemos montar é baseado na proposta sugerida na referência [21], ou seja, uma bateria constituída por eletrodos de filmes de polipirrol dopados com IC e ABTS (PPy[IC] e PPv[ABTS]). Neste caso, o armazenamento de energia depende das reacões de redução e oxidação dos dopantes presentes na matriz polimérica, sendo que o polímero não tem a sua dopagem alterada no processo. Esta forma de armazenamento é um misto entre as características das baterias comuns, que dependem apenas das reacões de oxidação e redução dos materiais ativos, e dos supercapacitores, que dopagem/desdopagem dos polímeros condutores dependem da (incorporação e liberação dos dopantes da matriz polimérica pela oxidação e redução do polímero). Ou seja, a bateria proposta tem o seu princípio de armazenamento baseado em processos faradaicos dos dopantes redox-ativos, mas as reacões eletroquímicas estão confinadas na superfície, sem a difusão dos materiais eletroativos. Para completar as reacões, os contra-íons H⁺ e Cl⁻ presentes no eletrólito neutralizam a carga dos dopantes sobre o eletrodo. A matriz polimérica fornece um ambiente condutor para os elétrons provenientes das reacões dos dopantes. Com isto, esparamos um dispositivo com alta densidade de energia e alta densidade de potência. Além disso, nossos eletrodos serão nanoestruturados, aumentando também a capacidade de armazenamento de carga do dispositivo.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Além desta seção introdutória, esta dissertação conta com mais quatro capítulos. No Capítulo 2, 'CONCEITOS FUNDAMENTAIS', são apresentados os principais conceitos necessários para o desenvolvimento desta dissertação. Diferentes dispositivos de armazenamento de energia são discutidos, assim como seus mecanismos de funcionamento. As propriedades e técnicas de síntese dos polímeros condutores são abordadas, enfatizando a técnica de eletropolimerização que foi utilizada neste trabalho.

Em seguida, no Capítulo 3, 'PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS', são apresentados os materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizados no desenvolvimento desta dissertação,

bem como os procedimentos para preparação das amostras e suas respectivas caracterizações.

No Capítulo 4, 'RESULTADOS E DISCUSSÕES', são apresentados os principais resultados experimentais obtidos durante este trabalho, tentando interpretá-los e discutir a sua relevância e coerência perante alguns resultados já relatados na literatura.

Por fim, no Capítulo 5, 'CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS' são discutidas as conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento desta dissertação e as propostas para trabalhos futuros.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos necessários para o desenvolvimento desta dissertação. Diferentes dispositivos de armazenamento de energia são discutidos, assim como seus mecanismos de funcionamento, de forma a mostrar a relevância deste tema e comentar as limitações dos dispositivos já existentes. Uma ênfase é dada para os sistemas eletroquímicos e a aplicação dos polímeros condutores nestes sistemas. Também são discutidos os conceitos fundamentais dos polímeros condutores, assim como as técnicas de síntese destes materiais, enfatizando a técnica de eletropolimerização, que foi utilizada neste trabalho.

2.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Em um processo típico de armazenamento de energia, uma forma de energia é convertida em outro tipo de energia, que pode ser armazenada e liberada para o uso quando necessário. Os principais sistemas para armazenar energia elétrica são as baterias [27, 63, 64], células a combustível (*Fuel Cells*) [13, 39, 65], capacitores convencionais [66-68] e os supercapacitores [10, 33, 69, 70]. A diferença entre estes dispositivos está na forma como armazenam a energia elétrica, nos mecanismos de conversão e no desempenho. A escolha por um tipo de dispositivo de armazenamento de energia depende da aplicação que este terá, a qual irá impor ao dispositivo as condições de funcionamento como energia, potência, tempo de resposta, peso e volume necessários para seu melhor desempenho.

Nosso foco nesta dissertação são os sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos, em particular as baterias e supercapacitores. Sistemas eletroquímicos são sistemas cujo funcionamento envolve reações faradaicas, reações eletroquímicas de oxidação e redução (reações redox). Um dispositivo eletroquímico de armazenamento de energia geralmente é composto por dois eletrodos (um anodo e um catodo conectados por um circuito externo), um eletrólito e um separador [9, 20, 71].

Um eletrodo é um condutor eletrônico (conduz elétrons ou buracos). No processo de descarga destes dispositivos, o anodo é definido como o eletrodo em que ocorre a reação de oxidação, a qual pode ser expressa pela equação (1).

$$A \to A^{n+} + ne^{-} \tag{1}$$

onde A^{n+} é o material oxidado e *n* é o número de elétrons que participam da reação. Ou seja, o anodo se comporta como uma fonte de elétrons para o circuito externo e fornecedor de íons positivos (cátions) para o eletrólito, de forma que se torna negativamente carregado (pólo negativo).

O catodo é definido como o eletrodo em que ocorre a reação de redução, a qual pode ser expressa pela equação (2).

$$B + ne^{-} \to B^{n-} \tag{2}$$

onde B^{n-} é o material reduzido. Logo, o catodo é o eletrodo que consome elétrons do circuito externo e envia íons negativos (ânions) para o eletrólito, de forma que se torna positivamente carregado (pólo positivo).

Portanto, no processo de descarga, uma corrente elétrica é mantida no circuito externo, de modo que os elétrons fluem do anodo, que é oxidado, para o catodo, que é reduzido. O circuito elétrico é completado pelo fluxo de ânions e cátions contidos no eletrólito, os quais se dirigem para o anodo e catodo, respectivamente. A reação global de óxido-redução pode ser expressa pela equação (3).

$$A + B \to A^{n+} + B^{n-} \tag{3}$$

O eletrólito é um condutor iônico, ou seja, um meio onde pode ocorrer a transferência de carga (ions) entre o anodo e o catodo [63, 64, 71]. Tipicamente os eletrólitos são líquidos, como água e outros solventes com sais, ácidos ou bases dissolvidos para fornecer os íons e assim a condutividade iônica. Alguns dispositivos usam eletrólitos sólidos, que são materiais condutores iônicos, como por exemplo, monocristais cerâmicos, vidros e polímeros orgânicos [27].

Os eletrodos devem ficar imersos no eletrólito e fisicamente separados para evitar um curto-circuito. Na prática, um separador é utilizado com a função de separar os eletrodos. No entanto, o material que compõe o separador deve ser permeável ao eletrólito de forma a permitir a migração de íons entre os eletrodos, pois esta migração constitui uma corrente iônica necessária para completar o circuito elétrico do dispositivo [9, 63].

Nos sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia a preocupação é com os processos e fatores que afetam o transporte de carga através da interface entre as diferentes fases, como 26

eletrodo/eletrólito, pois estes processos afetam diretamente o funcionamento dos dispositivos. De acordo com os componentes dos eletrodos e eletrólito teremos diferentes desempenhos. A seguir são descritas as características particulares de cada um destes sistemas.

2.1.1 Baterias

As baterias são células eletroquímicas do tipo galvânicas, em que energia química é convertida espontaneamente em energia elétrica através das reações de oxidação e redução que ocorrem no anodo e catodo, respectivamente. Se um circuito externo como, por exemplo, um fio condutor, for conectado aos eletrodos da bateria, elétrons passam a fluir do anodo para o catodo gerando uma corrente elétrica que pode ser utilizada para a geração de trabalho e como fonte de energia para aparelhos eletrônicos portáteis.

Originalmente, a unidade eletroquímica básica constituída de apenas dois eletrodos e o eletrólito era denominada de célula galvânica, sendo que o termo 'bateria' designava o conjunto de duas ou mais células galvânicas ligadas em um arranjo apropriado, em série ou paralelo, para fornecer os níveis de tensão e corrente exigidos no seu funcionamento [63]. Hoje, a palavra 'bateria' é comumente usada referindo-se a apenas uma célula galvânica (adotaremos esta convenção neste trabalho).

As baterias são classificadas em baterias primárias ou secundárias, de acordo com sua habilidade ou não de serem recarregadas. As baterias primárias, comumente chamadas de pilhas, não são recarregáveis. São projetadas para converter a energia química em energia elétrica apenas uma vez, e depois devem ser descartadas. Geralmente. nestes sistemas ocorrem reacões paralelas aue comprometem a estabilidade da célula e impossibilitam a recarga. Por outro lado, as baterias secundárias são recarregáveis e podem ser reutilizadas muitas vezes. Nelas, as reações eletroquímicas podem ser revertidas através da conexão da bateria com uma fonte de tensão externa capaz de gerar uma corrente em direção oposta à corrente de descarga e, desta forma restaurar a composição química original da bateria. Ou seja, nas baterias secundárias os processos redox são reversíveis e as baterias podem ser recarregadas [63, 64]. Nesta dissertação nos focaremos nas baterias recarregáveis.

Os elementos e compostos químicos constituintes dos eletrodos e do eletrólito que participam diretamente das reações redox são denominados materiais ativos. A energia química é armazenada nestes materiais ativos e pode ser liberada na forma de energia elétrica quando o sistema é conectado a um circuito externo [63, 64, 71].

A operação de uma bateria no modo de descarga e no modo de carga é exemplificada nas Figuras 3.a e 3.b, respectivamente.

Durante a descarga, a energia química armazenada nos materiais ativos é convertida em energia elétrica, comportando-se como uma célula galvânica. As reações de oxidação e redução ocorrem espontaneamente no anodo (pólo negativo) e catodo (pólo positivo), fazendo com que elétrons fluam no circuito externo a partir do anodo para o catodo (Figura 3.a). Este movimento eletrônico é compensado pelo movimento de íons no eletrólito.



Figura 3. Diagrama esquemático dos componentes e reações eletroquímicas de uma bateria no modo de **a**) descarga e **b**) carga (figura adaptada de [63]).

O processo de carga é o inverso, a energia elétrica é convertida em energia química como em uma célula eletrolítica. Para tanto, a bateria deve ser conectada a uma fonte de potência externa que inverte o fluxo de corrente. A oxidação e a redução passam a ocorrer no eletrodo positivo e negativo, respectivamente. Como, por definição, o anodo é o eletrodo em que ocorre a oxidação, e o catodo onde ocorre a redução, então, agora o anodo é o pólo positivo e o catodo o pólo negativo (Figura 3.b) [63]. A Tabela 1 apresenta um resumo das características da bateria no modo de carga e descarga.

Parâmetro	Descarga	Carga
Tipo de célula	galvânica	eletrolítica
Transformação de energia	química→elétrica	elétrica→química
Tendência termodinâmica	Espontânea	Não espontânea
Polaridade do anodo	Negativa (-)	Positiva (+)
Polaridade do catodo	Positiva (+)	Negativa (-)

Tabela 1. Comparação entre os parâmetros da bateria na descarga e na carga.

No estudo de baterias existe uma série de parâmetros que definem seu desempenho teórico e prático. Os parâmetros principais para caracterizar uma bateria são descritos a seguir, e dependem dos materiais constituintes dos eletrodos e eletrólito. Estes parâmetros também são utilizados para a caracterização de outros sistemas eletroquímicos e dos próprios eletrodos sozinhos. A descrição abaixo foi adaptada das referências [63] e [64].

2.1.1.1 Energia Livre e Potencial Padrão da célula

A energia elétrica máxima que pode ser fornecida depende da variação na energia livre (ΔG) do par eletroquímico. Sempre que uma reação ocorre, há um decréscimo na energia livre do sistema, descrita pela equação (4).

 $\Delta G = -nFV$ ou para os estados padrões⁴ $\Delta G^0 = -nFV^0$ (4)

onde ΔG^0 é a energia livre padrão, *F* é constante de Faraday (96487 C), *n* o número de elétrons envolvidos na reação e V^0 o potencial eletroquímico padrão da célula ou tensão da célula.

⁴ O estado padrão é aquele em que a concentração da substância em solução é igual a: 1 mol L^{-1} , temperatura 25° C e pressão 1 bar [73].

O potencial padrão de uma célula pode ser calculado pelos potenciais padrões de cada eletrodo⁵ de acordo com a equação (5).

$$V_{anodo}^0 + V_{catodo}^0 = V^0 \tag{5}$$

onde V_{anodo}^{o} é o potencial de oxidação padrão do anodo, e V_{catodo}^{0} é o potencial de redução padrão do catodo. Estes potenciais são determinados pelos materiais constituintes dos eletrodos, e determinam a espontaneidade de uma reação (V > 0, $\Delta G < 0$) ou não (V < 0, $\Delta G > 0$), assim como a tendência dos materiais em serem agentes oxidantes ou redutores. A diferença de potencial entre os eletrodos é a força eletromotriz que permite que uma bateria forneça energia elétrica a um circuito externo.

Apesar de desejarmos que toda a energia teoricamente disponível na célula fosse convertida em energia elétrica útil, isto não acontece. Ouando uma corrente percorre os eletrodos, o sistema realiza trabalho elétrico e a voltagem da célula desvia-se do potencial de equilíbrio. Esse desvio em relação ao valor de equilíbrio é denominado sobrepotencial e causa perdas na energia. Estas perdas incluem: polarização por ativação (relacionada à velocidade das reações eletroquímicas no eletrodo, pois as reações levam um certo tempo para ocorrer, não são instantâneas), polarização por concentração (devido às diferenças de concentração dos reagentes e produtos na superfície e volume do eletrodo, como resultado da transferência de massa e consumo dos reagentes) e polarização ôhmica (devido à impedância interna da célula, que causa uma queda da tensão durante a operação da célula e consome parte da energia útil na forma de calor). Em princípio, estas perdas podem ser calculadas por equações teóricas, se todas as condições eletroquímicas forem conhecidas. No entanto, na prática é muito difícil determinar todas estas condições, pois muitos parâmetros estão envolvidos, e exige-se uma matemática complexa com longos cálculos computacionais [72].

Uma equação que descreve superficialmente parte destas perdas para o potencial, é a equação de Nernst, equação (6), assim chamada em homenagem ao alemão Walther Nernst, que a deduziu em 1889 [73]. Ela descreve a dependência do potencial da célula com a concentração dos reagentes e produtos, e com a temperatura.

⁵ O potencial eletroquímico padrão de um eletrodo é o potencial deste eletrodo medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (0 V). Por convenção da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), somente os potenciais de redução padrão são tabelados. Para obter o potencial de oxidação padrão, basta inverter o sinal da tensão dada [73].

$$V = V^{0} - \frac{RT}{nF} ln \frac{[produtos]}{[reagentes]}$$
(6)

onde R é a constante dos gases (8,315 J/K mol), T a temperatura, n o número de elétrons que participam da reação, F a constante de Faraday, [produtos] e [reagentes] é a concentração dos produtos e reagentes, respectivamente.

2.1.1.2 Capacidade

Um parâmetro muito importante na caracterização da bateria e de sistemas eletroquímicos em geral, é a grandeza denominada capacidade nominal ou simplesmente capacidade, a qual mede a quantidade de carga que uma bateria pode armazenar. Basicamente, ela expressa a quantidade total de eletricidade envolvida na reação eletroquímica e é definida em termos de Coulomb (C), ou mais comumente em Ampèrehora (Ah).

Na prática, a capacidade nominal de uma bateria ou eletrodo é definida como a quantidade de corrente que pode ser fornecida em um dado intervalo de tempo (Δt) sem causar danos à bateria. Experimentalmente, quando uma bateria ou eletrodo é descarregado a corrente constante, a capacidade nominal (C_n) pode ser calculada pela equação (7).

$$C_n = I.\Delta t \tag{7}$$

onde *I* é a corrente de descarga e Δt é o tempo que durou a descarga, ou seja, o intervalo de tempo no qual o potencial alcançou o valor limite de funcionamento da bateria sem danificá-la. É importante ressaltar, que a corrente de descarga afeta a eficiência do dispositivo. Ou seja, a capacidade nominal não é exatamente a mesma para qualquer corrente, o que significa que caso seja desejada a descarga com o dobro de corrente, não necessariamente o tempo de descarga será a metade do tempo original, pois uma corrente alta pode levar à geração de calor e conseqüente redução da eficiência.

Geralmente, é importante conhecer, além da capacidade nominal, a relação entre esta e a massa ou volume da bateria. Assim é usual expressar a capacidade nominal em Ah/g, denominada capacidade específica (C_{esp}), ou em Ah/cm³, denominada capacidade volumétrica (C_{vol}). Estas podem ser calculadas pela equação (8) e (9) respectivamente.

$$C_{esp} = \frac{c_n}{m} = \frac{I \Delta t}{m} \tag{8}$$

$$C_{vol} = \frac{C_n}{Vol} = \frac{I \Delta t}{Vol} = \frac{I \Delta t.d}{m}$$
(9)

onde *m* é massa, em gramas, apenas dos materiais ativos do eletrodo, *Vol* é o volume, em cm³, e *d* a densidade, em g/cm^3 .

Estas capacidades podem ser calculadas teoricamente através da Lei de Faraday aplicada à reação de transferência de carga que ocorre nos eletrodos. Teoricamente um equivalente em peso (massa atômica do material ativo, em gramas, dividido pelo número de elétrons envolvidos na reação) deve fornecer 96487 C ou 26,8 A.h ⁶. Portanto, a carga Q envolvida na reação de um mol de material pode ser calculada em C ou Ah, pela equação (10) e (11), respectivamente.

$$Q(C) = n.F = n.96487$$
 (10)

$$Q(Ah) = \frac{nF}{3600} = n.26,8$$
 (11)

A capacidade teórica de uma célula eletroquímica é a máxima capacidade que esta célula pode ter, e é calculada a partir do equivalente em peso apenas dos materiais ativos do anodo e catodo que participam da reação eletroquímica. Água, eletrólitos, ou quaisquer outros materiais que possam estar envolvidos na reação não estão incluídos neste cálculo.

Portanto, a capacidade específica teórica ($C_{esp/t}$) em Ah/g e a capacidade volumétrica teórica ($C_{vol/t}$) em Ah/cm³ podem ser calculadas pelas equações (12) e (13) respectivamente.

$$C_{esp/t} = \frac{n.26,8}{M} \tag{12}$$

$$C_{vol/t} = \frac{n.26,8}{Vol} = \frac{n.26,8.d}{M}$$
 .. (13)

onde M á massa atômica do material ativo, em g/mol.

2.1.1.3 Energia

Durante a descarga, ocorre uma variação no potencial da bateria que deve estar dentro do limite de funcionamento desta, sem danificá-la.

 $^{^{6}}$ Este valor (26,8 A.h) é resultados da divisão da constante de Faraday 96487 C por 3600 s, que equivale a 1 hora.

Nas aplicações de um dispositivo de armazenamento de energia é importante saber qual o potencial médio de operação do dispositivo, pois este dará informações sobre a energia disponível (como foi visto na relação da energia livre de Gibbs com o potencial padrão da célula, Equação 4).

De forma geral, a energia, em Wh, que pode ser fornecida por uma bateria é calculada pela equação (14).

$$E = \int_0^t V(t).I(t).dt \tag{14}$$

onde V é a tensão da bateria, em volts (V), I a corrente de descarga, em ampère (A), e t o período de descarga, em horas (h).

Portanto, a energia pode ser escrita como o produto da capacidade nominal pela voltagem da bateria⁷ (equação 15).

$$E(Wh) = Capacidade (Ah)x Voltagem (V)$$
(15)

É usual expressar a energia em função da massa ou volume dos materiais ativos, assim como no caso da capacidade. A energia em função da massa, em Wh/kg, é denominada de energia específica e em função do volume, em Wh/cm³ ou Wh/L, é denominada de densidade de energia (DE). No entanto é muito comum o termo densidade de energia ser usado para especificar ambas estas razões, sendo muitas vezes mais utilizado em Wh/kg. Alternativamente, os termos "gravimétrica" (pela massa) e "volumétrica" (pelo volume) são muito utilizados. Nesta dissertação usaremos a notação de densidade gravimétrica de energia, ou simplesmente densidade de energia, em Wh/cm³.

2.1.1.4 Potência

Outra grandeza muito importante é a potência, em W, que fornece a rapidez com que a energia pode ser entregue. Ela pode ser calculada pela divisão da energia pelo tempo de descarga, equação (16).

$$P = \frac{E}{t} = \frac{\int_{0}^{t} V(t) J(t) dt}{t}$$
(16)

⁷ Pode ser usada neste cálculo a tensão média durante a descarga, ou integrar a curva de descarga.

Para uma descarga a corrente constante, basta multiplicar a corrente pela tensão média de operação do dispositivo. Esta grandeza também é usualmente expressa em termos da massa e volume. Usaremos a notação de densidade de potência (DP), em W/kg, e densidade volumétrica de potência, emW/cm³.

Com estas grandezas, é possível compreender como é realizada a escolha de uma bateria para uma dada aplicação. Por exemplo, muitos dos componentes e acessórios usados em veículos podem ter funcionamento impróprio se a voltagem da bateria estiver abaixo de 10 V. Assim, com base na variação máxima de voltagem em conjunto com as correntes envolvidas no acionamento do motor e a operação dos demais componentes é que se escolhe o tipo de bateria.

O comportamento de descarregamento/carregamento de uma bateria depende de uma série de parâmetros, como corrente, tensão e temperatura. Esses parâmetros devem ser especificados quando os dados são comparados. As características da bateria são dadas a partir das especificidades dos materiais utilizados em cada elemento interno. De acordo com os componentes de seus eletrodos, as baterias recarregáveis podem ser classificadas como de chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquelhidrogênio, sódio-enxofre, íons de lítio, entre outras. A Tabela 2 mostra as propriedades tais como tensão de funcionamento, capacidade e densidade de energia de alguns dos sistemas de baterias secundárias mais conhecidas.

Como se pode observar na Tabela 2, existe uma grande discrepância entre os valores teóricos e práticos da densidade de energia, revelando que estes dispositivos ainda têm muito a ser melhorado para alcançar a sua eficiência máxima. A diferença entre as capacidades de armazenamento de energia teórica e prática está relacionada a diversos fatores, incluindo: peças inertes do sistema, tais como coletores de corrente; resistências internas dentro dos eletrodos e eletrólitos; utilização limitada das massas ativas; e passivação dos eletrodos, tornando-os eletroquimicamente inativos [20].

Na Tabela 2 não são apresentados os valores de densidade de potência, mas pelo diagrama de Ragone (Figura 1) observa-se que as baterias são dispositivos de alta DE (20-100 Wh/kg) e baixa DP (50-200 W/kg) [21]. A ineficiência de um dispositivo (perda de energia) para altas potências é devido a algumas limitações já comentadas acima, como a baixa taxa de transporte de carga causada pela lenta difusão dos íons durante o processo redox e resistências elétricas nas interfaces entre os diferentes materiais.

Bataria	Anodo	Catada	Reación global		Capacidada	Dentidada
Dalena	Allodo	Calodo	Reação giobai		capacidade	de energie
				torr/met	(Ab/ler)	(Wh/hg)
				leor/ prat	(All/kg)	(WII/Kg)
chumha	Dh	Ph O	BLIDLO 1211 CO	21/20	120	1807/ prar
catalities and a	FU	1002	P0+P002+2H2504→	2,172,0	120	232733
acido	T.	200	2P050472H20	14/12	22.4	211/20
Edison	re	NIO	Pet2NIOOH+2H ₂ O→	1,4/1,2	224	514/50
			2NI(OH)2+Fe(OH)2			
niquel-	Cd	NiO	$Cd+2N_1OOH+2H_2O\rightarrow$	1,35 / 1,2	181	244/35
cádmio			$2N_1(OH)_2+Cd(OH)_2$			
níquel-zineo	Zn	NiO	$Zn+2NiOOH+2H_2O\rightarrow$	1,73 / 1,6	215	372/60
			2Ni(OH) ₂ +Zu(OH) ₂			
niquel-	H_2	N1O	$H_2+2N_1OOH\rightarrow 2N_1(OH)_2$	1,571,2	289	434 / 55
hidrogênio						
níquel-	MH	NiO	MH+NiCOH→	1,3571,2	178	240/75
hidreto			M+Ni(OH) ₂			
prata-zinco	Zu	AgO	$Z_{II}+A_{II}O+H_{2}O\rightarrow$	1,85/1,5	283	524/105
•		Ũ	Zn(OH) ₂ +Ag			
prata-cádmio	Cd	AgO	Cd+AgO+	1,4/1,1	227	318 / 70
			H ₂ O→Cd(OH) ₂ +Ag			
zinco/	Zn	C1,	Zn+Cl ₂ →ZnCl ₂	2.12/-	394	858 / -
clore				· ·		
zinco/	Zn	Br	$Zn+Br_2 \rightarrow ZnBr_2$	1.85/1.6	309	572/70
bromo				-,,-		
ion de lítio	LiC	Lien	Li_C_+Lic_→CoO→	41/41	100	410/150
1011 00 1110	2.407	CoO	LiCcO ₂ +C ₄			
lítio/	Li	MnO ₂	Li+Mn ^{IV} O →	35/30	286	1001/
MuOa			C D _O W _{II} M			120
litio/	Ti (Ab	FeS	21 i(AD+FeS→	1 33	345	459/130
FaS	11 (11)	165	Li-S+Ee+2A1		545	457/150
res rédio/	No	c	2No+28 No.8	21/20	277	702/170
station	1NA	а	2114713-0134233	N. 1 1 N.U	111	19/11/1
entone of La / alcosta	N	NECL	201-101-01-001-01-01	250/26	205	202/115
socio/ cipreto	INA	NICI ₂	ZNa + NICI2→2NaCI + Ni	2,5872,5	305	/8//115
ae Ni						

 Tabela 2. Características dos sistemas mais comuns de bateria recarregável (Adaptado da referência [63])

A bateria desenvolvida pelos engenheiros da Brown University em 2006, comentada na seção de motivações, composta de dois eletrodos de polipirrol eletropolimerizados a partir de soluções aquosas na presença de dopantes com potenciais de oxi-redução distintos e reversíveis, envolve conceitos no seu princípio de armazenamento que revelam-se promissores para aumentar a densidade de potência das baterias. O princípio de armazenamento de energia nesta bateria é baseado em processos faradaicos dos dopantes redox-ativos, mas, as reações eletroquímicas são confinadas na superfície sem a difusão dos materiais eletroativos (parecido com os supercapacitores). Em vez disso, os contra-íons no eletrólito neutralizam a carga sobre o eletrodo. A estrutura porosa do polímero condutor fornece um eletrodo com grande área superfícial e permite que os contra-íons acessem os dopantes redoxativos. Além disso, a matriz polimérica fornece um ambiente que é condutor, levando à um aumento da transferência de elétrons entre os eletrodos de base e os dopantes eletroativos [21].

2.1.2 Supercapacitores

Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia promissores, que ocupam uma lacuna deixada pelos outros sistemas. Eles são capazes de armazenar uma quantidade de energia maior que os capacitores convencionais e entregar esta energia com mais potência que as baterias [10]. Portanto, eles são a classe de dispositivos que apresentam o melhor comportamento considerando-se ao mesmo tempo DE e DP.

Para entender os supercapacitores, é necessário explicar primeiro os capacitores convencionais. Um capacitor, conhecido também como condensador, é um dispositivo constituído por duas placas condutoras separadas por um isolante (material dielétrico). Quando uma diferença de potencial é aplicada entre as placas condutoras, cargas elétricas de sinais opostos se acumulam nas respectivas placas e surge um campo elétrico estático entre elas (da placa positiva para a placa negativa). O acúmulo de carga no capacitor é um processo não faradaico, chamado efieto capacitivo [71, 74].

A propriedade que estes dispositivos têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é chamada de capacitância (C) e é medida pela equação (17).

$$C = \frac{Q}{V} \tag{17}$$

onde Q é o módulo da carga armazenada em cada placa, em Coulombs (C), e V é a diferença de potencial entre as placas, em Volts (V). No Sistema Internacional de unidades a capacitância é medida em Farads (F).

A energia armazenada num capacitor é dada pela equação (18).

$$E = \frac{Q^2}{2C} = \frac{1}{2}CV^2 = \frac{1}{2}QV$$
(18)
Para um capacitor⁸ de placas paralelas de área A separadas por uma distância d, como ilustrado na Figura 4, a capacitância é dada pela equação (19).

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \tag{19}$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do material existente entre as placas. Observa-se que a capacitância, neste caso, depende apenas dos fatores geométricos.



Figura 4. Esquema ilustrativo de um capacitor de placas paralelas.

Os capacitores convencionais possuem capacitâncias da ordem de mF (10⁻³ F) e μ F (10⁻⁶ F). Em tempos mais recentes, foram desenvolvidos capacitores capazes de fornecer centenas e milhares de Farads, conhecidos como supercapacitores. Os supercapacitores são capacitores eletroquímicos, que ao invés de possuírem um material dielétrico entre suas placas condutoras, possuem um eletrólito (condutor iônico). Eles são assim chamados devido à sua maior capacidade de armazenamento de energia em relação aos capacitores dielétricos convencionais [31]. Os supercapacitores também são chamados de eletroquímicos, capacitores ultracapacitores capacitores ou eletroquímicos de dupla camada (EDLCs - 'Electrochemical doublelayer capacitors') [10].

Como nos supercapacitores o material entre as placas condutoras não é mais um dielétrico e sim um eletrólito, é necessário entender o que

⁸ Estamos considerando este capacitor como um capacitor ideal, e, portanto, estamos desprezando os efeitos de borda. Esta aproximação pode ser usada quando a distância entre as placas for muito menor do que suas dimensões.

acontece na interface eletrodo/eletrólito, além da interação entre o solvente e os íons presentes no eletrólito. O principal componente da maioria dos eletrólitos é a água, por isso a usaremos como exemplo. A molécula de água, H₂O, possui uma estrutura polarizada, ou seja, o centro de carga negativa não coincide com o centro de carga positiva, de forma que a molécula de água se comporta como um dipolo. Os íons presentes no eletrólito são eletricamente carregados, e, portanto, existe um campo elétrico em torno deles. Devido a este campo elétrico, um certo número de moléculas de água, dipolos, tendem a reorientar as suas direções ao longo das linhas do campo elétrico. Estas moléculas formam então uma armadura ao redor do íon, chamado de primeiro nível de solvatação, e seguem o íon durante o seu movimento através da solução. As moléculas de água que não participam deste primeiro nível de solvatação possuem uma menor interação com os íons, e seus dipolos orientam-se apenas fracamente com o campo elétrico do íon, formando o segundo nível de solvatação. Finalmente, a distâncias ainda maiores do íon, a água não é perturbada (Figura 5). Para concentrações iônicas elevadas praticamente todas as moléculas de água são afetadas [75].



Figura 5. Representação das camadas de solvatação ao redor do íon em soluções aquosas. Fonte [75]

Quando um eletrodo metálico (sólido) é introduzido em uma solução eletrolítica há um rearranjo das cargas na superfície do eletrodo. Portanto, uma diferença de potencial é criada na interface metal/eletrólito, e conseqüentemente um campo elétrico é gerado, provocando uma redistribuição dos íons solvatados na região próxima ao eletrodo. De acordo com o modelo de Helmholtz, a redistribuição na interface leva à adsorção de uma camada de moléculas de água, seguido por uma camada de íons solvatados positivos ou negativos, dependendo da carga sobre o eletrodo. A camada de íons solvatados forma a chamada camada de Helmholtz exterior. A densidade de carga no eletrodo e na camada de Helmholtz tem sinais contrários e mesmo valor em módulo. Portanto, a interface eletrodo/eletrólito pode ser aproximada à uma dupla camada elétrica, como um capacitor plano, onde uma placa é a camada de Helmholtz exterior e a outra placa é o próprio eletrodo (Figura 6) [75]. A espessura da dupla camada depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos íons, sendo da ordem de 5-10 Å, para eletrólitos concentrados. A capacitância desta dupla camada pode ser estimada pela equação (19), onde agora *d* corresponde à espessura da dupla camada e ε à permissividade do eletrólito [67, 70].



Figura 6. Esquema da formação da dupla camada elétrica na interface metal/eletrólito para o caso de eletrólitos aquosos. Fonte [75].

A energia elétrica pode ser armazenada de duas maneiras diferentes: (i) indiretamente, através da energia química dos materiais ativos que pode ser convertida em energia elétrica através das reações faradaicas de oxidação e redução, como nas baterias e células a combustível: (ii) diretamente, de forma eletrostática pelo acúmulo de cargas negativas e positivas nas placas condutoras de um capacitor ou na interface eletrodo/eletrólito, conhecido como processo não faradaico ou processo capacitivo [76]. Baseado nestes processos, dois tipos de supercapacitores vêem sendo estudados: supercapacitores de dupla camada (EDLCs-Electrochemical double-laver capacitors) е supercapacitores redox ou pseudocapacitores. A capacitância do primeiro é de origem eletrostática e os materiais dos eletrodos são de alta área superficial, tais como pós de carbono. No segundo, além dos processos capacitivos, ocorre uma transferência de carga faradaica, como em uma bateria, dando origem ao que é chamado de pseudocapacitância [31, 32]. Na verdade, a distinção entre um

supercapacitor redox e uma bateria não é muito acentuada, sendo que diferença principal está na densidade de potência destes dispositivos [35].

Os EDLCs são principalmente baseados em eletrodos de carbono de alta área superficial, cujo desempenho se dá a partir da capacitância da dupla camada elétrica na interface carbono/eletrólito, processo unicamente capacitivo. Esta capacitância depende principalmente das características do material do eletrodo, como área superficial e distribuição dos tamanhos de poros.

Nos supercapacitores redox, uma rápida transferência de carga faradaica (reação redox) ocorre no material do eletrodo e produz a chamada pseudocapacitância. Vários materiais são utilizados para compor os eletrodos destes dispositivos, destacando-se os óxidos de e polímeros condutores metais de transição [31, 671. pseudocapacitância teórica é a máxima pseudocapacitância que pode ser fornecida na reação redox, a qual depende da troca de carga faradaica ocorrida nesta reação. Usualmente ela é expressa em termos da massa em (F/g) sendo denominada pseudocapacitância específica. Α pseudocapacitância específica teórica (C_{ns/t}) pode ser calculada pela equação (20).

$$C_{ps/t} = \frac{n.F}{\Delta V.M} \tag{20}$$

onde *n* é o número de elétrons que participam da reação, *F* a constante de Faraday, ΔV é o intervalo de potencial que ocorre a reação e *M* a massa atômica do material ativo [77].

Os polímeros condutores, devido à sua rápida cinética dos processos eletroquímicos de carga/descarga (conhecida como dopagem/ desdopagem), representam uma classe interessante de materiais para utilização como eletrodos de supercapacitores redox. Nestes materiais, a carga é armazenada em todo o volume do material, e não apenas na superfície, como no caso dos supercapacitores à base de carbono, aumentando assim, a capacidade de armazenamento de energia do dispositivo [31, 32]. A diferença no armazenamento de carga de um supercapacitor de dupla camada à base de carbono e um supercapacitor redox à base de polímero condutor é exemplificada na Figura 7.



Figura 7. Comparação entre o armazenamento de carga de um supercapacitor à base de: a) filme de carbono (apenas na superfície) e b) polímero condutor (em todo volume). Fonte [31].

Além das características apresentadas acima, os polímeros eletrodos condutores apresentam várias vantagens como de supercapacitores: são flexíveis. altamente condutores. facilmente processados e podem ser produzidos na forma de filmes finos. Muitos polímeros condutores exibem elevada capacidade e capacitância específicas, sendo capazes de entregar a energia a uma taxa relativamente alta. Sua principal desvantagem, quando comparado com os eletrodos a base de carbono, é o pobre ciclo de vida (capacitores de dupla camada à base de carbono são altamente cicláveis, agüentam mais de meio milhão de ciclos de carga/descarga, enquanto pseudocapacitores à base de polímeros condutores começam a degradar em menos de mil ciclos de carga/descarga). Isso ocorre por que no processo de dopagem/desdopagem do polímero condutor, há uma correspondente alteração no volume do eletrodo e alterações na sua estrutura física, enquanto os eletrodos de carbono envolvem apenas absorção e dessorção de íons na sua superfície [31].

Os polímeros condutores mais comumente estudados para utilização neste tipo de dispositivo são o polipirrol(PPy), polianilina (PAni) e derivados do politiofeno (PT). A versatilidade dos polímeros condutores permite que os supercapacitores redox baseados neles apresentem três possíveis configurações: Tipo I (simétrico), que utiliza o mesmo material ativo, (polímero condutor dopado tipo-p) nos dois eletrodos; Tipo II (antissimétrico), que utiliza dois polímeros condutores diferentes, (dopados tipo-p) com distintos potenciais de oxidação, como materiais ativos de cada eletrodo; Tipo III (simétrico), que utiliza o mesmo polímero condutor (dopado tipo-p e tipo-n) como material ativo do eletrodo positivo e negativo, respectivamente. Teoricamente, a configuração Tipo III é a mais promissora em termos de densidade de energia e potência. Quando o supercapacitor tipo III está carregado, um eletrodo está completamente dopado tipo-p e o outro totalmente dopado tipo-n. Portanto, toda a carga dopada pode ser usada na operação deste supercapacitor, fornecendo uma densidade de energia maior do que o caso dos supercapacitores Tipo I e II, pois estes, quando totalmente carregados, possuem um eletrodo na forma desdopada e o outro eletrodo totalmente dopado tipo-p. Uma outra vantagem, é que toda a carga é liberada a um alto potencial, devido à grande separação dos valores de potenciais de dopagem do polímero na forma tipo-p (potencial positivo) e tipo-n (potencial negativo). Na prática, no entanto, este dispositivo não apresenta o desempenho esperado, devido à dificuldade de se obter polímeros condutores que possam ser dopados tipo-n de forma eficiente [31, 32].

2.2 POLÍMEROS CONDUTORES

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Desta forma, os polímeros são macromoléculas formadas por uma grande quantidade de unidades repetitivas, denominadas meros ou monômeros. Esses monômeros são ligados por ligações covalentes em um processo denominado polimerização formando os dímeros, trímeros, e assim sucessivamente, até formar as longas cadeias poliméricas. Os polímeros são definidos em termos de sua massa molecular, podendo apresentar entre 10^3 e 10^6 gramas/mol. Suas propriedades físico-químicas dependem das características estruturais e morfológicas [78].

Inicialmente o interesse da pesquisa científica em materiais poliméricos era voltado para suas propriedades mecânicas e isolantes, devido à facilidade de processamento, leveza, e, principalmente, sua baixa condutividade, da 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 [79]. Até então, os polímeros eram utilizados em aplicações na área elétrica e eletrônica como materiais de excelente isolamento elétrico, com o intuito de substituir os isolantes feitos a base de papel e cerâmicas [80, 81].

Embora alguns estudos e experiências voltados para as propriedades condutoras dos polímeros datem da década de 50, foi apenas a partir da década de 70, quando foi relatada a preparação de

polímeros apresentando significativa condução elétrica, que o caráter condutor dos polímeros começou a se destacar [82]. Mais especificamente, em 1977 ocorreu a descoberta que revolucionou a ciência dos polímeros condutores. Shirakawa, Heeger e MacDiarmid verificaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um drástico aumento na sua condutividade, cerca de 10 ordens de grandeza (10⁻⁸ a 10³ S.cm⁻¹) [83-85]. O processo de incorporação do iodo na matriz polimérica foi denominado dopagem e será explicado mais adiante. Esta descoberta fez nascer uma nova classe de materiais conhecida como polímeros condutores ou metais sintéticos, e teve um impacto científico muito grande, tanto que, no ano 2000, esses três pesquisadores foram laureados com o Nobel de Química [80].

Desde então, vêm sendo estudados vários polímeros, cuja condutividade elétrica é aumentada quando dopados quimicamente. O interesse evidente é combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um metal com as vantagens de um polímero. A característica mais importante destes polímeros é a sua habilidade de variar seu estado, reversivelmente, de condutor para isolante, através de diferentes níveis de oxidação química ou eletroquímica [61]. Eles podem exibir um intervalo de condutividade típica de um semicondutor até condutor, chegando a valores comparáveis aos do cobre (10⁶ S.cm⁻¹) [86]. Além disso, apresentam facilidade e versatilidade no seu processamento, sendo que a deposição pode ser feita em temperatura ambiente, sem a necessidade de vácuo e em substratos flexíveis [87].

Devido a essas características, os polímeros condutores possuem aplicações nas mais diversas áreas, tais como: revestimentos anticorrosão [85, 88], baterias e supercapacitores [21, 31, 50, 85, 89, 90], células de combustível [40, 41], biosensores [80, 85, 91, 92], diodos emissores de luz (LEDs) [85, 93, 94], dispositivos eletrocrômicos [85, 95], etc.

Dentre as famílias de polímeros condutores mais estudadas estão o poliacetileno, poliparafenileno, polipirrol, politiofeno e polianilina, cujas estruturas, nas formas reduzidas e não dopadas estão representadas na Figura 8.



Figura 8. Estrutura de alguns polímeros condutores na forma reduzida e não dopada. Fonte [96]

Observa-se na Figura 8 que os polímeros condutores são basicamente cadeias orgânicas com ligações simples (C-C) e duplas (C=C) alternadas, conhecidas como sistemas conjugados. Esta configuração decorre da hibridização sp² dos átomos de carbono [92], onde ocorre a formação de 3 orbitais sp² contidos no mesmo plano, e um orbital p ortogonal a este plano, conforme se vê na Figura 9.



Figura 9. Representação dos orbitais do átomo de carbono na hibridização sp².

Três dos elétrons de valência do átomo de carbono ocupam os orbitais sp² e formam ligações σ com os átomos vizinhos (formadas pela sobreposição dos orbitais sp²). Estas ligações σ são ligações químicas fortes e são responsáveis por unir os átomos de carbono na cadeia principal. O quarto elétron de valência ocupa o orbital p. Dois orbitais p de diferentes átomos de carbono da cadeia principal interagem entre si, através de ligações π . Esta é uma ligação mais fraca e espacialmente estendida [80, 97]. A Figura 10a representa as ligações $\sigma e \pi$ entre dois átomos de carbono sp² e a Figura 10b mostra uma exemplificação no caso da molécula de etileno (C₂H₄).



Figura 10. a) Representação das ligações $\sigma \in \pi$ entre dois átomos de carbono de hibridização sp², onde observa-se que a ligação π é espacialmente estendida. **b)** Exemplificação das ligações $\sigma \in \pi$ da molécula de etileno (C₂H₄), onde os carbonos fazem duas ligações simples, σ , com os átomos de hidrogênio, e uma ligação dupla, $\sigma \in \pi$, com o outro átomo de carbono.

A ligação simples é formada apenas pelas ligações σ , enquanto a ligação dupla é formada pela combinação de uma ligação σ e uma ligação π (Figura 10b). Portanto, um dos elétrons da ligação dupla fica deslocalizado sobre polimérica. parcialmente а cadeia sendo compartilhado por dois átomos. Existe uma diferença no comprimento das ligações simples e duplas, sendo que os carbonos ligados por ligação simples estão mais afastados entre si do que os carbonos ligados pela ligação dupla. Isso faz com que os elétrons deslocalizados na ligação π não fiquem totalmente livres para se mover pela cadeia polimérica [55, 98]. Portanto, a conjugação não é suficiente para fazer do polímero um condutor. O processo que explica a alta condutividade dos polímeros conjugados depende do nível de dopagem do polímero e será explicado nos parágrafos a seguir.

As ligações π dão origem aos orbitais moleculares ocupados, π , e vazios, π^* ; análogo às conhecidas bandas de valência (BV) e de condução (BC) dos semicondutores inorgânicos. Estes orbitais moleculares são denominados HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) [98, 99].

A diferença de energia (gap) entre a BV e BC, determina as propriedade elétricas do material em questão (se condutor, isolante ou semicondutor). Para os polímeros conjugados na forma não dopada, a diferença de energia entre a HOMO e a LUMO, denomidada gap π - π^* , é maior que 1,5 eV, portanto estes materiais são intrinsicamente isolantes ou semicondutores na sua forma não dopada [99].

No entanto, os elétrons dos orbitais π são fracamente ligados, pois as ligações π possuem pequeno potencial de ionização. Os elétrons podem ser facilmente removidos do orbital π (oxidação do polímero), ou adicionados ao orbital π^* (redução do polímero), sem que ocorram rompimentos nas ligações σ , que são responsáveis pela união dos monômeros na formação da cadeia principal. Com a remoção (adição) de elétrons, o polímero se torna positivamente (negativamente) carregado e é necessária a incorporação de um contra íon, ânion (cátion), para manter a neutralidade de carga do sistema. Este processo é denominado dopagem, e os contra íons incorporados são os dopantes. O uso de um agente oxidante como dopante é denominado dopagem tipop, e de um agente redutor, dopagem tipo-n [99, 100].

O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos tais como a dopagem do silício por As, B ou P. No entanto, é importante ressaltar que a dopagem dos polímeros é um processo diferente da dopagem dos semicondutores. Em ambos os casos a dopagem não altera a estrutura do material. No entanto, 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 (oxidação) ou adição (redução) de elétrons na cadeia polimérica. Outra diferença significativa está na quantidade de dopante utilizada. Enquanto os semicondutores apresentam "impurezas" que atuam como dopantes, da ordem de ppm (parte por milhão), os polímeros condutores chegam a ter 50% em massa de dopantes [86].

Um modelo teórico foi proposto por Brédas e Street para descrever a condutividade nos polímeros condutores, e este modelo será explicado a seguir, utilizando o polipirrol (PPy) como exemplo [99].

Em moléculas orgânicas, geralmente, a geometria de equilíbrio no estado ionizado é diferente da geometria no estado fundamental. Por exemplo, o polipirrol na forma neutra tem estrutura aromática e na forma ionizada, estrutura quinóide (Figura 11).

O gap entre a HOMO e LUMO do PPy em seu estado reduzido (ou neutro) é de 3,2 eV (Figura 12a). Com a oxidação da cadeia polimérica (remoção de um elétron), ocorre inicialmente a formação de um radical catiônico. Isto leva a uma distorção da cadeia polimérica, devido à formação de estruturas quinóides que se estendem por aproximadamente quatro anéis pirrólicos (Figura 11b). Ou seja, este radical catiônico cria uma deformação local, sendo denominado polaron, pois estabiliza-se polarizando o meio ao seu redor (daí a deformação da rede associada) e possui um valor de spin igual a ¹/₂. Além da deformação da rede, este polaron está associado à presença de estados eletrônicos localizados dentro do gap (Figura 12b). Se outro elétron é removido do polímero já oxidado, duas situações podem acontecer: i) este elétron pode ser retirado de outro segmento da cadeia polimérica, criando um segundo polaron independente, ou ii) o elétron pode ser retirado do primeiro nível polarônico (remoção do elétron desemparelhado) para criar um dicátion ou bipolaron. Um bipolaron é definido como um par de cargas iguais associado a uma forte distorção da rede local, e possui spin igual a zero. A energia gasta para a formação de dois polarons é praticamente a mesma para se ter um bipolaron. No entanto, o bipólaron tem a vantagem de ser termodinamicamente mais estável, devido à diminuição no valor da energia de ionização do polímero. Portanto, tem-se a formação do bipolaron e uma introdução de novos níveis energéticos no interior do *gap* (Figuras 11c e 12c).



Figura 11. Representação esquemática da estrutura do polipirrol (PPy) em seu estado: (a) neutro, na forma aromática, (b) oxidado, com a formação de polaron e consequente deformação local, estrutura quinóide, c) oxidado com um maior nível de oxidação, com a formação do bipolaron, estrutura quinóide. Fonte [101].

Aumentando-se a dopagem, um número maior de elétrons é removido do polímero. Com a evolução no estado de dopagem, os níveis bipolarônicos podem se sobrepor, formando bandas estreitas dentro do gap, denominadas de bandas bipolarônicas (Figura 13 d).



Figura 12. Evolução da estrutura de bandas de energia do PPy com a variação do nível de dopagem. **a)** Estado neutro, **b)** formação do pólaron com baixo nível de dopagem, **c)** formação do bipólaron com médio nível de dopagem, **d)** formação de bandas bipolarônicas com alto nível de dopagem (acima de 30% em massa). Adaptado das referências[99] e [101].

Apesar da Figura 12 mostrar apenas o radical polimérico (sem o contra-íon), é importante lembrar que a oxidação do polímero ocorre sempre com a conseqüente adição de um contra íon (ânion) para neutralizar a carga, e este processo é a dopagem. Este método descrito equivale à dopagem tipo-p do polipirrol, e é análogo para outros polímeros, com diferenças nos valores dos níveis de energia criados. O mecanismo de dopagem tipo-n ocorre de maneira inversa, com a adição de elétrons (redução do polímero) e conseqüente incorporação de cátions para neutralizar a carga. Na prática, no entanto, apenas um número limitado de polímeros condutores pode ser dopado tipo-n reversivelmente, pois é necessária a aplicação de potenciais muito negativos quando comparados com o potencial limite de redução dos polímeros, como o caso da polianilina e do polipirrol. A dopagem tipo-n é possível de ser realizada em alguns derivados do politiofeno [31].

A vantagem dos polímeros condutores é a possibilidade de tornálos condutores ou isolantes por meio de processos eletroquímicos. No caso do PPy, com a oxidação, ânions são incorporados e o polímero torna-se condutor; já com processos de redução, obtém-se o polímero na sua forma neutra, isolante, pois os ânions são removidos.

2.2.1 Polipirrol

O polipirrol (PPy) é um polímero condutor bastante promissor devido à boa estabilidade química em condições ambientes, facilidade de síntese, reatividade redox e capacidade de apresentar alta condutividade podendo chegar (até 10^3 S.cm⁻¹ [80, 102]. O monômero pirrol, solúvel em água, é o composto orgânico aromático (C₄H₄NH), representado na Figura 13. Este monômero é facilmente oxidado, fazendo com que o polipirrol possa ser sintetizado por oxidação química ou eletroquímica.



Figura 13. Representação da estrutura química do monômero pirrol.

O polipirrol pode ser sintetizado de duas maneiras: polimerização química ou polimerização eletroquímica. Cada método tem suas vantagens e desvantagens, e a escolha por um deles deve ocorrer em função da aplicação prevista. A síntese química oferece a possibilidade de produção em massa a baixo custo. Nela, um agente oxidante é introduzido no meio reacional, provocando a formação do radical catiônico. Em princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero [92, 96].

A síntese eletroquímica, na qual estamos interessados neste trabalho, conhecida como eletropolimerização, oferece um maior controle dos parâmetros de produção dos polímeros. Com ela é possível controlar a espessura dos filmes, depositando filmes finos com espessuras na faixa entre 5 a 5000 nm. A dopagem ocorre simultaneamente com o crescimento do filme, com a obtenção de um produto limpo, que não precisa ser extraído da mistura inicial monômero/oxidante/solvente como química. Na na síntese eletropolimerização, ocorre a oxidação do polímero pela aplicação de uma tensão na célula eletroquímica, com a incorporação de contra-íons para neutralizar a carga. A polimerização ocorre através de sucessivos passos eletroquímicos até que o oligômero torna-se insolúvel no meio eletrolítico, e precipita-se sobre a superfície do eletrodo. Diferentes técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas, tais como o método

potenciostático (potencial constante), galvanostático (corrente constante) e potenciodinâmico (varredura do potencial, conhecido como voltametria cíclica) [61, 92].

Uma vantagem do polipirrol é o fato de que seu monômero, pirrol, tem baixo potencial de ionização e por isso pode ser sintetizado em meio aquoso, o que não é possível para o politiofeno e seus derivados. O conhecimento da carga inicial utilizada para polimerizar o monômero e a carga envolvida no processo de dopagem, permite a avaliação do nível de dopagem do polímero condutor. Para o polipirrol este nível é normalmente entre 0,2 e 0,33, ou seja, em torno de um ânion dopante para cada 3 a 5 unidades de pirrol [61]. Este valor tem de estar de acordo com a distorção causada na rede do polímero como conseqüência da sua oxidação.

O mecanismo de eletropolimerização mais comentado na literaratura é o mecanismo conhecido como mecanismo de Diaz [103]. A polimerização do PPy se inicia através da oxidação de um monômero de pirrol, formando um radical catiônico (Figura 14). Como conseqüência do potencial aplicado, praticamente todos os monômeros perto do eletrodo são oxidados, resultando numa alta concentração de radicais catiônicos [61].



Figura 14. Representação do estágio inicial de polimerização do polipirrol com a oxidação do monômero e a formação do radical catiônico.

Estes radicais têm grande probabilidade de interagirem entre si. O acoplamento de dois radicais catiônicos leva à formação de um dímero dicatiônico. Para o PPy, o crescimento ideal das cadeias consiste em acoplamentos nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, conhecidas como ligações α - α ', situação onde a conjugação entre as ligações duplas e simples é maximizada.

Através de uma transferência de carga, o dímero dicatiônico libera dois prótons (H^+) e se torna um dímero neutro (esta é uma etapa de estabilização). A Figura 15 mostra esta etapa do processo de polimerização.



Figura 15. Esquema de acoplamento entre dois radicais catiônicos formando um dímero dicatiônico, e posterior liberação dos prótons com a formação de um dímero neutro.

O potencial de oxidação do dímero neutro é menor que o potencial de oxidação do monômero, portanto, o dímero oxida-se mais facilmente que o monômero sendo convertido em um dímero catiônico. Este último reage com o radical catiônico do monômero e forma um trímero dicatiônico. Novamente o sistema libera dois prótons para se estabilizar e formar um trímero neutro.

A propagação continua nesta mesma seqüência: oxidação, acoplamento e liberação de prótons. Desta forma, vão sendo formadas as cadeias de oligômeros, e posteriormente as cadeias poliméricas, até que estas se tornam 'pesadas demais' e insolúveis no meio eletrolítico, de forma que se precipitam sobre a superfície do eletrodo. A cadeia polimérica final não se encontra na forma neutra, pois ela não passa pelo estágio de liberação de prótons, e por isso é positivamente carregada (policátion). Uma unidade de carga positiva é distribuída para cada 3 ou 5 unidades de pirrol, e é contrabalanceada pela incorporação de um ânion presente no eletrólito (dopagem do polímero). Os filmes obtidos consistem em cerca de 65% em massa do polímero e 35% do ânion [61].

As propriedades do polipirrol são altamente dependentes das condições de sua eletropolimerização. Os fatores que controlam este processo são: natureza dos ânions do eletrólito, tipo de solvente, pH da solução, temperatura, corrente e potencial de polimerização [61].

Um fator importante que deve ser considerado é a dependência da condutividade elétrica com o número de portadores de carga e mobilidade eletrônica. Os semicondutores inorgânicos possuem um baixo número de portadores (da ordem de 10^{16} a 10^{18} cm⁻³), mas possuem altas mobilidades (10^2 a 10^5 cm².V⁻¹.s⁻¹). Esta alta mobilidade é devida ao alto grau de cristalinidade e pureza destes materiais, bem como ao número relativamente baixo de defeitos presentes na sua estrutura. Os polímeros condutores, por outro lado, possuem um grande número de portadores (10^{21} a 10^{23} cm⁻³), mas uma baixa mobilidade (10^{-10}

 4 a 10⁻⁵ cm².V⁻¹.s⁻¹), devido, principalmente, ao grande número de defeitos estruturais (ramificações e desordenamento das cadeias). Embora os acoplamentos preferenciais durante a polimerização do polipirrol ocorram nas posições 2 e 5 do anel aromático, reações secundárias são possíveis nas posições 3 e 4, conduzindo à formação de cadeias ramificadas.

Desta maneira, a obtenção de polímeros condutores com condutividade elétrica mais elevada está diretamente relacionada ao aumento da mobilidade dos portadores. Este objetivo pode ser atingido através da obtenção de materiais mais ordenados, ou seja, com melhor orientação das cadeias. Um dos métodos mais promissores para obtenção de polímeros condutores com orientação preferencial e com baixo número de defeitos estruturais consiste em crescê-los em espaços limitados, presentes em matrizes sólidas hospedeiras. A matriz hospedeira deve propiciar um ambiente restrito, que obrigue o polímero a orientar-se [86]. O método de nanoestruturação utilizado no LabSiN consiste no uso de nanoesferas auto-ordenadas em uma monocamada hexagonal como molde para o crescimento do filme polimérico, e pode ser uma estratégia possível para melhorar a orientação das cadeias poliméricas.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizados no desenvolvimento desta dissertação. Serão detalhados os procedimentos para preparação das amostras e de suas respectivas caracterizações. Discutiremos brevemente o funcionamento e objetivo de cada técnica experimental utilizada. Na parte de voltametria cíclica explicaremos um pouco da teoria sobre os mecanismos envolvidos nas reações eletroquímicas reversíveis.

3.1 MATERIAIS

Os substratos utilizados neste trabalho foram lâminas de vidro recobertas com uma fina camada de óxido de estanho/índio, ITO (do inglês "*indium tin oxide*"), com resistência de folha⁹ de 4-8 Ω/\Box (informada pelo fabricante Delta Technologies). As lâminas de ITO são adquiridas em retângulos de 2,5 cm por 7,5 cm. Em seguida são cortadas em quadrados de 1,25 cm de aresta, visando evitar o desperdício de material e obter substratos com tamanhos minimamente adequados para o crescimento e análise dos filmes posteriormente depositados sobre eles.

Para a eletropolimerização dos filmes de polipirrol foi utilizado o monômero pirrol ($C_4H_4NH - 67,09$ g/mol), e os reagentes sal disódio Indigo-5-5'-ácido dissulfônico, conhecido como Indigo Carmim (IC) cuja fórmula molecular é $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (466,35 g/mol), e sal diamônio 2,2'-azinobis (3 – etilbenzotiazolina – 6 – ácido sulfônico), conhecido como ABTS (NH₄)₂, cuja fórmula molecular é $C_{18}H_{24}N_6O_6S_4$ (548,68 g/mol), todos da fabricante Sigma Aldrich. A fórmula estrutural destes compostos é ilustrada na Figura 16. Nas próximas seções serão detalhadas as concentrações destes materiais que foram utilizadas nas diferentes soluções eletrolíticas.

⁹ A Resistência de folha (sheet resistance, R_s) é definida como R_s= ρ/t , onde ρ é a resistividade e t é espessura do filme. A unidade de R_s é o Ω (ohms), no entanto é usualmente expressa com o símbolo Ω/ \Box , que é dimensionalmente igual a Ω, apenas para não confundir com a resistência propriamente dita.



Figura 16. Fórmula estrutural dos compostos a) monômero pirrol b) Indigo Carmim (IC) c) ABTS(NH₄)₂.

Na fabricação dos filmes de polipirrol nanoestruturados, o polímero foi eletropolimerizado sobre um molde que consistia numa rede ordenada de esferas, denominada máscara coloidal. Para a confecção destas últimas foram utilizadas soluções monodispersas em água de esferas de poliestireno (PS) de diferentes diâmetros. As nanoesferas utilizadas pelo LabSiN são usualmente de poliestireno (PS) ou sílica (SiO₂). As soluções contendo estas nanoesferas são essenciais para o desenvolvimento de praticamente todas as atividades do grupo; no entanto, estas soluções são importadas e o seu custo é bastante elevado. Buscando diminuir os gastos e obter uma maior autonomia nos experimentos, estas esferas passaram a ser sintetizadas no próprio LabSiN. A síntese das esferas de sílica já é dominada pelo grupo, com a possibilidade de sintetizar colóides com diâmetros que variam num intervalo relativamente grande, resultado de uma Dissertação de Mestrado do Lucas N. Chavero, 2009 [57]. A síntese das esferas de PS ainda está em processo de otimização, mas já possuímos soluções prontas para o uso. Nesta dissertação foram utilizadas esferas de PS comerciais de 535 nm de diâmetro, e esferas de PS produzidas no próprio LabSiN de 360 nm de diâmetro.

3.2 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS FILMES DE PPY

Os filmes de polipirrol utilizados nesta dissertação foram fabricados sobre substratos de ITO, através da eletropolimerização anódica. O método escolhido foi o potenciodinâmico, em que o filme é crescido por repetidas varreduras do potencial na região de oxidação do monômero. Este método também é conhecido como voltametria cíclica, e a espessura do filme é controlada pelo número de ciclos. Um ciclo

corresponde a uma varredura completa de ida e volta no intervalo de potencial escolhido. A corrente aumenta a cada ciclo indicando a formação de um filme condutor e a conseqüente incorporação do dopante na matriz polimérica.

Os filmes de polipirrol dopados com Indigo Carmim (PPy[IC]) ou ABTS (PPy[ABTS]) foram crescidos sobre ITO em solução aquosa com $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de pirrol e $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de IC ou ABTS (NH₄)₂, respectivamente [21].

Para a eletropolimerização foi utilizada uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos imersos no eletrólito de interesse. Estes três eletrodos são: eletrodo de trabalho (*working electrode* - WE), sobre o qual ocorre a reação de interesse (oxidação ou redução) e a deposição do material; eletrodo de referência (*reference electrode* – RE), relativo ao qual é medida a diferença de potencial (*ddp*) entre o eletrólito e o WE; e contra-eletrodo (*counter-electrode* – CE) utilizado para fechar o circuito de corrente. O equipamento utilizado para a medição e controle da corrente elétrica e do potencial em uma célula eletroquímica é chamado de potenciostato. A Figura 17 mostra um esquema da célula eletroquímica de três eletrodos conectados ao potenciostato.



Figura 17. Célula eletroquímica de 3 eletrodos conectados a um potenciostato.

Nesta dissertação foi utilizado o potenciostato da marca AUTOLAB/ECOCHIMIE modelo PGSTAT302N. Como WE foram utilizados os substratos de ITO com diferentes áreas eletroativas. Como RE foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (*Satured Calomel Electrode* - SCE), que consiste em uma interface mercúrio/cloreto mercuroso em contato com uma solução saturada de cloreto de potássio em água (Hg|Hg₂Cl₂|Cl⁻). O eletrodo SCE possui potencial igual a 0,242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode*-SHE). Como CE foi utilizada uma folha de platina de 2 x 3,5

cm. Optou-se pela platina por ela ser inerte na faixa de potenciais utilizados.

Os filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] foram eletropolimerizados potenciodinamicamente sobre o ITO com ciclos de 0 V a 0,65 V (vs SCE) ou de 0,5 V a 0,8 V (vs SCE), respectivamente. A taxa de varredura do potencial durante a eletropolimerização dos filmes foi de 100 mV/s.

3.2.1 Limpeza e Montagem dos eletrodos

A limpeza dos substratos é essencial para o bom funcionamento dos dispositivos, pois influencia na adesão do material depositado sobre o substrato e evita contaminações. Portanto, durante todo o processo de preparação dos substratos é necessária a utilização de luvas e máscaras para evitar a contaminação dos mesmos.

A platina é limpa com água destilada e deionizada (DD), sendo em seguida imersa em uma solução 2:1:1 de água DD, ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃), respectivamente. Por fim, a platina é enxaguada com água DD. O eletrodo de SCE é guardado em uma solução saturada de cloreto de potássio, sendo enxaguado com água DD na hora do uso. Os substratos de ITO são limpos com detergente neutro e enxaguados em água DD. Em seguida são imersos em um béquer com acetona e colocados no ultra-som por 15 minutos. Depois, são postos novamente no ultra-som por 15 minutos em um béquer com álcool isopropílico. Por fim, são enxaguados abundantemente em água DD e secados com jato de N₂.

Para a confecção dos eletrodos de trabalhos, fixamos os substratos de ITO previamente limpos em um suporte rígido metálico, que permite a conexão do eletrodo de trabalho (ITO) com o potenciostato. Utilizamos hastes de alumínio de 2 x 12 cm. Uma fita dupla face é posicionada na parte do vidro não recoberta com ITO, sendo o conjunto colado na parte inferior da haste. Para fazer o contato entre a haste e o ITO, utilizamos uma gota de cola prata. Delimitamos a área de interesse para a deposição (área eletroativa) cobrindo a haste e o ITO com uma fita dupla face (isolante) e deixando exposta apenas uma área circular pré-determinada de ITO (Figura 18).



Figura 18. Esquema de montagem do eletrodo de trabalho.

No momento do uso remove-se a película de proteção da fita dupla-face, e enxagua-se abundantemente com água DD a parte do eletrodo que será mergulhada no eletrólito.

3.3 NANOESTRUTURAÇÃO DOS FILMES DE PPY

Os materiais nanoestruturados são compostos por partículas com dimensões nanométricas (da ordem de dezenas a centenas de nanômetros), ou materiais de dimensões micrométricas que consistem internamente em regiões ou domínios em escala nanométrica. Existem vários métodos de fabricação destes materiais, no entanto nos limitaremos em discutir apenas o método utilizado nesta dissertação. Este consiste no uso de uma rede auto-ordenada de esferas nanométricas ou sub-micrométricas, denominada máscara coloidal, como molde para o crescimento do material de interesse nos seus interstícios. Após a remoção das esferas obtém-se uma estrutura oposta à estrutura original, ou seja, uma rede porosa (esferas ocas) do material depositado (Figura 19). Este método é conhecido como Litografia de Nanoesferas [58, 59].



Figura 19. Representação do processo de nanoestruturação por Litografia de Nanoesferas. Adaptada da fonte [104].

A Litografia de Nanoesferas baseia-se em processos autoorganizados para a confecção das máscaras coloidais. Estas máscaras são geralmente formadas por esferas de sílica (SiO₂), poliestireno (PS) ou polimetilmetacrilato (PMMA), com diâmetros entre 50 nm e 10 μ m, monodispersas em uma solução com concentrações das esferas em torno de 1% a 10% em massa, denominada solução coloidal. Como estas máscaras se originam de uma solução coloidal, recebem o nome de máscaras coloidais.

O auto-ordenamento das esferas ocorre devido à evaporação do solvente em que se encontram e da ação de forças capilares entre elas, formando estruturas hexagonais ou cúbicas com periodicidade de médio ou longo alcance, dependendo da técnica utilizada. Como a estrutura formada possui uma geometria ordenada similar à que alguns cristais atômicos apresentam, ela também é denominada cristal coloidal (coloidal novamente por se originar de uma solução coloidal).

Existem várias técnicas para a formação destas máscaras coloidais, tais como sedimentação inclinada, sedimentação gravitométrica, deposição vertical e *spin-coating* [54, 55]. Nos limitaremos a explicar apenas a técnica de *spin-coating*, que foi utilizada neste trabalho. Para o preenchimento dos interstícios da máscara com o material em que se deseja nanoestruturar, em nosso caso filmes de PPy, escolhemos a eletropolimerização.

A Litografía de Nanoesferas tem a vantagem de possibilitar a formação de nanoestruturas periódicas com grandes áreas (da ordem de cm²) a um custo relativamente baixo, quando comparada com outras técnicas de nanoestruturação, como por exemplo, o uso de feixes de elétrons, equipamento caro capaz de nanoestruturar apenas pequenas áreas [55].

3.3.1 Preparação das máscaras coloidais

Como mencionado acima, as máscaras coloidais são estruturas periódicas formadas pelo auto-ordenamento de esferas presentes em uma solução coloidal. Este auto-ordenamento ocorre sobre um suporte, substrato, no qual se pretende crescer o material nanoestruturado.

Denkov e Kralchevsky [105, 106] mostraram que o processo de auto-ordenamento das esferas em solução aquosa é regido por forças capilares. Forças capilares são definidas por eles como interações entre partículas que estão mediadas por interfaces líquidas. O processo de auto-ordenamento das esferas começa quando parte do líquido da solução coloidal evapora fazendo com que as esferas passem a tocar o substrato e fiquem apenas parcialmente imersas no solvente. Enquanto ainda houver solvente, as esferas ficam intermediadas por ele, e uma ponte de capilaridade é formada pelo líquido (solvente) entre duas ou mais esferas. Esta ponte pode originar forças capilares laterais atrativas ou repulsivas, dependendo do seu formato. Se os meniscos do líquido formados ao redor de duas esferas forem ambos côncavos ou ambos convexos, a força capilar lateral será atrativa, forçando as esferas a se agruparem. Estas forças são denominadas de forças capilares de imersão, pois as esferas estão imersas no líquido.

O processo de auto-organização das esferas ocorre em dois estágios: i) formação de núcleos de cristalização onde as esferas são atraídas devido às forças capilares de imersão e ii) crescimento do cristal através do fluxo hidrodinâmico do solvente e, conseqüentemente, das esferas, causado pela evaporação do líquido. Este tipo de ordenamento é chamado de ordenamento convectivo e está representado na Figura 20.



Figura 20. Principais forças no processo de ordenamento convectivo das esferas. F é a forca capilar de imersão atrativa entre as esferas parcialmente imersas pelo líquido. F_h é a força hidrodinâmica que arrasta as esferas em suspensão para junto das esferas parcialmente imersas no líquido, o que é causado pelo fluxo hidrodinâmico devido à evaporação do solvente das regiões menos imersas.

O método de *spin-coating* consiste em posicionar o substrato, no nosso caso o ITO, sobre um disco girante (spin-coater). Em seguida, uma pequena quantidade de solução coloidal contendo as esferas (da ordem de 20 µl) é pipetada sobre o substrato. Então, o spin-coater, previamente programado, é ligado e inicia-se a rotação de forma a espalhar a solução por todo o substrato e promover o ordenamento das esferas. Portanto, além das forças descritas anteriormente, força capilar de imersão e a força hidrodinâmica causada pela evaporação do solvente, temos também uma força devido à rotação do substrato.

O processo de formação das máscaras por *spin-coating* possui uma hidrodinâmica mais complexa, pois envolve perdas da solução pelas bordas do substrato devido à rotação, e perdas do solvente por evaporação, gerando dois fluxos convectivos. A formação do cristal depende de um delicado balanco entre as taxas de perda por evaporação e rotação. A qualidade e espessura da máscara dependem dos parâmetros de aceleração angular, velocidade angular e tempo de rotação do spin-coater, além da natureza e viscosidade do solvente, concentração das esferas, temperatura e umidade locais. Uma vez estabelecido o balanço ideal entre todos estes parâmetros pode-se obter máscaras coloidais de alta qualidade e com reprodutibilidade.

Nesta dissertação utilizamos soluções coloidais aguosas de esferas monodispersas de poliestireno (PS) de 360 nm e 535 nm. Os substratos utilizados devem possuir baixo grau de rugosidade para permitir o auto-ordenamento das esferas. Substratos rugosos criam barreiras no movimento convectivo das esferas, formando máscaras coloidais de má qualidade. O ITO utilizado não apresentou este problema. Como o solvente é a água, a superfície do substrato deve ser

hidrofílica, para que a solução se espalhe da melhor forma possível e não seja jogada totalmente para fora do substrato durante a rotação.

Os substratos de ITO utilizados foram limpos da maneira descrita na seção 3.2.1, mas antes de serem utilizados no *spin-coater*, passaram por mais um processo, de forma a deixar suas superfícies bem hidrofílicas. Os substratos de ITO são imersos por 1 hora em um béquer com uma solução a 80° C com concentrações 5:1:1 de água DD, hidróxido de amônio (NH₄OH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), respectivamente. Em seguida, são mantidos em um béquer com água DD até o seu uso. Constatou-se que após uma hora a hidrofilicidade da superfície decai, e o substrato deve ser resubmetido ao processo descrito acima. Imediatamente antes da preparação da máscara, o ITO é seco com N₂ e posicionado no *spin-coater*.

O *spin-coater* utilizado é um modelo da Laurell WS-400B-NPP-Lite. Pode ser programado em até 50 passos, possui faixa de rotação até 10^4 rpm e aceleração máxima de 12240 rpm/s.

As máscaras coloidais foram fabricadas em dois passos, onde cada passo representa uma velocidade angular diferente (Figura 21). Cada passo pode ser programado com diferentes valores de acelaração angular, velocidade angular e tempo de rotação. O primeiro passo é o mais longo e é destinado à formação do auto-ordenamento na porção central da amostra, pois a taxa de evaporação é maior nesta região. O segundo passo ocorre com uma velocidade angular mais alta com o objetivo de lançar para fora da amostra o excesso de solvente, evitando assim que este retorne ao centro da amostra quando ela pare de girar.



Figura 21. Esquema com dois passos para a formação da máscara coloidal. A amostra sofre uma rápida aceleração angular até atingir a velocidade angular ω_1 onde permanece pelo tempo Δt_1 necessário para a formação do ordenamento das esferas. Após este processo a velocidade é elevada até a velocidade ω_2 para que o excesso de líquido seja expelido.

Os parâmetros para a formação das máscaras dependem fortemente das condições ambientais, como umidade e temperatura locais, pois estes determinam a taxa de evaporação do solvente. Todo o processo é realizado com o *spin-coater* dentro de uma capela de exaustão, onde tentamos reproduzir sempre as mesmas condições ambientais, mantendo o exaustor, ar condicionado e banho-maria sempre ligados.

As máscaras assim formadas são monocamadas com geometria hexagonal compacta, onde as esferas se tocam no plano equatorial, sendo que cada uma delas está rodeada por outras seis esferas. Após a fabricação no *spin-coater*, as máscaras coloidais são mantidas por, no mínimo, 24 h em uma estufa a 60°C, para consolidação da estrutura e evaporação da água residual. Em seguida, elas estão prontas para servir como molde para a nanoestruturação do material de interesse. A Figura 22 resume o processo de formação das máscaras coloidais.



Figura 22. Processo de formação das máscaras coloidais.

3.3.2 Eletropolimerização do PPy sobre as máscaras coloidais

O preenchimento dos interstícios das máscaras com o PPy é realizado por eletropolimerização. Este processo é realizado da forma descrita na seção 3.2, sendo que a única diferença é que, ao invés de utilizarmos apenas o ITO como eletrodo de trabalho, utilizamos ITO com a máscara coloidal depositada em cima.

Os filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] crescem de forma conformacional nos interstícios da máscara coloidal, formando uma fina película (~60 nm) ao redor das esferas de PS. Esta forma de crescimento é diferente do caso dos metais, que preenchem totalmente os interstícios da máscara e não apenas o entorno das esferas. A razão disto será discutida na seção de resultados e discussões. Através do número de ciclos da eletropolimerização podemos controlar o crescimento desta fina película ao redor das esferas, cobrindo-as totalmente ou apenas parcialmente, de acordo com o interesse de aplicação.

Após o crescimento dos filmes de polipirrol, as esferas de PS são dissolvidas quimicamente, através da imersão da amostra em tolueno por 1 hora. Depois as amostras são mergulhadas em álcool etílico para a remoção do resíduo de tolueno e abundantemente enxaguadas em água DD, estando prontas para a caracterização e aplicação. O resultado é uma rede composta por cascas ou semi-cascas esféricas de PPy, dependendo do grau de recobrimento das esferas pelo filme. Chamamos esta estrutura de rede microporosa de PPy, pois os poros dependem das esferas utilizadas na confecção das máscaras e neste caso foram esferas da ordem de 0,5 µm de diâmetro, ou membranas nanoestruturadas de polipirrol, pois a película formada ao redor das esferas é da ordem de 60 nm. A Figura 23 resume o processo de nanoestruturação do polipirrol.



Figura 23. Esquema do processo de formação das membranas nanoestruturadas de PPy.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta dissertação estamos interessados em avaliar o potencial de aplicação das membranas nanoestruturadas de PPy em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia e, portanto, faz-se necessário caracterizar suas propriedades morfológicas e eletroquímicas. Um eletrodo pode ser caracterizado por análises "*ex situ*" que fornecem resultados relacionados com a morfologia, estrutura e composição química do eletrodo, ou por análises "*in situ*" que permitem observar o comportamento do eletrodo imerso em uma solução eletrolítica. Esses dados são necessários para prever o comportamento do material quando em uso e para especificar suas aplicações.

3.4.1 Análises "ex situ"

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. É importante acompanhar, através de imagens topográficas das amostras, a qualidade das máscaras coloidais e filmes nanoestruturados produzidos, de forma a comparar a estrutura dos filmes nanoestruturados e compactos. Conhecer a espessura dos filmes é essencial para acompanhar o processo de eletropolimerização. Para tanto utilizamos as seguintes técnicas que serão descritas a seguir: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e perfilometria.

3.4.1.1 Microscopia óptica

Esta técnica foi utilizada para obter um rápido controle da qualidade das máscaras coloidais fabricadas, pois não exige nenhuma prévia preparação das amostras, como revestimento com ouro, e é realizada em condições ambientes, sem a necessidade de vácuo ou outras condições especiais. Portanto, assim que as máscaras eram produzidas elas eram analisadas no microscópio óptico, de forma a selecionar as melhores amostras.

Na microscopia óptica a amostra é iluminada por meio de uma fonte de luz. A intensidade luminosa é regulada através da abertura de um diafragma. O microscópio apresenta dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular. A ampliação consiste no grau de aumento da imagem em relação ao objeto. A ampliação total obtida com o microscópio óptico consiste no produto da ampliação da objetiva pela ampliação da ocular. O fator mais significativo para a obtenção de uma boa imagem não é a ampliação, e sim o poder de resolução, que corresponde à distância mínima que é necessária para que dois pontos possam ser distinguidos ao microscópio. Para o microscópio óptico essa distância é de $0,2 \mu m$.

O microscópio óptico utilizado foi um aparelho multiusuário do Departamento de Física da UFSC, da marca Leica modelo DM4500 P, dotado de lentes objetivas de 5x, 10x, 20x e 100x e lente ocular de 10x. O programa de aquisição das imagens é o IM50-Leica.

3.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento versátil, usado rotineiramente para a análise das microestruturas de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos envolvidos na obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. Com ele podem-se alcançar aumentos e poder de resolução muito superiores ao da microscopia óptica. Dependendo do material e do equipamento, pode-se atingir aumento de até $9x10^5$ vezes; mas, normalmente, na análise de materiais, o aumento é da ordem de 10000 vezes. O poder de resolução é da ordem de 2 a 5 nm. Portanto, para análises mais detalhadas dos filmes e máscaras coloidais, necessitamos utilizar o MEV.

Nesta técnica, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons primários. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações sobre a amostra, tais como topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição¹⁰.

Para a caracterização por MEV, foram utilizados nesta dissertação dois equipamentos diferentes. Um da marca Philips, modelo XL 30, pertencente ao LCM, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC e o outro da marca JEOL, modelo JSM-6390LV, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC¹¹.

¹⁰ Estas informações foram retiradas da apostila do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, disponível no site: www.materiais.ufsc.br/lcm

¹¹ www.lcme.ufsc.br

As amostras analisadas nestes microscópios foram recobertas com uma fina camada de ouro (mesmo as amostras condutoras) para obtenção de melhores imagens. Os operadores dos MEV foram os funcionários e bolsistas dos respectivos laboratórios ao qual o aparelho pertencia, apenas acompanhamos a análise.

3.4.1.3 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica é outra importante ferramenta na análise de superfície de materiais sólidos, com resolução que pode ser da ordem de nanômetros. Esta técnica foi utilizada principalmente para analisar a superfície dos filmes compactos de polipirrol produzidos ao longo desta dissertação.

O microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope* – AFM) consiste na varredura da superfície da amostra com uma ponta de prova de alguns micrometros de comprimento e menos de 100 Å de diâmetro, registrando a interação atômica dessa ponta com a amostra. Esta ponta de prova é fixada numa haste, denominada *cantilever*. Durante a varredura, um laser incide sobre o *cantilever*, na parte oposta à ponta e é refletido, sendo detectado por um fotodectetor. A posição da ponta varia conforme o relevo da superfície em estudo, fazendo com que o *cantilever* sofra uma deflexão. A medida da deflexão do *cantilever* é feita através das variações das posições do laser sobre o fotodetector, e permite a geração da imagem topográfica da superfície da amostra, fornecendo a rugosidade da superfície. A Figura 24 mostra um esquema do funcionamento do AFM.



Figura 24. Esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica. Fonte[107].

O AFM possui três modos de funcionamento de acordo com a distância mantida entre a ponteira e a amostra no momento da varredura: modo contato, não-contato e *Tapping Mode* (Intermitente). A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer. O *Tapping Mode* (modo intermediário entre o contato e o não-contato) é recomendado para obter imagens de materiais mais "macios" como, por exemplo, polímeros. Não é recomendado utilizar o modo contato para amostras "macias", porque a ponta pode danificar a amostra.

Nesta dissertação as imagens topográficas e a rugosidade da superfície dos filmes compactos de polipirrol foram obtidas pela caracterização no AFM, modelo Nanosurf Easyscan, pertencente ao Laboratório de Sistemas Anisotrópicos (LSA) do Departamento de Física da UFSC. A prof^a Marta E. R. Dotto operou o equipamento.

3.4.1.4 Perfilometria

Conhecer a espessura dos filmes é essencial para acompanhar o processo de eletropolimerização do polipirrol e assim obter uma relação direta entre a espessura e o número de ciclos do processo de eletropolimerização.

O princípio da perfilometria de contato é parecido com o AFM. Uma ponta móvel faz uma varredura na superficie da amostra, realizando movimentos verticais de acordo com o relevo da amostra, sendo que estes movimentos são detectáveis pelo aparelho. Com o auxílio de um programa é possível calcular as variações de altitude no filme.

As espessuras dos filmes foram medidas com o perfilômetro DEKTAK pertencente ao grupo de polímeros do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), USP. As medidas foram realizadas pelo pósdoutorando do LabSiN, Dr. Fernando R. de Paula, e pelo doutorando Washington da Silva Sousa do IFSC.

As medidas de espessura dos filmes foram obtidas fazendo um risco (com uma agulha) no meio das amostras formando, dessa maneira, um degrau, que corresponde à espessura do filme. Este risco deve ser suficientemente profundo para atingir a superfície do substrato, mas deve-se tomar cuidado para não riscar o substrato em si, tornando o degrau maior que a altura do filme. Durante a medida, a ponteira percorre a superfície do filme medindo o degrau entre o risco e a região vizinha que contém o filme, determinando deste modo sua espessura.

3.4.2 Análises "in situ"

As análises "*in situ*" permitem observar o comportamento eletroquímico dos filmes de polipirrol. Com o objetivo de analisar o potencial de aplicação destes filmes em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, foram realizadas análises eletroquímicas, tais como voltametrias cíclicas e curvas de carga/descarga.

Para a realização destas medidas, utilizamos uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, como descrita na Seção 3.2. Na análise do comportamento dos dopantes, IC ou ABTS, em solução, utilizamos o ITO como eletrodo de trabalho, imerso em um eletrólito aquoso contendo $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl e $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de IC ou ABTS(NH₄)₂. Para analisar os filmes de polipirrol nanoestruturados e compactos dopados, foi utilizado como eletrodo de trabalho o substrato de ITO previamente recoberto com estes filmes. O eletrólito, neste caso, foi uma solução aquosa apenas de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl [21].

3.4.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada na caracterização de eletrodos. Ela consiste na varredura do potencial elétrico a uma velocidade constante, medindo-se a corrente em função do potencial aplicado. Com ela é possível investigar a resposta eletroquímica dos filmes, avaliando suas propriedades redox e reversibilidade, características essenciais para aplicação em baterias recarregáveis.

O gráfico da corrente em função do potencial é conhecido como voltamograma. A maneira como os eixos são apresentados (crescente para direita ou esquerda) deve ficar explícita, para evitar confusões na sua interpretação. Nesta dissertação usaremos os eixos orientados com seus valores crescentes para a direita e para cima, e adotaremos a convenção de sinal negativo para corrente catódica (redução) e sinal positivo para corrente anódica (oxidação), conforme ilustrado na Figura 25.



Figura 25. Representação da convenção adotada nesta dissertação para representar os voltamogramas.

Na prática, a voltametria cíclica consiste na varredura do potencial a taxa (velocidade) constante partindo de um potencial inicial V₁ até um certo potencial V₂, quando então o sentido de varredura é invertido, voltando ao potencial V₁. Analisando a resposta da corrente, podemos obter informações sobre a cinética de transferência de elétrons e mecanismos das reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Na Figura 26a temos uma representação da variação do potencial com o tempo para uma voltametria cíclica, e na Figura 26b um gráfico da resposta da corrente em função do potencial aplicado de um típico sistema redox reversível, onde se pode observar a oxidação e redução das espécies eletroativas. As nomenclaturas da figura significam: i_{pa} e i_{pc} potenciais dos picos anódico e catódico, respectivamente; e E_{pa} e E_{pc} potenciais dos picos anódico e catódico, respectivamente. Para sistemas reversíveis a razão $|i_{pa}|/|i_{pc}|$ é aproximadamente 1 (1 no caso ideal).



Figura 26. Voltametria cíclica a)variação do potencial com o tempo. b) resposta da corrente em função do potencial aplicadopara um sistema redox reversível.

O potencial de redução do par redox $(E^{0'})$ fica exatamente entre os potenciais de pico anódico e catódico (equação 21).

$$E^{0'} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$
(21)

Variando a taxa de varredura do potencial podemos analisar como as correntes e potenciais de picos se comportam com estas mudanças, obtendo assim mais informações sobre a cinética das reações eletroquímicas. Para interpretá-las precisamos conhecer os mecanismos que participam destas reações. As explicações a seguir foram baseadas nas referências [63, 74, 85, 108].

As reações que ocorrem no eletrodo dependem das concentrações das espécies oxidadas e reduzidas presentes no eletrólito. Se a velocidade de transferência de elétrons é suficientemente rápida, estas concentrações (C_{ox} e C_{red}) na interface eletrodo/eletrólito podem ser descritas pela equação (22), que é uma forma adaptada da equação de Nernst (equação (6)).

$$\frac{C_{ox}(0,t)}{C_{red}(0,t)} = exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^{0'})\right] = exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i + vt - E^{0'})\right]$$
(22)

onde v é taxa de varredura do potencial em V/s, e E_i é o potencial inicial. Os outros símbolos têm o mesmo significado descrito anteriormente.

Quando as espécies eletroativas estão dissolvidas no eletrólito, a difusão se torna importante nos processos de transferência de elétrons. Inicialmente a concentração da espécie eletroativa é uniformemente distribuída em todo o volume do eletrólito. A partir da varredura do potencial as espécies próximas do eletrodo passam a ser 'consumidas' (oxidadas ou reduzidas), diminuindo a concentração destas na região próxima da interface eletrodo/eletrólito. Isto cria um gradiente de concentração, ou seja, existe uma diferença de concentração ao longo da distância do eletrodo (Figura 27). Este gradiente, afeta uma região, nas proximidades do eletrodo, que aumenta com o tempo, pois mais espécies vão sendo consumidas enquanto se propaga a frente difusiva.



Figura 27. Perfis de concentração das espécies eletroativas de acordo com a distância ao eletrodo. Percebe-se que o gradiente de concentração aumenta com o tempo de varredura, pois mais espécies são consumidas. Fonte [63]

Esta diferença de concentração gera a difusão das espécies da região mais concentrada para a menos concentrada. O fluxo de difusão (J) é dado pela Lei de Fick, equação (23).

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{23}$$

onde D é o coeficiente de difusão, e dC/dx é o gradiente de concentração da espécie oxidada ou reduzida ao longo da distância x até o eletrodo.

Trabalhando com as equações de Fick e de Nernst, chega-se a uma expressão para a corrente de pico de reações reversíveis, conhecida como equação de Randles-Sevcik (equação 24).

$$i_p = 0,4463nFA \left[\frac{nF}{RT}\right]^{1/2} C^* D^{1/2} v^{1/2}$$
(24)

onde A é a área do eletrodo e C^* é a concentração da espécie eletroativa no eletrólito. Para a temperatura ambiente, 25 °C, chega-se a equação (25).

$$i_p = (2,69 x \, 10^5) A n^{3/2} C^* D^{1/2} v^{1/2}$$
5)

 $\operatorname{com} A \operatorname{em} \operatorname{cm}^2$, $D \operatorname{em} \operatorname{cm}^2$ /s, $C^* \operatorname{em} \operatorname{mol/cm}^3$, $v \operatorname{em} V$ /s $e i_p \operatorname{em} A$.

A diferença entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) para processos difusivos é dada pela equação (26).

$$\Delta E_p = \frac{2.3 RT}{nF}$$
 e à 25° C $\Delta E_p = \frac{0.059}{n}$ (26)

A referência [108] ressalta que na prática ΔE_p é geralmente maior que este valor devido à efeitos tais como resistências na solução e interfaces.

Para sistemas reversíveis envolvendo espécies eletroativas adsorvidas na superfície do eletrodo, as condições envolvidas nas reações são diferentes daquelas aplicadas no caso das espécies dissolvidas no eletrólito. Neste caso o fluxo das espécies por difusão não é importante, pois as espécies já se encontram concentradas na superfície do eletrodo (adsorvidas). O pico de corrente é dado pela equação (27).

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma_{ox}$$
 e à 25°C $i_p = (9,40x10^5) n^2 v A \Gamma_{ox}$ (27)

Onde Γ_{ox} é a concentração superficial da espécie eletroativa no eletrodo, em mol/cm², conhecida como *surface coverage*. Percebe-se que neste caso a corrente de pico é diretamente proporcional à taxa de varredura e não à sua raiz quadrada como no caso dos processos difusivos.

Nos sistemas reversíveis a taxa de transferência de elétrons é suficientemente alta, sendo que a velocidade da reação é controlada apenas pela taxa de transferência de massa. Nos sistemas quasireversíveis, tanto a taxa de transferência de elétrons quanto a taxa de transferência de massa, são relativamente altas, e a velocidade da reação redox é controlada por estes dois processos. Nos sistemas irreversíveis a taxa de transferência de elétrons é relativamente baixa, sendo insuficiente para manter o equilíbrio de Nernst, e as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas na superfície do eletrodo não serão mais função apenas do potencial. Portanto, nestes sistemas não há a ocorrência de picos reversos.

No caso ideal de reversibilidade a separação entre os potenciais de pico anódico e catódico deveria ser zero ($\Delta E_p = E_{pa^-} E_{pc} = 0$). Para processos quasi-reversíveis os picos são mais separados do que o valor fornecido na equação (26) e os potenciais de pico variam com a taxa de varredura. Para processos irreversíveis o voltamograma apresenta apenas um pico. A Figura 28 mostra voltamogramas para sistemas reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis.


Figura 28. Voltamogramas para processos a) reversíveis b)quase-reversíveis e c) irreversíveis. Fonte [63].

Com base nestas informações, os dopantes IC e ABTS em solução foram analisados por voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varredura, sendo que os intervalos de potencial utilizados foram de - 0,4 V a 0,4 V vs SCE e de 0,2 V a 0,8 V vs SCE, respectivamente. Posteriormente, os filmes de polipirrol dopados com estas moléculas também foram caracterizados nestes mesmos intervalos de forma a analisar a incorporação dos dopantes e o seu comportamento redox na matriz polimérica.

3.4.2.2 Testes de Carga/Descarga

O desempenho eletroquímico dos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] foram analisados por testes de carga e descarga. Os eletrodos podem ser carregados a corrente constante ou potencial constante. Foi escolhido como forma de carregamento dos filmes o método potenciostático, em que o potencial é mantido constante em um certo intervalo de tempo, medindo-se a resposta da corrente com o tempo de carga.

Os filmes de PPy[IC] foram carregados por 10 minutos nos potenciais -0,1 V; -0,2 V; -0,3 V e -0,4 V vs SCE, de forma a analisar

qual o melhor potencial para o carregamento. Os filmes de PPy[ABTS] foram carregados por 10 minutos nos potenciais 0,6 V; 0,7 V; 0,8 V e 0,9 V vs SCE, com o mesmo objetivo.

Após o carregamento os filmes foram submetidos à descarga. Optou-se pelo método comumente utilizado na descarga dos eletrodos, a cronopotenciometria, também conhecida como método galvanostático. Neste método a corrente é mantida constante e avalia-se a resposta do potencial com o tempo de descarga. Para calcular a capacidade em (A.h) do eletrodo basta multiplicar a corrente pelo tempo de descarga.

A variação do potencial, que ocorre durante a descarga, deve ser controlada, fazendo com que a descarga finalize quando o potencial atinja o valor limite de funcionamento do eletrodo, pois um potencial maior começa a danificá-lo. Na prática, o potenciostato é programado com determinados valores limites (*cut-off*), acima ou abaixo dos quais o fluxo de corrente é cessado. Para os filmes de PPy[IC] foi utilizado o limite positivo de 0,4 V e negativo de -0,4 V, e para os filmes de PPy[ABTS] o limite de 0,9 V e 0 V vs SCE.

Nesta dissertação realizamos curvas de descarga com os filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] com as densidades de carga de 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mA/cm². Isto permite avaliar como a capacidade destes eletrodos se comporta com diferentes correntes de descarga. É importante ressaltar que o filme de PPy[IC] funciona como anodo no processo de descarga, portanto as densidades de corrente utilizadas na sua descarga são positivas, enquanto o filme de PPy[ABTS] funciona como catodo e, portanto, as densidades de corrente utilizadas na sua descarga devem ser negativas.

3.5 MONTAGEM DE UM PROTÓTIPO DE BATERIA

Após a caracterização individual dos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS], resolvemos avaliá-los juntos, montando um protótipo de bateria com estes dois filmes como eletrodos. O protótipo foi montado utilizando um separador entre os eletrodos de polipirrol. Este separador consistia em um filtro de fibra de vidro da Millipore, com microporos de 1,2 µm e 47 mm de diâmetro.

Os filmes de polipirrol previamente depositados sobre o ITO permaneceram sobre a haste de alumínio (Figura 18). O separador foi posicionado entre eles, formando um sanduíche (PPy[IC]/separador/ PPy[ABTS]). Foi tomado o devido cuidado para que as hastes de

alumínio não se tocassem o que geraria um curto-circuito no sistema. O sistema foi selado com fita dupla-face, deixando exposta apenas uma pequena parte de cada haste para a conexão no potenciostato, bem como uma parte do separador. Esta parte exposta do separador foi mergulhada em solução aquosa contendo $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, fazendo com que o eletrólito subisse por capilaridade.

O eletrodo de trabalho foi conectado à haste contendo o filme de PPy[ABTS] e o o contra-eletrodo à haste contendo o filme de PPy[IC]. O eletrodo de referência foi conectado junto ao contra-eletrodo e, portanto, neste sistema não há eletrodo de referência, a diferença de potencial é medida diretamente entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo.

A montagem descrita anteriormente foi submetida a testes de carga/descarga de forma a avaliar o seu desempenho. Um esquema de montagem deste protótipo é ilustrado abaixo.



Esquema de montagem do protótipo de bateria

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados experimentais obtidos durante este trabalho, buscando interpretá-los e discutir sua relevância e coerência perante alguns resultados já relatados na literatura.

4.1 ESCOLHA DOS DOPANTES

A escolha dos dopantes do filme de polipirrol foi realizada com base em três fatores: i) os dopantes precisavam ser aniônicos (carga negativa) para que fossem incorporados na matriz polimérica, pois a dopagem do polipirrol é do tipo-p, com a oxidação do polipirrol e conseqüente incorporação de ânions para manter a neutralidade de carga; ii) deveriam ser moléculas redox ativas, ou seja, moléculas com capacidade de se oxidarem e reduzirem de forma reversível, pois a reversibilidade é essencial em uma bateria recarregável; iii) deveriam apresentar potenciais de redução distintos, pois quanto maior a diferença entre os potenciais de redução dos eletrodos, maior será a tensão da bateria, e conseqüentemente, a energia disponível (equação (4)).

A referência [21] sugere o uso das moléculas IC e ABTS para a dopagem tipo-p do polipirrol, produzindo filmes com excelentes propriedades redox. Estas moléculas são conhecidas por apresentarem as características citadas acima e, por isso, foram nossa primeira opção de escolha como dopantes.

O primeiro passo foi confirmar suas propriedades eletroquímicas através de voltametrias cíclicas, de forma a verificar suas reversibilidades.

4.1.1 IC em solução

Voltametrias cíclicas foram realizadas em eletrólito aquoso contendo 0,2 mol.L⁻¹ de HCl e 2,5 x 10^{-4} mol.L⁻¹ de IC, utilizando ITO como eletrodo de trabalho (conforme descrito na seção *3.4.2*). A Figura 29 mostra um voltamograma cíclico deste sistema, realizado entre -0,4 V e 0,4 V vs SCE, com taxa de varredura de 100 mV/s. A resposta de corrente obtida na voltametria foi dividida pela área do eletrodo de trabalho, de forma a obter a densidade de corrente (j = i/A). O

voltamograma é apresentado com a densidade de corrente em função do potencial aplicado.

A partir dos dados do voltamograma obtém-se a razão entre as densidades de correntes de pico, em nosso caso, $|j_{pa}|/|j_{pc}|=0.94$, o que indica que a reação é reversível, pois o valor encontrado é suficientemente próximo de 1.



Figura 29.Voltamograma cíclico da molécula IC em solução $(2,5x10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$, em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl. Eletrodo de trabalho: ITO, taxa de varredura: 100mV/s.

Em solução a molécula IC se separa em cátions Na^+ e ânions IC com dois grupos sulfonatos (SO₃⁻). Os picos de corrente que aparecem neste voltamograma correspondem à oxidação e redução dos ânions IC. Neste sentido de varredura (de -0,4 V a 0,4 V), a oxidação ocorre primeiro e a redução depois, conforme o sentido das setas na Figura 29. A Figura 30 mostra estas reações. Observa-se que a molécula permanece com caráter aniônico (2 grupos SO₃⁻), tanto na sua forma reduzida quanto oxidada, satisfazendo o critério (possuir carga negativa) para servir de dopante ao polipirrol.



Figura 30. Representação do processo de oxidação e redução do ânion IC. Adaptado da fonte [21].

Como a molécula IC encontra-se dissolvida no eletrólito e dois elétrons participam da sua reação de oxidação ou de redução, o valor esperado para ΔE_p seria 0,029 V, se calculado pela equação (26), enquanto o valor obtido pelo voltamograma é 0,041 V. Ou seja, temos um maior alargamento entre os picos, 12 mV acima do valor calculado. Na referência [108] os autores relatam que geralmente é observado um ΔE_p na prática, maior que o calculado pela equação (26), fato por eles atribuído aos efeitos resistivos na solução e interfaces. O potencial de redução do par redox (equação 21), obtido através dos dados do voltamograma, é E^0 = -0,016 V vs SCE.

Realizando uma voltametria cíclica no sentido inverso (de 0,4 V a -0,4V) verifica-se que a redução ocorre primeiro e a oxidação depois. A Figura 31 mostra os voltamogramas cíclicos da molécula IC em solução para varreduras em sentidos opostos. Observa-se que os curvas são muito similares, o que revela um comportamento reversível em ambos sentidos de varredura.



Figura 31. Voltamogramas da molécula IC em solução, com varreduras a 100 mV/s, realizadas em sentidos contrários.

Para analisar a cinética das reações eletroquímicas, foram feitas diversas voltametrias com diferentes taxas de varredura, todas começando do potencial negativo para o positivo (Figura 32).



Figura 32. Voltamogramas da molécula IC em solução, com diferentes taxas de varredura.

Nota-se que os potenciais de pico permanecem os mesmos para diferentes taxas de varredura, sendo mais um indicativo de que o processo é reversível. Na Tabela 3 estão listadas as densidades de corrente dos picos anódico e catódico, para as diferentes velocidades de varredura. A razão entre os picos $|j_{pa}|/|j_{pc}|$ dos diferentes voltamogramas mostrou sempre um valor próximo de 1.

 Tabela 3. Dados da densidade de corrente dos picos anódico e catódico, obtidos pelos voltamogramas da Figura 32.

Velocidade de varredura	j _{pa}	j _{pc}	$ \mathbf{j}_{pa} / \mathbf{j}_{pc} $
(mV/s)	(mA/cm^2)	(mA/cm^2)	
5	0,027	-0,027	1
10	0,035	-0,037	0,95
25	0,064	-0,064	1
50	0,089	-0,090	0,99
75	0,109	-0,117	0,93
100	0,126	-0,134	0,94

Como a molécula IC está dissolvida no eletrólito, espera-se que as reações redox sejam controladas por processos difusivos, e as correntes de pico se comportem de acordo com a equação (25), ou seja, variem com a raiz quadrada da taxa de varredura. Aplicando o logaritmo à equação (25), chega-se a equação (28).

$$log(j_p) = log(2,69 x \, 10^8 n^{3/2} C^* D^{1/2}) + \frac{1}{2} log(v)$$
(28)

onde a densidade de corrente de pico, j_p , é dada em mA/cm², C* em mol/cm³, D em cm²/s e v em V/s. Um gráfico de log (j_p) em função de log (v) deve ser linear, com inclinação igual a 0,5. Além disso, a partir do coeficiente linear da reta é possível obter o coeficiente de difusão D da espécie eletroativa.

A Figura 33 mostra o gráfico em escala log-log de j_p em função de v, onde foram utilizados os valores dos picos anódicos (j_{pa}) da Tabela 3. Poderíamos ter utilizado os valores correspondentes aos picos catódicos, e o resultado seria praticamente o mesmo. Uma reta foi ajustada aos pontos experimentais fornecendo um coeficiente angular de (0,53 ± 0,02), valor bem próximo de 0,5, como era esperado. Portanto, a reação redox da molécula IC em solução se comporta como um processo predominantemente controlado por difusão.



Figura 33. Dependência dos picos de densidade de corrente anódica da molécula IC em solução, com a taxa de varredura.

A partir do coeficiente linear pode-se encontrar o coeficiente de difusão (D_{IC}) da molécula IC em solução, pois C* e n são conhecidos (C* = 2,5 x 10⁻⁷ mol/cm³ e n = 2). O valor encontrado foi D_{IC} = (5,3 ± 0,7) x10⁻⁶ cm²/s. Este valor é coerente com o valor de (6,0 ± 0,5)x10⁻⁶ cm²/s relatado na referência [109].

4.1.2 ABTS em solução

A molécula ABTS em solução foi analisada de forma análoga à molécula IC em solução. Voltametrias cíclicas foram realizadas em eletrólito aquoso contendo $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl e $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de ABTS, e utilizando ITO como eletrodo de trabalho. A Figura 34 mostra um voltamograma cíclico deste sistema, realizado entre 0,2 V e 0,8 V vs SCE, com taxa de varredura de 100 mV/s.



Figura 34. Voltamograma cíclico da molécula de ABTS em solução $(2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$, em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl. Eletrodo de trabalho: ITO, taxa de varredura: 100 mV/s.

A razão entre as densidades de correntes de pico foi 0,98 indicando que a reação é reversível. Em solução a molécula $ABTS(NH_4)_2$ se separa em cátions NH_4^+ e ânions ABTS, com dois grupos sulfonatos (SO₃⁻). Os picos de corrente que aparecem neste

voltamograma correspondem à oxidação e a redução dos ânions ABTS. Neste sentido de varredura (de 0,2 V a 0,8 V), a oxidação ocorre primeiro e a redução depois, conforme o sentido das setas na Figura 34. A Figura 35 mostra estas equações de oxidação e redução. De forma análoga ao IC, a molécula ABTS permanece com caráter aniônico (2 grupos SO_3) tanto na sua forma reduzida, quanto oxidada.



Figura 35. Representação do processo de oxidação e redução do ânion ABTS. Adaptada da fonte [21]

Como apenas um elétron participa da reação redox, o valor para ΔE_p seria 0,059 V, se calculado pela equação (26), enquanto o valor obtido pelo voltamograma é 0,066 V, uma diferença de apenas 7 mV. O potencial de redução do par redox (equação 21) obtido através dos dados do voltamograma é $E^{0^{\circ}}$ = 0,484 V vs SCE.

A voltametria no sentido inverso (de 0,8 V a 0,2V) fornece uma curva com o mesmo comportamento reversível, com a diferença que a redução ocorre primeiro que a oxidação. Para analisar a cinética das reações eletroquímicas, foram realizadas diversas voltametrias com diferentes taxas de varredura (Figura 36).

Nota-se que os potenciais de pico permanecem os mesmos para diferentes taxas de varredura, sendo mais um indicativo de que o processo é reversível. Na Tabela 4 estão listadas as densidades de corrente dos picos anódico e catódico, para as diferentes velocidades de varredura. A razão entre os picos $|j_{pa}|/|j_{pc}|$ dos diferentes voltamogramas, permaneceu próxima de 1.



Figura 36. Voltamogramas da molécula ABTS em solução, com diferentes taxas de varredura.

Tabela 4. Dados de densidade de corrente dos picos anódico e catódico, obtidos pelos voltamogramas da Figura 36.

Velocidade de	j_{pa}	j_{pc}	$ \mathbf{j}_{pa} / \mathbf{j}_{pc} $
varredura (mV/s)	(mA/cm^2)	(mA/cm^2)	
5	0,010	-0,011	0,91
10	0,015	-0,015	1
25	0,023	-0,024	0,96
50	0,033	-0,034	0,97
75	0,041	-0,042	0,98
100	0,047	-0,048	0,98

A Figura 37 mostra o gráfico em escala log-log de j_p em função de v, onde foram utilizados os valores dos picos anódicos (j_{pa}) da Tabela 4.



Figura 37. Dependência dos picos de densidade de corrente anódica da molécula ABTS em solução, com a taxa de varredura.

O coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais é $(0,512 \pm 0,007)$, portanto novamente temos um processo controlado pela difusão. Isto era esperado, pois as moléculas de ABTS encontram-se dissolvidas no eletrólito. A partir do coeficiente linear da reta e dos valores de C* e n (C* = 2,5 x 10⁻⁷ mol/cm³ e n = 1), calculou-se o coeficiente de difusão do ABTS (D_{ABTS}). O valor encontrado foi $D_{ABTS} = (5,3 \pm 0,2) \times 10^{-6}$ cm²/s, coincidentemente igual ao valor encontrado para o D_{IC} . Na referência [110] é relatado um valor de 3,2 x10⁻⁶ cm²/s para o coeficiente de difusão do ABTS. No entanto os autores não apresentam a incerteza associada à medida. Vale ressaltar que o valor encontrado por nós está na mesma ordem de grandeza do obtido na referência [110].

A Figura 38 mostra os voltamogramas da molécula ABTS e da molécula IC em solução (ambos realizados a uma taxa de 100 mV/s). Percebe-se claramente que as moléculas apresentam potenciais de redução distintos, característica necessária para a futura montagem da bateria, pois quanto maior a diferença de potencial entre os eletrodo maior será a energia disponível. O potencial de redução do par redox (E_0 °) encontrado para o IC e para o ABTS, foi respectivamente -0,016 V e 0,484 V vs SCE, uma diferença de 0,5 V. Além disso, observa-se que os picos de corrente do voltamograma do ABTS em solução são menores dos que os observados no IC em solução. Para uma voltametria

em 100 mV/s, a densidade do pico de corrente anódica do IC foi 0,126 mA/cm², enquanto do ABTS, foi 0,047 mA/cm², uma razão de j_{IC}/j_{ABTS} = 2,7. Como as duas moléculas tinham a mesma concentração em solução, e os coeficientes de difusão encontrados foram da mesma ordem de grandeza, então esta menor densidade de corrente de pico do ABTS em relação ao IC, provavelmente é devido ao fato de que apenas um elétron participa de cada etapa de suas reações redox, enquanto dois elétrons participam das reações redox do IC, levando a uma corrente maior.



Figura 38. Voltamograma cíclico da molécula de ABTS em solução $(2,5 \times 10^4 \text{ mol.L}^1)$ e da molécula IC em solução $(2,5 \times 10^4 \text{ mol.L}^1)$, em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl. Eletrodo de trabalho: ITO, taxa de varredura: 100 mV/s.

4.2 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PPy[IC] e PPy[ABTS]

Após a análise dos voltamogramas das moléculas IC e ABTS em solução, verificamos que elas satisfazem os critérios estipulados inicialmente para servirem de dopantes aos filmes de polipirrol: são aniônicas, redox ativas e possuem potenciais de redução distintos. Portanto, o próximo passo foi a síntese do polímero na presença destes dopantes.

Os filmes de polipirrol dopados com Indigo Carmim (PPy[IC]) ou ABTS (PPy[ABTS]) foram depositados sobre os substratos de ITO

através da eletropolimerização anódica. O método escolhido foi o potenciodinâmico, também conhecido por voltametria cíclica, em o que o filme é crescido por repetidas varreduras do potencial na região de oxidação do monômero. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada tanto para síntese do polímero quanto para a posterior caracterização deste. Portanto, para evitar confusões passaremos a chamar esta técnica por nomes diferentes, de acordo com o seu uso. Na síntese dos filmes poliméricos chamaremos de método potenciodinâmico, e na caracterização dos filmes, de voltametria cíclica.

Os filmes de PPy[IC] foram crescidos sobre o ITO em solução aquosa com 0,025 mol.L⁻¹ de IC e 0,2 mol.L⁻¹ de pirrol, através de diversos ciclos de 0 V a 0,65 V (vs SCE), a uma taxa de varredura de 100 mV/s . A Figura 39 mostra os 10 primeiros ciclos do processo de eletropolimerização potenciodinâmica de um filme de PPy[IC]. Observa-se, na região de 0 V a 0,5 V, um maior afastamento a cada ciclo entre as correntes de ida e volta, no entanto as correntes mais elevadas (acima de 0,5 V), que predominam no processo de eletropolimerização, permanecem praticamente iguais para os diversos ciclos.



Figura 39. Dez primeiros ciclos do processo de eletropolimerização potenciodinâmica do filme de PPy[IC].

Além das informações, tais como corrente e potencial, o potenciostato também fornece uma tabela com o tempo transcorrido. Integrando a corrente em função do tempo obtém-se a carga entregue em cada ciclo. A Figura 40 mostra como se comporta este fornecimento de carga durante a síntese do polímero nos primeiros 40 ciclos (são exemplificadas apenas algumas cargas).



Figura 40. Carga entregue em cada ciclo durante o processo de eletropolimerização do filme de PPy[IC]. (área eletroativa: 0,28 cm²)

Observa-se que, a partir do segundo ciclo, a carga fornecida em cada ciclo permanece praticamente constante, em torno de 1,28 mC (4,57 mC/cm²). Ou seja, quando integramos a corrente para obter a carga, o afastamento entre as correntes de ida e volta entre 0 V e 0,5 V, se anulam, e a carga obtida é predominantemente devido à região de corrente acima de 0,5 V. Como esta região não apresenta uma alteração significativa para os diferentes ciclos, a carga fornecida permanece a mesma.

A carga total envolvida no processo de eletropolimerização é igual à soma das cargas entregues em cada ciclo. A carga está relacionada com a quantidade de reações que ocorrem no eletrodo de trabalho, neste caso com a oxidação e conseqüente formação do filme polimérico. Quanto maior o número de ciclos, maior será a carga envolvida na síntese do polímero e maior a quantidade de PPy[IC]

depositada sobre o ITO. Portanto, o número de ciclos irá determinar a espessura do filme.

Filmes de PPy[IC] eletropolimerizados com diferentes números de ciclos foram analisados por perfilometria, através da qual suas espessuras foram obtidas. A Figura 41 mostra a relação entre a espessura dos filmes, em nanômetros, e o número de ciclos usados na suas sínteses. Observa-se que existe uma relação linear entre estas grandezas, o que era esperado, pois o número de ciclos controla a quantidade de carga do processo e, portanto, a quantidade de filme eletropolimerizado. Com esta relação, pode-se estimar a espessura dos filmes com um erro da ordem de 50 nm. Este erro é relativamente grande quando se trabalha com filmes muitos finos. No entanto, para filmes mais espessos, da ordem de micrômetros, este erro é praticamente desprezível.



Figura 41. Dependência da espessura dos filmes de PPy[IC] com o número de ciclos utilizados na eletropolimerização.

Os filmes de PPy[ABTS] também foram crescidos através de método potenciodinâmico. O intervalo de potencial escolhido para a síntese destes filmes foi inicialmente igual ao utilizado na síntese do PPy[IC], de 0 V a 0,65 V. No entanto, os filmes assim formados apresentavam baixa homogeneidade, com pequenas manchas e recobrimento não-uniforme. Como a concentração de dopante de 0,025

mol.L⁻¹ é relativamente baixa, faz-se necessária a aplicação de potenciais elevados para provacar uma migração razoável de íons ABTS que viabilizem a formação do polímero. Portanto, escolhemos outro intervalo de potencial. Este intervalo foi escolhido a partir dos resultados obtidos no voltamograma da molécula ABTS em solução (Figura 34), usando o mesmo critério adotado para a deposição dos filmes de PPy[IC], onde utilizamos o intervalo entre o potencial de redução do IC ($E_{IC}^{0^{\circ}}$ = -0,016 V) até um sobrepotencial de 0,65V acima deste valor , ou seja, de 0 V a 0,65 V (consideramos apenas a região positiva). Portanto, escolhemos depositar os filmes de PPy[ABTS] no intervalo de 0,5V a 1,15V (entre o potencial de redução do ABTS (E^{0°}= 0,484 V) até 0,65 V acima deste potencial).

Os filmes assim depositados eram aparentemente homogêneos e com recobrimento uniforme. No entanto, a densidade de carga fornecida apenas no primeiro ciclo, já era da ordem de 50 mC/cm². Esta densidade é alta demais para a futura nanoestruturação dos filmes (Seção 4.4), pois observamos que com apenas 1 ciclo já recobriríamos totalmente a máscara coloidal. Por isso, resolvemos utilizar um intervalo reduzido, de 0,5 V a 0,8 V, que fornece uma densidade de carga, no primeiro ciclo, da ordem de 15 mC/cm². Os filmes assim depositados apresentam um recobrimento uniforme e permitiram um melhor controle no processo de nanoestruturação dos filmes.

Assim. os filmes de PPv[ABTS] foram eletropolimerizados sobre ITO, em solução aquosa com $0.025 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$ de ABTS e $0.2 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$ de pirrol, através de diversos ciclos de 0,5 V a 0,8 V (vs SCE), a uma taxa de varredura de 100 mV/s. A Figura 42 mostra os 10 primeiros ciclos do processo de eletropolimerização potenciodinâmica de um filme de PPv[ABTS]. Observa-se um aumento no nível de corrente para cada ciclo de varredura. Os níveis de corrente dos ciclos durante a eletropolimerização do PPy[ABTS] são mais altos do que os níveis de eletropolimerização observados na do PPv[IC]. corrente Isto provavelmente ocorre porque a região de potencial escolhida para crescer os filmes de PPv[ABTS] (0,5 V a 0,8 V) é mais positiva do que a região do crescimento do PPy[IC] (0 V a 0,65 V), o que leva a uma de eletropolimerização do pirrol cinética mais rápida e conseqüentemente a uma corrente mais elevada.



Figura 42. Dez primeiros ciclos do processo de eletropolimerização potenciodinâmica do filme de PPy[ABTS].

A Figura 43 mostra a carga fornecida durante a síntese do polímero nos primeiros 40 ciclos (são exemplificadas apenas algumas cargas). A carga é obtida pela integração da corrente em função do tempo para cada ciclo.



Figura 43. Carga entregue em cada ciclo durante o processo de eletropolimerização do filme de PPy[ABTS]. (área eletroativa: 0,28 cm²)

Observa-se que o comportamento é diferente do caso do crescimento dos filmes de PPy[IC], onde a carga se mantinha constante a partir do segundo ciclo. Neste caso, tem-se um aumento da carga para cada ciclo, com uma leve tendência a se estabilizar a partir do 15° ciclo. Note que as cargas entregues em cada ciclo são mais elevadas que as cargas entregues nos ciclos do PPy[IC], assim como eram as correntes (uma é conseqüência da outra). A carga total entregue no processo de eletropolimerização é igual à soma das cargas entregues em cada ciclo.

O aumento observado no nível de corrente e na carga a cada ciclo, durante o processo de eletropolimerização do PPy[ABTS] pode ser um indicativo do aumento da área eletroativa do filme causada pela rugosidade do filme. Na Seção 4.3.1, medidas de microscopia de força atômica serão apresentadas, de modo a avaliar a rugosidade destes filmes. Na verdade, a alta velocidade de crescimento do filme na faixa de potencial escolhido para a sua polimerização, é provavelmente a causa da rugosidade do filme e o conseqüente aumento da corrente.

Filmes de PPy[ABTS], eletropolimerizados com diferentes números de ciclos, também foram analisados por perfilometria, e suas espessuras foram obtidas. A Figura 44 mostra a relação entre a espessura dos filmes, em nanômetros, com o número de ciclos usados na suas sínteses.



Figura 44. Dependência da espessura dos filmes de PPy[ABTS] com o número de ciclos utilizados na eletropolimerização.

Observa-se que existe uma relação linear entre estas grandezas na faixa de ciclos verificada, a qual corresponde praticamente à região de síntese onde a corrente se estabilizou. Com esta relação, pode-se estimar a espessura dos filmes. No entanto, o erro na estimativa é muito elevado, da ordem de 200 nm.

Percebe-se que os filmes de PPy[ABTS] são bem mais espessos que os filmes de PPy[IC] para um mesmo número de ciclos. Por exemplo, o filme PPy[IC] de 40 ciclos apresentou espessura igual a 230 nm, enquanto para o filme de PPy[ABTS] de 40 ciclos a espessura é igual a 3000 nm (valores experimentais), mais de 1 ordem de grandeza maior. Isto era esperado, devido às elevadas correntes observadas nos ciclos do PPy[ABTS] em comparação com o PPy[IC].

No processo de eletropolimerização dos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS], estes já crescem com os ânions (dopantes) incorporados na matriz polimérica. Nos intervalos de potencial utilizados, ocorre a oxidação do polipirrol, com a conseqüente incorporação dos ânions para neutralizar a carga. De acordo com a referência [61], o polipirrol, devido à sua oxidação, adquire uma carga positiva que se estende por 3 ou 5 unidades monoméricas. Como a estrutura de cada dopante, IC ou ABTS, inclui dois grupos sulfonatos (SO₃⁻), tanto em sua forma reduzida como oxidada, estas moléculas possuem duas cargas negativas disponíveis, neutralizando 6 a 10 unidades de pirrol, por vez. As referências [21, 111] estimaram, através da análise elementar dos filmes de PPy[ABTS] e PPy[IC], que a proporção de subunidadades de pirrol para os dopantes IC ou ABTS no filme polimérico dopado, era 10:1. Consideraremos esta proporção para os nossos filmes de PPy[ABTS].

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COMPACTOS

Nesta seção discutiremos as caracterizações morfológicas e eletroquímicas dos filmes compactos de PPy[IC] e PPy[ABTS]. A análise de espessura dos filmes já foi discutida na seção anterior.

4.3.1 Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura

As superficies dos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] foram analisadas através da microscopia de força atômica (AFM), de forma a

verificar sua rugosidade. As Figuras 45a e 45b mostram imagens de AFM da superfície dos filmes de PPy[IC] crescidos de 0 V a 0,65 V, com 11 e 40 ciclos, respectivamente. A rugosidade média quadrática (RMS) encontrada foi de 5 nm e 7 nm, respectivamente. Esta rugosidade é relativamente baixa e podemos considerar os filmes de PPy[IC] como homogêneos e lisos. O aumento do número de ciclos (aumento da espessura) afetou pouco a morfologia do filme, revelando um pequeno aumento de 2 nm na rugosidade média quadrática do filme de 11 ciclos em comparação ao filme de 40 ciclos. Ou seja, como a rugosidade dos filmes é praticamente desprezível, e não se altera significativamente com o número de ciclos, é de se esperar que a área eletroativa permaneça constante durante o processo de eletropolimerização dos filmes de PPy[IC], o que resulta na carga entregue a cada ciclo constante, observada na seção anterior.



Figura 45. Imagens de AFM das amostras a) PPy[IC] 11 ciclos de 0 V a 0,65 V, b)PPy[IC] 40 ciclos de 0V a 0,65 V.

A Figura 46a mostra uma imagem de AFM da superfície do filme de PPy[ABTS] crescido com 3 ciclos, de 0,5 V a 0,8 V. Este filme apresenta praticamente a mesma espessura do filme de 11 ciclos de PPy[IC], em torno de 50 nm, e ambos fornecem um filme nanoestruturado no equador das esferas de 535 nm de diâmetro que será discutido na Seção 4.4. A rugosidade média quadrática encontrada para este filme de PPy[ABTS] foi de 18 nm, bem superior às rugosidades dos filmes de PPy[IC]. A Figura 46b mostra uma imagem de AFM da superfície do filme de PPy[ABTS] crescido com 1 ciclo de 0,5 V a 1,15 V, cuja rugosidade encontrada foi de 41 nm.



Figura 46. Imagens de AFM das amostras a) PPy[ABTS] 3 ciclos de 0,5 V a 0,8 V e b) PPy[ABTS] 1 ciclo de 0,5 V a 1,15 V.

Pelas imagens das Figuras 45 e 46, e das rugosidades médias quadráticas fornecidas pelo AFM, percebe-se que os filmes de PPy[ABTS] são bem mais rugosos que o filmes de PPy[IC], provavelmente devido às altas correntes observadas no seu processo de eletropolimerização em comparação com as correntes observadas no caso do PPv[IC]. A corrente é uma medida da quantidade de reacões que ocorrem no eletrodo pelo tempo, portanto os filmes crescidos a uma corrente mais elevada são filmes com acelerado crescimento das cadeias poliméricas, ou seja, a taxa de crescimento dos filmes é muito grande. Seria de se esperar que a corrente e, conseqüentemente, a velocidade de crescimento dos filmes afetasse a sua morfologia, pois uma baixa taxa de crescimento permitiria o desenvolvimento de diversos pontos de nucleação, fazendo com que houvesse um recobrimento uniforme e compacto do substrato, formando filmes com superfícies pouco rugosas (lisas). Por outro lado, uma elevada taxa de crescimento dos filmes provocaria uma nucleação desordenada, formando filmes rugosos.

No entanto, não podemos confirmar esta hipótese a partir dos nossos dados, pois estamos comparando filmes poliméricos dopados com diferentes moléculas. A diferença observada na morfologia dos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] pode ser devida ao uso do IC em um filme e do ABTS no outro, e não pela diferença no nível de corrente durante a síntese.

Comparando filmes com o mesmo dopante, no caso o ABTS (Figuras 46a e 46b), crescidos em intervalos diferentes, verificamos que realmente o nível de corrente afeta a morfologia dos filmes. O filme de

PPy[ABTS], crescido entre 0,5 V e 1,15 V, apresenta uma densidade de corrente máxima no primeiro ciclo de aproximadamente 9 mA/cm² e rugosidade de 41 nm, enquanto o filme de PPy[ABTS], crescido com 3 ciclos no intervalo de 0,5 V a 0,8 V, apresenta uma densidade de corrente máxima no primeiro ciclo em torno de 6 mA/cm², e rugosidade de 18 nm. Ou seja, quanto maior a taxa de crescimento do filme, mais rugosa será a sua superfície.

As elevadas correntes observadas na síntese do filme de PPy[ABTS] crescido entre 0,5 V a 0,8 V, em comparação com as correntes na síntese do filme de PPy[IC], são a causa da alta rugosidade observada neste filme. Por outro lado, a rugosidade provoca um aumento na área eletroativa do filme e, consequentemente, aumenta os possíveis pontos de nucleação para o próximo ciclo de varredura, provocando um aumento na corrente. Ou seja, a rugosidade, que é um efeito da alta corrente na síntese do filme, também é a causa do aumento desta corrente nos ciclos subseqüentes. Portanto, a alta rugosidade dos filmes de PPy[ABTS] crescidos entre 0,5 V a 0,8 V, pode explicar o aumento de corrente e de carga observado a cada ciclo durante a sua síntese.

Um filme de PPy[ABTS], crescido com 40 ciclos no intervalo de 0,5 V a 0,8 V, também foi enviado para medidas no AFM, no entanto, não foi possível obter as medidas, provavelmente devido à alta rugosidade do filme. Para verificar isto, imagens de microscopia eletrônica de varredura foram tiradas das amostras de PPy[ABTS] com 3 ciclos e 40 ciclos (0,5 V a 0,8 V). As Figuras 47a e 47b mostram imagens do MEV com diferente aumentos, para os filmes de 3 ciclos e 40 ciclos, respectivamente.

Percebe-se claramente que o filme de PPy[ABTS] com 40 ciclos apresenta uma superficie bem mais rugosa e não homogênea, quando comparada à superficie do filme com 3 ciclos. Portanto, o aumento na corrente e na carga a cada ciclo, observados durante o processo de eletropolimerização dos filmes de PPy[ABTS], podem estar relacionados com o aumento da área eletroativa, causado pelo aumento na rugosidade do filme.



Figura 47. Imagens de MEV com diferentes aumentos dos filmes de PPy[ABTS] crescidos de 0,5 V a 0,8 V com: a) 3 ciclos, b) 40 ciclos.

4.3.2 Voltametrias Cíclicas

Os filmes de polipirrol dopados com IC ou ABTS foram caracterizados por voltametria cíclica, em solução aquosa contendo apenas 0,2 mol.L⁻¹ de HCl, sem a presença dos dopantes na solução, com o objetivo de analisar a incorporação dos dopantes na matriz polimérica, e verificar seus comportamentos redox.

4.3.2.1 PPy[IC]

Substratos de ITO, previamente recobertos com os filmes de PPy[IC], foram utilizados como eletrodo de trabalho. A Figura 48 mostra um voltamograma realizado entre -0,4 V a 0,4 V (vs SCE), à taxa de varredura de 100 mV/s, de um filme de PPy[IC] crescido com 40 ciclos de 0 V a 0,65 V. Para efeito de comparação, também é mostrado o voltamograma da molécula IC em solução (um aumento de 10 x foi necessário para facilitar a visualização).



Figura 48. Voltamograma do filme de PPy[IC] (crescido com 40 ciclos) e da molécula IC em solução $(2,5x10^{-4} \text{ mol}.\text{L}^{-1})$, em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl, à taxa de varredura de 100 mV/s.

Percebe-se a presença dos picos de redução e oxidação do IC quando da varredura do potencial do filme de PPy[IC]. Isto indica que as moléculas estão realmente presentes na matriz polimérica e que suas propriedades redox ainda podem ser observadas. O fato da molécula IC ser aniônica em ambas as suas formas, reduzida e oxidada, faz com que ela permaneça incorporada na matriz polimérica durante este processo.

A razão entre as densidades de corrente de pico para o voltamograma do filme de PPy[IC] foi de 1,09, indicando uma reversibilidade razoável. As reações de oxidação e redução são as mesmas descritas na Figura 30, só que neste caso a molécula IC não está dissolvida no eletrólito e sim confinada à superfície do polipirrol. Além disso, as densidades de corrente de pico observadas no voltamograma do PPy[IC] são aproximadamente 40 vezes maiores que as observadas no voltamograma do IC em solução. Nota-se, também, que o valor da densidade de corrente da linha de base (linha ao longo da qual a corrente praticamente não se altera, utilizada como referência para o cálculo das densidades de corrente de pico) do voltamograma do IC em solução. A densidade de corrente correspondente a esta linha está relacionada às cargas capacitivas na superfície do eletrodo, enquanto as densidades de

corrente de pico estão relacionadas às cargas faradaicas, resultantes das reações redox. Portanto, o filme de PPy[IC] mostrou maiores correntes capacitivas e faradaicas quando comparadas ao IC em solução. A elevada corrente faradaica indica que existe uma grande concentração de IC no filme polimérico.

O potencial de redução do par redox (equação 21), obtido através dos dados do voltamograma, foi de $E^{0} = -0.021$ V vs SCE, relativamente próximo do encontrado com a molécula em solução (-0,016 V). Percebe-se que os picos de densidade de corrente do PPv[IC] estão mais afastados do que os picos do IC em solução, $\Delta E_{p}(PPv[IC])=0.322$ V e ΔE_n (IC em sol)=0.041 V. Este grande afastamento é um indicativo de sistema quase-reversível. Como o IC está confinado ao polipirrol em todo volume do filme, os contra íons H⁺ que participam da reação redox do IC precisam penetrar (difundir) no filme de polipirrol para alcançar todos os IC. O filme polimérico é permeável e é um condutor iônico, portanto processos difusivos ocorrem no volume do filme, mas esta taxa de difusão é mais lenta do que no eletrólito, resultando em um maior afastamento dos picos. Além disso, a matriz polimérica pode sofrer distorções, como a incorporação de íons solvatados, devido à aplicação do potencial. Estes fatores causam um maior afastamento entre os picos e diminuem a capacidade de reversibilidade do sistema, transformandoo em um sistema quasi-reversível.

Para analisar a cinética das reações eletroquímicas, foram feitas diversas voltametrias, com diferentes taxas de varredura. A Figura 49 mostra estes voltamogramas para o filme de PPy[IC], crescido com 40 ciclos. Percebe-se que os potenciais de pico não permanecem os mesmos para as diferentes velocidades de varredura, sendo que a separação entre eles, ΔE_p , aumenta com o aumento da taxa de varredura (Tabela 5), constituindo mais um indicativo de que o sistema não é reversível, e sim quasi-reversível. Este comportamento é um comportamento típico de processo difusivo no volume do depósito.



Figura 49. Voltamogramas do filme de PPy[IC] (crescido com 40 ciclos) em $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, com diferentes taxas de varredura.

Na Tabela 5 estão listadas as j_{pa} , $j_{pc} e \Delta E_p$ para as diferentes velocidades de varredura. A razão entre os picos $|j_{pa}|/|j_{pc}|$ dos diferentes voltamogramas mostrou sempre um valor próximo de 1.

$\mathcal{J}_{\mathcal{J}}$							
Velocidade de	$\dot{\mathbf{j}}_{\mathrm{pa}}$	j _{pc}	$ \mathbf{j}_{pa} / \mathbf{j}_{pc} $	$\Delta E_{p}(V)$			
varredura (mV/s)	(mA/cm^2)	(mA/cm^2)					
5	0,390	-0,374	1,04	0,073			
10	0,776	-0,750	1,03	0,103			
25	1,786	-1,668	1,07	0,160			
50	3,153	-2,852	1,10	0,226			
75	4,282	-3,720	1,15	0,275			
100	4,974	-4,561	1,09	0,322			

Tabela 5. Dados de j_{pa} , j_{pc} e ΔE_p , obtidos pelos voltamogramas da Figura 49.

Como, neste caso, a molécula IC está confinada à uma região bem próxima do eletrodo (devido à sua incorporação na matriz polimérica) e não dissolvida em todo volume da solução, espera-se que as reações redox sejam controladas por processos adsortivos. Apesar do processo não ser perfeitamente reversível, esperamos que as correntes de pico se comportem de acordo com a equação (27), fornecida para sistemas reversíveis com o confinamento das moléculas redox ativas na superfície do eletrodo. Ou seja, as correntes devem variar linearmente 100 com a taxa de varredura. Aplicando o logaritmo à Equação (27), chegase à Equação (29).

$$log(j_{v}) = log(9,40 x \, 10^{8} n^{2} \Gamma_{ox}) + log(v)$$
⁽²⁹⁾

onde a densidade de corrente de pico, j_p , é dada em mA/cm², Γ_{ox} em mol/cm² e v em V/s. Um gráfico de log (j_p) em função de log (v) deve ser linear, com inclinação igual a 1. Além disso, partir do coeficiente linear da reta é possível obter a concentração superficial da espécie eletroativa no eletrodo (Γ_{IC}).

A Figura 50 mostra o gráfico em escala log-log de j_p em função de v, onde foram utilizados os valores dos picos anódicos (j_{pa}) da Tabela 5.



Figura 50. Dependência dos picos de densidade de corrente anódica com a taxa de varredura, para o filme de PPy[IC] com 40 ciclos.

Uma reta foi ajustada aos pontos experimentais fornecendo um coeficiente angular de $(0,86 \pm 0,03)$. Este valor é bem mais próximo de 1 do que de 0,5, indicando que as reações são predominantemente controladas pelo confinamento da molécula redox-ativa (IC) na superfície do eletrodo. É importante ressaltar que ainda existe difusão, mas esta ocorre agora no volume do filme polimérico e não no volume do eletrólito. Portanto, a região onde ocorre a difusão é relativamente próxima ao eletrodo (~100 nm), sendo que não temos mais um gradiente de concentração significativo, como antes era observado para a molécula diluída em solução. Por este motivo, o coeficiente angular está

mais próximo de 1 (processos adsortivos) do que de 0,5 (processos difusivos). A difusão no filme polimérico causa o maior afastamento entre os potenciais de picos.

A partir do coeficiente linear pode-se encontrar a concentração de IC na superficie do filme de polipirrol (Γ_{IC}). O valor encontrado foi de (1,0 ± 0,1) x 10⁻⁸ mol/cm². Na referência [109], a concentração superficial máxima encontrada para o IC no PMPP (poly[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridinium), foi de 6,4 x 10⁻⁸ mol/cm², e na referência [21], a concentração superficial do IC no filme de PPy[IC] foi de 1,5 x10⁻⁸ mol/cm². Portanto, apesar do nosso sistema não se comportar de forma perfeitamente reversível, o valor de Γ_{IC} encontrado por nós, através da equação (29) fornecida para sistemas absortivos reversíveis, é razoavelmente coerente com os valores relatados nestas referências.

A Figura 51 mostra voltamogramas realizados com velocidade de varredura de 100 mV/s, de filmes de PPy[IC] crescidos com diferentes números de ciclos. Nota-se que a densidade de corrente de pico depende do número de ciclos utilizados na síntese do filme, o que é análogo a dizer que depende da espessura dos filmes (pois a quantidade de dopantes no filme aumenta com o número de ciclos). Quanto mais espesso o filme maior é a densidade de corrente de pico observada.



Figura 51. Voltamogramas dos filmes de PPy[IC], crescidos com diferentes números de ciclos, em $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, com taxa de varredura de 100 mV/s.

O aumento da densidade de corrente de pico com a espessura dos filmes era esperado, pois filmes mais espessos possuem uma maior quantidade de moléculas IC disponíveis para participar do processo redox. Nota-se também, uma maior separação entre os potenciais de pico com o aumento da espessura dos filmes. Isto pode ser explicado pelo fato de que, nos filmes mais espessos, os contra-íons H⁺ precisam penetrar (difundir) uma distância maior no filme de polipirrol, do que nos filmes mais finos, demorando mais para consumir todos os íons IC e causando assim um maior afastamento entre as correntes de pico. Além disso, a transferência de elétrons deve ser mais rápida para filmes mais finos, pois a corrente deve percorrer uma menor espessura, enquanto nos filmes mais espessos, esta tem que percorrer uma distância maior, resultando em uma perda na taxa de transferência de elétrons. Portanto, os filmes mais espessos se afastam da situação ideal de reversibilidade, tornando-se sistemas quasi-reversíveis.

É importante ressaltar, que o fato do dopante permanecer incorporado na matriz polimérica durante o processo redox é a característica peculiar do dispositivo de armazenamento de energia sugerido pela referência [21] e que nos serviu de motivação. A proposta de dispositivo é uma bateria constituída por eletrodos dos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] onde o armazenamento de energia depende das reações de redução e oxidação dos dopantes presentes na matriz polimérica, sendo que o polímero não tem a sua dopagem alterada no processo. Esta forma de armazenamento é um misto entre as características das baterias comuns que dependem apenas das reações de oxidação e redução dos materiais ativos, e dos supercapacitores que dependem da dopagem/desdopagem dos polímeros condutores (incorporação e liberação dos dopantes da matriz polimérica pela oxidação e redução do polímero). Ou seja, a bateria proposta tem o seu princípio de armazenamento baseado em processos faradaicos dos dopantes redox-ativos, mas as reações eletroquímicas estão confinadas na superfície sem a difusão do materiais eletroativos. Para completar as reacões, os contra-íons H⁺ e Cl⁻ presentes no eletrólito neutralizam a carga dos dopantes sobre o eletrodo. A matriz polimérica fornece um ambiente condutor para os elétrons provenientes das reacões dos dopantes. Com isto, esparamos um dispositivo com alta densidade de energia e alta densidade de potência.

4.3.2.2 PPy[ABTS]

Substratos de ITO previamente recobertos com os filmes de PPy[ABTS] foram utilizados como eletrodo de trabalho. Os primeiros testes foram feitos com os filmes de PPy[ABTS] crescidos de 0,5 V a 1,15 V. Os voltamogramas destes filmes não mostravam os picos reversíveis. Aparecia apenas um pico de redução, razoavelmente coincidente com o pico catódico do ABTS em solução, porém o pico anódico não era visível. Na Figura 52 temos um voltamograma realizado entre 0 V e 0,85 V (vs SCE), à 100 mV/s, de um filme de PPy[ABTS], que foi crescido com 10 ciclos de 0,5 V a 1.15 V. Para efeito de comparação, também é mostrado o voltamograma da molécula ABTS em solução (um aumento de 20 x foi necessário para facilitar a visualização).



Figura 52. Voltamograma do filme de PPy[ABTS] (crescido com 10 ciclos de 0.5 V a 1.15 V) e da molécula ABTS em solução $(2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$, em 0.2 mol.L⁻¹ de HCl, à taxa de varredura de 100 mV/s.

Mesmo realizando a voltametria em um intervalo maior (para potenciais acima de 0,8 V), o pico de oxidação não era visível. Aparentemente, a molécula de ABTS estava presente no filme polimérico, mas de alguma forma sua capacidade redox estava sendo inibida. Fazendo vários testes para tentar detectar o pico anódico, verificamos que, após um pré-tratamento do filme o voltamograma passava a apresentar os picos anódicos e catódicos do ABTS. Este tratamento consistia em deixar o filme mergulhado no eletrólito, sob um potencial de 0,7 V vs SCE, por 10 minutos. A descoberta da necessidade deste pré-tratamento ocorreu após testarmos os filmes utilizando curvas de carga/descarga, as quais serão descritas na próxima seção (4.3.2). Nestes testes de descarga, utilizados para avaliar a capacidade de armazenamento de energia do eletrodo, os filmes necessariamente passam por um processo de carga antes da descarga. O carregamento pode ser à corrente ou potencial constantes. Na referência [50] é relatado o carregamento do filme de PPy[ABTS] por 10 min em 0,7 V, em solução aquosa com HCl. Inicialmente, repetimos este procedimento e, fazendo uma voltametria cíclica após este carregamento, ao invés de uma curva de descarga, percebemos o aparecimento dos picos reversíveis.

A Figura 53 mostra os voltamogramas realizados entre 0 V e 0,85 V (vs SCE), à 100 mV/s, do filme de PPy[ABTS], crescido com 10 ciclos de 0,5 V a 1,15 V, antes e após este pré-tratamento. Para efeito de comparação também é mostrado o voltamograma da molécula ABTS em solução.



Figura 53. Voltamograma do filme de PPy[ABTS] (crescido com 10 ciclos de 0,5 V a 1,15 V) antes e após o pré-tratamento do filme em 0,7 V por 10 min, em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl (taxa de varredura de 100 mV/s).

Percebe-se claramente a existência dos picos anódicos e catódicos do ABTS no voltamograma do filme de PPy[ABTS] com prétratamento, sendo que as densidades de corrente dos picos são maiores que as observadas no voltamograma do filme sem o pré-tratamento. A razão do filme ter seu caráter redox-ativo revelado apenas após o prétratamento ainda não está muito clara para nós. Este problema pode estar relacionado à elevada taxa de crescimento do filme de PPy[ABTS], ocasionando sua elevada rugosidade. O pré-tratamento do filme faz com que os íons presentes no filme rugoso e cheio de poros, possam se difundir em quantidade suficiente para permitir que o processo de oxidação/redução efetivamente ocorra.

Descobrimos esta necessidade de pré-tratamento dos filmes de PPy[ABTS], analisando os filmes crescidos de 0,5 V a 1,15 V. No entanto, como já explicado anteriormente, os filmes de PPy[ABTS] crescidos neste intervalo de potencial apresentam densidades de carga muito elevadas para a futura nanoestruturação dos filmes, por isso passamos a sintetizá-los em intervalo menor, entre 0,5 V e 0,8 V. Portanto, foi necessário analisar como se comportam os filmes de PPy[ABTS] crescidos neste novo intervalo. Obviamente, já partimos do pressuposto de que os filmes precisavam de um pré-tratamento para mostrarem comportamento reversível. Na próxima seção (4.3.3) mostraremos que o carregamento a 0,8 V por 10 min mostrou-se mais eficiente do que o carregamento a 0,7 V por 10 min. Desta forma, todos os filmes de PPy[ABTS], crescidos de 0,5 V a 0,8V, passaram por um pré-tratamento em 0,8 V por 10 min, em solução aquosa contendo 0,2 mol.L⁻¹ de HCl, antes de suas análises por voltametria cíclica.

A Figura 54 mostra um voltamograma realizado entre 0 V e 1 V (vs SCE), à 100 mV/s, do filme de PPy[ABTS], crescido com 7 ciclos de 0,5 V a 0,8 V. Para comparação, também é mostrado o voltamograma da molécula ABTS em solução.



Figura 54. Voltamograma do filme de PPy[ABTS] (crescido com 7 ciclos de 0,5 V a 0,8 V) e da molécula ABTS em solução, em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl, à taxa de varredura de 100 mV/s (o filme de PPy[ABTS] passou por um prétratamento em 0,8 V por 10 min).

Percebe-se a presença dos picos de redução e oxidação do ABTS quando da varredura do potencial do filme de PPy[ABTS]. Isto indica que as moléculas estão realmente presentes na matriz polimérica. O fato da molécula ABTS ser aniônica em ambas as suas formas, reduzida e oxidada, faz com que ela permaneça incorporada na matriz polimérica durante este processo.

Percebe-se que, neste voltamograma, o ponto inicial em que começa o processo de oxidação não é muito claro, e não existe uma linha de base nítida para calcular a j_{pa} . Por isso, utilizou-se a mesma linha de base para calcular j_{pc} e j_{pa} . A razão entre as densidades de corrente de pico, obtidas desta forma, foi de 0,90. As reações de oxidação e redução são as mesmas descritas na Figura 35, só que neste caso a molécula ABTS não está dissolvida no eletrólito, e sim confinada à superfície do polipirrol. As densidades de corrente de pico observadas no voltamograma do PPy[ABTS] são maiores que as observadas no voltamograma do ABTS em solução, indicando que existe uma grande concentração de ABTS na superfície do filme polimérico.

O potencial de redução do par redox (equação 21), obtido através dos dados do voltamograma, foi de $E^{0^{\circ}}=0,478$ V vs SCE, relativamente

próximo do encontrado com a molécula em solução (0,484 V). Percebese que os picos de corrente do PPy[ABTS] estão um pouco mais afastados do ABTS aue os picos do em solução. $\Delta E_{p}(PPy[ABTS])=0.095$ V e $\Delta E_{p}(ABTS \text{ em sol})=0.066$ V. Este afastamento é bem menor do que o observado no caso do PPy[IC], indicando que o PPv[ABTS] apresenta comportamento mais próximo de um sistema reversível. Isto pode ser justificado pelo fato de que o filme de PPy[IC] é mais compacto que o filme de PPy[ABTS] (bem rugoso e poroso), portanto a difusão é mais lenta no filme compacto do que no filme poroso, resultando em um maior afastamento dos picos para os voltamogramas do filme de PPv[IC].

Para analisar a cinética das reações eletroquímicas, foram feitas diversas voltametrias com diferentes taxas de varredura (antes de cada voltametria os filmes passaram pelo pré-tratamento descrito anteriormente). A Figura 55 mostra estes voltamogramas para o filme de PPy[ABTS], crescido com 7 ciclos de 0,5 V a 0,8 V.



Figura 55. Voltamogramas do filme de PPy[ABTS] (crescido com 7 ciclos de 0,5 V a 0,8 V) em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl, com diferentes taxas de varredura.

Os potenciais de picos e a separação entre estes, ΔE_p , sofrem uma pequena variação com a taxa de varredura. No entanto, estas variações são aleatórias e não apresentam nenhuma relação linear com a variação da taxa de varredura. Isto pode ter sido causado pelo fato dos filmes
passarem por um pré-tratamento antes de cada voltametria. Os valores para ΔE_p (Tabela 6), são no máximo 0,030 V acima do encontrado para o ABTS em solução (0,066 V), indicando novamente que os filmes de PPy[ABTS] possuem um melhor comportamento reversível quando comparados com os filmes de PPy[IC]

Na Tabela 6 estão listadas as j_{pa} , $j_{pc} e \Delta E_p$ para as diferentes velocidades de varredura. É importante ressaltar, novamente, que o ponto inicial do processo de oxidação não é muito claro nestes voltamogramas e não existe uma linha de base nítida para calcular a j_{pa} . Por isso, em alguns casos utilizou-se a mesma linha para calcular a j_{pc} e j_{pa} . A razão entre os picos $|j_{pa}|/|j_{pc}|$ dos diferentes voltamogramas mostrou uma razoável discrepância do valor 1. No entanto, não podemos afirmar que isso seja um indicativo de perda na reversibilidade do sistema, pois os valores de j_{pa} não são precisos.

Velocidade de	j _{pa}	j_{pc}	$ \mathbf{j}_{\mathrm{pa}} / \mathbf{j}_{\mathrm{pc}} $	ΔE_p
varredura (mV/s)	(mA/cm^2)	(mA/cm^2)		-
5	0,022	-0,019	1,15	0,092
10	0,044	-0,046	0,96	0,092
25	0,122	-0,129	0,95	0,046
50	0,232	-0,267	0,87	0,062
75	0,310	-0,371	0,83	0,078
100	0,373	-0,430	0,90	0,095

Tabela 6. Dados de j_{pa} , $j_{pc} e \Delta E_p$, obtidos pelos voltamogramas da Figura 55.

Novamente, temos a molécula redox-ativa (dopante) confinada à uma região bem próxima do eletrodo e não dissolvida em todo volume da solução, portanto, espera-se que as reações redox sejam controladas por processos adsortivos (pois agora a difusão ocorre na matriz polimérica, cuja espessura é insignificante quando comparada ao volume da solução). A Figura 56 mostra o gráfico em escala log-log de j_p em função de v, onde neste caso, foram utilizados os valores dos picos catódicos (j_{pc}) da Tabela 6, pois seus valores foram obtidos de forma mais confiável do que os j_{pa} .



Figura 56. Dependência dos picos de densidade de corrente catódica com a taxa de varredura para o filme de PPy[ABTS](7 ciclos de 0,5 V a 0,8 V).

Uma reta foi ajustada aos pontos experimentais fornecendo um coeficiente angular de $(1,06 \pm 0,05)$, indicando que as reações são predominantemente controladas pelo confinamento da molécula redoxativa (ABTS) na superfície do eletrodo.

A concentração de ABTS na superfície do filme de polipirrol (Γ_{ABTS}) foi obtida a partir do coeficiente linear da reta. O valor encontrado foi de (6 ± 1) x 10⁻⁹ mol/cm², praticamente cinco vezes menor do que o valor relatado na referência [21], onde a concentração superficial do ABTS no filme de PPy[ABTS] foi de 2,9 x10⁻⁸ mol/cm². Este valor também é menor do que o Γ_{IC} encontrado anteriormente, (1,0 ± 0,1) x10⁻⁸ mol/cm².

4.3.3 Testes de carga/descarga

Um parâmetro muito importante na caracterização de sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia é a grandeza denominada capacidade nominal, ou simplesmente capacidade, que mede a quantidade de carga que o sistema pode armazenar. Objetivando caracterizar os filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] e verificar suas capacidades nominais para sua futura aplicação como eletrodos de uma bateria, realizamos diversos testes de carga e descarga nestes filmes.

4.3.3.1 PPy[IC]

Quando da montagem da bateria com nossos filmes poliméricos, os filmes de PPy[IC] funcionarão como o anodo da bateria (modo de descarga), pois o potencial de redução do par redox do IC (-0,016 V) é menor do que do ABTS (0,484 V). Portanto, durante a descarga o IC presente no filme de PPy[IC] será oxidado. Como as reações redox do filme de PPy[IC] são reversíveis, então pode-se carregá-lo através da aplicação de um potencial abaixo do potencial redox do IC, de forma a causar a redução das moléculas que foram consumidas na descarga, restaurando a composição inicial do eletrodo.

Substratos de ITO previamente recobertos com os filmes de PPy[IC] foram utilizados como eletrodo de trabalho. Para o carregamento dos eletrodos, utilizamos o método potenciostático, em que o potencial é mantido constante durante um certo intervalo de tempo, medindo-se a resposta da corrente. Com base na referência [50] utilizamos o tempo de carregamento de 10 min. Portanto, os filmes de PPy[IC] foram carregados por 10 min sob potenciais catódicos de -0,1 V; -0,2 V; -0,3 V e -0,4 V vs SCE, em solução aquosa contendo 0,2 mol.L⁻¹ de HCl. A Figura 57 mostra as curvas de carga nestes potenciais para um filme de PPy[IC] também é apresentado, mostrando que os potenciais escolhidos para os testes de carga estão na região abaixo do pico catódico do IC e, portanto, são todos potenciais que causam a redução da molécula IC.



Figura 57. Resposta da corrente em função do tempo dos processos de carga em diferentes potenciais do filme de PPy[IC] (crescido com 15 ciclos de 0 V a 0,65 V), em solução aquosa com 0,2 mol.L⁻¹ de HCl.

Percebe-se que os carregamentos à -0.3 V e -0.4 V apresentaram respostas de corrente bem parecidas. Os níveis de saturação das correntes catódicas nestes carregamentos foram os mais elevados, em torno de -3.5 µA, indicando a existência de um maior número de reações de redução do IC nestes processos de carga. Estas curvas apresentam uma elevada corrente catódica inicial (correntes negativas). que decai rapidamente até 50 s, a partir da qual se mantêm razoavelmente constantes. Isto indica que, inicialmente, um grande número de moléculas ICs foram reduzidas, e, a partir de 50 s, um número aproximadamente constante de moléculas passou a ser reduzido em intervalos de tempos iguais, revelando correntes constantes. Os carregamentos em -0,1 V e -0,2 V apresentam baixas correntes iniciais e baixos níveis de saturação das correntes, quando comparados com os outros carregamentos. Portanto, é de se esperar que os carregamentos à -0.3 V e -0.4 V sejam os mais eficientes. Para verificar isto, os filmes de PPy[IC] carregados sob diferentes potenciais foram submetidos aos mesmos processos de descarga.

O método de descarga escolhido foi a cronopotenciometria, onde a corrente é mantida constante e avalia-se a resposta do potencial com o tempo de descarga. A Figura 58 mostra curvas de descarga, com densidade de corrente constante de 0,1 mA/cm², para diferentes potenciais de carregamento do filme de PPy[IC]. O tempo, na abcissa do gráfico, foi convertido para capacidade, em μA . h, através de sua multiplicação pela corrente de descarga. Limitamos a descarga à região do pico de oxidação do IC, onde estabelecemos o limite superior do potencial em 0,4 V.



Figura 58. Curvas de descarga à densidade de corrente constante de 0,1 mA/cm^2 , para diferentes potenciais de carregamento (tempo de carregamento: 10 min) do filme de PPy[IC] (crescido com 15 ciclos), em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl.

A partir do instante em que a densidade de corrente de 0,1 mA/cm² é imposta ao sistema, têm início as reações de oxidação do IC no filme de PPy[IC]. Com o decorrer do experimento, as moléculas vão sendo oxidadas e ocorre uma diminuição nas moléculas disponíveis para as reações. O potencial varia de forma a manter a corrente constante. Quando o potencial ultrapassa o potencial do pico anódico, praticamente todas as moléculas são consumidas, e os processos no eletrodo não podem ser mais mantidos pela oxidação do IC, por isso observa-se uma mudança abrupta do potencial. Esta mudança é observada na Figura 58 a partir do potencial de 0,05 V.

Percebe-se que o carregamento em -0,3 V é o que apresentou melhor resposta na curva de descarga, fornecendo uma maior capacidade durante toda curva, sendo a capacidade máxima fornecida na

descarga igual a 0,28 μ A.h. Desde então, passamos a adotar para todos os filmes de PPy[IC] o carregamento em -0,3 V por 10 min.

Visando analisar como a capacidade dos filmes de PPy[IC] se comporta com diferentes correntes de descarga, realizamos curvas de descarga com estes filmes sob densidades de carga de 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mA/cm², apresentadas na Figura 59.



Figura 59. Curvas de descarga do filme de PPy[IC] (crescido com 15 ciclos) à diferentes densidade de corrente.

Todas as curvas apresentam o mesmo perfil. No entanto, observase que a densidade de corrente imposta na descarga afeta a capacidade do filme. Quanto maior a densidade de corrente, menor foi a capacidade observada na curva de descarga. Correntes mais elevadas levam a descargas em menores tempos, e impõem ao sistema que as reações de oxidação do IC no filme de polipirrol ocorram rapidamente, o que diminui a eficiência do eletrodo. Este comportamento é análogo ao caso das voltametrias com altas taxas de varredura, onde se observava um maior afastamento dos picos indicando uma perda na reversibilidade do sistema.

4.3.3.2 PPy[ABTS]

Os filmes de PPy[ABTS] funcionarão como catodo no processo de descarga da bateria Portanto, durante a descarga o ABTS presente no filme polimérico será reduzido. Como as reações redox do filme de PPy[ABTS] são reversíveis, então pode-se carregá-lo através da aplicação de um potencial acima do potencial redox do ABTS, de forma a causar a oxidação das moléculas que foram consumidas na descarga.

Substratos de ITO previamente recobertos com os filmes de PPy[ABTS] foram carregados por 10 minutos em potenciais anódicos de 0,6 V; 0,7 V; 0,8 V e 0,9 V vs SCE, em solução aquosa contendo 0,2 mol. L^{-1} de HCl. A Figura 60 mostra as curvas de carga nestes potenciais.



Figura 60. Resposta da corrente em função do tempo dos processos de carga em diferentes potenciais do filme de PPy[ABTS] (crescido com 40 ciclos de 0,5 V a 0,8 V), em solução aquosa com 0,2 mol.L⁻¹ de HCl.

Um voltamograma a 100 mV/s do filme de PPy[ABTS] também é exposto, mostrando que os potenciais escolhidos para os testes de carga estão na região acima do pico anódico do ABTS e, portanto, são todos potenciais que causam a oxidação do ABTS.

O carregamento em 0,8 V é o que apresenta maior corrente anódica de saturação, em torno de 0,12 mA, indicando a existência de um maior número de reações de oxidação do ABTS neste processo de carga. Sua curva apresenta elevada corrente anódica inicial (corrente positiva), que decai rapidamente até 50 s, a partir do qual se mantém razoavelmente constante. Os carregamentos em 0,6 V e 0,7 V apresentam baixas correntes iniciais e baixos níveis de saturação das correntes, e o carregamento em 0,9 V apresenta uma curva com comportamento anômalo, com decaimento contínuo da corrente. Portanto, é de se esperar que o carregamento em 0,8 V seja o mais eficiente. Para verificar isto, os filmes de PPy[ABTS], carregados sob estes diferentes potenciais, foram submetidos aos mesmos processos de descarga.

A Figura 61 mostra curvas de descarga, com densidade de corrente constante de -0,5 mA/cm², para diferentes potenciais de carregamento do filme de PPy[ABTS]. Utilizamos esta densidade de corrente de descarga, mais alta que a utilizada para o filme de PPy[IC], pois usando -0,1 mA/cm³ a descarga ocorria muito lentamente, demorando demais para a realização das medidas. Limitamos a descarga à região do pico de redução do ABTS, estabelecendo o limite inferior do potencial em 0 V.



Figura 61. Curvas de descarga à densidade de corrente constante de -0,5 mA/cm^2 , para diferentes potenciais de carregamento do filme de PPy[ABTS] (crescido com 40 ciclos), em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl.

O comportamento das curvas, é análogo ao descrito para o PPy[IC], com a diferença de que, neste caso, ocorre redução do ABTS. Ou seja, a partir do instante em que a densidade de corrente de -0,5 mA/cm² é imposta ao sistema, têm início as reações de redução do ABTS no filme de PPy[ABTS]. Com o decorrer do experimento, as moléculas vão sendo reduzidas e ocorre uma diminuição nas moléculas disponíveis para as reações. O potencial varia de forma a manter a corrente constante. Quando o potencial ultrapassa o potencial do pico catódico, praticamente todas as moléculas são consumidas, e o processos no eletrodo não podem ser mais mantidos pela redução do ABTS, por isso observa-se uma mudança abrupta do potencial. Esta mudança é observada na Figura 61 abaixo do potencial de 0,4 V.

Percebe-se que o carregamento em 0,8 V é o que apresentou melhor resposta na curva de descarga, fornecendo uma maior capacidade durante toda curva quando comparado com a descarga dos filmes carregados em 0,7 V e 0,6 V. A descarga do filme carregado em 0,9 V apresenta um comportamente estranho, pois possui uma maior capacidade do que as outras curvas até 0,35 V, sendo que abaixo deste potencial sua eficiência decai. Este comportamento anormal, tanto no carregamento quanto na descarga, para as curvas de 0,9 V, é um indício de que este potencial é elevado demais e está provocando uma alteração na estrutura do filme. Observa-se no voltamograma em destaque da Figura 60, que neste potencial existem correntes anódicas que não estão relacionadas com a oxidação do ABTS.

Portanto, passamos a adotar para todos os filmes de PPy[ABTS] o carregamento em 0,8 V por 10 min. Para analisar como a capacidade destes filmes se comporta com diferentes correntes de descarga, realizamos curvas de descarga sob densidades de -0,1; -0,25; -0,5 e -1,0 mA/cm². A Figura 62 mostra estas curvas para um filme de PPy[ABTS] crescido com 7 ciclos de 0,5 V a 0,8 V.

Todas as curvas apresentam comportamento semelhante. No entanto, assim como foi observado para os filmes de PPy[IC], a densidade de corrente imposta na descarga afeta a capacidade do filme. Quanto maior a densidade de corrente menor foi a capacidade observada na curva de descarga.



Figura 62. Curvas de descarga do filme de PPy[ABTS] (crescido com 7 ciclos) à diferentes densidade de corrente.

4.4 FILMES NANOESTRUTURADOS DE PPy[IC] e PPy[ABTS]

Um dos objetivos deste trabalho é fabricar os filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] na forma de membranas nanoestruturadas com alta qualidade de ordenamento, de forma a verificar se a nanoestruturação otimiza a capacidade de armazenamento de carga destes filmes. Nesta seção, serão descritos os resultados obtidos na nanoestruturação destes filmes.

4.4.1 Máscaras Coloidais

As máscaras coloidais utilizadas neste trabalho foram produzidas sobre substrato de ITO a partir de soluções coloidais de esferas de poliestireno (PS) de 535 nm e 360 nm de diâmetro. Elas foram fabricadas conforme descrito na Seção 3.3.1. As máscaras assim formadas são monocamadas com geometria hexagonal compacta, onde as esferas se tocam no plano, sendo que cada uma delas está rodeada por outras seis esferas.

Para que estas máscaras servissem como molde para a futura nanoestruturação dos filmes de polipirrol, elas deveriam passar por uma análise prévia de sua qualidade, a partir da qual se verifica a eficiência no ordenamento das esferas. O LabSiN já dominava o processo de fabricação das máscaras coloidais sobre substrato de silício, no entanto, foi preciso fazer algumas adaptações nos parâmetros de fabricação das máscaras para o uso do ITO como substrato.

O processo de escolha dos parâmetros ideais ocorre através da análise das imagens de microscopia óptica das máscaras coloidais produzidas. Quando as esferas estão ordenadas de forma hexagonal compacta, os feixes de luz refletidos pelas esferas são do mesmo comprimento de onda, e observamos uma região de coloração bem homogênea. Defeitos, como a existência de esferas sobre a primeira camada (ilhas) ou o agrupamento não compacto das esferas, causam reflexões em outros comprimentos de onda, e por isso podem ser distinguidos da região bem ordenada. Para as esferas de 535 nm de diâmetro, o aumento máximo do microscópio óptico utilizado, 1000x, fornece imagens em que é possível observar com detalhes o ordenamento das esferas. Com base nestas informações, variamos os parâmetros de fabricação das máscaras até obter amostras com a qualidade necessária.

A Figura 63 mostras imagens do microscópio óptico com aumentos de 50x e 1000x de uma máscara coloidal fabricada com esferas de 535 nm de diâmetro..



Figura 63. Imagens ópticas de uma máscara coloidal formada com esferas de 535 nm de diâmetro com aumento de a) 50x, b) 1000x.

No aumento de 50x, a coloração rosada equivale à região de monocamada hexagonal compacta das esferas, e a coloração azul à existência de esferas sobre a primeira camada, defeito este chamdado de

ilha. Uma máscara coloidal com este perfil é considerada de boa qualidade, pois a maior parte dela é rosada, indicando grandes regiões de monocamada hexagonal compacta. No aumento de 1000x (Figura 63b) é possível observar os vários domínios das regiões de ordenamento, e em destaque as ilhas

O mesmo critério foi utilizado para as máscaras coloidais com esferas de 360 nm de diâmetro, sendo que neste caso a coloração da monocamada hexagonal compacta é esverdeada. Máscaras coloidais de boa qualidade foram fabricadas com ambos os tamanhos de esferas. A Figura 64, mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de uma de máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro, onde pode-se observar com detalhes o ordenamento hexagonal compacto das esferas.



Figura 64 Imagens de MEV de uma máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro.

4.4.2 Nanoestruturação do Filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS]

Os filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] foram nanoestruturados através de sua eletrodepolimerização nos interstícios das máscaras coloidais.

As curvas de eletropolimerização dos filmes poliméricos sobre os substratos de ITO com a máscara coloidal apresentaram o mesmo perfil das curvas observadas na eletropolimerização em que se utiliza o substrato de ITO livre. Na dissertação de mestrado de Éverton F. Jasinski foi observado que o filme de PPy[Cl] não preenchia de maneira compacta os interstícios da máscara, mas crescia acompanhando a superfície das esferas, formando ao redor destas uma fina película com

espessura de cerca de 60 nm. Esta forma de crescimento é diferente do caso de filmes nanoestruturados metálicos, que preenchem totalmente os interstícios da máscara e não apenas o entorno das esferas. Em nossas membranas nanoestruturadas de PPy[IC] e PPy[ABTS] também observamos o crescimento conformacional do filme ao redor das esferas de PS, formando uma película de mesma espessura da membrana de PPv[Cl]. Este crescimento conformacional foi relatado por Bartlett [112], onde filmes nanoestruturados de polímeros condutores (polipirrol, polianilina e politiofeno) foram fabricados sobre substratos de ouro. Denkov [106] relatou que as partículas de poliestireno, quando na presença de solução aquosa, possuem uma carga superficial negativa devido à dissociações de grupos ionizáveis na sua superfície. Portanto, uma possível explicação para este crescimento conformacional, é que o crescimento do polímero é guiado por interações eletrostáticas entre as esferas de poliestireno e os anéis de pirrol em solução, fazendo com que a polimerização ocorra preferencialmente na superfície das esferas, levando a um "efeito pele".

Pelo número de ciclos da eletropolimerização dos nossos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS], podemos controlar o crescimento da película ao redor das esferas, cobrindo-as totalmente ou apenas parcialmente, de acordo com o interesse de aplicação. A Figura 65 mostra imagens de MEV de membranas nanoestruturadas de PPy[IC] crescidas com diferentes número de ciclos, de 0 V a 0,65 V, sobre máscaras coloidais de esferas de PS de 535 nm de diâmetro. As imagens foram obtidas após a remoção das esferas de PS em tolueno.

Percebe-se que, nos filmes crescidos com 5 ciclos (Figuras 65a e 65b), a película polimérica não alcançou o equador das esferas, por isso as semi-cascas esféricas formadas não estão ligadas entre si. Nos filmes crescidos com 11 ciclos (Figuras 65c e 65d) a película polimérica cresceu praticamente até o equador das esferas. Percebe-se a presença de pequenas aberturas triangulares côncavas, entre os poros deixados pelas esferas. Isto é resultado do crescimento conformacional do filme ao redor das esferas. Para filmes com preenchimento compacto dos interstícios, estas aberturas não são observadas. As Figuras 65e e 65f, mostram imagens de MEV do filme crescido com 15 ciclos, onde percebe-se que neste caso a película polimérica cresceu acima do equador das esferas, cobrindo-as quase totalmente. Na próxima seção (4.5), estas diferentes estruturas serão caracterizadas e comparadas, quanto aos seus desempenhos, com filmes compactos (filmes não nanoestruturados) crescidos com igual número de ciclo



Figura 65. Imagens de MEV das membranas nanoestruturadas de PPy[IC] crescidas com diferentes números de ciclos sobre máscaras coloidais de esferas de PS de535 nm de diâmetro.

Filmes de PPy[IC] também foram crescidos sobre máscaras coloidais de esferas de 360 nm. Neste caso, filmes com 8 ciclos mostraram recobrimento da película polimérica até o equador das esferas (Figura 66).



Figura 66. Imagens de MEV com diferentes aumento da membrana nanoestruturada de PPy[IC] crescida com 8 ciclos sobre máscara coloidal de esferas de PS de 360 nm de diâmetro.

A partir das imagens das Figuras 65 e 66, podemos afirmar que o processo de nanoestruturação dos filmes de PPy[IC] se mostrou bastante eficiente, com a formação de estruturas de qualidade, com microporos ordenados, e em áreas relativamente grandes (em torno de 0,3 cm²).

Os filmes de PPy[ABTS] também foram submetidos ao processo de nanoestruturação. Como comentado nas seções anteriores, o filme de PPy[ABTS] crescido de 0,5 V a 1,15 V, apresenta densidade de carga muito elevada, e com apenas 1 ciclo o filme recobre totalmente a máscara coloidal. A Figura 67 mostra imagem de MEV de um filme de PPy[ABTS] crescido com apenas um ciclo de 0,5 V a 1,15 V, sobre uma máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro. Percebe-se claramente que as esferas foram totalmente recobertas.



Figura 67. Imagem de MEV da membrana nanoestruturada de PPy[ABTS] crescida com 1 ciclo de 0,5 V a 1,15 V sobre máscara coloidal de esferas de PS de 535 nm de diâmetro.

Portanto, os filmes de PPy[ABTS] passaram a ser sintetizados no intervalo de 0,5 V a 0,8 V, que se mostrou mais adequado para o controle do processo de nanoestruturação dos filmes. A Figura 68 mostra uma imagem de MEV do filme nanoestruturado de PPy[ABTS] crescido com 3 ciclos entre 0, 5 V a 0,8 V, sobre uma máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro.



Figura 68. Imagens de MEV, 10000x, da membrana nanoestruturada de PPy[ABTS] crescida com 3 ciclos sobre máscara coloidal de esferas de PS de 535 nm de diâmetro.

Observa-se que, com este número de ciclos (3), a película polimérica cresceu praticamente até o equador das esferas, e novamente temos a presença de pequenas aberturas triangulares côncavas entre os poros deixados pelas esferas, indicando um crescimento conformacional do filme ao redor das esferas. Membranas nanoestruturadas de PPy[ABTS], com o crescimento da película polimérica até o equador das esferas de 360 nm, foram obtidas através da eletropolimerização do filme com apenas 1 ciclo de 0,5 V a 0,8 V.

A fabricação dos filmes poliméricos na forma de membranas nanoestruturadas se mostrou eficaz, produzindo estruturas de qualidade. Na próxima seção estas estruturas serão caracterizadas e comparadas com os filmes compactos.

4.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS FILMES NANOESTRUTURADOS E COMPACTOS

Materiais nanoestruturados utilizados como eletrodos são de grande importância, pois apresentam alta área superficial, aumentando

assim a superfície eletroquimicamente ativa e conseqüentemente o armazenamento de energia. Nesta seção descreveremos os resultados obtidos com os filmes nanoestruturados em comparação com os filmes compactos (não nanoestruturados). Os filmes que serão comparados foram produzidos através de processos de síntese semelhantes, ou seja, mesmo intervalo de potencial e o mesmo número de ciclos.

4.5.1 PPy[IC]

Inicialmente, verificamos se as membranas nanoestruturadas de PPy[IC] apresentavam comportamento reversível, pois o método de nanoestruturação poderia ter alterado a composição do filme. A Figura 69 mostra um voltamograma realizado na membrana nanoestruturada de PPy[IC] crescida com 11 ciclos de 0 V a 0,65 V, sobre uma máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro. A voltametria foi realizada após a remoção das esferas de PS.



Figura 69. Voltamograma da membrana nanoestruturada de PPy[IC] (crescida com 11 ciclos sobre uma máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro) e da molécula IC em solução, em $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, a taxa de varredura de 100 mV/s.

Observa-se a presença dos picos de redução e oxidação da molécula IC quando da varredura do potencial da membrana nanoestruturada de PPy[IC], indicando que não houve nenhuma alteração significativa na composição do filme. Os demais filmes nanoestruturados também apresentaram voltamogramas com os picos reversíveis. Portanto, estes filmes estão aptos para serem testados quanto à sua capacidade de armazenamento de carga, através de testes de carga/descarga.

Visando verificar qual estrutura das membranas nanoestruturadas (película polimérica com crescimento abaixo do equador, no equador ou acima do equador) apresenta melhor desempenho, comparamos as curvas de descarga destas membranas com os filmes compactos crescidos de forma análoga. Calculando a carga entregue a cada ciclo durante o processo de síntese, verificamos que tanto para um filme nanoestruturado quanto para um filme compacto, crescidos com o mesmo número de ciclos, a carga total envolvida na síntese é aproximadamente a mesma (por exemplo, a carga total envolvida na síntese do filme compacto de PPy[IC] com 11 ciclos foi de 13,4 mC, e a carga total na síntese do filme nanoestruturado com 11 ciclos foi de 13,8 mC). Portanto, os filmes que estamos comparando possuem a mesma quantidade de material, a diferença entre eles é a forma como este material está distribuído, se na forma de filmes finos sobre o substrato, ou na forma de membranas nanoestruturadas.

A Figura 70 mostra curvas de descarga à densidade de corrente constante de 0,1 mA/cm², para os filmes compacto e nanoestruturado (máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro) de PPy[IC] crescido com 11 ciclos. Esta geometria corresponde à película polimérica crescida até o equador das esferas. A densidade de corrente de descarga foi calculada dividindo-se a corrente pela área circular delimitada nos eletrodos (0,20 cm²), que foi a mesma para o filme compacto e nanoestruturado.



Figura 70. Curvas de descarga à 0,1 mA/cm², para os filmes compacto e nanoestruturado de PPy[IC] crescidos com 11 ciclos.

Observa-se que o filme nanoestruturado apresentou uma maior capacidade durante toda curva de descarga em comparação com o filme compacto. A capacidade máxima fornecida no processo foi de 0,261 μ A.h para o filme nanoestruturado e de 0,172 μ A.h para o filme compacto. Ou seja, um aumento de 52% na capacidade do filme compacto para o nanoestruturado. Este aumento é menor que o aumento causado na área do filme compacto para o filme nanoestruturado (estimado em 81%), mesmo assim, é bastante significativo, indicando que uma área eletroativa maior intensifica as reações que ocorrem no eletrodo, resultando em uma capacidade de armazenamento de carga maior.

Para analisar como a capacidade destes filmes se comporta com diferentes correntes de descarga, realizamos curvas de descarga com as densidades de 0,1; 0,25; 0,5 e 1 mA/cm². A Figura 71 mostra estas curvas para os filmes compactos e nanoestruturados de PPy[IC] crescidos com 11 ciclos.



Figura 71. Curvas de descarga com diferentes densidades de corrente, para os filmes compacto e nanoestruturado de PPy[IC], crescidos com 11 ciclos.

Todas as curvas apresentam o mesmo perfil, e assim como observado na Seção 4.3.3.1, a densidade de corrente imposta na descarga afeta a capacidade dos filmes. Quanto maior a densidade de corrente, menor foi a capacidade observada na curva de descarga. A Tabela 7 expõe as capacidades máximas obtidas a partir destas curvas de descarga, e apresenta o percentual de aumento observado da capacidade máxima do filme compacto para a capacidade máxima do filme nanoestruturado.

Tabela 7. Capacidades máximas (C $_{máx}$) obtidas para as curvas de descarga à diferente densidades de corrente, dos filmes compacto e nanoestruturado de PPy[IC] (crescidos com 11 ciclos).

	/			
	C _{máx}	C _{máx}	C _{máx}	C _{máx}
	(0,1	(0,25	(0,5	(1 mA/cm^2)
	mA/cm ²)	mA/cm ²)	mA/cm ²))
Filme compacto	0,172	0,165	0,158	0,152
	μA.h	μA.h	μA.h	μA.h
Filme	0,261	0,242	0,224	0,207
nanoestruturado	μA.h	μA.h	μA.h	μA.h
Aumento em %	52	47	42	36

Observa-se que, para as diferentes densidades de descarga, o filme nanoestruturado apresentou sempre capacidade superior ao filme compacto. O maior percentual de aumento foi para a descarga à 0,1 mA/cm². Os próximos filmes serão avaliados apenas quanto à descarga à 0,1 mA/cm².

A Figura 72 mostra as curvas de descarga para os filmes compacto e nanoestruturado (máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro) de PPy[IC] crescido com 5 ciclos. Esta geometria corresponde à película polimérica crescida abaixo do equador das esferas.



Figura 72. Curvas de descarga à 0,1 mA/cm², para os filmes compacto e nanoestruturado de PPy[IC] crescidos com 5 ciclos.

Neste caso, o filme compacto apresentou melhor comportamento quanto à capacidade de armazenamento de carga, quando comparado ao filme nanoestruturado. Isto pode ser explicado pelo fato de que a membrana nanoestruturada crescida com 5 ciclos possui uma geometria de poros não conectados, pois a película polimérica cessou seu crescimento antes de atingir o equador das esferas. A capacidade máxima fornecida no processo foi de 0,076 μ A.h para o filme nanoestruturado e 0,083 μ A.h para o filme compacto. Ou seja, um decréscimo de 8% na capacidade do filme compacto para o nanoestruturado.

A Figura 73 mostra as curvas de descarga à 0,1 mA/cm² para os filmes compacto e nanoestruturado (máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro) de PPy[IC] crescidos com 15 ciclos. Esta geometria corresponde à película polimérica crescida acima do equador das esferas.



Figura 73. Curvas de descarga à 0,1 mA/cm², para os filmes compacto e nanoestruturado de PPy[IC] crescidos com 15 ciclos.

Nesta situação, o filme nanoestruturado apresentou melhor comportamento quanto à capacidade de armazenamento de carga do que o filme compacto. A capacidade máxima fornecida no processo foi de 0,322 μ A.h para o filme nanoestruturado e 0,283 μ A.h para o filme compacto. Ou seja, um aumento de 14% na capacidade do filme compacto para o nanoestruturado. Este percentual de aumento é menor do que o observado para o filme nanoestruturado crescido até o equador das esferas. Uma possível explicação é que no caso do filme nanoestruturado no equador das esferas, a abertura dos poros é maior do que no filme nanoestruturado acima do equador, facilitando, desta forma, a interação do filme com o eletrólito.

Portanto, concluímos que as membranas nanoestruturadas até o equador das esferas são as que apresentam maior ganho percentual na capacidade dos filmes quando comparadas com os filmes compactos (crescidos com mesmos número de ciclos). Filmes de PPy[IC] também foram nanoestruturados a partir de máscaras coloidais com esferas de 360 nm de diâmetro, de forma a verificar se obtínhamos um ganho percentual maior do que o observado para as esferas de 535 nm de diâmetro. A geometria utilizada foi a película polimérica crescida até o equador das esferas. A análise das curvas de descarga à 0,1 mA/cm² para os filmes de PPy[IC] compacto e nanoestruturado (máscara coloidal com esferas de 360 nm de diâmetro) crescidos com 8 ciclos, mostrou um melhor comportamento do filme nanoestruturado, com um ganho percentual de 55% da capacidade do filme compacto para o nanoestruturado (C_{máx}(nano) = 0,240 μ A.h / C_{máx}(compacto) = 0,155 μ A.h). Este ganho é praticamente igual ao observado para os filmes nanoestruturados com esferas de 535 nm de diâmetro.

4.5.2 PPy[ABTS]

Inicialmente, verificamos o comportamento reversível das membranas nanoestruturadas de PPy[ABTS]. A Figura 74 mostra um voltamograma realizado na membrana nanoestruturada de PPy[ABTS], crescida com 3 ciclos de 0,5 V a 0,8 V, sobre uma máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro. A voltametria foi realizada a uma taxa de varredura de 50 mV/s (escolheu-se esta taxa pela melhor definição da curva), após a remoção das esferas de PS e o pré-tratamento do filme. Observa-se que a membrana nanoestruturada apresenta os picos de redução e oxidação da molécula ABTS. Os demais filmes nanoestruturados também apresentaram voltamogramas com os picos reversíveis. Portanto, estes filmes estão aptos para serem testados quanto à sua capacidade de armazenamento de carga, através de testes de carga/descarga.



Figura 74. Voltamograma da membrana nanoestruturada de PPy[ABTS] (crescida com 3 ciclos sobre uma máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro) e da molécula ABTS em solução $(2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$, em 0,2 mol.L⁻¹ de HCl, à taxa de varredura de 50 mV/s.

Calculando a carga entregue a cada ciclo durante o processo de síntese do PPy[ABTS], verificamos que tanto para um filme nanoestruturado quanto para um filme compacto, crescidos com o mesmo número de ciclos, a carga total envolvida na síntese é aproximadamente a mesma (por exemplo, a carga total envolvida na síntese do filme compacto de PPy[ABTS] com 3 ciclos, 15,5 mC, e carga total na síntese do filmes nanoestruturado com 3 ciclos, 15,8 mC). Portanto, os filmes que estamos comparando possuem a mesma quantidade de material.

Os testes de descarga foram feitos com os filmes nanoestruturados até o equador das esferas de 535 nm e 360 nm de diâmetro. A Figura 75 mostra curvas de descarga à 0,1 mA/cm², para os filmes compacto e nanoestruturado (máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro) de PPy[ABTS] crescidos com 3 ciclos.



Figura 75. Curvas de descarga à 0,1 mA/cm², para os filmes compacto e nanoestruturado de PPy[ABTS] crescidos com 3 ciclos (máscara coloidal com esferas de 535 nm de diâmetro).

Observa-se que o filme nanoestruturado apresentou uma maior capacidade durante toda curva de descarga em comparação com os filmes compactos. A capacidade máxima fornecida no processo foi de 0,097 μ A.h para o filme nanoestruturado e 0,083 μ A.h para o filme compacto. Ou seja, um aumento de apenas 17 % na capacidade do filme compacto para o nanoestruturado.

A Figura 76 mostra curvas de descarga à $0,1 \text{ mA/cm}^2$, para os filmes compacto e nanoestruturado (máscara coloidal com esferas de 360 nm de diâmetro) de PPy[ABTS] crescidos com 1 ciclo. Novamente, o filme nanoestruturado apresentou maior capacidade. A capacidade máxima fornecida no processo foi de $0,023 \mu$ A.h para o filme nanoestruturado e $0,015 \mu$ A.h para o filme compacto. Um aumento de 53 % na capacidade do filme compacto para o nanoestruturado.



Figura 76. Curvas de descarga à 0,1 mA/cm², para os filmes compacto e nanoestruturado de PPy[ABTS] crescidos com 1 ciclo (máscara coloidal com esferas de 360 nm de diâmetro).

O pequeno aumento observado no caso do filme nanoestruturado com esferas de 535 nm em comparação com o aumento do filme nanoestruturado com esferas de 360 nm, talvez seja devido ao fato de que o filme de PPy[ABTS] tem elevada rugosidade e portanto já é naturalmente poroso, e conseqüentemente, apresenta elevada área superficial. Nas Seções 4.2 e 4.3 verificamos que a rugosidade destes filmes aumenta com o número de ciclos. Portanto, o filme com 3 ciclos deve ser mais rugoso do que o filme de 1 ciclo, justificando o menor aumento observado para os filmes de 3 ciclos.

Ressaltamos que a capacidade de armazenamento de carga dos filmes nanoestruturados de PPy[ABTS] foi menor do que a observada nos filmes de PPy[IC] (para os filmes nanoestruturados até o equador das esferas de 535 nm observamos uma capacidade máxima para o PPy[IC] de 0,261 μ A.h e para o PPy[ABTS] de 0,097 μ A.h, uma razão de C_{IC}/C_{ABTS}=2,7). Isto provavelmene é devido ao fato de que apenas um elétron participa de cada etapa das reações redox do ABTS, enquanto dois elétrons participam das reações redox do IC, além de que, a concentração superficial no filme da molécula dopante, IC ou ABTS, encontrada para o filme de PPy[ABTS] foi menor que a encontrada para o filme de PPy[IC] (Seção 4.3.3).

4.6 MEDIDAS COM O PROTÓTIPO DA BATERIA

Após a caracterização individual dos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS], resolvemos avaliá-los juntos, montando um protótipo de bateria com estes dois filmes como eletrodos. O protótipo foi montado conforme descrito na Seção 3.5. Como o potencial de redução do par redox IC (-0,016 V) é menor do que do ABTS (0,484 V), então o filme de PPy[IC] será o anodo da bateria e o filme de PPy[ABTS] será o cátodo (no modo de descarga). No modo de descarga as reações no anodo e no catodo são dadas pelas equações abaixo:

anodo: $ICH_2 \rightarrow IC + 2H^+ + 2e^$ catodo: $2ABTS^{-}Cl^- + 2e^- \rightarrow 2ABTS + 2Cl^$ reação global: $ICH_2 + 2ABTS^{-}Cl^- \rightarrow IC + 2ABTS + 2H^+ + 2Cl^-$

Os eletrodos utilizados foram substratos de ITO previamente recobertos com filmes compactos de PPy[IC] crescidos com 50 ciclos entre 0 V e 0,65 V, e filmes compactos de PPy[ABTS] crescidos com 10 ciclos entre 0,5 V e 0,8 V (espessura dos filmes em torno de 250 nm). Para o carregamento do protótipo, utilizamos o método potenciostático, onde mantivemos o potencial fixo em 1,2 V por 10 min. O potencial escolhido é dado pela diferença entre os potenciais que eram utilizados no carregamento dos eletrodos individualmente (-0,3 V e 0,8 V vs SCE). Na descarga utilizamos a cronopotenciometria, onde mantivemos a corrente constante, e estabelecemos o limite inferior de potencial em 0 V.

A Figura 77 mostra os três primeiros carregamentos deste protótipo. As curvas apresentam o mesmo comportamento, e uma pequena queda na corrente é observada para os carregamentos sucessivos.



Figura 77. Resposta da corrente em função do tempo para os três primeiros carregamentos do protótipo de bateria PPy[IC] | PPy[ABTS].

A Figura 78 mostra as curvas de descarga com diferentes densidades de corrente, para este protótipo. Tivemos que utilizar baixas densidades de corrente, pois para densidades da ordem de mA/cm², o potenciostato não conseguia registrar os pontos experimentais, pois a descarga ocorria rápido demais.



Figura 78. Curvas de descarga à diferentes densidades de corrente para o protótipo de bateria PPy[IC] | PPy[ABTS].

Percebe-se que as descargas apresentam comportamentos parecidos, e que a capacidade decai para densidade de correntes mais altas. Isto era esperado, pois correntes elevadas geralmente provocam mais perdas de energias e conseqüentemente uma redução da eficiência. As capacidades máximas para as descargas à 5 μ A/cm², 7,5 μ A/cm² e 10 μ A/cm² foram 0,435 μ A.h, 0,391 μ A.h e 0,330 μ A.h, respectivamente.

Integrando a capacidade pelo potencial da descarga, podemos obter a energia, em Wh, do protótipo, e divindo esta energia pelo tempo de descarga temos a potência, em W. Para a curva de descarga à 5 μ A/cm² os valores encontrados foram E = 1.33 x10⁻⁷ W.h e P = 1.23 x 10^{-6} W. No entanto, para avaliar a qualidade do nosso protótipo deveríamos ter a massa dos filmes poliméricos de forma a obter a densidade de energia (DE), em Wh/kg, e a densidade de potência (DP), em W/kg, e assim comparar com os dados dos outros dipositivos de armazenamento de energia, verificando se temos um dispositivo com altas DE e altas DP, como era o objetivo. Mas, infelizmente não temos medidas sobre a massa dos filmes poliméricos, e as espessuras dos filmes são estimadas com erros relativamente grandes para obter estas massas através da densidade do polipirrol (1,5 g/cm³ [113], além de que, esta densidade, provavelmente não é exatamente a densidade dos filmes de PPy[IC] ou PPy[ABTS], pois estes envolvem além do polipirrol os dopantes IC ou ABTS).

É importante ressaltar que estes são resultados preliminares. Tivemos dificuldades na montagem dos protótipos, sendo que os primeiros protótipos não revelaram resposta alguma em corrente, estavam em curto-circuito. Já avançamos, pois conseguimos realizar medidas reprodutíveis, o que pode ser observado na Figura 79a, que mostra os primeiros carregamentos para dois protótipos diferentes, sendo que as curvas são bastante coincidentes. Na Figura 79b temos a curva de descarga à $10 \ \mu A/cm^2$ para estes mesmos protótipos, porém as serem praticamente diferentes, apesar das capacidades máximas serem praticamente iguais. Precisamos fazer alguns ajustes, para poder testar o protótipo com os filmes nanoestruturados e verificar o seu ganho em comparação com um protótipo com filmes compactos.



Figura 79. Testes de carga/descarga para dois protótipos da bateria PPy[IC] | PPy[ABTS] a) carga b)descarga.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O objetivo desta dissertação foi fabricar filmes de polipirrol nanoestruturados com propriedades úteis para aplicação em eletrodos de um sistema eletroquímico de armazenamento de energia, tais como uma bateria recarregável. Os eletrodos de uma bateria devem possuir potenciais de redução distintos e reversíveis. A reversibilidade é essencial para que um sistema seja recarregável, e quanto maior a diferença entre os potenciais de redução dos eletrodos, maior será a tensão da bateria e conseqüentemente a energia disponível por ela.

Uma maneira de fazer com que os polímeros apresentem propriedades de oxidação e redução reversíveis é dopá-los com moléculas redox ativas, ou seja, moléculas com capacidade de se oxidarem e reduzirem de forma reversível. A dopagem do polipirrol ocorre pela sua oxidação e precisa que ânions sejam incorporados à matriz polimérica para manter a neutralidade de carga (dopagem tipo-p). Portanto, a escolha dos dopantes exigia moléculas aniônicas (carga negativa) com potenciais de redução reversíveis e diferentes. As voltametrias cíclicas realizadas com os ânions de IC e ABTS em solução mostraram que estas moléculas satisfazem aos critérios elencados acima, para servirem de dopantes ao polipirrol. Seus voltamogramas revelaram comportamentos reversíveis, e os picos de corrente mostraram-se proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que as reações são dominadas por processos difusivos. Os coeficientes de difusão encontrados $(D_{IC} = (5,3 \pm 0,7) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ e } D_{ABTS} = (5,3 \pm 0,7) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ e } D_{ABTS}$ 0,2)x10⁻⁶ cm²/s) são da mesma ordem de grandeza dos relatados na literatura. O potencial de redução do par redox (E_0) encontrado para o IC e para o ABTS, foi respectivamente -0,016 V e 0,484 V vs SCE. Portanto, quando da montagem da bateria com os filmes poliméricos dopados com estas moléculas, os filmes de PPy[IC] serão o anodo da bateria e os filmes de PPv[ABTS] serão o cátodo (no modo de descarga), pois o potencial de redução do IC é menor do que do ABTS.

Os filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] foram eletropolimerizados potenciodinamicamente sobre substratos de vidro recoberto com ITO. Observamos que a espessura destes filmes apresenta uma relação linear com o número de ciclos utilizados na sua síntese. Além, disso a carga fornecida em cada ciclo durante a deposição do PPy[IC] permanecia praticamente constante, enquanto na deposição do PPy[ABTS] observou-se um aumento da carga para cada ciclo. Este aumento provavelmente foi causado pela elevada taxa de crescimento dos filmes

de PPv[ABTS] (altas correntes no processo de síntese) causando uma nucleação desordenada e consequentemente formando filmes rugosos e com alta área eletroativa. Pelas imagens de MEV e AFM, confirmamos que os filmes de PPy[ABTS] são bastantes rugosos e esta rugosidade aumenta com o número de ciclos. Se conseguíssemos eletropolimerizar estes filmes em uma faixa mais baixa de potencial, talvez conseguíssemos filmes menos rugosos. A baixa concentração do dopante utilizada e a falta de outro eletrólito de suporte que viabilize a formação do polímero na faixa abaixo de 0,5 V, pode justificar o comportamento observado. Portanto, como perspectiva de trabalhos futuros seria interessante testar a eletropolimerização utilizando outros eletrólitos de suporte, como NaCl, variar a concentração do dopante e a taxa de verredura do potencial, de forma a verificar as diferenças provocadas na morfologia e nas respostas eletroquímicas dos filmes poliméricos. Além disso, são perpectivas testar outras moléculas redoxativas como dopantes do filme polimérico.

A análise por voltametria cíclica dos filmes poliméricos mostrou que os dopantes foram realmente incorporados ao polipirrol e que suas propriedades redox ainda podiam ser observadas. Os voltamogramas dos filmes de PPv[IC] revelaram um comportamento quase-reversível, devido o maior afastamento entre os potenciais de pico, o que pode ser justificado pelo fato dos íons precisarem se difundir no volume do filme polimérico. No caso do filme de PPy[ABTS] verificamos que era necessário um pré-tratamento do filme para observar os picos reversíveis. Os picos de corrente dos voltamogramas dos filmes de PPv[IC] e PPv[ABTS] mostraram um aumento linear com a velocidade de varredura, indicando o confinamento da molécula redox-ativa na região próxima a superfície do eletrodo. Portanto, os filmes produzidos apresentam o comportamento que buscávamos para sua aplicação na bateria, mostrando picos de oxidação e redução razoavelmente reversíveis, sendo que estes picos são correspondentes às reações redox dos dopantes.

A partir disso, testes de carga/descarga foram realizados, inicialmente nos eletrodos separados, de forma a verificar suas capacidades de armazenamento de carga. Para os filmes de PPy[IC] o carregamento em -0,3 V por 10 min foi o que forneceu curvas de descarga com maiores capacidades, e para os filmes de PPy[ABTS] o carregamento em 0,8 V por 10 min se mostrou o mais eficiente.

O processo de nanoestruturação dos filmes de PPy[IC] e PPy[ABTS] mostrou-se bastante eficiente, com a formação de

membranas nanoestruturadas de qualidade, com microporos ordenados, e em áreas relativamente altas (em torno de $0,3 \text{ cm}^2$).

Visando verificar qual estrutura das membranas nanoestruturadas (película polimérica com crescimento abaixo do equador, no equador ou acima do equador) apresenta melhor desempenho, comparamos as curvas de descarga destas membranas com os filmes compactos crescidos de forma análoga. Verificamos que as membranas nanoestruturadas até o equador das esferas são as que apresentam maior ganho percentual na capacidade dos filmes quando comparadas com os filmes compactos (crescidos com igual número de ciclos). Este ganho foi de 52% para o filme de PPy[IC] crescido sobre uma máscara coloidal com esferas de 535 nm, 55% para o filme de PPy[IC] crescido sobre esferas de 360 nm, 17% para o filme de PPy[ABTS] crescido sobre esferas de 535 nm, e 53% para o filme de PPy[ABTS] crescido sobre esferas de 360 nm. Desconsiderando o aumento de 17%, menor do que os outros, provavelmente devido à rugosidade natural do filme compacto de PPy[ABTS], estes aumentos são significativos e revelam que a nanoestruturação dos filmes é uma estratégia bastante útil para o aumento na capacidade de armazenamento dos filmes. Poderíamos testar a nanoestruturação dos filmes com mais de uma camada de esferas.

As medidas preliminares com o protótipo, mostraram que é possível a montagem da bateria de PPy[IC] | PPy[ABTS]. No entanto, por falta de tempo, não conseguimos otimizar as medidas com estes protótipos, sendo que ajustes ainda são necessários. Por isso, não foi possível avaliar o desempenho do protótipo com eletrodos a base de filmes nanoestruturados, de forma a comparar com os resultados dos protótipos com filmes compactos. Como não temos a massa dos filmes poliméricos, não pudemos calcular a densidade de energia (DE) e densidade de potência (DP) do nosso protótipo, comparando com os dados dos outros dipositivos de armazenemento de energia e verificando se temos um dispositivo com altas DE e altas DP, como era o objetivo.

Ressaltamos que o fato dos dopantes, IC ou ABTS, permanecerem incorporados na matriz polimérica, durante o processo redox (pois, ambas as formas, reduzida e oxidada dos dopantes, possuem grupos SO₃⁻ mantendo-as ligadas ao polipirrol), faz com que as reações redox fiquem confinadas na superfície do eletrodo sem a difusão dos materiais eletroativos, e isto provavelmente acarretará em um dispositivo com altas DP e DE, tornado-o bastante promissor.

Portanto, a montagem do protótipo com as membranas nanoestruturadas é uma etapa do trabalho que precisa ser realizada.

Além disso, a eletropolimerização dos filmes acoplada a uma microbalança de cristal de quartzo (equipamento ainda não disponível no LabSiN), se faz essencial para os trabalhos futuros, de forma a fornecer as massas dos filmes e assim permitir que calculemos as capacidades específicas dos filmes (Ah/kg), e as densidade de energia (Wh/kg) e densidade de potência (W/kg) da bateria.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U.S. CENSUS BUREAU. International Data Base (IDB), 2010. Disponível em: http://www.census.gov/ipc/www/idb/world popgraph.php>. Acesso em: 20/01/2011.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANAEEL). Energia no Brasil e no Mundo. Disponível em: <www.aneel.gov.br>. Acesso em: 20/01/2011.
- [3] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IAE). Key World Energy Statistics, 2008. Disponível em:<www.iea.org>. Acesso em: 20/01/2011.
- [4] BROWN, C. E., **World energy resources**, Berlin ; New York: Springer, 2002.
- [5] BARBALHO, A. and BARBALHO, M. H., Energia e desenvolvimento no Brasil, Ministério das Minas e Energia Centro da Memória da Electricidade no Brasil, 1987.
- [6] BRANCO, S. M., Energia e meio ambiente, 5a. ed., São Paulo, SP, Brasil: Editora Moderna, 1992.
- [7] LOULOU, R., WAAUB, J.-P., and ZACOOUR, G. Energy and environment, New York, NY: Springer, 2005.
- [8] CHOU, S. K., YANG, W. M., CHUA, K. J., *et al.*, Development of micro power generators A review, **Applied Energy**, vol. 88, no. 1, pp. 1-16, Jan, 2011.
- [9] LIU,C.; LI, F.; MA, L. P.; *et al.*, Advanced Materials for Energy Storage, Advanced Materials, vol. 22, no. 8, Feb 23, 2010.
- [10] SHARMA, P. and BHATI, T. S., A review on electrochemical double-layer capacitors, Energy Conversion and Management, vol. 51, no. 12, pp. 2901-2912, Dec, 2010.

- [11] AGÊNCIA NACIONAL DE TELECOMUNICAÇÕES (ANATEL). Disponível em: http://www.anatel.gov.br>. Acesso em : 20/01/2011.
- [12] VAZQUEZ, S.; LUKIC, S. M.; GALVAN, E.; *et al.*, Energy Storage Systems for Transport and Grid Applications, Ieee Transactions on Industrial Electronics, vol. 57, no. 12, pp. 3881-3895, Dec, 2010.
- [13] ROCHE, M. Y.; MOURATO, S.; FISCHEDICK, M.; *et al.*, Public attitudes towards and demand for hydrogen and fuel cell vehicles: A review of the evidence and methodological implications, **Energy Policy**, vol. 38, no. 10, pp. 5301-5310, Oct, 2010.
- [14] RADE, I. and ANDERSSON, B. A., Requirement for metals of electric vehicle batteries, Journal of Power Sources, vol. 93, no. 1-2, pp. 55-71, Feb, 2001.
- [15] ROMM, J., The car and fuel of the future, Energy Policy, vol. 34, no. 17, pp. 2609-2614, Nov, 2006.
- [16] JAHNS, T. M. and BLASKO, V., Recent advances in power electronics technology for industrial and traction machine drives, **Proceedings of the Ieee**, vol. 89, no. 6, pp. 963-975, Jun, 2001.
- [17] GUO, Y. G.; HU, J. S. and WAN, L. J., Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices, Advanced Materials, vol. 20, no. 15, pp. 2878-2887, Aug , 2008.
- [18] CHRISTEN, T. and CARLEN, M. W., Theory of Ragone plots, Journal of Power Sources, vol. 91, no. 2, pp. 210-216, Dec, 2000.
- [19] PELL, W. G. and CONWAY, B. E., Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors, Journal of Power Sources, vol. 63, no. 2, pp. 255-266, Dec, 1996.
- [20] WINTER, M. and BRODD, R. J., What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, Chemical Reviews, vol. 104, no. 10, pp. 4245-4269, Oct, 2004.
- [21] SONG, H. K. and PALMORE, G. T. R., Redox-active polypyrrole: Toward polymer-based batteries, Advanced Materials, vol. 18, no. 13, pp. 1764-1768, Jul, 2006.
- [22] SAKAMOTO, J. S. and DUNN, B., Hierarchical battery electrodes based on inverted opal structures, Journal of Materials Chemistry, vol. 12, no. 10, pp. 2859-2861, 2002.
- [23] FANG, Y. P.; LIU, J. W.; YU, D. J.; *et al.*, Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition, Journal of Power Sources, vol. 195, no. 2, pp. 674-679, Jan 15, 2010.
- [24] LI, L.; MEYER, W. H.; WEGNER, G.; *et al.*, Synthesis of submicrometer-sized electrochemically active lithium cobalt oxide via a polymer precursor, Advanced Materials, vol. 17, no. 8, pp. 984, Apr 18, 2005.
- [25] ARICO, A. S.; BRUCE, P.; SCROSATI, B.; *et al.*, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, **Nature Materials**, vol. 4, no. 5, pp. 366-377, May, 2005.
- [26] BRATTACHARYYA, A. J.; FLEIG, J.; GUO, Y. G.; *et al.*, Local conductivity effects in polymer electrolytes, Advanced Materials, vol. 17, no. 21, pp. 2630, Nov 4, 2005.
- [27] MINAMI, T. and TATSUMISAGO, M., Solid state ionics for batteries, Tokyo; New York: Springer, 2005.
- [28] ULRICH, R.; ZWANZIGER, J. W.; DE PAUL, S. M.; *et al.*, Solid hybrid polymer electrolyte networks: Nano-structurable materials for lithium batteries, **Advanced Materials**, vol. 14, no. 16, pp. 1134-1137, Aug 16, 2002.
- [29] GUY, D.; LESTRIEZ, B. and GUYIMARD, D., New composite electrode architecture and improved battery performance from the smart use of polymers and their properties, Advanced Materials, vol. 16, no. 6, pp. 553, Mar, 2004.

- [30] CHOI, S. W.; JO, S. M.; LEE, W. S.; *et al.*, An electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications, **Advanced Materials**, vol. 15, no. 23, pp. 2027-2032, Dec, 2003.
- [31] SNOOK, G. A.; KAO, P. and BEST, A. S. Best, Conductingpolymer-based supercapacitor devices and electrodes, Journal of Power Sources, vol. 196, no. 1, pp. 1-12, Jan, 2011.
- [32] ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M. and MENEGHELLO, L., Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study, Electrochimica Acta, vol. 41, no. 1, pp. 21-26, Jan, 1996.
- [33] KALAJI, M.; MURPHY, P. J. and WILLIAMS, G. O., The study of conducting polymers for use as redox supercapacitors, Synthetic Metals, vol. 102, no. 1-3, pp. 1360-1361, Jun, 1999.
- [34] MASTRAGOSTINO, M.; ARBIZZANI, C. and SOAVI, F., Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, Solid State Ionics, vol. 148, no. 3-4, pp. 493-498, Jun, 2002.
- [35] MASTRAGOSTINO, M.; ARBIZZANI, C. and SOAVI, F.,Polymer-based supercapacitors, Journal of Power Sources, vol. 97-8, pp. 812-815, Jul, 2001.
- [36] LOTA, K.; KHOMENKO, V. and FRACKOWIAK, E., Capacitance properties of poly(3,4ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 65, no. 2-3, pp. 295-301, Feb-Mar, 2004.
- [37] KALAJI, M.; MURPHY, P. J. and WILLIANS, G. O., Spectroelectrochemistry of bridged dithienyl derived polymers, Synthetic Metals, vol. 101, no. 1-3, pp. 123-123, May, 1999.
- [38] MEYER, W. H., Polymer electrolytes for lithium-ion batteries, Advanced Materials, vol. 10, no. 6, pp. 439, Apr, 1998.
- [39] MILLER, M. and BAZYLAK, A., A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing, Journal of Power Sources, vol. 196, no. 2, pp. 601-613, Jan, 2011.

- [40] ANTOLINI, E. and GONZALEZ, E. R., Polymer supports for lowtemperature fuel cell catalysts, Applied Catalysis a-General, vol. 365, no. 1, pp. 1-19, Aug, 2009.
- [41] QIN, H. Y.; LIU, Z. X.; YIN, W. X.; *et al.*, A cobalt polypyrrole composite catalyzed cathode for the direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 909-912, Dec, 2008.
- [42] DOWNS, C.; NUGENT, J.; AJAYAN, P. M.; *et al.*, Efficient polymerization of aniline at carbon nanotube electrodes, Advanced Materials, vol. 11, no. 12, pp. 1028-1031, Aug, 1999.
- [43] NARAGHI, M.; FILLETER, T.; MORAVSKY, A.; *et al.*, A Multiscale Study of High Performance Double-Walled Nanotube-Polymer Fibers, Acs Nano, vol. 4, no. 11, pp. 6463-6476, Nov, 2010.
- [44] NAOI, K.; SAKAI, H.; OGANO, S.; *et al.*, Application of Electrochemically Formed Polypyrrole in Lithium Secondary Batteries - Analysis of Anion Diffusion Process, Journal of Power Sources, vol. 20, no. 3-4, pp. 237-242, Jul, 1987.
- [45] LIANG, Y. Z.; JI, L. W.; GUO, B. K.; *et al.*, Preparation and electrochemical characterization of ionic-conducting lithium lanthanum titanate oxide/polyacrylonitrile submicron composite fiber-based lithium-ion battery separators, Journal of Power Sources, vol. 196, no. 1, pp. 436-441, Jan, 2011.
- [46] JU, Y. W.; JUNG, H. R. and LEE, W. J., Electrochemical characteristics of poly(3-methyl thiophene)/sulfonated-SEBS composite electrode for polymer battery, Synthetic Metals, vol. 157, no. 21, pp. 823-826, Oct, 2007.
- [47] LESTRIEZ, B., Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries, Comptes Rendus Chimie, vol. 13, no. 11, pp. 1341-1350, Nov, 2010.

- [48] RYU, K. S.; LEE, Y.; HAN, K. S.; *et al.*, The electrochemical performance of polythiophene synthesized by chemical method as the polymer battery electrode, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 84, no. 2-3, pp. 380-384, Apr, 2004.
- [49] CHATTARAJ, A. P. and BASUMALLICK, I. N. Basumallick, Improved Conducting Polymer Cathodes for Lithium Batteries, Journal of Power Sources, vol. 45, no. 2, pp. 237-242, Jun, 1993.
- [50] KIM, S. Y.; SEN, S.; SONG, H. K.; *et al.*, Enhancing the stability and performance of a battery cathode using a non-aqueous electrolyte, **Electrochemistry Communications**, vol. 12, no. 6, pp. 761-764, Jun, 2010.
- [51] ZHOU, L.; FU, X. F.; YU, L.; *et al.*, Crystal structure and optical properties of silver nanorings, **Applied Physics Letters**, vol. 94, no. 15, Apr 13, 2009.
- [52] ROSS, C. A.; SMITH, H. I.; SAVAS, T.; *et al.*, Fabrication of patterned media for high density magnetic storage, Microelectronic Engineering, vol. 53, no. 1-4, pp. 67-67, Jun, 2000.
- [53] TENNAKONE, K.; APSONSU, G. L. M. P.; ARIYASINGHE, Y. P. Y. P.; *et al.*, Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanostructured Semiconductor Oxide Ceramics with Ultra-Thin Barrier Layers, **Integrated Ferroelectrics**, vol. 115, pp. 120-131, 2010.
- [54] ROCHA, A. S., Magnetotransporte em Sistemas Nanoestruturados de Co/Cu, 2006, Tese (Doutorado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.
- [55] JASINSKI, É. F., Litografia de Nanoesferas para Obtenção de Moldes Secundários Poliméricos Eletrodepositados em Silício, 2007, Dissertação (Mestrado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

- [56] SPADA, E. R., Eletrodeposição de Redes Porosas Ordenadas de Cobalto e NiFe via Litografia de Nanoesferas, 2007, Dissertação (Mestrado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.
- [57] CHAVERO, L. N., Compósito Ordenado de Acrilato e Sílica como Plataforma para Nanoestruturação de Materiais, 2009, Dissertação (Mestrado em Física) Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2009.
- [58] SPADA, E. R.; ROCHA, A. S.; JASINSKI, E. F.; *et al.*, Homogeneous growth of antidot structures electrodeposited on Si by nanosphere lithography, **Journal of Applied Physics**, vol. 103, no. 11, Jun, 2008.
- [59] SPADA, E. R.; PEREIRA, G. M.; JASINSKI, E. F.; *et al.*, Anisotropic magnetoresistance in electrodeposited cobalt antidot arrays, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 320, no. 14, pp. 253-256, Jul, 2008.
- [60] HULTEEN, J. C. and VANDUYNE, R. P., Nanosphere Lithography - a Materials General Fabrication Process for Periodic Particle Array Surfaces, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, vol. 13, no. 3, pp. 1553-1558, May-Jun, 1995.
- [61] SADKI, S.; SCHOTTLAND, P.; BRODIE, N.; *et al.*, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, Chemical Society Reviews, vol. 29, no. 5, pp. 283-293, Sep, 2000.
- [62] ZAIDI, S. M. J., Polymer sulfonation A versatile route to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies, Arabian Journal for Science and Engineering, vol. 28, no. 2B, pp. 183-194, Oct, 2003.
- [63] LINDEN, D. and REDDY, T. B., Handbook of batteries, 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 2002.

- [64] KIEHNE, H. A., **Battery technology handbook**, 2nd ed., New York: Marcel Dekker, 2003.
- [65] PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S. and AMJADI, M., Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, no. 17, pp. 9349-9384, Sep, 2010.
- [66] NOMOTO, S.; NAKATA, H.; YOSHIOKA, K.; *et al.*, Advanced capacitors and their application, Journal of Power Sources, vol. 97-8, pp. 807-811, Jul, 2001.
- [67] ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X. B.; *et al.*, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, no. 11, pp. 4889-4899, Jun, 2009.
- [68] PENG, B.; LIN, F. C.; LI, H.; *et al.*, Calculation of Electric Field in Safety Film Capacitors, Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 16, no. 3, pp. 882-886, Jun, 2009.
- [69] BURKE, A., Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, **Journal of Power Sources**, vol. 91, no. 1, pp. 37-50, Nov, 2000.
- [70] KOTZ, R. and CARLEN, M., Principles and applications of electrochemical capacitors, Electrochimica Acta, vol. 45, no. 15-16, pp. 2483-2498, 2000.
- [71] TER-GAZARIAN, A., Energy storage for power systems, Stevenage, Harts., U.K.: P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, 1994.
- [72] PELL, W. G.; CONWAY, B. E.; ADAMS, W. A.; *et al.*, Electrochemical efficiency in multiple discharge recharge cycling of supercapacitors in hybrid EV applications, Journal of Power Sources, vol. 80, no. 1-2, pp. 134-141, Jul-Aug, 1999.
- [73] RUSSEL, J. B., General chemistry, 2nd ed., New York: McGraw-Hill, 1992.

- [74] BARD, A. J. and FAULKNER, L. R., Electrochemical methods : fundamentals and applications, 2nd ed., New York: Wiley, 2001.
- [75] TIGINYANU, I.; LANGA, S.; FOELL, H.; URSACHI, V., Porous III-V Semiconductors. Disponível em: http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-4.html. Acesso em: 15/02/2011.
- [76] SHUKLA, A. K.; SAMPATH, S. and VIJAYAMOHANAN, K., Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries, Current Science, vol. 79, no. 12, pp. 1656-1661, Dec, 2000.
- [77] LI, H. L., WANG, J. X.; CHU, Q. X.; *et al.*, Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid, *Journal of Power Sources*, vol. 190, no. 2, pp. 578-586, May, 2009.
- [78] CANEVALORO JÚNIOR, S. V., Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnológicos e engenheiros, São Paulo: Artliber, 2002.
- [79] BENEDETTI, J. E., Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em supercapacitores, 2006, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade de São Francisco, Itatiba, 2006.
- [80] ARSHAK, K.; VELUSAMY, V.; KOROSTYNSKA, O.; et al., Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors: Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection, Ieee Sensors Journal, vol. 9, no. 12, pp. 1942-1951, Dec, 2009.
- [81] ZOPPI, R. A. and DE PAOLI, M-A., Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsicamente condutores: perspectivas atuais, Química Nova, vol. 16, 1993.
- [82] FAEZ, R. Faez; REIS, C. Reis; FREITAS, P. S.; et al., Polímeros condutores, Química Nova na Escola, vol. 11, 2000.

- [83] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; et al., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, no. 16, pp. 578-580, 1977.
- [84] CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; *et al.*, Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene, **Physical Review** Letters, vol. 39, no. 17, pp. 1098-1101, 1977.
- [85] SKOTHEIM, T. A.; ELSENBAUMER, R. L. and REYNOLDS, J. R., Handbook of conducting polymers, 2nd ed., New York: M. Dekker, 1998.
- [86] MAIA, D. J.; DE PAOLI, M-A.; ALVES, O. L.; *et al.*, Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, Química Nova, vol. 23, 2000.
- [87] SOUZA, W. S., Estudo da relaxação dieletrica de filmes ultrafinos de poliestireno sulfonado, 2009, Dissertação (Mestrado em Ciências), Programa de Pós-Gradauação em Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [88] RIAZ, U.; ASHRAF, S. M. and AHMAD, S., High performance corrosion protective DGEBA/polypyrrole composite coatings, **Progress in Organic Coatings**, vol. 59, no. 2, pp. 138-145, May, 2007.
- [89] KIM, Y.; KIM, J. S.; THIEU, M. T.; *et al.*, Increase in Discharge Capacity of Li Battery Assembled with Electrochemically Prepared V2O5/polypyrrole-composite-film Cathode, **Bulletin of the Korean Chemical Society**, vol. 31, no. 11, pp. 3109-3114, Nov, 2010.
- [90] CUI, C. J.; WU, G. M.; YANG, H. Y.; *et al.*, A new highperformance cathode material for rechargeable lithium-ion batteries Polypyrrole/vanadium oxide nanotubes, **Electrochimica Acta**, vol. 55, no. 28, pp. 8870-8875, Dec, 2010.

- [91] GEETHA, S.; RAO, C. R. K.; VIJAYAN, M.; *et al.*, Biosensing and drug delivery by polypyrrole, Analytica Chimica Acta, vol. 568, no. 1-2, pp. 119-125, May, 2006.
- [92] GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N. and SCHIMIDT, C. E., Conducting polymers in biomedical engineering, Progress in Polymer Science, vol. 32, no. 8-9, pp. 876-921, Aug-Sep, 2007.
- [93] RAMIREZ-GARCIA, S.; BAEZA, M.; O'TOOLE, M.; *et al.*, Towards the development of a fully integrated polymeric microfluidic platform for environmental analysis, **Talanta**, vol. 77, no. 2, pp. 463-467, Dec, 2008.
- [94] FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; *et al.*, Electroluminescence in conjugated polymers, **Nature**, vol. 397, no. 6715, pp. 121-128, Jan, 1999.
- [95] TARKUC, S.; UNVER, E. K.; UDUM, Y. A.; *et al.*, Multi-colored electrochromic polymer with enhanced optical contrast, European Polymer Journal, vol. 46, no. 11, pp. 2199-2205, Nov, 2010.
- [96] PARK, S. M. and LEE, H. J., Recent advances in electrochemical studies of pi-conjugated polymers, Bulletin of the Korean Chemical Society, vol. 26, no. 5, pp. 697-706, May, 2005.
- [97] BREDAS, J. L.; BELJONNE, D.; CORNIL, J.; et al., Electroluminescence in semiconducting conjugated polymers and oligomers: A quantum-chemical approach, Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, vol. 355, no. 1725, pp. 735-746, Apr, 1997.
- [98] BIANCHI, R. F., Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos, 2002, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [99] BREDAS, J. L. and STREET, G. B. Street, Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, Accounts of Chemical Research, vol. 18, no. 10, pp. 309-315, 1985.

- [100]DE PAULA, F. R., Ordenamento ferromagnético em poli(3hexiltiofeno) à temperatura ambiente, 2009, Tese (Doutorado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [101]FOSCHINI, M., Eletrossíntese e caracterização de filmes de polipirrol-2-ácido carboxílico para uso em biossensores amperométricos construídos em eletrodos miniaturizados, 2009, Tese (Doutorado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Física Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [102]WANG, L. X.; LI, X. G. and YANG, Y. L. Yang, Preparation, properties and applications of polypyrroles, Reactive & Functional Polymers, vol. 47, no. 2, pp. 125-139, Mar, 2001.
- [103]GENIES, E. M.; BIDAN, G. and DIAZ, A. F. Diaz, Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 149, no. 1-2, pp. 101-113, 1983.
- [104] VELEV, O. D. and LENHOFF, A. M., Colloidal crystals as templates for porous materials, Current Opinion in Colloid & Interface Science, vol. 5, no. 1-2, pp. 56-63, Mar, 2000.
- [105]KRALCHEVSKY, P. A. and DENKOV, N. D., Capillary forces and structuring in layers of colloid particles, Current Opinion in Colloid & Interface Science, vol. 6, no. 4, pp. 383-401, Aug, 2001.
- [106]DENKOV, N. D.; VELEV, O. D.; KRALCHEVSKY, P. A.; et al., Mechanism of Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex-Particles on Substrates, Langmuir, vol. 8, no. 12, pp. 3183-3190, Dec, 1992.
- [107]ARAÚJO, A. X., Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo, 2005, Dissertação (Mestrado em Física), Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

- [108]GOSSER, D. K., Cyclic voltammetry : simulation and analysis of reaction mechanisms, New York, N.Y.: VCH, 1993.
- [109]KOMURA, T.; KOBAYASI, T.; YAMAGUTI, T. Enhanced rate of the redox reaction of indigodisulfonate at electrodes coated with poly[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl) pyridiniun] chloride films, Electroanalytical Chemistry, vol. 454, no. 1-2, pp. 145-153, Aug, 1998.
- [110]PALMORE, G. T. R. and KIM, H. H., Electro-enzymatic reduction of dioxygen to water in the cathode compartment of a biofuel cell, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 464, no. 1, pp. 110-117, Mar, 1999.
- [111]SONG, H. K.; LEE, E. J. and OH, S. M., Electrochromism of 2,2'azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) incorporated into conducting polymer as a dopant, Chemistry of Materials, vol. 17, no. 9, pp. 2232, May, 2005.
- [112]BARLETT, P. N.; BIRKIN, P. R.; GHANEM, M. A.; *et al.*, Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates, **Journal of Materials Chemistry**, vol. 11, no. 3, pp. 849-853, 2001.
- [113]DIAZ, A. F.; CASTILLO, J. I.; LOGAN, J. A.; et al., Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 129, no. 1-2, pp. 115-132, 1981.