

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
HILDO HENRIQUE GREDEIRA CAPUCCI

**INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE 2,5-DIMERCAPTO-1,3,4-TIADIAZOLNAS
PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE POLIPIRROL E NANOTUBOS DE
CARBONO**

UBERLÂNDIA

2012

HILDO HENRIQUE GREDEIAGA CAPUCCI

**INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE 2,5-DIMERCAPTO-1,3,4-TIADIAZOL NAS
PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE POLIPIRROL E NANOTUBOS DE
CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - UFU como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sheila Cristina Canobre

Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

UBERLÂNDIA

2012



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 149/COPGQ.

DATA: 23/07/2012

DISCENTE: Hildo Henrique Grediaga Capucci

MATRÍCULA: 11022QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: Investigação da influência de dimercaptanos nas propriedades eletroquímicas de polímeros eletroativos e nanotubos de carbono.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desempenho eletroquímico de compósitos de polímeros condutores obtidos via síntese *template* como catodos em baterias secundárias de lítio ou como eletrodos em supercapacitores.

Às quatorze horas do dia vinte e três de julho do ano dois mil e doze, no Auditório A do Bloco 50, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca, da Universidade São Francisco, Daniel Pasquini, do Instituto de Química da UFU e Sheila Cristina Canobre, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aprovou o candidato. Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Investigação da influência de 2,5-dimercapto-1,3,4-triazol nas propriedades eletroquímicas de polímero e nanotubos de carbono

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 58 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Carla M. N. Polo da Fonseca – USF

Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU

Orientador: Prof. Dr. Sheila Cristina Canobre – IQUFU

Dedico este trabalho aos meus pais, Hildo Capucci Júnior e Velski Grediaga Alexandre Capucci, a minha Irmã, Susan Gabrielly Grediaga Capucci, a minha orientadora Sheila Cristina Canobre e em memória a minha avó Gabriela Alexandre Tomaz, pelo apoio, incentivo e motivação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela oportunidade de seguir este caminho, a todas as pessoas que contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico, principalmente ao meu co-orientador Prof. Dr. Fábio Augusto Amaral, pelos incentivos, constantes conscientizações, discussões e sugestões, e aos alunos de iniciação científica Farlon Felipe Xavier e Leonardo Luis Freitas, pela colaboração e muita dedicação à pesquisa em grupo.

Agradeço especialmente minha orientadora Prof. Dra. Sheila Cristina Canobre, que me deu forças até o fim para não desistir e concretizar um sonho, além de colaborar de maneira brilhante para a construção do conhecimento e pelas inúmeras sugestões e discussões.

Agradeço a meus pais Hildo e Velski, a minha irmã Susan, a minha namorada Priscila e em memória a minha avó Gabriela, por acreditarem que eu chegaria "lá".

Agradeço também ao grupo LAETE, principalmente, pela amizade e trocas de conhecimentos.

A todos os meus familiares e amigos.

E aos órgãos CNPQ, FAPEMIG E REDE MINEIRA pela viabilização da pesquisa.

RESUMO

Atualmente a quantidade de aparelhos eletrônicos cada vez menores vem crescendo e exigindo dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores, compatíveis com seus tamanhos. Neste âmbito, compósitos constituídos de polímeros condutores e nanotubos de carbono (NTC) tem sido bastante estudados para utilização como eletrodos em supercapacitores, em que polímeros condutores colaboram para o aumento da condutividade eletrônica do compósito final e os NTC reforçam mecanicamente e estabilizam termicamente os polímeros condutores. Este trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização de compósitos de Polipirrol (Ppi)/ Poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (PDMcT)/ NTC e sua aplicação como eletrodos em supercapacitores do Tipo I. Um dos grandes desafios para que o compósito ternário apresentasse boas respostas eletroquímicas foi controle da carga anódica do filme de PDMcT. Esse controle foi realizado por VC dos compósitos contendo PDMcT até que a carga anódica permanecesse constante ao longo da ciclagem. A partir dos resultados de infravermelho (IV), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível comprovar que o compósito ternário foi sintetizado via química e eletroquímica. Os compósitos sintetizados foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica (VC) e testes de carga e descarga. O compósito ternário de Ppi/PDMcT/NTC e o binário de Ppi/NTC sintetizados via eletroquímica apresentaram os maiores valores de carga anódica, capacitância específica, eficiência coulômbica e potência específica quando comparados com os valores obtidos para os outros compósitos binários de PDMcT/NTC e Ppi/PDMcT e os materiais constituintes. O dispositivo de capacitor Tipo I do compósito ternário sintetizado via eletroquímica com cargas anódicas de PDMcT/NTC e Ppi de 1,3 mC e 1000 mC, respectivamente, foi submetido aos testes galvanostáticos e, após 1000 ciclos os valores de capacitância de carga e descarga obtidos foram $353,1 \text{ F g}^{-1}$ e $348,8 \text{ F g}^{-1}$, respectivamente, dando uma eficiência coulômbica de 98,8% e uma potência de $10,240 \text{ KW kg}^{-1}$. No entanto, o mesmo dispositivo com as cargas anódicas de PDMcT/NTC e Ppi de 4,9 mC e 250 mC, respectivamente, resultou nos valores de capacitâncias de carga e descarga de 193 F g^{-1} e 180 F g^{-1} , respectivamente, uma eficiência coulômbica de 93,48% e uma potência de $22,860 \text{ KW kg}^{-1}$, após 1000 ciclos. Estes resultados indicaram uma boa reversibilidade redox dos materiais e um sinergismo nas propriedades devido ao PDMcT e Ppi terem se mantidos ativos durante os processos de carga e descarga. Portanto, o compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC é um material promissor como eletrodos em supercapacitores do Tipo I.

Palavras-Chave: Compósitos. Nanotubos de carbono. Polipirrol. PDMcT. Supercapacitor.

ABSTRACT

Currently, portable electronics are becoming smaller, requiring energy storage devices, compatible with their size, such as supercapacitors. In this context, composites materials composed of conducting polymers and carbon nanotube (CTN) have been extensively researched for using as electrodes in supercapacitors. The conducting polymers increase the electronic conductivity and CTN reinforces mechanically and stabilizes thermally the conducting composite. This study has as main objectives the synthesis and characterization of composite Polypyrrole (PPy) / poly 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (PDMcT)/ CTN and its application as electrodes in supercapacitors Type I. There is a need to control the anodic charge of the PDMcT film present in the ternary composite to ensure a good electrochemical response. This control was performed by successive cycling of the PDMcT film using cyclic voltammetry until the anodic charge was remained constant. Based on the results of infrared analysis (IR), X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) was possible to prove that the ternary composite was synthesized chemically and electrochemically. The composites synthesized electrochemically were characterized by cyclic voltammetry and charge and discharge tests. The ternary composite of Ppy/PDMcT/CTN and binary of Ppy/CTN synthesized electrochemically showed the highest values of anodic charge, specific capacitance, specific power and coulombic efficiency when compared with the values obtained for the composites PDMcT/CTN and Ppy/PDMcT and their constituent materials. The capacitor device of Type I composed of ternary composites synthesized electrochemically with anodic charges of PDMcT/CTN and Ppy 1,3 mC and 1000 mC, respectively, were galvanostatically tested. The capacitance charge and discharge values obtained were $353,1 \text{ F g}^{-1}$ and $348,8 \text{ F g}^{-1}$, respectively, showing coulombic efficiency of 98.8% and power of 10,240 KW after 1000 cycles. However, the same device with anodic charges PDMcT / Ppy CTN and 4.9 mC and 250 mC, respectively, resulted the values of capacitance charge and discharge of 193 F g^{-1} and 180 F g^{-1} , respectively, with a coulombic efficiency of 93.48% and a power of 22,860 KW kg^{-1} after 1000 cycles. These results indicate a good reversibility redox of the ternary composite and a synergistic effect between the constituent materials. The Ppy and the PDMcT remained active during the charge and discharge processes and therefore both helped to intensify the electrochemical properties of the ternary composite. Then, the ternary composite Ppy / PDMcT / CTN is a promising material as electrodes for supercapacitors Type I.

Keywords: Composites. Carbon nanotubes. Polypyrrole. PDMcT. Supercapacitor.

LISTA DE ABREVIATURAS

NA	Acetonitrila
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CP	Carbonato de propileno
DMcT	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
DRX	Difração de Raios-X
IV	Infravermelho
IV-TF	Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIR	Região do Infravermelho
NTC	Nanotubos de carbono
PAni	Polianilina
PDMcT/NTC	Compósitos de poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol e nanotubos de carbono
PDMcT	Poli- 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
Ppi	Polipirrol
Ppi/NTC	Compósitos de polipirrol e nanotubos de carbono
Ppi/PDMcT	Compósitos de polipirrol e poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
Ppi/PDMcT/NTC	Compósitos de polipirrol, poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol e nanotubos de carbono
Pt	Platina
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
TGA	Análise termogravimétrica
VC	Voltametria Cíclica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores em sua forma neutra.	21
Figura 2 - Representação esquemática das estruturas de bandas.	22
Figura 3 - Diagrama das estruturas polarônicas e bipolarônicas do fenileno e as estruturas de banda para o polímero oxidado.....	23
Figura 4 - Representação esquemática das aplicações dos polímeros condutores.	25
Figura 5 - Mecanismo de polimerização do pirrol.	27
Figura 6 - Possíveis defeitos estruturais apresentados pelo Ppi	28
Figura 7 - Estrutura e processo redox do DMcT.	30
Figura 8 - Estrutura dos nanotubos: (A) folha de grafite sendo enrolada, (B) NTC de parede simples, (C) NTC de paredes múltiplas.....	31
Figura 9 - Arranjo experimental utilizado na síntese química do Ppi e dos compósitos de Ppi/NTC, Ppi/PDMcT e Ppi/PDMcT/NTC.	36
Figura 11 - Célula eletroquímica convencional utilizada para as sínteses e caracterizações eletroquímicas dos compósitos ternários, binários e seus materiais constituintes.	39
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.....	44
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do PDMcT sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.....	45
Figura 14: Representação dos processos de oxidação e redução durante a síntese de PDMcT.	45
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi/PDMcT sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.....	46
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi/NTC sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.....	47

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do PDMcT/NTC sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.....	47
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi/PDMcT/NTC sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.	48
Figura 19 - Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia.	49
Figura 20 - Difratoograma de raios-X dos materiais poliméricos sintetizados via química e NTC, sendo (a) Ppi/PDMcT/NTC, (b) Ppi/NTC, (c) PDMcT/NTC, (d) Ppi/PDMcT, (e) PDMcT, (f) Ppi e (g) NTC.....	51
Figura 21 - Micrografias de MEV de (a) NTC; (b) PDMcT/NTC e (c) Ppi/PDMcT/NTC com uma ampliação de 5000 x.	51
Figura 22 - Espectros de infravermelho dos materiais poliméricos sintetizados via química e NTC, sendo (a) Ppi/PDMcT/NTC, (b) Ppi/NTC, (c) PDMcT/NTC, (d) Ppi/PDMcT, (e) PDMcT, (f) Ppi e (g) NTC.....	53
Figura 23 - Tipo de material e estudos que podem ser desenvolvidos por análise térmica. ...	54
Figura 24 - Características de uma curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre numa única etapa.	56
Figura 25 - Termogramas do composto ternário e seus materiais constituintes.	57
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos referentes à síntese de PDMcT em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1}	59
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos referentes à síntese de PDMcT em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.	60
Figura 28 - Ampliação da região -0,1 a 0,8 mV da Figura 27	60
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização de PDMcT em diferentes meios a 100 mV s^{-1} após 100 ciclos voltamétricos.....	61
Figura 30 - Ilustração do mecanismo de polimerização e despolimerização do PDMcT a dímeros.	61
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos referentes aos testes de estabilidade do PDMcT eletrossintetizado em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em CP.	62
Figura 32 - Cronoamperograma de Ppi sobre Pt em acetonitrila contendo 2 % H_2O , LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	62

Figura 33 - Cronoamperograma de Ppi sobre NTC em acetonitrila contendo 2 % H ₂ O, LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	63
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos referentes à síntese de PDMcT/NTC em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ 100 a mV s ⁻¹	64
Figura 35 - Voltamogramas cíclicos referentes ao controle da espessura do filme de PDMcT/NTC em CP 100 a mV s ⁻¹	65
Figura 36 - Cronoamperograma de Ppi sobre PDMcT/NTC a 0,8 V em acetonitrila contendo 2 % H ₂ O e LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	66
Figura 37 - Cronoamperograma de Ppi sobre PDMcT/NTC em acetonitrila contendo 2% H ₂ O, e LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	66
Figura 38 - Cronoamperograma de Ppi sobre PDMcT/NTC em acetonitrila contendo 2 % H ₂ O, e LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	67
Figura 39 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi/PDMcT/Pt em CP a 100 mV s ⁻¹ após 50 ciclos voltamétricos.	68
Figura 40 - MEV do pó de Ppi sintetizado via química.	68
Figura 41 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização da Pt a 100 mV s ⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄	69
Figura 42 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo de NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ e do dispositivo Pt/NTC CP, LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.....	70
Figura 43 - Voltametrias Cíclicas do filme de NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ a 100 mV s ⁻¹ após 50 ciclos voltamétricos. ...	70
Figura 44 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ , e do dispositivo Pt/Ppi CP, LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ Ppi//Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.....	71
Figura 45 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ , e do dispositivo Pt/Ppi CP, LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ Ppi//Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.....	72

Figura 46 - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ a 100 mV s ⁻¹ após 50 ciclos voltamétricos. ...	72
Figura 47 - Voltametrias Cíclicas do filme de PDMcT/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ a 100 mV s ⁻¹ após 50 ciclos voltamétricos.....	73
Figura 48 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/PDMcT/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ e do dispositivo Pt/PDMcT/Ppi CP, LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ Ppi/PDMcT/Pt após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.	74
Figura 49 - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/PDMcT/Pt sintetizado via química referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ a 100 mV s ⁻¹ após 50 ciclos de carga e descarga.....	74
Figura 50 - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/PDMcT/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ e do dispositivo Pt/PDMcT/Ppi CP, LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ Ppi/PDMcT/Pt após os testes de carga e descarga.....	75
Figura 51 - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/PDMcT/Pt sintetizado via eletroquímica referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ a 100 mV s ⁻¹ após 50 ciclos voltamétricos.	75
Figura 52 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário PDMcT/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT CP, LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ PDMcT/NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.	76
Figura 53 - Voltametrias Cíclicas do filme de PDMcT/NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ a 100 mV s ⁻¹ após 50 ciclos voltamétricos sintetizado via química.	77
Figura 54 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário PDMcT/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s ⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L ⁻¹ LiClO ₄ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT CP, LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ PDMcT/NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.	77

- Figura 55** - Voltametrias Cíclicas do filme de PDMcT/NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos. ...78
- Figura 56** - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/Ppi||CP, $\text{LiClO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||PDMcT/NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga (b) Ampliação da região do dispositivo.....78
- Figura 57** - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/Ppi||CP, $\text{LiClO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||PDMcT/NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga sintetizado via eletroquímica. (b) Ampliação da região do dispositivo.....79
- Figura 58** - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.....79
- Figura 59** - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi//PDMcT/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT/Ppi||CP, $\text{LiClO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||Ppi/PDMcT/NTC/Pt após os testes de carga e descarga.80
- Figura 60** - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo ternário Ppi/PDMcT/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT/Ppi||CP, $\text{LiClO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||Ppi/PDMcT/NTC/Pt após os testes de carga e descarga.81
- Figura 61** - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/PDMcT/NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.....82
- Figura 62** - Micrografias de MEV de (a) NTC; (b) PDMcT/NTC e (c) Ppi/PDMcT/NTC com uma ampliação de 5000 x.82
- Figura 63** - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização dos dispositivos binários e ternários a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $\text{LiClO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Ampliação da região dos dispositivos de PDMcT/NTC e Ppi/PDMcT.83

Figura 64 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização dos dispositivos ternários e seus materiais constituintes a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 M LiClO_4 . (b) Ampliação da região dos dispositivos de NTC e Ppi..	83
Figura 65 - Cronopotenciometrias dos dispositivos poliméricos e NTC em CP contendo LiClO_4	84
Figura 66 - Cronopotenciometrias do compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC e seus materiais constituintes Ppi, PDMcT e NTC após 20 ciclos de carga e descarga em CP contendo $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$	85
Figura 67 - Cronopotenciometrias do compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC e compósitos binários Ppi/NTC, PDMcT/NTC e PDMcT/Ppi após 20 ciclos de carga e descarga em CP contendo $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$	85
Figura 68 - Capacitância de carga e descarga em função do número de ciclos para capacitores do Tipo I de diferentes compósitos e materiais constituintes em CP e $\text{LiClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	87
Figura 69 - Voltametrias Cíclicas dos dispositivos ternários Pt/NTC/PDMcT/Ppi CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ Ppi/PDMcT/NTC/Pt sintetizados via química e eletroquímica.	88
Figura 70 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes a caracterização dos dispositivos ternários Pt/NTC/PDMcT/Ppi CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ Ppi/PDMcT/NTC/Pt a 100 mV s^{-1} sintetizados via eletroquímica com diferentes cargas de Ppi. (b) Ampliação da região dos dispositivos com cargas de Ppi 150 mC e 250 mC.	89
Figura 71 - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT/Ppi CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ Ppi/PDMcT/NTC/Pt após os testes de carga e descarga.	89
Figura 72 - Ampliação da região do dispositivo de Ppi/PDMcT/NTC.	90
Figura 73 - Capacitância de carga e descarga em função do número de ciclos para capacitores do Tipo I do compósito ternário (com espessuras finas de PDMcT e Ppi) em CP e $\text{LiClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados nas sínteses, especificando a fórmula molecular, marca e grau de pureza.	35
Tabela 2 - Valores de carga anódica dos dispositivos de compósitos binários, ternários e materiais constituintes.	84
Tabela 3 - Valores de capacitâncias específicas, eficiências coulômbica e potências dos compósitos e seus materiais constituintes obtidos neste trabalho arranjados como capacitores eletroquímicos do Tipo I.	87

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Lei de Bragg	49
Equação 2: Curvas de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo.....	55
Equação 3: Processo de decomposição térmica.....	55
Equação 4: Equação utilizada para cálculo das capacitâncias específicas dos diferentes dispositivos.....	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Polímeros condutores	20
1.2	Síntese de Polímeros Condutores.....	23
1.3	Aplicações	24
1.4	Polipirrol.....	25
1.5	Compósitos Ppi/NTC	28
1.6	Interação entre Ppi e o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) em compósitos poliméricos.....	29
1.7	Nanotubos de carbono	31
1.8	Supercapacitor	32
2	OBJETIVOS	34
3	METODOLOGIA	35
3.1	Materiais.....	35
3.2	Funcionalização dos NTC	36
3.3	Pré-tratamento e caracterização do substrato de Pt.....	36
3.4	Sínteses via química	36
3.4.1	<i>Síntese via química do Ppi</i>	<i>37</i>
3.4.2	<i>Síntese via química do PDMcT</i>	<i>37</i>
3.4.3	<i>Síntese via química do Ppi/NTC.....</i>	<i>37</i>
3.4.4	<i>Síntese via química do PDMcT/NTC.....</i>	<i>38</i>
3.4.5	<i>Síntese via química do Ppi/PDMcT.....</i>	<i>38</i>
3.4.6	<i>Síntese via química do Ppi/PDMcT/NTC</i>	<i>38</i>
3.5	Sínteses via eletroquímica.....	39
3.5.1	<i>Filmes de NTC e materiais obtidos via química</i>	<i>39</i>
3.5.2	<i>Síntese via eletroquímica do Ppi</i>	<i>40</i>

3.5.3	<i>Síntese via eletroquímica do PDMcT</i>	40
3.5.4	<i>Síntese via eletroquímica do PDMcT/Ppi</i>	40
3.5.5	<i>Síntese via eletroquímica do PDMcT/NTC</i>	40
3.5.6	<i>Síntese via eletroquímica do Ppi/NTC</i>	41
3.5.7	<i>Síntese via eletroquímica do Ppi/PDMcT/NTC</i>	41
3.6	Caracterizações dos materiais	41
3.6.1	<i>Caracterização Estrutural por Difratomia de raios-X</i>	41
3.6.2	<i>Caracterização Estrutural por espectroscopia de Infravermelho</i>	41
3.6.3	<i>Caracterização Térmica por Termogravimetria</i>	42
3.6.4	<i>Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC)</i>	42
3.6.5	<i>Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	42
3.6.6	<i>Testes de carga e descarga</i>	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Sínteses químicas	44
4.1.1	<i>Síntese via química de Ppi</i>	44
4.1.2	<i>Síntese via química de PDMcT</i>	44
4.1.3	<i>Síntese via química de Ppi/PDMcT</i>	46
4.1.4	<i>Síntese via química de Ppi/NTC</i>	46
4.1.5	<i>Síntese via química de PDMcT/NTC</i>	47
4.1.6	<i>Síntese via química de Ppi/PDMcT/NTC</i>	48
4.2	Caracterização estrutural por difratometria de Raios-X.....	48
4.3	Caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho.....	52
4.4	Caracterização térmica por termogravimetria	53
4.5	Sínteses eletroquímicas	57
4.5.1	<i>Síntese via eletroquímica do PDMcT</i>	58
4.5.2	<i>Síntese via eletroquímica de Ppi</i>	62
4.5.3	<i>Síntese via eletroquímica do Ppi/NTC</i>	63

4.5.4	<i>Síntese via eletroquímica do PDMcT/NTC</i>	63
4.5.5	<i>Investigação da espessura do filme de PDMcT/NTC no crescimento de Ppi via eletroquímica</i>	64
4.5.6	<i>Síntese via eletroquímica de Ppi/PDMcT.....</i>	67
4.6	<i>Caracterizações eletroquímicas dos dispositivos capacitivos do Tipo I e eletrodos constituintes.....</i>	68
4.6.1	<i>Dispositivo de NTC.....</i>	69
4.6.2	<i>Dispositivo de Ppi sintetizado via química</i>	70
4.6.3	<i>Dispositivo de Ppi sintetizado via eletroquímica</i>	71
4.6.4	<i>Dispositivo de PDMcT</i>	73
4.6.5	<i>Dispositivo binário de Ppi/PDMcT sintetizado via química.....</i>	73
4.6.6	<i>Dispositivo binário de Ppi/PDMcT sintetizado via eletroquímica.....</i>	75
4.6.7	<i>Dispositivo binário de PDMcT/NTC sintetizado via química.....</i>	76
4.6.8	<i>Dispositivo binário de PDMcT/NTC sintetizado via eletroquímica.....</i>	77
4.6.9	<i>Dispositivo binário de Ppi/NTC sintetizado via química.....</i>	78
4.6.10	<i>Dispositivo binário de Ppi/NTC sintetizado via eletroquímica.....</i>	79
4.6.11	<i>Dispositivo Ternário Ppi/PDMcT/NTC sintetizado via química.....</i>	80
4.6.12	<i>Dispositivo Ternário Ppi/PDMcT/NTC sintetizado via eletroquímica ...</i>	80
4.7	<i>Comparação entre os dispositivos ternários e binários viaeletroquímica</i>	82
4.8	<i>Valores de capacitância dos dispositivos binários e ternários.....</i>	84
4.9	<i>Comparação entre os dispositivos ternários sintetizados via química e eletroquímica.....</i>	87
4.10	<i>Investigação da influência da espessura do filme de Ppi no ternário sintetizado via eletroquímica</i>	88
5	CONCLUSÕES	92
6	REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros condutores

Por muito tempo vários pesquisadores trabalharam bastante para obtenção de polímeros condutores sem sucesso, pois cientificamente a idéia de desenvolver um "metal orgânico" era impossível, até que no início da década de 70, em uma tentativa de polimerização de poliacetileno a partir de acetileno comum, um aluno de Shirakawa, em sua síntese, obteve um filme lustroso, prateado e flexível em vez de um pó preto como esperado. Ao rever o método utilizado, o aluno percebeu que havia utilizado uma quantidade de catalisador mil vezes maior que a necessária (MELO, 1987; FAEZ, 2000). Com este marcante acontecimento, a quantidade de pesquisadores na área aumentou exponencialmente. Em 1977, na Universidade de Pensilvânia, EUA, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, obtiveram o poliacetileno dopado com iodo com as características semelhantes de um metal, apresentando um brilho dourado com uma condutividade eletrônica aumentada cerca 10^9 vezes maior sendo mais um marco de progressão das pesquisas (SHIRAKAWA *et al.*, 1977). Pelos mesmos pesquisadores dentre tantos outros novos, o poliacetileno e novos polímeros condutores continuaram a ser estudados. Vale ressaltar que a obtenção de significativos valores de condutividade eletrônica dos polímeros foi tratada como um grande avanço para a época, porém, mais barreiras foram surgindo, como, por exemplo, baixa estabilidade química e propriedades mecânicas dos materiais poliméricos eletroativos, fato que desencadeou ainda mais os estudos na área, quando outros polímeros condutores, como, polianilina (PAni) e polipirrol (Ppi) começaram a ganhar mais espaço visto que além de boas respostas elétricas, propriedades mecânicas e estabilidade química eram relativamente satisfatórias (SHIRAKAWA *et al.*, 2002). Ainda com relação ao poliacetileno, na década de 80, pesquisadores obtiveram respostas ainda melhores, com valores de condutividade próximos de 10^6 S cm^{-1} , que se assemelha a do cobre, fortalecendo ainda mais a idéia de que tais polímeros orgânicos pudessem apresentar propriedades comparáveis àquelas de um material metálico (MELLO, 1987).

A descoberta do poliacetileno condutor mostrou para a comunidade científica que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor elétrico. A quebra deste paradigma também foi essencial para o estudo e desenvolvimento de novos polímeros condutores.

A condutividade elétrica de um sólido é atribuída ao número e mobilidade dos portadores de carga (elétrons / buracos), os quais os polímeros condutores possuem um grande número porém com baixa mobilidade ocasionada principalmente pelo grande número de defeitos estruturais.

Dentre os estudos realizados com polímeros condutores, os que mais se destacam são: PANi, Ppi, poliacetileno e politiofeno, cujas estruturas nas formas reduzidas e não dopadas estão representadas na **Figura 1**. Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. O mais adequado seria chamá-los de “polímeros conjugados” porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas.

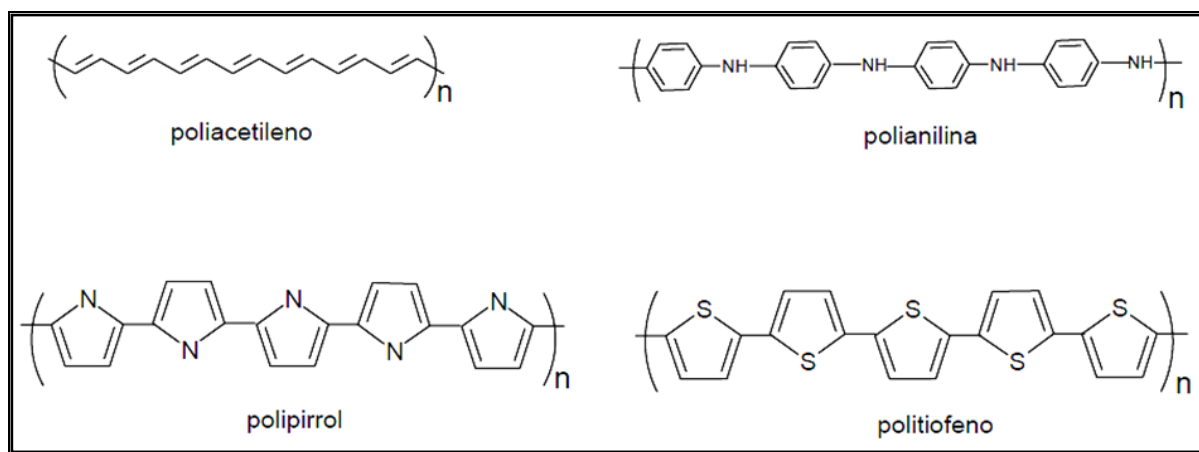


Figura 1 - Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores em sua forma neutra.
Fonte: (MENESES, 2007)

As condutividades dos polímeros estão relacionadas com seus respectivos graus de dopagem, cujos valores variam de 10^{-18} a 10^6 s cm^{-1} devido às duplas ligações conjugadas (C=C) na cadeia polimérica permitirem que sejam criados fluxos de elétrons na presença de dopantes do tipo p ou do tipo n, que possibilitam o aumento da condutividade eletrônica.

Os mecanismos em que os polímeros passam de isolantes para condutores podem ser observados nos processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema π conjugado. As reações de oxidação ou a redução na cadeia polimérica provocam a formação de cargas positivas ou negativas deslocadas, que são neutralizadas com a incorporação de ânions ou cátions (ZOPPI; DE PAOLI, 1993). Em analogia aos semicondutores inorgânicos, estes processos que envolvem reações de óxido-redução também são chamados de dopagens do tipo-p ou do tipo-n, responsáveis pelas propriedades eletroquímicas dos polímeros condutores.

Na dopagem do tipo-p, o agente oxidante retira elétrons do sistema conjugado, formando um complexo eletricamente neutro que é constituído pelo agente oxidante na forma

reduzida e pelo polímero positivamente carregado, já dopagem tipo-n, o polímero é exposto a agentes redutores que doam elétrons ao sistema conjugado. Segundo Zoppi; De Paoli (1993), o modelo teórico mais utilizado para explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores é o “Modelo de Bandas”, análogos aos semicondutores inorgânicos. Neste modelo, os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) ou banda HOMO, enquanto que os níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia constituem a banda de condução (BC) ou banda LUMO. Estas bandas estão separadas por uma faixa proibida de energia chamada de “*gap*”, ou banda proibida (**Figura 2**).

O mecanismo mais aceito considera que a condução ocorre via “polarons” e “bipolarons”. No caso do pirrol (Pi), por exemplo, por meio da dopagem tipo *p*, ocorre à remoção inicial de um elétron da cadeia polimérica, levando à formação de um estado eletrônico denominado “polaron”. A formação do “polaron” também pode ser interpretada como uma redistribuição dos elétrons π . Além disso, a formação do “polaron” está associada a uma distorção da cadeia polimérica, que passa da forma aromática para quinóide, e à presença de estados eletrônicos localizados na região de energia no meio do *gap*.

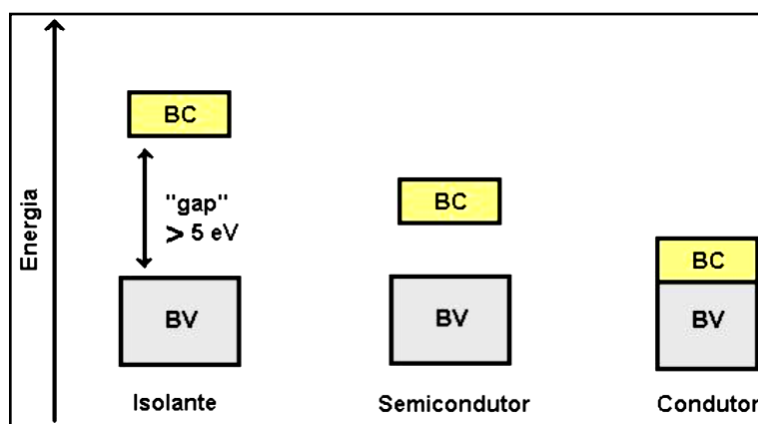


Figura 2 - Representação esquemática das estruturas de bandas.
Fonte: (ZOPPI; DE PAOLI, 1993)

A estrutura quinóide apresenta energia de ionização menor e maior afinidade eletrônica que a forma aromática. O “polaron” é quimicamente definido como um íon radical de spin $\frac{1}{2}$. A formação do polaron está associada a uma oxidação da cadeia polimérica da forma aromática para semi-quinóide, com a remoção inicial de apenas um elétron da cadeia polimérica. Sendo assim, o polaron é associado como um íon radical (spin $\frac{1}{2}$) contendo estados eletrônicos localizados na banda proibida, com a remoção de um segundo elétron do polímero já oxidado, uma estrutura contendo dois polarons independentes pode vir a ocorrer; no entanto, se esse elétron removido for justamente o elétron desemparelhado do primeiro

polaron tem-se a formação de um bipolaron (MELLO, 1987). Desta maneira, os bipolarons transportam a carga movendo-se ao longo da cadeia polimérica ou por saltos entre as cadeias, sendo responsáveis pela condutividade sem spin, conforme ilustra a **Figura 3**, ou seja, à medida que a concentração de “polarons” aumenta, eles tendem a se aniquilar por recombinação, estabilizando a estrutura e formando o “bipolaron”, que é definido como um par de cargas iguais, dicátions diamagnéticos com spin 0.

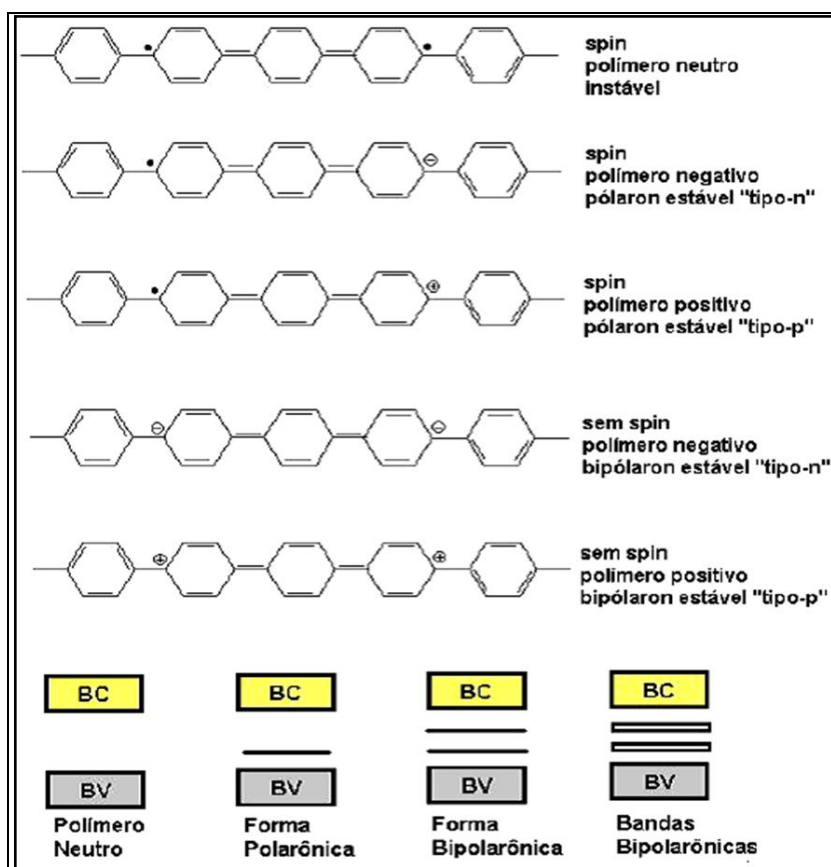


Figura 3 - Diagrama das estruturas polarônicas e bipolarônicas do fenileno e as estruturas de banda para o polímero oxidado.

Fonte: (BREDAS; STREET, 1985).

1.2 Síntese de Polímeros Condutores

A síntese dos polímeros condutores pode ser executada via química ou eletroquímica. A síntese química é mais utilizada industrialmente por possibilitar a produção de grandes quantidades de material (MELLO, 1987). Porém, a via eletroquímica permite maior controle durante a polimerização (SHARMA, 2008). Neste âmbito, as rotas de síntese podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial, como o (poli(*p*-fenilvinileno), Ppi e PAni). ou

requerer ambientes isentos de umidade, como (polifenilenos e politiofenos). O produto da oxidação da anilina foi primeiramente preparado em 1862, porém suas propriedades foram reconhecidas somente cerca de 100 anos depois (década de 80 do século 20), despertando um interesse particular devido ao baixo custo de produção, facilidade de síntese e alto rendimento.

As sínteses via química da PANi e do Ppi podem ser realizadas de maneiras semelhantes sob a ação de um agente oxidante, porém se diferenciam quando a via utilizada for a eletroquímica. Em uma síntese eletroquímica tem-se a deposição em forma de filmes sobre eletrodos metálicos ou semicondutores imersos em uma solução que contenha o monômero e o eletrólito (os ânions dopantes). No caso da anilina, é necessário acidificar o meio reacional, que pode ser aquoso ou orgânico, dependendo da solubilidade do precursor polimérico e da estabilidade do produto desejado, a técnica utilizada é a Voltametria Cíclica (VC). Para o Ppi, alguns pesquisadores estudaram a síntese em ácido sulfúrico por cronoamperometria, mas atualmente o meio mais utilizado é o orgânico (DALL'OLIO, 1968; OTERO; RODRIGUES, 1993).

Por via eletroquímica, as dimensões do filme formado são limitadas pela área geométrica do eletrodo e pela densidade de carga utilizada na síntese. Esta técnica é utilizada na preparação de filmes poliméricos para utilização em baterias recarregáveis ou capacitores eletroquímicos. A síntese eletroquímica de polímeros condutores também é bastante empregada na polimerização *in situ* dos monômeros confinados em matrizes hospedeiras de diferentes materiais, as quais determinam a forma, tamanho e orientação espacial do convidado (MAIA *et al.*, 2000).

1.3 Aplicações

O grande interesse em se estudar os polímeros condutores se dá devido a gama de aplicações tecnológicas que esses materiais apresentam, tais como em construção de baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromáticos, janelas inteligentes, sensores, etc. Dentre os polímeros condutores, atenção especial tem sido dada para o Ppi devido a propriedades como boa estabilidade química e processabilidade aliadas a sua condutividade elétrica. Na **Figura 4**, encontra-se um diagrama esquemático de propriedades e possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros condutores.

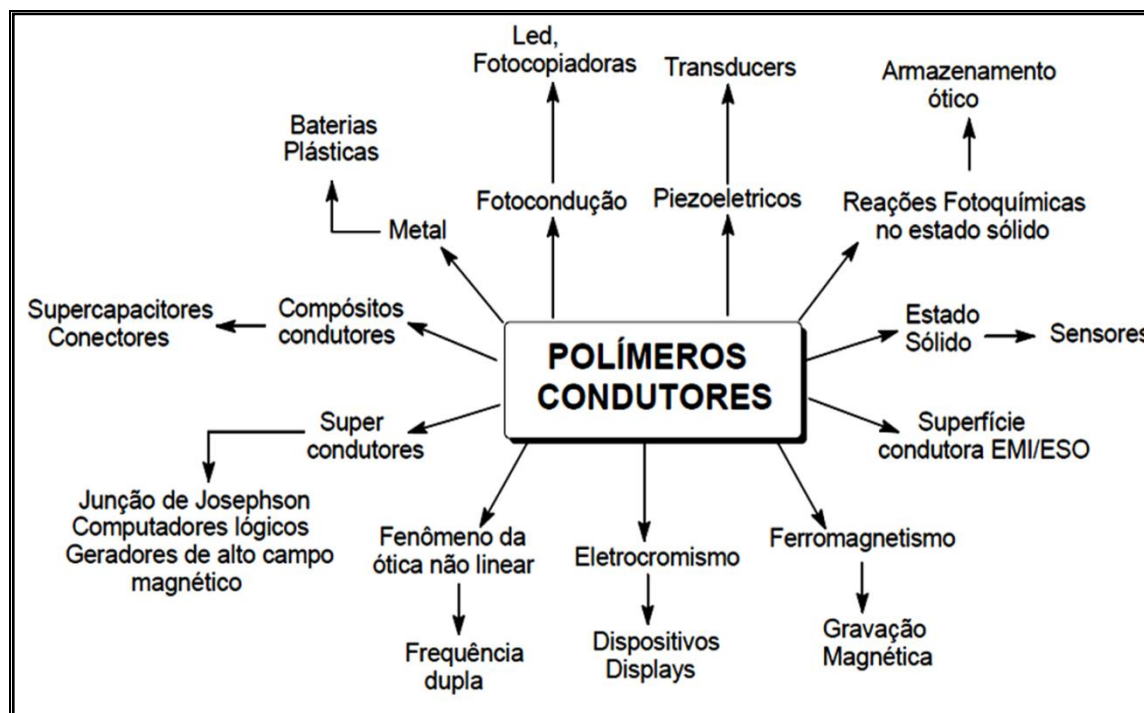


Figura 4 - Representação esquemática das aplicações dos polímeros condutores.
Fonte: (MATTOSO, 1996)

1.4 Polipirrol

O polímero condutor investigado neste trabalho foi o Ppi, que se destaca pela fácil preparação, boa estabilidade ambiental tanto na forma oxidada quanto a reduzida e por possuir alta condutividade, em torno de 600 S cm^{-1} . Tais características levam o Ppi a ter potenciais aplicações em várias áreas, tais como: sensores, dispositivos emissores de luz, capacitores e supercapacitores, entre outros. (SMELA; GADEGAARD, 1999).

A primeira síntese de Ppi realizada via eletroquímica foi em meio ácido em meados da década de 60, porém passou a receber atenção após estudos realizados por Kanazawa e colaboradores (1980), após um trabalho em que foi descrita a preparação de filmes de Ppi em meio não-aquoso, com melhor condutividade e aderência ao substrato e com boa estabilidade eletroquímica.

Na síntese via eletroquímica de Ppi, fatores como potencial de oxidação, temperatura, tempo de síntese, concentração do monômero e meio devem ser levados em consideração, pois interferem diretamente na homogeneidade do polímero, cinética de polimerização do monômero, propriedades mecânicas e elétricas e densidade de carga dos filmes de Ppi. Segundo Otero e Rodrigues (1993), as melhores condições que favorecem as propriedades citadas são: método cronoamperométrico à potenciais de oxidação em torno de $0,8 \text{ V vs.}$

Ag/AgCl, temperatura ambiente, concentração de monômeros em torno de $0,126 \text{ mol L}^{-1}$ e meio acetonitrila com 2% de água contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O fluxo de corrente elétrica provoca a oxidação dos monômeros formando um intermediário cátion radical pirrol, que se acopla a outro para formação do dímero, onde há a desprotonação por eliminação de H^+ devido à transferência de carga. Então, o dímero formado, que se oxida mais facilmente que o monômero, é convertido rapidamente em um novo cátion radical, que se combina com os demais radicais oligoméricos proporcionando o crescimento da cadeia polimérica (**Figura 5**). Durante a polimerização do Ppi, o ideal é que os acoplamentos sejam nas posições 2 e 5 no do anel quinóide do pirrol, pois nas posições 1 e 5 ou 2 e 3, há possibilidade de formação de defeitos na cadeia polimérica, que podem comprometer a mobilidade dos portadores de carga e consequentemente a condutividade eletrônica. A estimativa é que 30 % dos acoplamentos entre os anéis pirrólicos não sejam ideais (MAIA *et al.*, 2000 *apud* DAVOGLIO, 2009). Os principais fatores que podem interferir nas propriedades físicas e elétricas, e na composição final do filme estão associados às condições de síntese, bem como a velocidade dos processos envolvidos (OTERO; RODRIGUES, 1994).

A **Figura 5** mostra os mecanismos de polimerização do pirrol, ocorrendo primeiramente à oxidação (perda de elétron) para formação de um cátion radical e consequentemente o acoplamento dos cátions radicais até a formação do polímero.

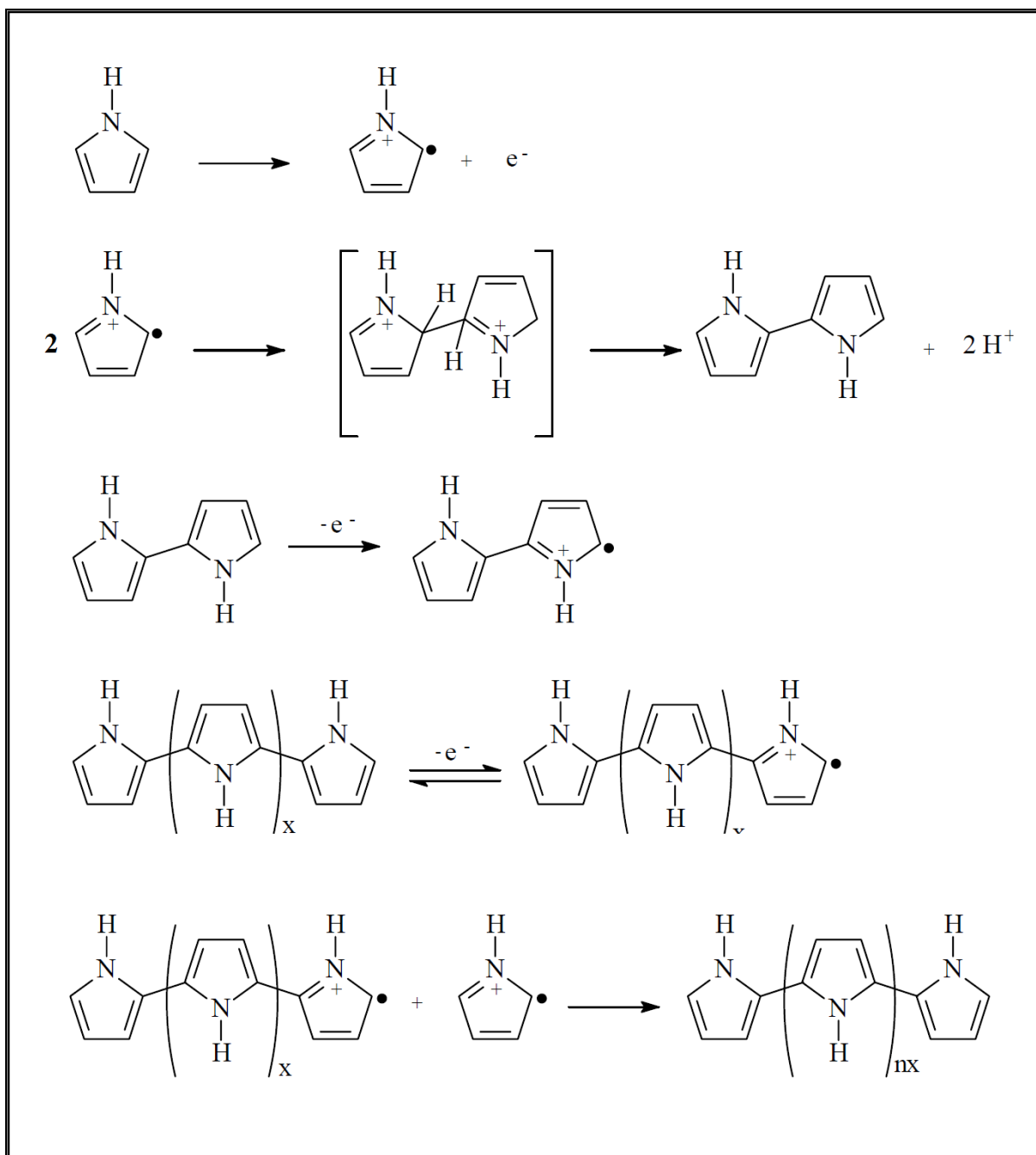


Figura 5 - Mecanismo de polimerização do pirrol.
 Fonte: (ASAVAPIRIYANONT *et al.*, 1984).

A **Figura 6** mostra a estrutura de uma molécula de Ppi quando não há controle reacional e as ligações são feitas de modo aleatório.

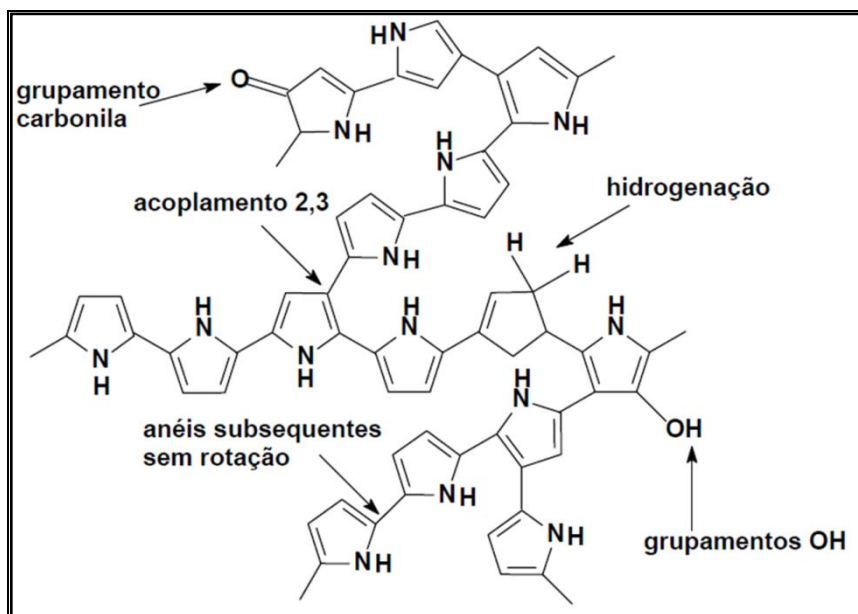


Figura 6 - Possíveis defeitos estruturais apresentados pelo Ppi
 Fonte: (MAIA, *et al.*, 2000).

Na tentativa de diminuir os defeitos estruturais, visando deixar a cadeia polimérica linear, minimizando a presença de ramificações o que resulta na intensificação da condutividade eletrônica do polímero condutor. O monômero é sintetizado no interior dos poros de uma matriz hospedeira inorgânica, possibilitando o crescimento homogêneo do polímero e consequentemente melhoras nas suas propriedades eletroquímicas (MAIA *et al.*, 2000). Na síntese via química do Ppi é utilizado um agente oxidante no meio reacional para que o cátion radical seja formado e assim provocando o crescimento do polímero. Porém, para que a oxidação ocorra, o agente oxidante deve possuir um potencial suficiente para oxidação do monômero. Cabe ressaltar que a baixa temperatura durante a síntese também colabora com a diminuição dos defeitos estruturais (DUCHET, LEGRAS; CHAMPAGNE, 1998).

1.5 Compósitos Ppi/NTC

A palavra compósito em latim significa por junto ou combinar partes separadas (“*com*” junto e “*poit*” pôr ou aplicar), ou seja, compósitos são materiais projetados de modo a combinar propriedades de um ou mais materiais afim de gerar novos materiais com características desejáveis que seriam difíceis de se obter separadamente por meio dos componentes individuais (BROCENSCI, 2007).

Compósitos de (NTC) com Ppi possibilitam a conjugação de propriedades devido a um efeito sinérgico entre esses materiais. Os polímeros condutores aumentam a condutividade

eletrônica do compósito final e os NTC reforçam mecanicamente e estabilizam termicamente os polímeros condutores (LUZ, 2006). Em consequência deste sinergismo, altíssimos valores de capacitância vêm sendo obtidos, por exemplo, Park e colaboradores (2002) utilizaram uma metodologia que permitiu reproduzir filmes com espessuras controladas por camadas, em que a oxidação química foi realizada na superfície de fibra de carbono por meio de imersões alternadas em soluções contendo monômero e outra contendo oxidante, atingindo capacitâncias específicas de 400 F g^{-1} (para 3 e 5 ciclos de imersão) com uma eficiência coulômbica de 96-99%. Em outro trabalho, Chene e colaboradores (2003) conseguiram um valor de capacitância de 180 F g^{-1} para o compósito PANi/carbono sintetizado via eletroquímica. Khomenko e colaboradores (2005) obtiveram 200 F g^{-1} para Ppi e 360 F g^{-1} para PANi depositados sobre NTC via eletroquímica quando testados como eletrodos em supercapacitores do Tipo I. Sharma e colaboradores (2008) sintetizaram filmes ordenados de Ppi sobre placa de grafite, atingindo valores de capacitância de 400 F g^{-1} e energia específica de 259 W g Kg^{-1} após 10.000 ciclos de carga e descarga.

Ainda assim, a maioria dos pesquisadores detectaram problemas relacionados à degradação contínua dos filmes poliméricos nos testes de carga e descarga, que podem ser explicados pela imersão/exclusão dos contra íons do eletrólito com consequente variação do volume e *stress* mecânico do material. Para superar esta barreira, Campomanes e colaboradores (1999) estudaram compósitos poliméricos como polipirrol - poli (álcool vinílico) mas obtiveram resultados de capacitância e condutividade menores que as dos polímeros condutores puros, fato que desencadeou o estudo baseado no recobrimento de substratos com filmes finos de polímeros condutores, minimizando assim o efeito de dissolução e descolamento do filme polimérico do seu respectivo substrato, promovendo uma melhora significativa nas propriedades mecânicas e nos valores de condutividades eletrônicas e de capacitância específica.

1.6 Interação entre Ppi e o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) em compósitos poliméricos

Estudos recentes têm atraído considerável atenção da comunidade científica nos compostos contendo dissulfetos, devido a sua alta capacidade de armazenagem de energia teórica proveniente das ligações (-S-S-). Neste trabalho, o dimercaptano estudado foi o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT).

O DMcT é reconhecido como um dos materiais catódicos mais promissores atualmente devido a sua alta capacidade teórica de armazenamento de energia, alto potencial vs. lítio e alta estabilidade a temperatura ambiente. No entanto, as suas reações redox são lentas a temperatura ambiente além de ser isolante. Tendo em vista a alta capacidade teórica de armazenamento de energia do PDMcT, 1080 W h /kg, Oyama e colaboradores (1995) estudaram o compósito de DMcT e PAni sintetizados quimicamente, e observaram que a velocidade das reações redox do DMcT a temperatura ambiente podem ser catalisadas por polímeros eletroativos. Neste âmbito, relatos na literatura têm mostrado que a oxidação eletroquímica do DMcT leva à polimerização pela formação de uma ligação -S-S- e que este polímero pode ser eletroquimicamente despolimerizado a dímeros pela redução (**Figura 7**). Quando há o revestimento com o Ppi, análises indicaram que há uma interação do monômero DMcT, ou seu dímero, com o pirrol (NAOI *et al.*, 1995).

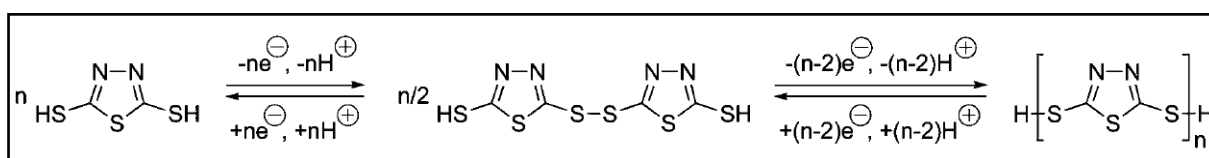


Figura 7 - Estrutura e processo redox do DMcT.

Fonte: (YASUYUKI KIYA, 2006)

Para melhorar o desempenho de compósitos de PDMcT/polímeros condutores como eletrodo em supercapacitores são incorporados os NTC, por possuírem alto perfil capacitivo, que facilita sua utilização como eletrodos em supercapacitores, grande área superficial, boa condutividade, estabilidade térmica e elevada resistência mecânica (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Assim, muitos esforços têm sido feitos para combinar NTC e compósitos poliméricos com objetivo de produzir materiais compósitos com propriedades intensificadas. A formação de NTC/compósitos poliméricos tem sido explorada como uma abordagem promissora para uma efetiva incorporação de NTC em dispositivos capacitivos (DAI; MAU, 2001). Os materiais compósitos com base no acoplamento dos polímeros condutores orgânicos e NTC têm mostrado que eles possuem propriedades dos componentes individuais com um efeito sinérgico (THOSTENSON, 2001).

1.7 Nanotubos de carbono

Os NTC descobertos no início da década de 90 podem ser de dois tipos diferentes: os de parede simples e de paredes múltiplas (IIJIMA, 1991, *apud* MARQUES, 2008). Os nanotubos de parede simples são formados de uma folha de grafite enrolada com extremos fechados por metades de fullerenos, e os nanotubos de paredes múltiplas são formados por vários nanotubos de paredes simples concêntricos como em um cabo coaxial (ROMERO *et al.*, 2002), como pode ser visto na **Figura 8**. Neste trabalho foram utilizados os NTC de paredes múltiplas.

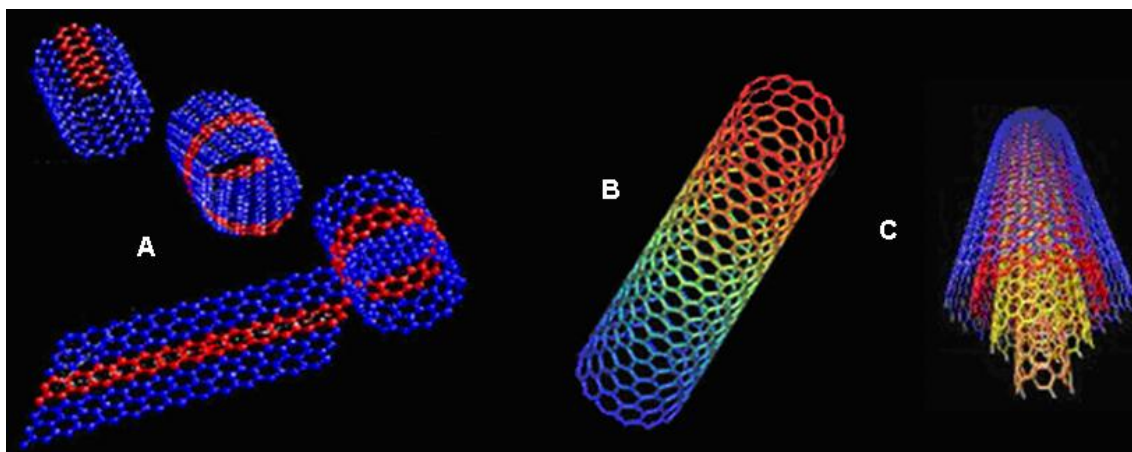


Figura 8 - Estrutura dos nanotubos: (A) folha de grafite sendo enrolada, (B) NTC de parede simples, (C) NTC de paredes múltiplas.

Fonte: (MARQUES 2008).

As excelentes propriedades morfológicas, eletrônicas, óticas, magnéticas, térmicas, químicas e mecânicas dos NTC têm motivado estudos para os mais diversos tipos de aplicações, como fontes de elétrons para display de tela plana, estocagem de gás, aditivos para polímeros, supercapacitores, etc. (FERLAUTO, 2007).

Estas excelentes propriedades dependem do diâmetro dos NTC e da quiralidade que são conseguidos durante sua síntese e posterior purificação. Após a síntese dos NTC, torna-se importante caracterizá-los estruturalmente a fim de determinar alguns parâmetros, como quiralidade, diâmetro, número de paredes e defeitos estruturais, já que estes exercerão influências diretamente em suas propriedades. (HERBST, MACEDO; ROCCO, 2004).

A partir da caracterização e quantificação de defeitos, faz-se necessário realizar a purificação dos NTC, que consiste em livrá-los da presença do catalisador, de carbono com outra alotropia, e separá-los por comprimento, diâmetro, e caráter eletrônico.

Como forma de explorar o potencial dos NTC na nanotecnologia realiza-se a funcionalização dos NTC. Os NTC funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas que são substancialmente diferentes dos NTC não funcionalizados, como grande resistência e flexibilidade mecânica, o que possibilita sua exploração para uso em sensores, dispositivos eletrônicos e eletro-mecânicos (CHANG *et al.*, 2001). A incorporação de grupos carboxílicos aos nanotubos de carbono provenientes da funcionalização os tornam hidrofílicos, aumentando assim solubilidade em meio aquoso. (SOUZA; FAGAN, 2007).

1.8 Supercapacitor

Um capacitor eletroquímico, também conhecido como supercapacitor, é um condensador eletroquímico que tem uma extraordinária capacidade de armazenamento de energia quando comparado a capacitores comuns. A densidade de energia de um capacitor eletroquímico é muito maior se comparada a de um capacitor comum, porém menor do que de uma bateria (10 WhKg^{-1}). Ademais, como nos supercapacitores o armazenamento de energia é de origem eletrostática, ou seja, não necessita de transformação de fase, eles podem atingir altos tempos de vida e densidades de potência, maiores que 10^5 ciclos de carga e descarga e 500 W kg^{-1} , respectivamente, sendo superiores as baterias neste aspecto.

Os Supercapacitores são usados em uma variedade de aplicações, tais como: aparelhos e veículos elétricos, em proteção de memória de computadores e aparelhos de comunicação. Atualmente dois tipos de supercapacitores estão em desenvolvimento sendo: capacitor de dupla camada elétrica, o qual o armazenamento de energia é resultante principalmente da separação de cargas iônicas e eletrônicas na interface entre materiais de eletrodo com grande área específica e a solução eletrolítica, e capacitor redox, neste ocorrem reações faradáicas em determinados potenciais, como no caso de baterias.

Os capacitores eletroquímicos a base de polímeros condutores encontram-se classificados em três categorias: Tipo I que envolve o mesmo polímero com dopagem-p para ambos os eletrodos; Tipo II que consiste em polímeros com dopagem-p tendo um intervalo diferente de eletroatividade, e Tipo III que consiste em um mesmo polímero, porém com dopagens diferentes (-n e -p) (RUDGE *et al.*, 1994, *apud* MARQUES, 2008). Cabe ressaltar que nos polímeros o carregamento ocorre em todo volume do material ativo, enquanto nos eletrodos de carbono o processo de carregamento é confinado à interface eletrodo/eletrolito. Recentemente estudos estão sendo feitos para utilização de materiais de carbono associados aos polímeros condutores como eletrodos em capacitores eletroquímicos, pois enquanto os

NTC apresentam um bom desempenho em testes de estabilidade, seus valores de capacitância e condutividade elétrica são menores do que àqueles obtidos para filmes de compósitos poliméricos de polímeros condutores e NTC. Isso ocorre porque em polímeros condutores como, Ppi, PANi e politiofeno as correntes capacitivas e faradáicas contribuem para o armazenamento de carga (BURKE, 2000; WANG *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2009). Baseado nisso, alguns métodos tem sido testados para melhorar a capacitância e a condutividade dos supercapacitores de carbono. Por exemplo, a preparação de um compósito de Ppi, eletropolimerizado sobre a superfície de uma fibra de carbono resultou em altos valores de capacitância em torno de 240 F g^{-1} com eficiência coulômbica próxima a 100% (DAVOGLIO, 2009). Além do método eletroquímico, compósitos de Ppi/fibra de carbono preparados pelo método químico de *dipping coating* também resultaram em eletrodos de compósitos revestidos homogeneamente com espessuras controladas de Ppi. A capacitância específica obtida para esses foi de 400 F g^{-1} , com uma eficiência coulômbica de 96 – 99 % (PARK, 2002).

Compósitos de PANi/PDMcT/NTC apresentaram capacitância específica de descarga de $336,5 \text{ F g}^{-1}$ no segundo ciclo de carga e descarga, indicando que todos os materiais, PANi, PDMcT e NTC, permanecem ativos durante o ciclo de carga-descarga. Este resultado também foi atribuído a um efeito sinérgico no compósito mantido pelo PDMcT a 3,8 V vs. Li/Li⁺, em meios não ácidos, correspondente à morfologia do compósito formado por aglomerados globulares em torno dos NTC mantendo uma elevada área superficial de NTC. Além disso, a reação redox do PDMcT é eletrocatalisada pela PANi, que por sua vez tem sua eletroatividade mantida a potenciais acima de 1 V em meio aquoso. (OYAMA *et al.*, 1995; CANOBRE, 2004).

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de compósitos de Ppi/PDMcT/NTC e sua aplicação como eletrodos em supercapacitores.

Portanto, de uma forma detalhada os objetivos foram:

- ✓ Sintetizar via química compósitos poliméricos ternários de Ppi/PDMcT/NTC e binários de PDMcT/NTC e Ppi/PDMcT e seus materiais constituintes, Ppi e PDMcT.
- ✓ Sintetizar via eletroquímica compósitos poliméricos ternários de Ppi/PDMcT/NTC e binários de PDMcT/NTC e Ppi/PDMcT e seus materiais constituintes, Ppi e PDMcT.
- ✓ Verificar a influência de dimercaptanos nas propriedades eletroquímicas dos compósitos de contendo PDMcT;
- ✓ Caracterizar estruturalmente compósitos e seus materiais constituintes por espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios-X, morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura, termicamente por termogravimetria e eletroquimicamente por voltametria cíclica.
- ✓ Testar os compósitos sintetizados quimicamente ou eletroquimicamente que apresentarem os melhores resultados eletroquímicos como eletrodos em supercapacitores do Tipo I pelos testes de carga e descarga.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Todos os reagentes usados nas sínteses e caracterizações encontram-se com as respectivas fórmulas moleculares, e a marca de cada um deles, encontram-se na Tabela 3.1. O reagente pirrol foi destilado antes de se realizar os procedimentos de síntese. A água utilizada para o preparo das soluções foi destilada e deionizada por um sistema de osmose reversa.

Tabela 1 - Reagentes utilizados nas sínteses, especificando a fórmula molecular, marca e grau de pureza.

Reagente	Fórmula molecular	Marca	Grau de Pureza
2,5- dimercapto- 1,3,4- tiadiazol (DMcT)	$C_2H_2N_2S_3$	ALDRICH	98%
Acetonitrila	CH_3CN	VETEC	P.A.
Ácido Clorídrico	HCl	FMAIA	P.A.
Ciclohexanona	$C_6H_{10}O$	SYNTH	P.A.
Ciclopentanona	C_5H_8O	SYNTH	P.A.
Cloreto de Sódio	NaCl	VETEC	P.A.
Cloreto Férrico	$FeCl_3$	INPEX	P.A.
dodecil sulfato de sódio	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	VETEC	P.A.
Perclorato de Lítio	$LiClO_4$	ALDRICH	P.A.
Pirrol	C_4H_5N	SAFC	>98%
Fluoreto de			
Polivinilideno (PVDF)	$-(C_2H_2F_2)_n-$	SIGMA-ALDRICH	P.A.
Propanona	C_3H_6O	ALDRICH	P.A.
NTC		SIGMA-ALDRICH	P.A.

Fonte: Elaborada pelo autor

3.2 Funcionalização dos NTC

Para funcionalização, os NTC foram adicionados em uma solução aquosa de H_2SO_4 1 mol L^{-1} / HNO_3 1 mol L^{-1} e deixada em banho de ultrassom por um período de 6 horas a temperatura ambiente ou até completar a dispersão dos NTC. Posteriormente, a solução contendo os nanotubos foi diluída em 1 L de água, filtrada e seca à vácuo até massa constante. A funcionalização teve como principal objetivo tornar os NTC hidrofílicos, ou seja, aumentar a dispersão dos NTC em água (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

3.3 Pré-tratamento e caracterização do substrato de Pt

Antes da realização das sínteses e caracterizações dos compósitos poliméricos e seus constituintes, a platina foi submetida a um pré-tratamento. O substrato de platina foi submerso em uma solução de água régia e posteriormente exposto à chama redutora do bico de Bunsen. Em seguida, foram realizados 5 ciclos voltamétrico sem carbonato de propileno (CP) para verificação da completa limpeza do substrato de Pt.

3.4 Sínteses via química

Os compósitos e seus materiais constituintes foram sintetizados via química utilizando o sistema representado na **Figura 9** conforme descritos nos itens a seguir.

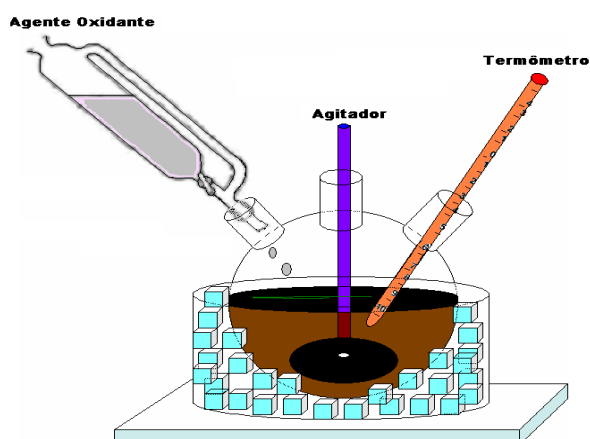


Figura 9 - Arranjo experimental utilizado na síntese química do Ppi e dos compósitos de Ppi/NTC, Ppi/PDMcT e Ppi/PDMcT/NTC.
Fonte: (MARQUES, 2008)

3.4.1 Síntese via química do Ppi

A síntese química do Ppi foi conduzida por meio do gotejamento lento de 12 mL de uma solução contendo o agente oxidante FeCl_3 $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$, HCl 1 mol L^{-1} / NaCl 3 mol L^{-1} e 2 gotas de solução saturada de cloreto de cobalto (catalisador), em 20 mL de um eletrólito contendo HCl 1 mol L^{-1} / NaCl 3 mol L^{-1} e pirrol $0,126 \text{ mol L}^{-1}$ a aproximadamente -10°C sob agitação constante conforme a **Figura 9**. Após o gotejamento, a solução final foi deixada em repouso sob resfriamento por 24 horas e, então, filtrada a vácuo e lavada com uma solução de HCl 1 mol L^{-1} para garantir a protonação. O pó resultante foi seco até massa constante.

3.4.2 Síntese via química do PDMcT

A síntese química do PDMcT foi conduzida por meio do gotejamento lento de 12 mL de uma solução contendo o agente oxidante FeCl_3 $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 gotas de solução saturada de cloreto de cobalto (catalisador), em 20 mL de uma solução contendo monômeros de DMcT $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e dodecil sulfato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Após o gotejamento, a solução final foi deixada em repouso por 24 horas e, então, filtrada a vácuo e o pó resultante seco até massa constante.

3.4.3 Síntese via química do Ppi/NTC

A massa 400 mg de NTC foi adicionada à 20 mL de uma solução contendo NaCl 3 mol L^{-1} / HCl 1 mol L^{-1} e dodecil sulfato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, e disperso em banho de ultrassom por 1 hora. Após a dispersão, monômeros de pirrol $0,126 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados a solução. A síntese química do Ppi/NTC foi conduzida por meio do gotejamento lento de 12 mL de uma solução contendo o agente oxidante FeCl_3 $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$, HCl 1 mol L^{-1} / NaCl 3 mol L^{-1} e 2 gotas de solução saturada de cloreto de cobalto (catalisador), nos 20 mL da solução preparada anteriormente a aproximadamente -10°C sob agitação constante (**Figura 9**). Após o gotejamento, a solução final foi deixada em repouso sob resfriamento por 24 horas e, então, filtrada a vácuo e lavada com uma solução de HCl 1 mol L^{-1} para garantir a protonação. O pó resultante do processo foi seco até massa permanecesse constante.

3.4.4 Síntese via química do PDMcT/NTC

A massa de 400 mg de NTC foi adicionada à 20 mL de uma solução contendo H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e dodecil sulfato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, e disperso em banho de ultrassom por 1 hora. Após a dispersão, monômeros de DMcT $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados a solução. A síntese química do PDMcT/NTC foi conduzida por meio do gotejamento lento de 12 mL de uma solução contendo o agente oxidante FeCl_3 $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 gotas de solução saturada de cloreto de cobalto (catalisador), nos 20 mL da solução preparada anteriormente. Após o gotejamento, a solução final foi deixada em repouso por 24 horas e, então, o pó resultante seco até massa constante.

3.4.5 Síntese via química do Ppi/PDMcT

A síntese química do Ppi/PDMcT foi conduzida por meio do gotejamento lento de 12 mL de uma solução contendo o agente oxidante FeCl_3 $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$, HCl 1 mol L^{-1} /NaCl 3 mol L^{-1} e 2 gotas de solução saturada de cloreto de cobalto (catalisador), em 20 mL de um eletrólito contendo HCl 1 mol L^{-1} /NaCl 3 mol L^{-1} , pirrol $0,126 \text{ mol L}^{-1}$ e DMcT $0,062 \text{ mol L}^{-1}$ a aproximadamente -10°C sob agitação constante (**Figura 9**). Após o gotejamento, a solução final foi deixada em repouso sob resfriamento por 24 horas e, então, filtrada a vácuo e lavada com uma solução de HCl 1 mol L^{-1} para garantir a protonação. O pó resultante foi seco até massa constante.

3.4.6 Síntese via química do Ppi/PDMcT/NTC

A massa de 400 mg de PDMcT/NTC obtido quimicamente foi adicionada à 20 mL de uma solução contendo NaCl 3 mol L^{-1} / HCl 1 mol L^{-1} e dodecil sulfato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, e disperso em banho de ultrasom por 1 hora. Após a dispersão, monômeros de pirrol $0,126 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados a solução. A síntese química do Ppi/PDMcT/NTC foi conduzida por meio do gotejamento lento de 12 mL de uma solução contendo o agente oxidante FeCl_3 $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$, HCl 1 mol L^{-1} /NaCl 3 mol L^{-1} e 2 gotas de solução saturada de cloreto de cobalto (catalisador), nos 20 mL da solução preparada anteriormente a aproximadamente -10°C sob agitação constante (**Figura 9**). Após o gotejamento, a solução final foi deixada em repouso sob resfriamento por 24 horas e, então, filtrada a vácuo e lavada

com uma solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ para garantir a protonação. O pó resultante foi seco até massa constante.

3.5 Sínteses via eletroquímica

Para todas as sínteses dos compósitos poliméricos e seus materiais constituintes foi utilizada uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho e contra eletrodo de platina, e eletrodo de referência Ag/AgCl (**Figura 10**). As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato PGSTAT30 AUTOLAB.

Antes do uso, as placas de platina foram pré-tratadas como descrito no item 3.3.

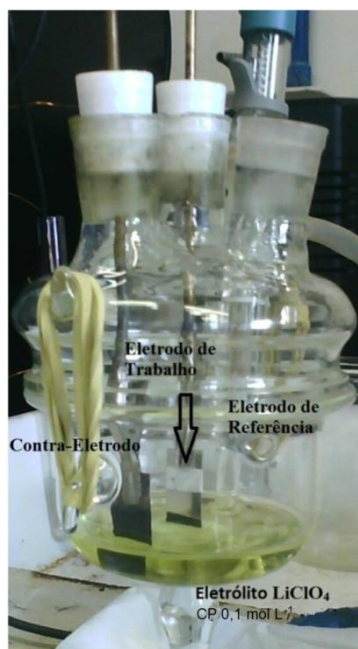


Figura 10 - Célula eletroquímica convencional utilizada para as sínteses e caracterizações eletroquímicas dos compósitos ternários, binários e seus materiais constituintes.

3.5.1 Filmes de NTC e materiais obtidos via química

Para confecção dos filmes, foi misturado ao pó de NTC ou pós dos materiais obtidos via química, 10% (m/m) de PVDF, para melhor aderência, e algumas gotas do solvente ciclopentanona. A mistura foi aquecida a 120°C em um vidro de relógio até que adquirisse uma consistência gelatinosa. A platina foi pintada com gel obtido e mantida em descanso por 20 minutos para que o solvente evaporasse bem lentamente e, por mais 20 minutos em uma estufa a 60°C . Os filmes foram caracterizado eletroquimicamente em solução de CP contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 com velocidade de varredura (v) 100 mV s^{-1} . Os filmes depositados

sobre as placas de platina desta maneira apresentaram boa aderência, homogeneidade e sem rachaduras ou trincas.

3.5.2 Síntese via eletroquímica do Ppi

A síntese eletroquímica de Ppi foi realizada por cronoamperometria a 0,8 V (*vs.* Ag/AgCl) até uma carga anódica de 1000mC sobre placa de platina em 20 mL de solução de acetonitrila contendo 0,1 mol L⁻¹ de pirrol destilado, 2% de H₂O destilada e deionizada 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄.

3.5.3 Síntese via eletroquímica do PDMcT

A síntese eletroquímica de PDMcT foi realizada por voltametria cíclica (VC) no intervalo de potencial de -0,6 V a 0,69 V (*vs.* Ag/AgCl) com velocidade de varredura 100 mV s⁻¹ sobre placa platina em 20 mL de um eletrólito saturado com monômeros de DMcT contendo H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. A ciclagem de potencial foi mantida até que a carga permanecesse constante.

3.5.4 Síntese via eletroquímica do PDMcT/Ppi

A síntese eletroquímica do composto binário PDMcT/Ppi foi realizada por cronoamperometria a 0,8 V (*vs.* Ag/AgCl) até uma carga anódica de 1000mC sobre os filmes de PDMcT em 20 mL de solução de acetonitrila contendo 0,1 mol L⁻¹ de pirrol destilado, 2% de H₂O destilada e deionizada e 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄.

3.5.5 Síntese via eletroquímica do PDMcT/NTC

A síntese eletroquímica do binário PDMcT/NTC foi realizada por VC no intervalo de potencial de -0,6 V a 0,69 V (*vs.* Ag/AgCl) com velocidade de varredura 100 mV s⁻¹ sobre os filmes de NTC em 20 mL de um eletrólito saturado de monômeros de DMcT contendo H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. A ciclagem de potencial foi mantida até que a carga permanecesse constante.

3.5.6 Síntese via eletroquímica do Ppi/NTC

A síntese eletroquímica do binário Ppi/NTC foi realizada por cronoamperometria a 0.8 V (vs. Ag/AgCl) até uma carga anódica de 1000mC sobre os filmes de NTC em 20 mL de solução de acetonitrila contendo 0.1 mol L⁻¹ de pirrol destilado, 2% de H₂O destilada e deionizada e 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄.

3.5.7 Síntese via eletroquímica do Ppi/PDMcT/NTC

A síntese eletroquímica do ternário Ppi/PDMcT/NTC foi realizada por cronoamperometria a 0.8 V (vs. Ag/AgCl) até uma carga anódica de 1000 C sobre os filmes de PDMcT/NTC em 20 mL de solução de acetonitrila contendo 0.1 mol L⁻¹ de pirrol destilado, 2% de H₂O destilada e deionizada e 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄.

3.6 Caracterizações dos materiais

Para caracterização eletroquímica, térmica, estrutural e morfológica dos NTC, Ppi, PDMcT e de seus respectivos compósitos ternários e binários foram necessárias várias técnicas de análises, descritas nos itens abaixo.

3.6.1 Caracterização Estrutural por Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), nas seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de 2° min.⁻¹, na faixa de valores (2 θ) de 10° a 80°, com velocidade de passo igual a 0,02° s⁻¹. As amostras foram preparadas a partir da amostra em pó, prensando o sólido com placa de vidro em porta amostra de alumínio.

3.6.2 Caracterização Estrutural por espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de IV-TF foram obtidos em um equipamento SHIMADZU IR PRESTIGE-21 Fourier Transform infrared spectrophotometer, na região de 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr. O pó seco foi macerado em almofariz com um pistilo. As

pastilhas foram feitas com uma proporção de 1:100, de amostra para KBr, à uma pressão de aproximadamente 2 toneladas.

3.6.3 Caracterização Térmica por Termogravimetria

Os pós das amostras foram caracterizados utilizando-se um sistema de análise térmica Shimadzu DTG-60H simultaneous DTA-TG *apparatus*, a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 em um intervalo de aquecimento de aproximadamente 25 (temperatura ambiente) a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra de referência utilizada foi alumina.

3.6.4 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC)

Os filmes dos polímeros e compósitos obtidos via química e eletroquímica foram submetidos a 50 ciclos voltamétricos no intervalo de potencial de $-0,6\text{ V}$ a $0,69\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) a 100 mV s^{-1} em solução de carbonato de propileno (CP) contendo 1 mol L^{-1} LiClO_4 . Após a síntese, todos os materiais poliméricos foram caracterizados por voltametria cíclica e testados como eletrodos em supercapacitores do Tipo I. Os materiais obtidos via química foram depositados sobre o substrato de platina previamente tratado utilizando a mesma metodologia descrita no item 3.5.1. Os filmes depositados sobre as placas de platina desta maneira apresentaram boa aderência, homogeneidade e ausência rachaduras ou trincas.

3.6.5 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras de compósitos e seus materiais constituintes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal, um microscópio ZEISS modelo DSM 960 foi utilizado para captura de imagens, com ampliações de 1000, 3000 e 5000 vezes.

3.6.6 Testes de carga e descarga

Os testes de carga e descarga dos dispositivos dos materiais poliméricos sintetizados via química e eletroquímica e NTC foram realizados em solução de CP contendo LiClO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$. As massas dos filmes foram obtidas após serem secos em uma estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantidos em um dessecador até a massa permanecer constante. As ciclagens dos testes de

carga e descarga foram conduzidas a correntes distintas para cada polímero ou compósito. Para os materiais poliméricos sintetizados via química as correntes foram: 0,01 mA cm⁻² para o ternário Ppi/PDMcT/NTC, 0,04 mA cm⁻² para o binário PDMcT/NTC, 0,02 mA cm⁻² para o binário PDMcT/Ppi, 0,013 mA cm⁻² para o binário Ppi/NTC, 0,025 mA para o constituinte PDMcT e 0,005 mA cm⁻² para o constituinte Ppi no intervalo de potencial de -0,79 V a 0,49 V. Para os materiais poliméricos sintetizados via eletroquímica, as correntes foram: 0,8 mA cm⁻² para o ternário Ppi/PDMcT/NTC, 0,3 mA cm⁻² para o binário PDMcT/NTC, 0,3 mA cm⁻² para o binário PDMcT/Ppi, 1 mA cm⁻² para o binário NTC/Ppi, 0,5 mA cm⁻² para o NTC e 0,1 mA para o constituinte Ppi no intervalo de potencial de -0,79 V a 0,49 V. A corrente para o dispositivo de NTC foi 0,5 mA cm⁻².

Na montagem do dispositivo, os mesmos compósitos ou polímeros foram utilizados como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, e o eletrodo de referência foi conectado no contra-eletrodo, caracterizando um supercapacitor do Tipo I.

Todos os dispositivos foram submetidos a 5 ciclos voltamétricos antes da realização dos testes de carga e descarga, e mais 5 ciclos voltamétricos após a realização dos testes de carga e descarga para visualização dos perfis voltamétricos e avaliação da estabilidade eletroquímica do filme. Essas caracterizações foram realizadas em uma solução de CP contendo 1 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sínteses químicas

Os resultados eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica dos compósitos e seus materiais constituintes sintetizados via química estão descritos a seguir:

4.1.1 Síntese via química de Ppi

Após o gotejamento lento da solução oxidante sobre o eletrólito contendo monômeros de Pi, o material obtido foi caracterizado por VC como mostrado na **Figura 11**, onde se observa que o Ppi sintetizado quimicamente apresentou um comportamento predominantemente capacitivo, com valor de carga anódica de 0,31 mC após 50 ciclos voltamétricos.

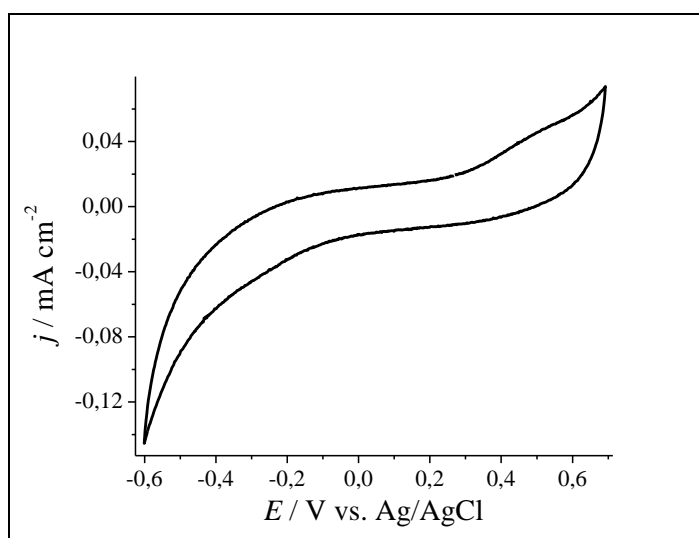


Figura 11 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.2 Síntese via química de PDMcT

Após a síntese via química do PDMcT, o pó obtido foi caracterizado por VC cuja carga foi de 2,3 mC após 50 ciclos voltamétricos. Observa-se no voltamograma cíclico do PDMcT um único pico anódico a 0,47 V que é uma sobreposição de dois: um pico anódico corresponde à oxidação de S^- a S na interface entre a superfície do eletrodo e camada fina de solução adjacente, em que estes radicais se acoplam para formar dímeros (ou oligômeros com

menor massa molar) que são solúveis (I), permanecendo em solução e um outro atribuído à oxidação de SH a S, também na interface entre a superfície do eletrodo e a camada fina de solução adjacente, acompanhada de desprotonação e desencadeamento de novos acoplamentos (S-S) dos dímeros em solução para formação de oligômeros de alta massa molar que depositam no substrato (II) (SOTOMURA, TATSUMA; OYAMA, 1996) (**Figura 12 e Figura 13**).

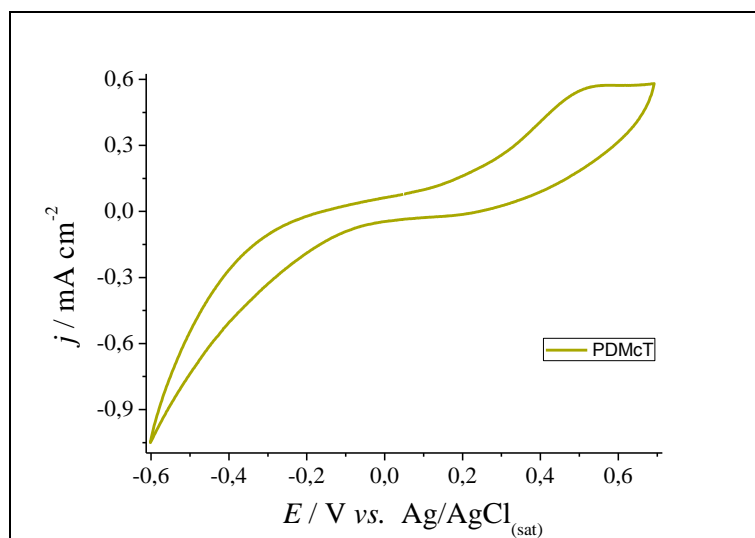


Figura 12 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do PDMcT sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

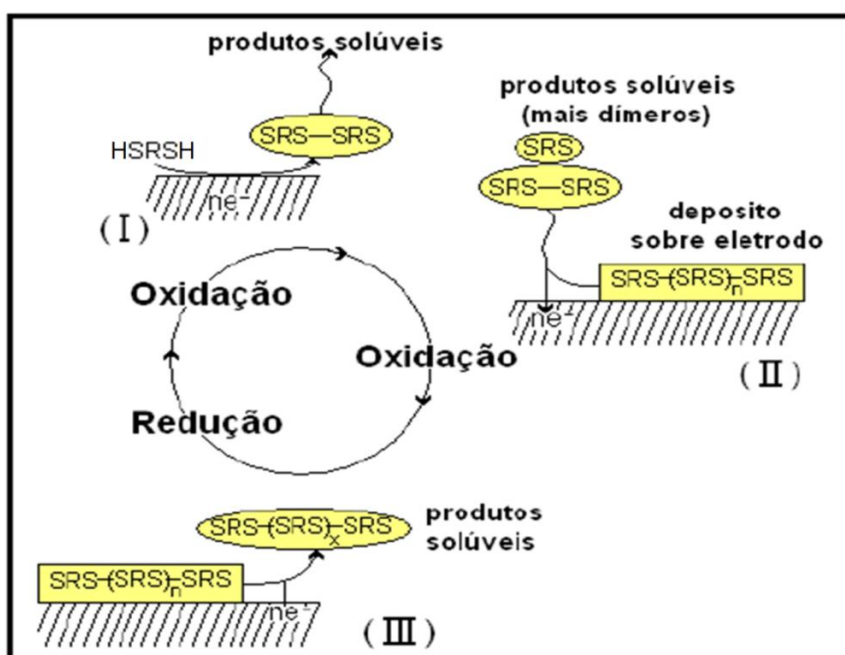


Figura 13 - Representação dos processos de oxidação e redução durante a síntese de PDMcT.

Fonte: (SOTOMURA, TATSUMA E OYAMA, 1996 *apud* DAVOGLIO, 2009).

Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.3 Síntese via química de Ppi/PDMcT

Após a síntese via química do Ppi sobre PDMcT, o composto polimérico foi caracterizado por VC, onde o perfil voltamétrico obtido foi bem semelhante aquele para o PDMcT, **Figura 12**, com uma carga anódica de 2,2 mC, indicando que provavelmente não houve um revestimento homogêneo do Ppi sobre o filme de PDMcT (**Figura 14**). Como observado para o PDMcT, o Ppi/PDMcT também apresentou um pico anódico correspondente a oxidação dos dímeros de DMcT a oligômeros de alta massa molar. O deslocamento do pico de 0,47 V para 0,61 V é decorrente do revestimento de Ppi/PDMcT. A ausência do pico catódico pode ser atribuída aos dímeros ou oligômeros de cadeia curta, provenientes da redução do PDMcT, serem solúveis no eletrólito (SOTOMURA, TATSUMA; OYAMA, 1996).

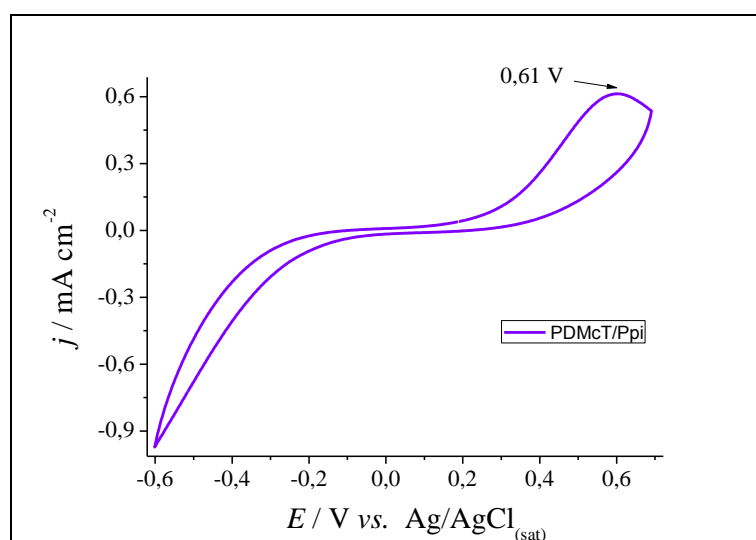


Figura 14 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi/PDMcT sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.
Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.4 Síntese via química de Ppi/NTC

Após a síntese via química do Ppi sobre NTC, o composto polimérico foi caracterizado por VC, onde se observou um perfil capacitivo característico do NTC com uma carga anódica de 0,34 mC (**Figura 15**).

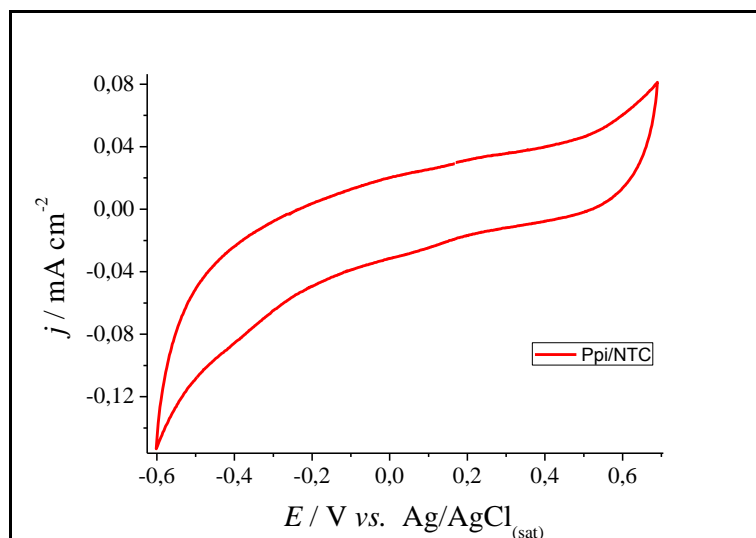


Figura 15 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi/NTC sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.5 Síntese via química de PDMcT/NTC

Após a síntese via química do PDMcT sobre NTC, o compósito polimérico foi caracterizado por VC, onde se observou um perfil faradaico característico do PDMcT com um pico anódico a 0,56 V e uma carga anódica de 3,7 mC, conforme já descrito nos itens 4.1.2 e 4.1.3. (**Figura 16**)

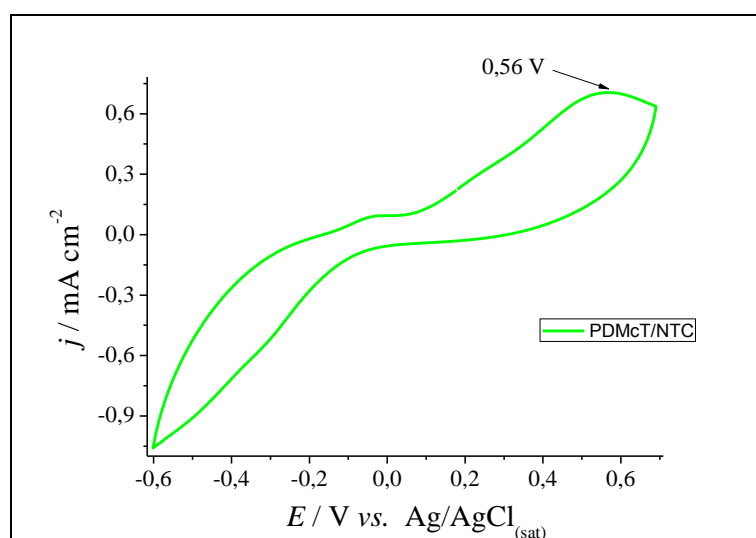


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do PDMcT/NTC sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.6 Síntese via química de Ppi/PDMcT/NTC

Após a síntese via química do Ppi sobre PDMcT/NTC, o compósito polimérico foi caracterizado por VC, onde se observou um perfil capacitivo devido à presença de Ppi e NTC e resistivo em virtude do PDMcT e PVDF serem isolantes, com uma carga anódica de 0,66 mC. (**Figura 17**)

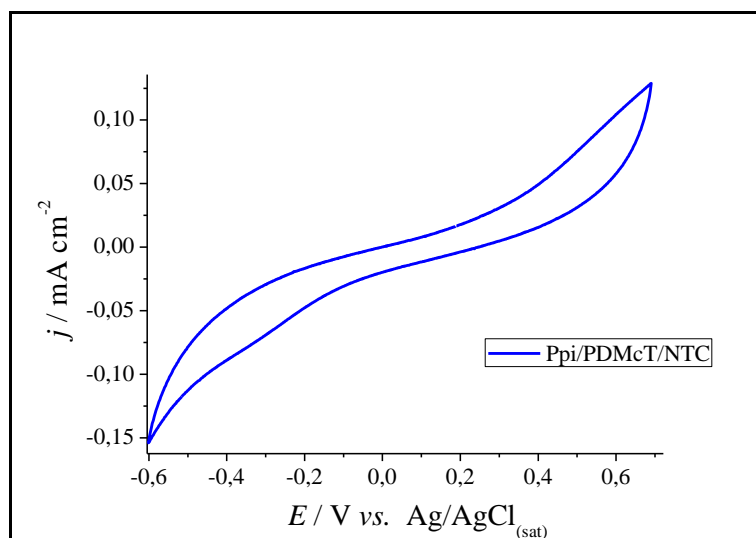


Figura 17 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi/PDMcT/NTC sintetizado via química a em CP contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2 Caracterização estrutural por difratometria de Raios-X

Em equipamentos analíticos de difração, a geração de raios-X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios-X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isto libera energia na forma de um fóton de radiação X. A **Figura 18** apresenta de forma simplificada e esquemática, este mecanismo.

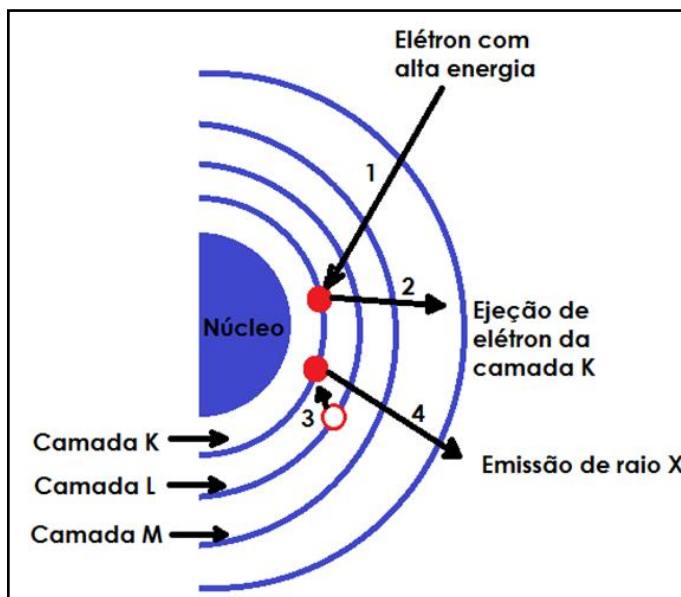


Figura 18 - Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia.

A técnica de difração de raios-X exige que o feixe de radiação seja monocromático, assim de forma equivalente ao ultravioleta, onde a movimentação de prisma permite que apenas faixas estreitas de comprimento de onda incidam sobre a amostra. A utilização de um cristal analisador com estrutura bem definida é o monocromador mais utilizado em equipamentos de raios-X. Cristais de fluoreto de lítio e cloreto de sódio, dentre outros, podem ser utilizados como monocromadores. Seu funcionamento segue a lei de Bragg (**Equação 1**):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

Os detectores mais comuns são baseados em ionização de sólidos e gases e de cintilação e se baseiam no fato de que alguns materiais irradiados com raios-X emitem fótons os quais podem ser analisados quantitativamente por uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico resultante é então representado graficamente, com a intensidade do sinal na ordenada e o ângulo de espalhamento (2θ) na abscissa.

Após as caracterizações eletroquímicas dos materiais poliméricos sintetizados via química, os mesmos materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X.

O difratograma de raios-X dos NTCs apresentou um padrão de difração de raios-X, com um pico de alta intensidade em $25,9^\circ$ referente à estrutura do grafite, dois halos: uma em $45,56^\circ$, atribuída às partículas catalíticas encapsuladas nos NTC's e outra em $55,3^\circ$ devido às prováveis impurezas decorrentes do processo de fabricação dos mesmos (MARQUES, 2008) (**Figura 19**). No DRX do Ppi, observa-se um halo em $25,8^\circ$ indicando o comportamento amorfo característico do Ppi. Os dois picos de difração característicos que aparecem em 45 e 65° no DRX do Ppi são provenientes do porta-amostra utilizado na realização das análises (**Figura 19**).

Na **Figura 19** observa-se ao se comparar o difratograma de raios-X (DRX) do PDMcT/NTC com o de PDMcT um perfil muito semelhante com picos de difração bem definidos devido à cristalinidade deste material conforme verificado pela presença de cristais bem definidos no MEV da **Figura 20 (b)**. Já o DRX do compósito binário Ppi/PDMcT mostra que apesar da amorficidade do Ppi (os dois picos de difração característicos que aparecem no DRX do Ppi são provenientes do porta-amostra), esta não ocultou os picos de difração característicos do PDMcT. Já o DRX do compósito ternário apresentou picos de difração característicos do PDMcT e do NTC.

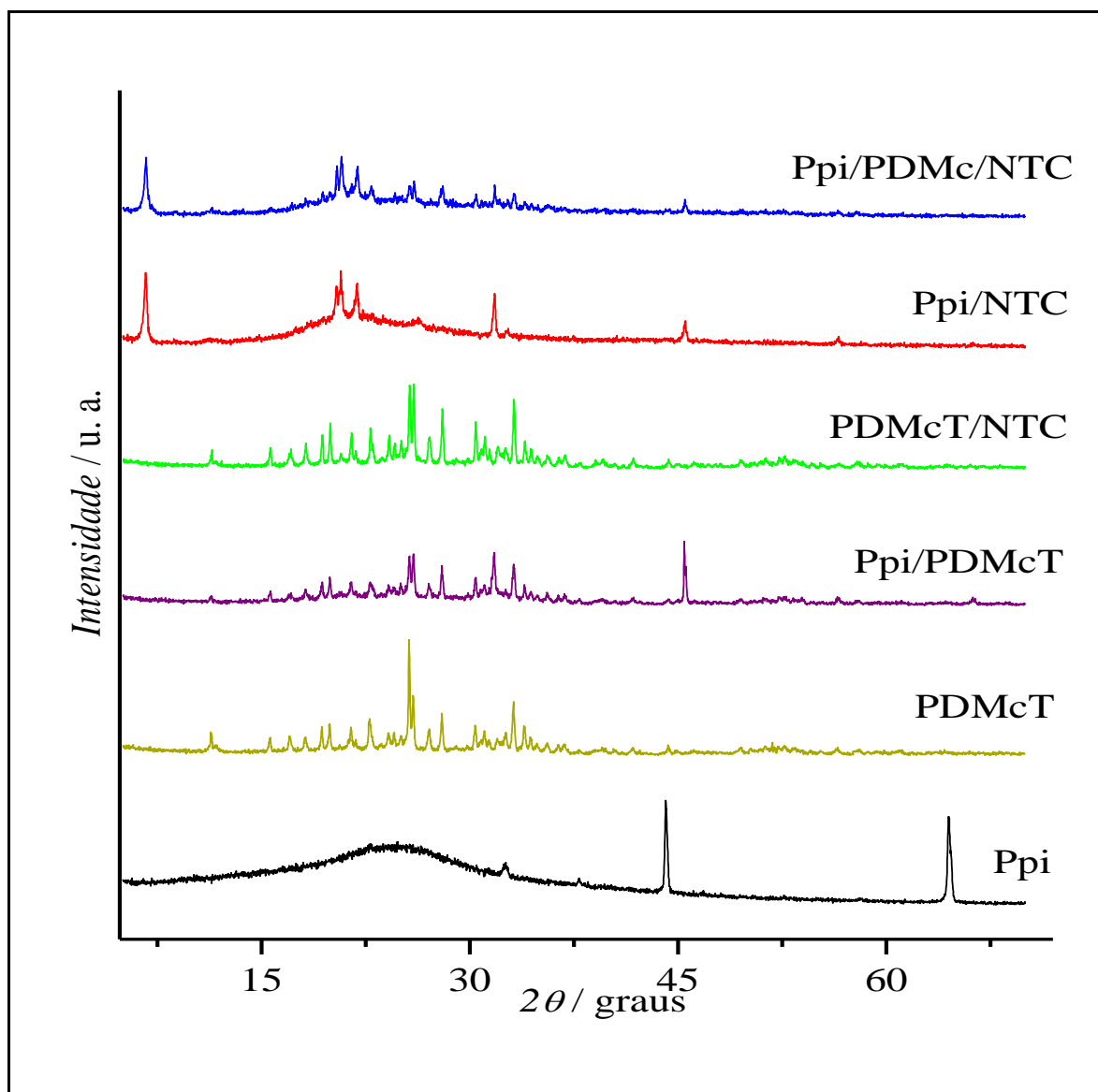


Figura 19 - Difratoograma de raios-X dos materiais poliméricos sintetizados via química e NTC, sendo (a) Ppi/PDMcT/NTC, (b) Ppi/NTC, (c) PDMcT/NTC, (d) Ppi/PDMcT, (e) PDMcT, (f) Ppi e (g) NTC. Fonte: Elaborado pelo autor

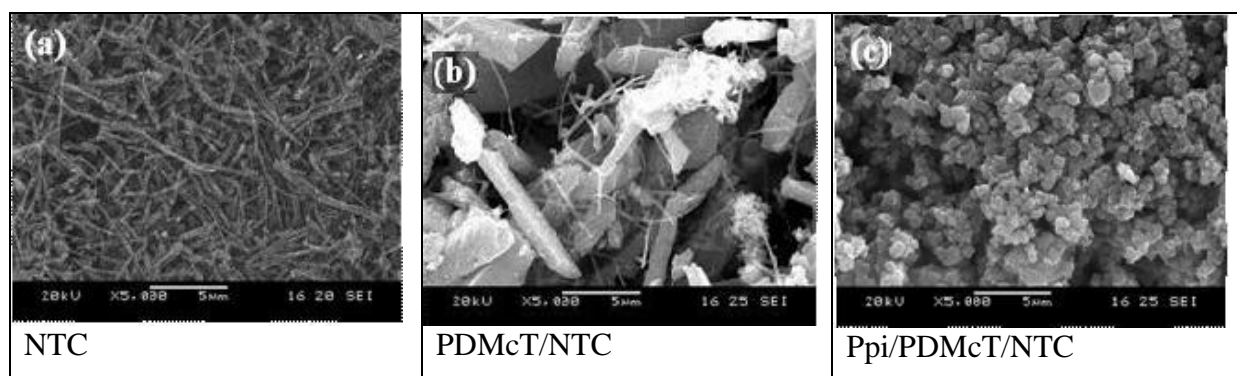


Figura 20 - Micrografias de MEV de (a) NTC; (b) PDMcT/NTC e (c) Ppi/PDMcT/NTC com uma ampliação de 5000 x. Fonte: Elaborado pelo autor

4.3 Caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificar espécies orgânicas no material. A análise foi realizada pela comparação das bandas obtidas com aquelas características dos estiramentos simétricos e assimétricos dos comprimentos das ligações existentes entre diversos elementos presentes nos compósitos e em seus materiais constituintes sintetizados via química e caracterizados eletroquimicamente.

Os compósitos binários e ternários foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia de infravermelho e os espectros obtidos estão representados na **Figura 21**. No espectro de IV obtido para o Ppi/NTC e Ppi/PDMcT observam-se as seguintes bandas: combinação das vibrações de estiramento C=C e C-C correspondentes ao anel de pirrol a 1514 cm^{-1} , estiramento vibracional C-N a 1468 cm^{-1} de grupamentos aminas aromáticos secundários, estiramentos vibracional C-H dentro do plano a 1294 e 1179 cm^{-1} . As bandas que aparecem na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento N-H em diferentes ambientes (RYU *et al.*, 2001). A banda em 1130 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento $\text{-NH}^+=$, autores têm interpretado esse estiramento como sendo originado por uma estrutura bipolarônica, evidenciando a presença do Ppi, na sua forma condutora (QUILLARD *et al.*, 1994). A maior definição da banda ao redor de 1130 cm^{-1} indica um maior grau de oxidação do Ppi presente no compósito podendo ser considerada como indício de uma interação da superfície do NTC com a estrutura conjugada dos polímeros condutores, como reportado em outros sistemas (NEOH *et al.*, 1993).

Observa-se para o IV do compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC bandas características do Ppi em 3730 , 1475 , 1234 , 1113 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramento das ligações: N-H, C-N, C-H, N-H e bandas características do PDMcT em 1047 e 715 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações C=S e C-S-C (**Figura 21**) (SHOUJI, 1996). Estas bandas indicaram que o compósito ternário foi sintetizado quimicamente.

A **Figura 21** mostra os espectros de IV do compósito ternário e seus materiais constituintes. O Ppi e PDMcT apresentaram as bandas características de acordo com a literatura (SHOUJI, MATUSUI; OYAMA, 1996; AL-MASHAT *et al.*, 2008; YANG; LIU, 2010). Observa-se nitidamente a intensificação da banda a 1130 cm^{-1} característica da vibração da ligação N-H^+ . Já no IV do NTC observa-se uma banda larga de $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ atribuída à vibração da ligação OH e uma banda intensa a 1600 cm^{-1} correspondente a vibração C=O ou às moléculas de água adsorvidas ao NTC que absorvem na mesma região do espectro de IV que a carbonila.

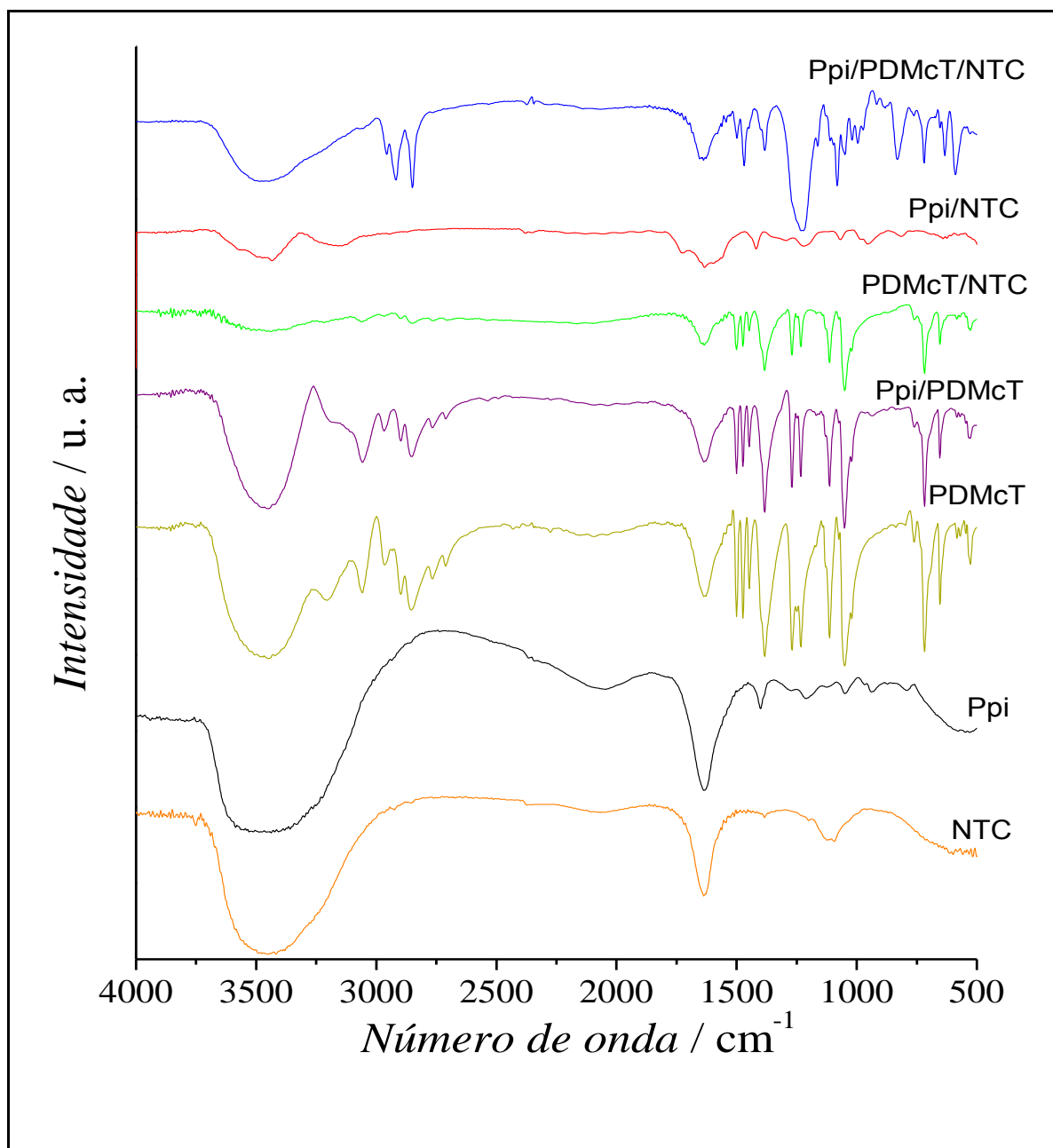


Figura 21 - Espectros de infravermelho dos materiais poliméricos sintetizados via química e NTC, sendo (a) Ppi/PDMcT/NTC, (b) Ppi/NTC, (c) PDMcT/NTC, (d) Ppi/PDMcT, (e) PDMcT, (f) Ppi e (g) NTC.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.4 Caracterização térmica por termogravimetria

A análise térmica é aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos. É difícil encontrar uma área da ciência e tecnologia em que as técnicas termoanalíticas não foram ou não podem ser

aplicadas. Em muitos casos, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes sobre um dado sistema. Informações adicionais conseguem-se ao associar os resultados de análise térmica com os resultados obtidos por outras técnicas convencionais físico-químicas e analíticas

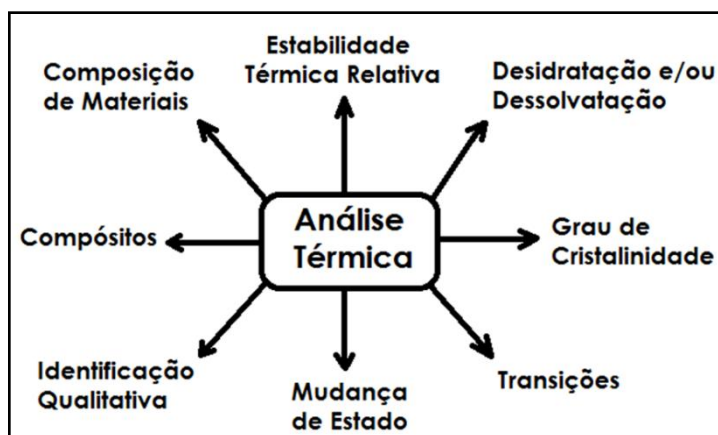


Figura 22 - Tipo de material e estudos que podem ser desenvolvidos por análise térmica.
Fonte: Elaborado pelo autor

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, desidroxilação, oxidação, combustão, decomposição, etc. O modo de TG mais comumente utilizado é o da dinâmica ou convencional, em que a amostra é aquecida num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, à razão de aquecimento linear. Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas termoanalíticas, envolvendo o desenvolvimento, instrumentação, aplicações e nomenclatura recomendada, foi descrita por vários autores.

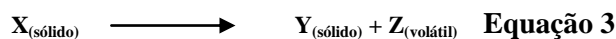
Os experimentos para se avaliar as variações de massa de uma dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperatura específicas, etc.). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos

compostos intermediários e dos produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processo físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), conforme a **Equação 2**.

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad \text{Equação 2}$$

Essas curvas são denominadas curvas termogravimétricas ou, simplesmente, curvas TG. A **Figura 23** ilustra as características de uma curva TG para um processo de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa. Nesta curva, é observado que a substância X é termicamente estável entre os pontos a e b (patamar inicial). No ponto b, que corresponde à T_i (temperatura na qual as variações acumuladas de massa totalizam o valor que a balança é capaz de detectar), inicia-se o processo de decomposição térmica com a liberação do componente volátil Z. No ponto c, que corresponde a T_f (temperatura na qual as variações acumuladas de massa atingem o valor máximo), há o término da decomposição térmica, com a liberação do volátil Z e a completa formação da substância Y, que a partir desse ponto é termicamente estável (patamar final). O degrau bc, que corresponde a diferença $T_f - T_i$ (intervalo de reação), permite obter dados quantitativos sobre a variação de massa sofrida pela amostra (Δm) em relação ao eixo de ordenadas. A temperatura *onset* (T_{onset}) é definida como o início extrapolado do evento térmico e corresponde ao ponto de intersecção da linha de base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no intervalo de reação, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão. Na prática, a T_{onset} é usada com o propósito de comparação, visto que ela é mais fácil de ser determinada que a T_i . Semelhantemente, a temperatura *endset* (T_{endset}) corresponde ao final extrapolado do evento térmico. Esse hipotético processo de decomposição térmica ilustrado na **Figura 23** pode ser representado pela **Equação 3**.



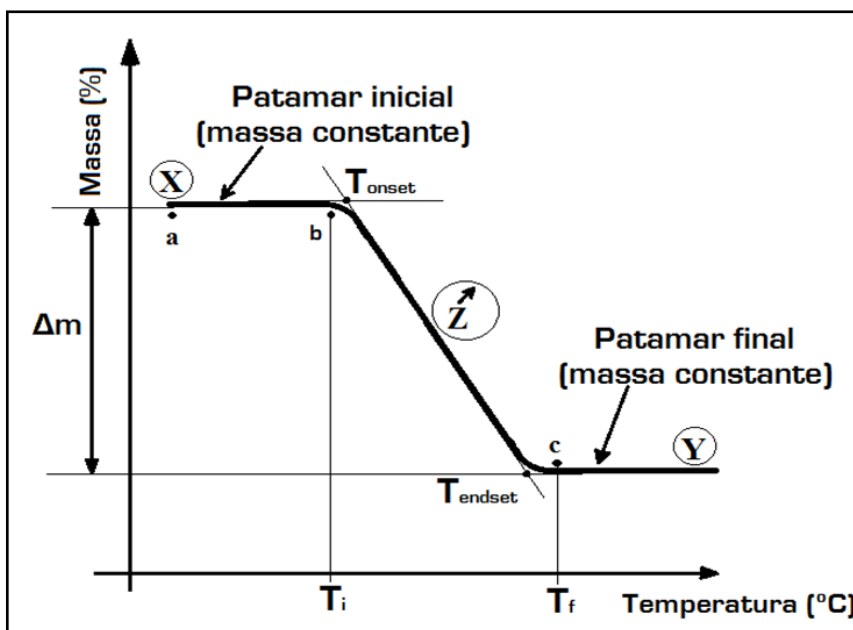


Figura 23 - Características de uma curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre numa única etapa.

Analisando-se separadamente os termogramas dos materiais PDMcT, Ppi e NTC representados na **Figura 24**, observa-se três perdas de massa. Para o PDMcT, a primeira perda de 44% na região de 190-260 °C corresponde à decomposição do polímero a oligômeros, a segunda de 21% na região de 351-392 °C à decomposição do polímero a dímeros e a terceira de 12,7% na região de 540-585 °C à degradação total do polímero. Para o Ppi, a primeira perda ocorre na região de 25-93 °C, de 6,3%, que é atribuída à água, seguida de uma perda de 8% na região de 178-230 °C atribuída à presença dos dopantes Cl^- , e uma última perda de 58,5% correspondente à degradação do Ppi. No termograma do NTC verificamos a alta estabilidade térmica dos NTC, com o processo de decomposição iniciando acima de 550 °C. As duas primeiras perdas de massa nas regiões de 25-60 °C e 193-268 °C correspondem à água presente na superfície dos NTC e água adsorvida respectivamente, enquanto a última perda na região de 550-900 °C à degradação dos NTC. A massa residual de aproximadamente 18% a temperatura superior a 750 °C pode ser atribuída aos resíduos de catalisadores do processo de síntese dos NTC (KONYUSHENKO *et al.*, 2008). Ademais, observa-se no termograma do composto Ppi/PDMcT/NTC um perfil bastante similar ao do PDMcT com aumento relativo da estabilidade térmica do composto. A primeira perda de massa de 44,1% na região de 150-237 °C correspondente à decomposição do PDMcT a oligômeros, à água e aos dopantes, a segunda de 35,5% na região de 282-371 °C à degradação do polímero a dímeros e uma outra perda de 21,5% na região de 395-900 °C atribuída à

degradação dos polímeros PDMcT e Ppi, e do NTC. Porém, o compósito ternário apresentou massa residual de aproximadamente 13,7% a temperaturas superiores a 600° atribuídas aos resíduos de catalisadores do processo de síntese dos NTC e/ou aos seus produtos de oxidação (KONYUSHENKO *et al.*, 2008) (**Figura 24**).

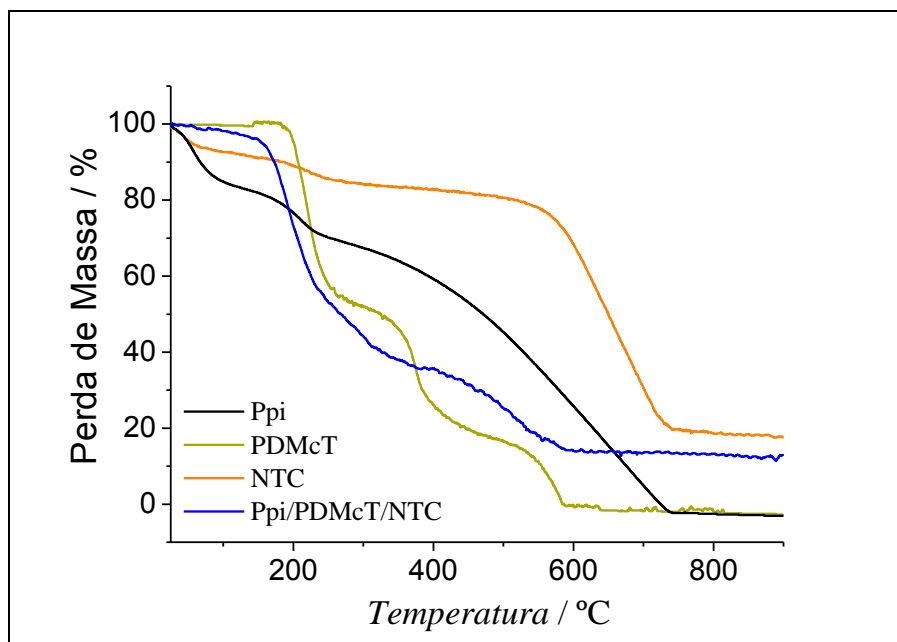
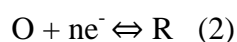


Figura 24 - Termogramas do compósito ternário e seus materiais constituintes.
Fonte: Elaborado pelo autor

4.5 Sínteses eletroquímicas

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica classificada como dinâmica pelo fato de ser operada em uma célula eletroquímica com corrente elétrica ($i > 0$) medida em função do potencial. Esta técnica é baseada em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente. O potencial aplicado de maneira controlada entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar permite medição da magnitude da corrente elétrica e consequentemente a obtenção de informações sobre o analito originando o voltamograma. A magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e na célula eletroquímica.



A reação eletródica é composta por uma série de etapas, e para se descrever o processo eletródico é importante considerar o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e a reação que ocorre no eletrodo. Assim, a corrente é governada por processos como transferência de massa, correspondente a transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície, transferência de carga, que se resume a transferência de elétrons na superfície do eletrodo e, reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons que podem por sua vez ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização).

Na voltametria cíclica podemos observar um perfil predominantemente faradaico quando há um pico tanto no sentido das densidades de corrente positivas quanto negativas. Estes picos de oxidação a densidades de corrente positiva e de redução a densidades de corrente negativa apresentam um acréscimo de corrente devido ao gradiente de concentração, fazendo que haja a difusão das espécies eletroativas do seio da solução até a superfície do eletrodo. Há esse acréscimo nas densidades de corrente até um valor máximo, onde a maioria das espécies eletroativas já sofreram oxidação ou redução, pois atingiram seu potencial de oxidação ou de redução característico para a ocorrência do processo de transferência de carga (transferência de elétrons). A partir desse máximo, é observado um decréscimo nos valores de densidade de corrente, pois no seio da solução há apenas algumas espécies eletroativas remanescentes. No entanto, na voltametria cíclica também podemos observar apenas o processo capacitivo. Neste caso, o perfil voltamétrico característico é na forma de uma “caixa”, ou seja, não há picos de oxidação e de redução. Esse é o caso dos materiais onde há apenas o carregamento da dupla camada elétrica, não há processos de transferência eletrônica.

Para as sínteses realizadas via eletroquímica contendo NTC, os materiais poliméricos foram depositados no substrato NTC com 10% (m/m) PVDF. As eletroatividades dos materiais poliméricos e NTC foram investigadas por VC e testes de carga e descarga.

4.5.1 Síntese via eletroquímica do PDMcT

Primeiramente, o PDMcT foi eletrossintetizado a uma velocidade de varredura baixa (10 mV s^{-1}) com a finalidade de identificar a presença de dois picos de oxidação durante a polimerização, como mostrado no primeiro ciclo da **Figura 25**. O primeiro pico anódico a $0,18 \text{ V}$ corresponde à oxidação de S^- a S na interface entre a superfície do eletrodo e camada fina de solução adjacente (I), e um outro a $0,37 \text{ V}$ atribuído à oxidação de SH a S , também na

interface entre a superfície do eletrodo e a camada fina de solução adjacente (II). Essa explicação já foi detalhada no item 4.1.2.

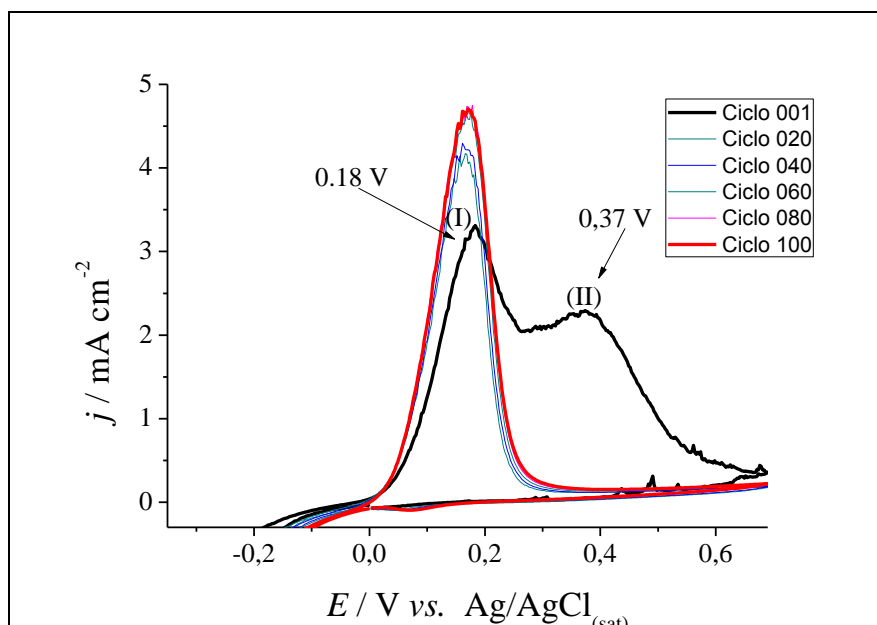


Figura 25 - Voltamogramas cíclicos referentes à síntese de PDMcT em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

As sínteses eletroquímica posteriores do PDMcT foram realizadas nas condições otimizadas, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} (**Figura 26**). Nessa velocidade observa-se nos voltamogramas a presença de apenas um pico de oxidação a $0,25 \text{ V}$ referente à oxidação do dímero de DMcT a PDMcT, indicando a sobreposição dos picos descritos anteriormente, e ausência de um pico de redução pois durante o processo de redução do PDMcT a dímeros estes últimos são solúveis no eletrólito de síntese (YE; BÉLANGER, 1994; NAOI *et al.*, 1995). Além disso, observa-se também acréscimo da corrente de pico anódica com o aumento do número de ciclos, indicando o crescimento de um filme de PDMcT à superfície do eletrodo (**Figura 27**).

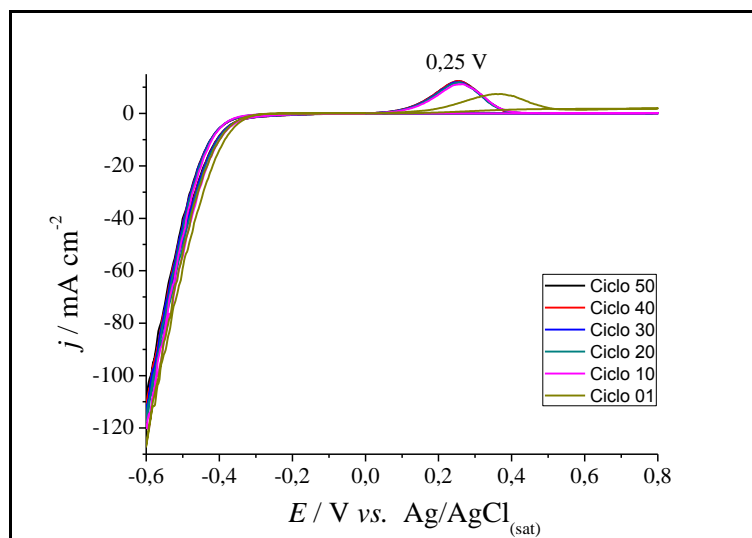


Figura 26 - Voltamogramas cíclicos referentes à síntese de PDMcT em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

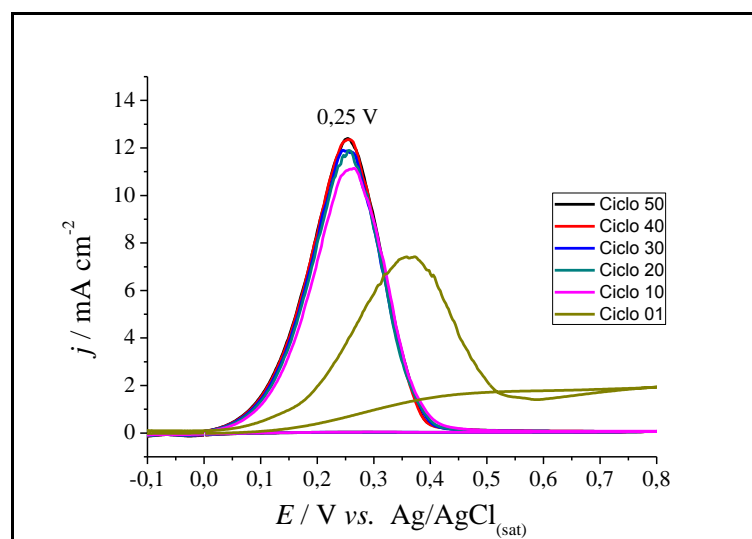


Figura 27 - Ampliação da região -0,1 a 0,8 mV da **Figura 26**.

Fonte: Elaborado pelo autor

Para determinação do eletrólito a ser utilizado na síntese de PDMcT, o mesmo foi sintetizado em meio de H_2SO_4 e acetonitrila. Nos voltamogramas cíclicos referentes às caracterizações de PDMcT sintetizados nestes eletrólitos, observa-se que o filme de PDMcT sintetizado em acetonitrila apresentou a maior carga anódica ($7,5 \text{ mC}$) do que aquele sintetizado em ácido sulfúrico ($6,3 \text{ mC}$). No entanto, aquele sintetizado em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou um pico de redução mais intenso, indicando que provavelmente os dímeros ou oligômeros de menor massa molar são mais solúveis em acetonitrila do que em meio ácido (**Figura 28**). O pico mais intenso indica que a quantidade de PDMcT e oligômeros

depositados na superfície da Pt é maior, pois a reação de redução de PDMcT ou oligômeros à dímeros ocorre entre a superfície do eletrodo e a camada fina de solução adjacente a ele. Durante a varredura de potencial no sentido negativo, o produto da deposição pode ser completamente removido da superfície do eletrodo por redução (III), uma vez que há formação de dímeros solúveis, conforme mostra a **Figura 28**.

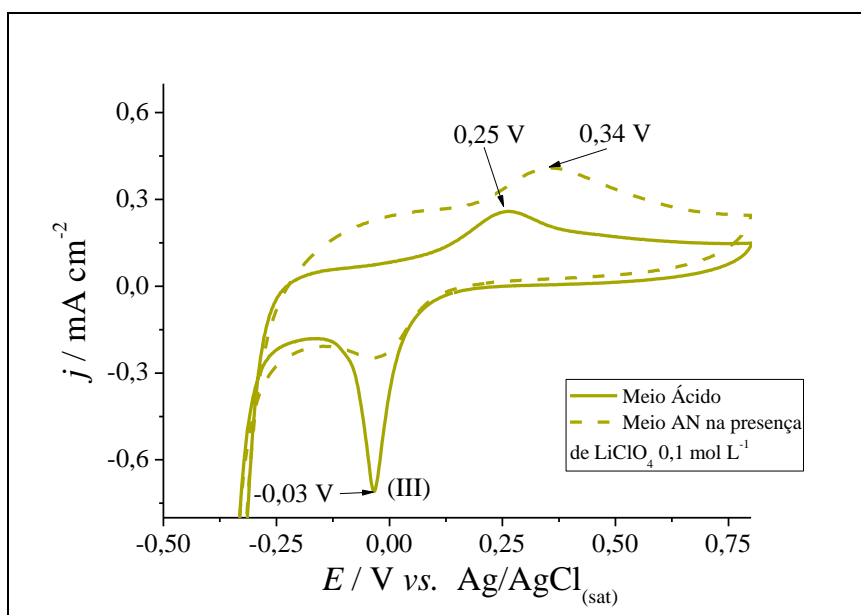


Figura 28 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização de PDMcT em diferentes meios a 100 mV s⁻¹ após 100 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os testes de estabilidade do PDMcT mostrados na **Figura 30** indicaram uma boa estabilidade eletroquímica do filme, matendo a carga anódica praticamente constante em torno de 5,466 mC após 200 ciclos voltamétricos. O pico catódico a 0,03 V é atribuído à despolimerização do PDMcT, o pico anódico a 0,25 V correspondente à oxidação do DMcT²⁻ a dímeros. A grande diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico indica um processo redox irreversível (NAOI *et al.*, 1995 *apud* CANOBRE, 2006). As reações de polimerização e despolimerização do PDMcT a dímeros estão mostradas na **Figura 29**.

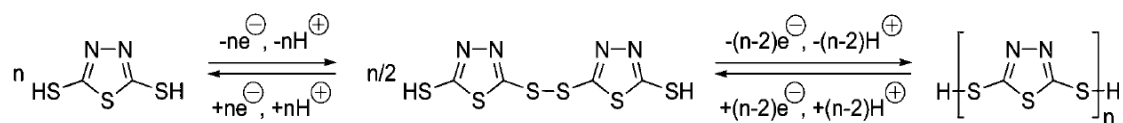


Figura 29 - Ilustração do mecanismo de polimerização e despolimerização do PDMcT a dímeros.

Fonte: (YASUYUKI *et al.*, 2006)

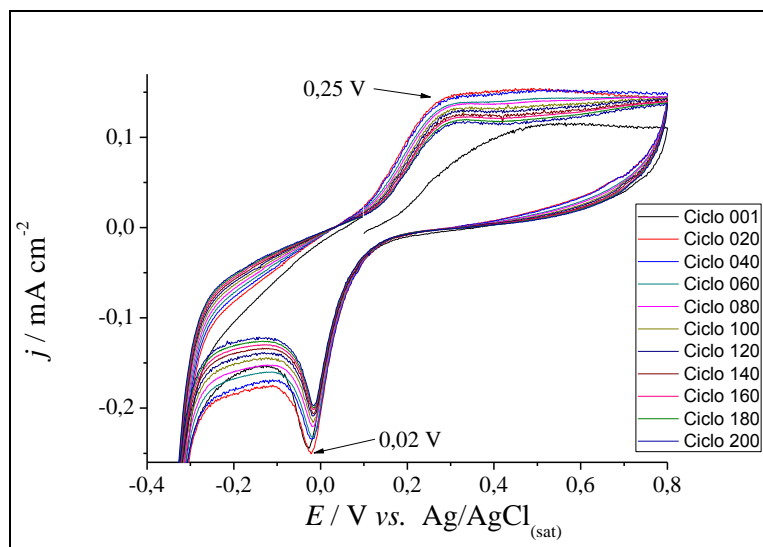


Figura 30 - Voltamogramas cíclicos referentes aos testes de estabilidade do PDMcT eletrossintetizado em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em CP.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.5.2 Síntese via eletroquímica de Ppi

Primeiramente, cresceu-se um filme de Ppi sobre o eletrodo de platina pelo método cronoamperométrico, conforme mostra a **Figura 31**, onde observa-se duas regiões bem definidas: uma com perfil $j \times t$ crescente no início da polimerização correspondente à nucleação e outra, praticamente constante, correspondente ao crescimento do polímero (RAJAGOPALAN; IROH, 2002). Observa-se também que houve a formação de um polímero estável, ou seja, sem oscilações bruscas de corrente no perfil $j \times t$. A partir da integração desta curva, obteve-se uma carga de 1000mC. O mecanismo de polimerização do Ppi foi mostrado na **Figura 5**.

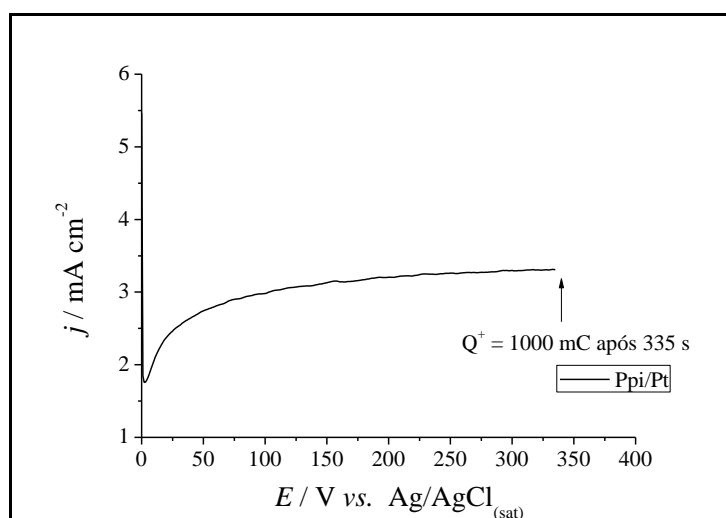


Figura 31 - Cronoamperograma de Ppi sobre Pt em acetonitrila contendo 2 % H_2O , LiClO_4 0,1 mol L^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

4.5.3 Síntese via eletroquímica do Ppi/NTC

Cresceu-se um filme de Ppi via eletroquímica sobre o filme de NTC. O cronoamperograma referente a esta síntese é mostrado na **Figura 32**. Conforme os gráficos apresentados, o perfil de crescimento do Ppi/NTC foi bastante semelhante ao Ppi/Pt, porém, o tempo de crescimento do Ppi sobre o filme de NTC até uma carga anódica de 1000 mC foi um pouco maior. Enquanto o filme de Ppi/Pt demorou 350 s para atingir a carga de 1000 mC, o Ppi sobre NTC demorou 471 s para atingir o mesmo valor de carga anódica devido provavelmente à presença de PVDF, que é isolante, utilizado na preparação do filme de NTC depositado à superfície da Pt.

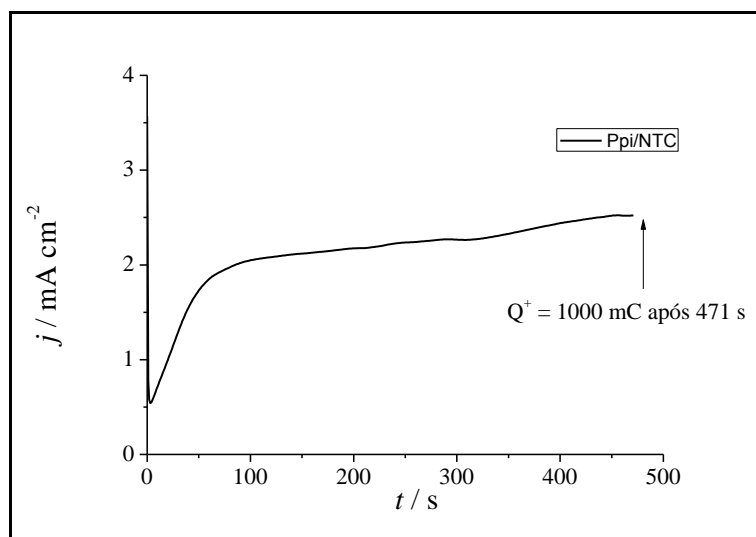


Figura 32 - Cronoamperograma de Ppi sobre NTC em acetonitrila contendo 2 % H_2O , LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.5.4 Síntese via eletroquímica do PDMcT/NTC

O filme de PDMcT depositado sobre NTC em meio ácido apresentou um ligeiro pico anódico em torno de 0,5 V correspondente à oxidação do dímero a polímero e ausência do pico de redução. Observa-se que houve um deslocamento do pico de oxidação do dímero a polímero de 0,25 para 0,5 V decorrente do substrato ser diferente de Pt (**Figura 33**). O filme de NTC contendo 10% de PVDF acabou dificultando o processo de polimerização do PDMcT e desfavorecendo a transferência eletrônica entre as espécies presentes devido ao PVDF ser isolante e ao filme de NTC ser menos condutor que a Pt pur.

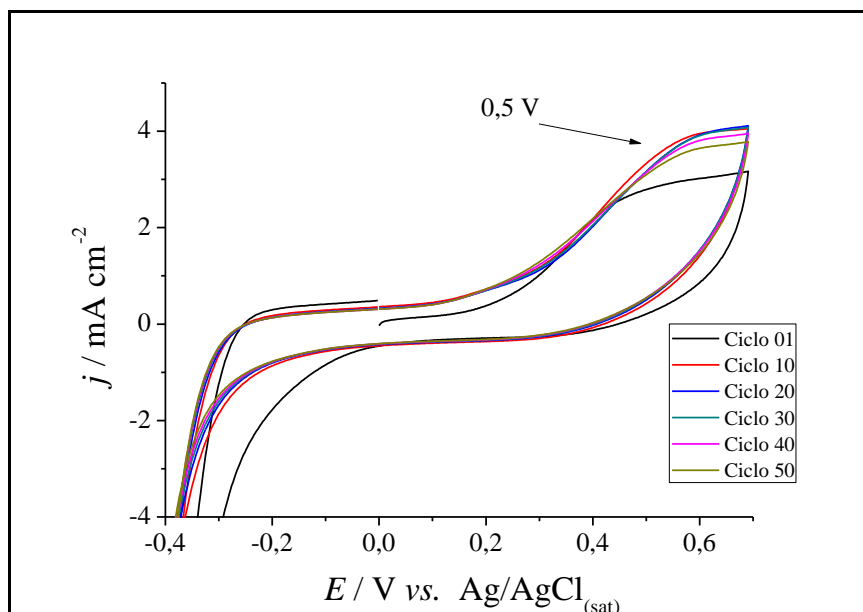


Figura 33 - Voltamogramas cíclicos referentes à síntese de PDMcT/NTC em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 100 a mV s^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

4.5.5 Investigação da espessura do filme de PDMcT/NTC no crescimento de Ppi via eletroquímica

Para a síntese via eletroquímica de Ppi sobre os filmes de PDMcT/NTC, investigou-se a influência da espessura do filme de PDMcT no crescimento de Ppi.

Nas sínteses de PDMcT/NTC por VC, a partir do 30º ciclo a carga se mantém constante em torno de 14 mC. Para que o controle da espessura do filme possa ser realizado, é necessário submeter o filme de PDMcT/NTC, recém-sintetizado, a vários ciclos voltamétricos em eletrólitos com ausência de monômeros e nos quais os dímeros sejam solúveis. Então, durante a ciclagem, após vários testes, observa-se que devido a esta solubilidade a carga anódica diminui gradativamente, tornando possível o controle da espessura do filme durante a ciclagem. Cabe ressaltar que a partir de um determinado número de ciclos voltamétricos a carga anódica praticamente se estabiliza em torno de 6,5 mC. Isso provavelmente ocorre devido redução do excesso de PDMcT a oligômeros de cadeia curta ou dímeros presentes na superfície dos NTC, restando apenas estes mesmos materiais no interior dos NTC. Isso indica que pode haver uma maior dificuldade de solubilização dos dímeros e oligômeros provenientes da despolimerização do PDMcT dentro dos nanotubos, (**Figura 34**).

Na síntese de PDMcT/NTC, considerando as observações discussões realizadas até agora, podemos concluir que o PDMcT polimeriza-se tanto na superfície quanto dentro dos

NTC. Quando o compósito é submetido a vários ciclos voltamétricos ocorre nos ciclos iniciais uma diminuição mais intensa da densidade de corrente observada para a ciclagem até o 40 ciclo devido à solubilização dos dímeros e oligômeros provenientes da redução do PDMcT que estava na superfície dos NTC, conforme observado na **Figura 34**. Já partir do ciclo 40 observa-se uma ligeira diminuição da densidade de corrente atribuída à solubilização das mesmas espécies químicas presentes no interior dos NTC, indicando que neste caso houve uma possível *síntese template* do PDMcT no interior do NTC (LI *et al.*, 2003).

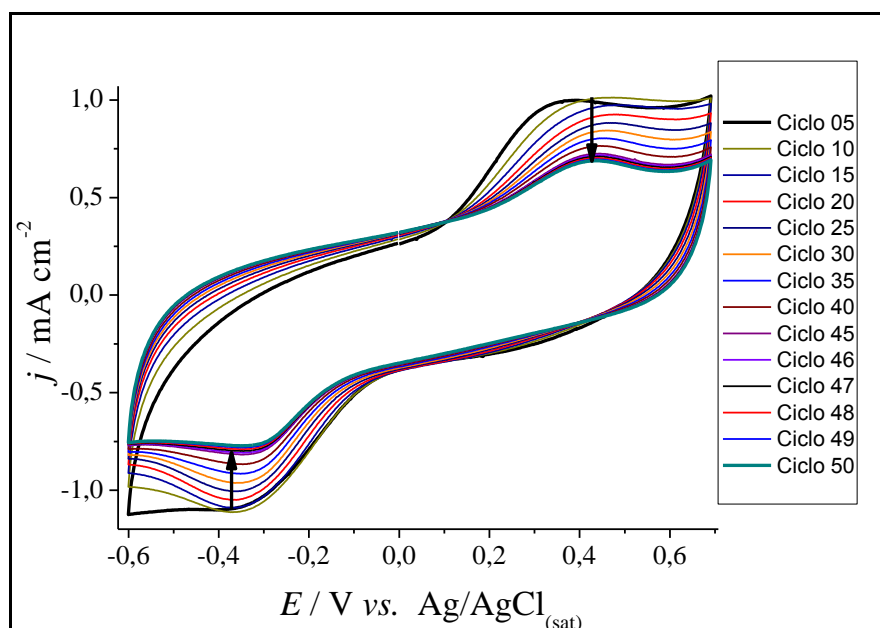


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos referentes ao controle da espessura do filme de PDMcT/NTC em CP 100 a mV s^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

Com intuito de verificar a influência da espessura do PDMcT na síntese do Ppi, um primeiro filme de Ppi foi depositado eletroquimicamente sobre um filme de PDMcT/NTC com carga anódica de 14,92 mC. Observa-se no cronoamperograma do Ppi/PDMcT que a densidade de corrente do Ppi decresceu com o aumento do tempo de síntese devido ao filme de PDMcT ser espesso e isolante, o que provavelmente passivou a superfície do eletrodo (**Figura 35**).

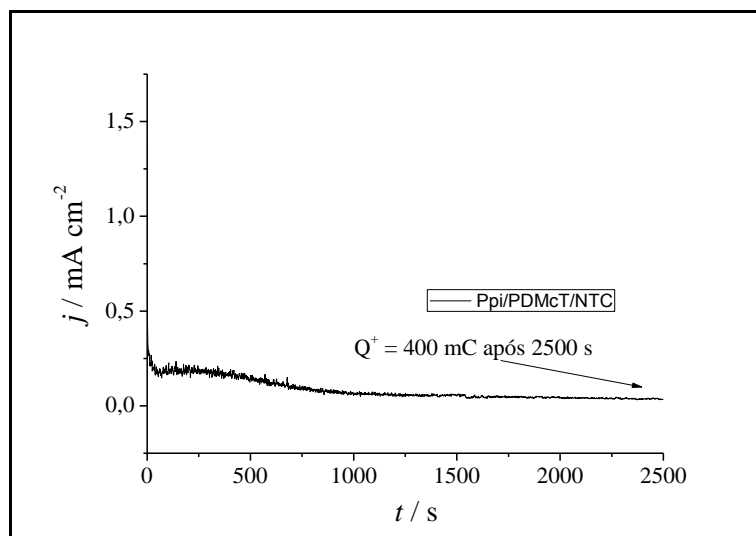


Figura 35 - Cronoamperograma de Ppi sobre PDMcT/NTC a 0,8 V em acetonitrila contendo 2 % H_2O e LiClO_4 0,1 mol L^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

Um outro filme de Ppi foi sintetizado sobre um filme mais fino de PDMcT/NTC (10,97 mC). Observa na **Figura 36** que o cronoamperograma do Ppi sobre o filme fino de PDMcT/NTC ao contrário do da **Figura 35** apresentou um transiente com decréscimo inicial da corrente atribuído à difusão e eletroadsorção dos monômeros no eletrodo, seguido por um aumento gradual na corrente, atribuído à nucleação e crescimento da nova fase sobre a superfície do eletrodo e, finalmente, há tempos maiores de polimerização a corrente torna-se estacionária devido ao espessamento do filme polimérico (RAJAGOPALAN; IROH, 2002; *apud* DAVOGLIO, 2003)

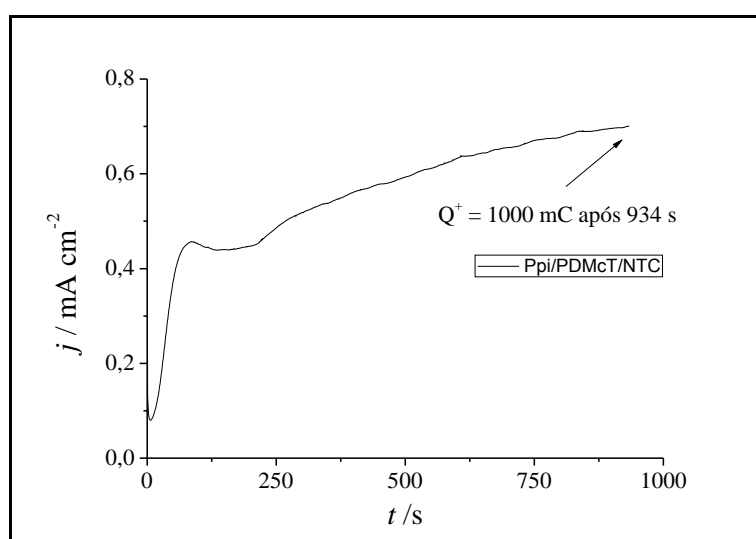


Figura 36 - Cronoamperograma de Ppi sobre PDMcT/NTC em acetonitrila contendo 2% H_2O , e LiClO_4 0,1 mol L^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir desses resultados nota-se que o controle da espessura do filme de PDMcT/NTC para crescimento de Ppi contribui para dois fatores bastante significativos nas propriedades finais do compósito ternário: determinação da carga anódica ideal de PDMcT/NTC e crescimento homogêneo de Ppi.

4.5.6 Síntese via eletroquímica de Ppi/PDMcT

Na síntese do filme de Ppi/PDMcT, o Ppi foi sintetizado sobre um filme de PDMcT com uma carga anódica de 5,4 mC (**Figura 37**). O cronoamperograma do Ppi sobre PDMcT apresentou um perfil semelhante ao do PDMcT/NTC, porém, como o PDMcT é isolante, o tempo de síntese para que a carga atingisse 1000 mC foi um pouco maior que naquele compósito que continha NTC (**Figura 36**).

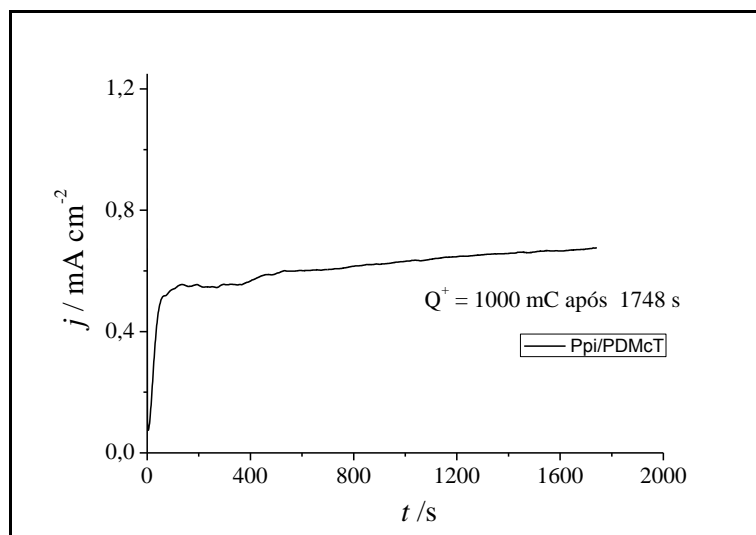


Figura 37 - Cronoamperograma de Ppi sobre PDMcT/NTC em acetonitrila contendo 2 % H₂O, e LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se na **Figura 38** que durante os testes de estabilidade do compósito Ppi/PDMcT/Pt houve um ligeiro aumento da densidade de corrente com aumento do número de ciclos voltamétricos, atingindo uma carga anódica de 9,0 mC. O aumento da carga pode ser atribuída a resíduos de monômeros de pirrol adsorvidos no filme que polimerizaram durante a caracterização. O perfil voltamétrico obtido para este compósito binário foi predominantemente capacitivo característico do Ppi e ligeiramente resistivo devido ao caráter isolante PDMcT e a morfologia compacta e globular do Ppi que dificulta a difusão dos contra-íons para o interior da matriz polimérica, conforme observado no MEV da **Figura 39**.

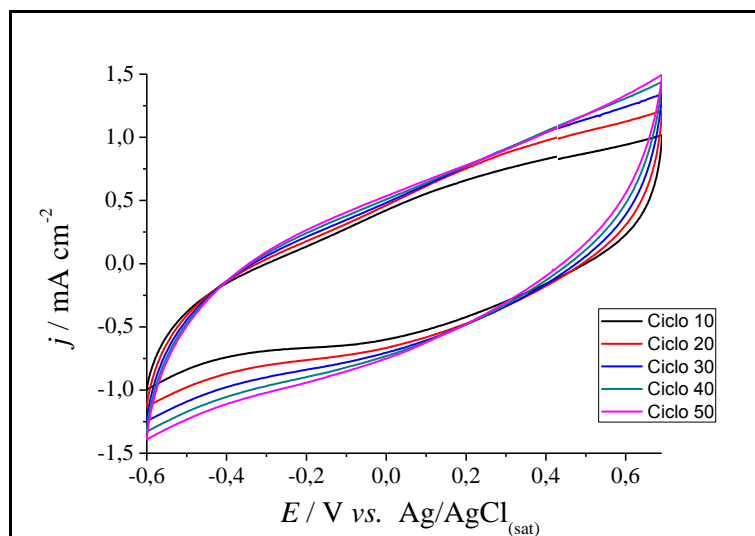


Figura 38 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do Ppi/PDMcT/Pt em CP a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

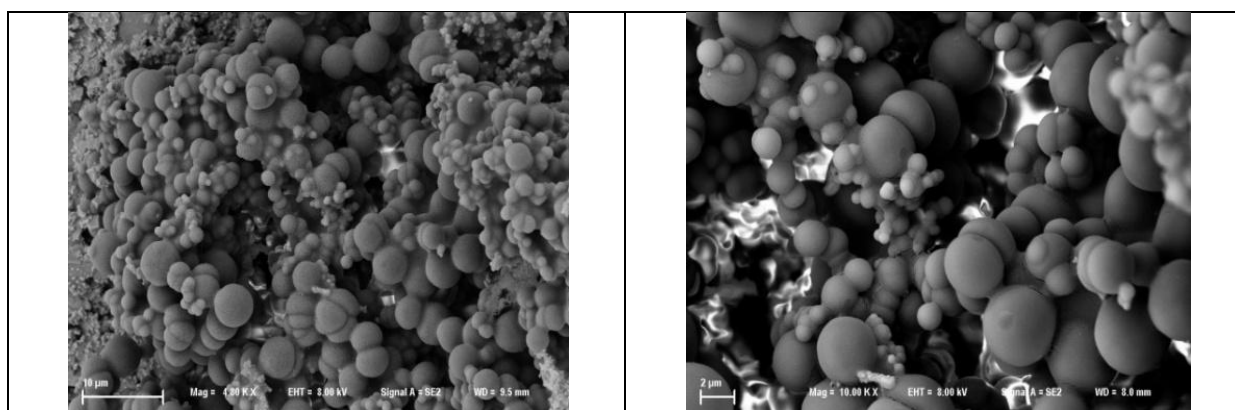


Figura 39 - MEV do pó de Ppi sintetizado via química.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6 Caracterizações eletroquímicas dos dispositivos capacitivos do Tipo I e eletrodos constituintes

Antes das caracterizações dos dispositivos e eletrodos constituintes, foi realizado o pré-tratamento do substrato de platina conforme descrito no item 3.3. O perfil obtido está representado na **Figura 40**, onde observa-se que o voltamograma cíclico da Pt apresenta um comportamento capacitivo com um valor de capacitância da ordem de $10 \mu\text{F}$.

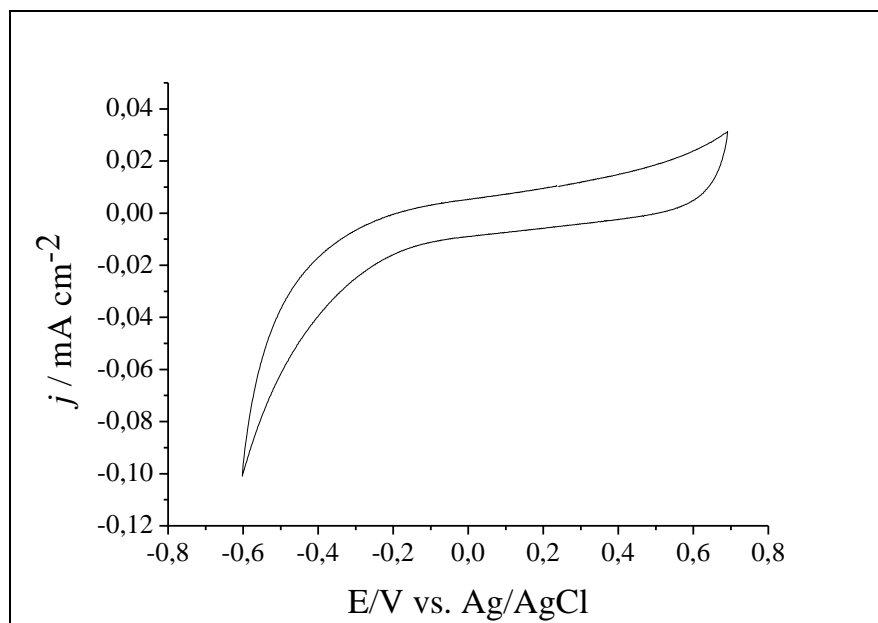


Figura 40 - Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização da Pt a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.1 Dispositivo de NTC

Observa-se na **Figura 41 (a)** que o voltamograma cíclico dos eletrodos 1 e 2 vs. Ag/AgCl utilizados na montagem do dispositivo de NTC apresentou um comportamento capacitivo característico do NTC. Já nos voltamogramas cíclicos do dispositivo observa-se o mesmo comportamento capacitivo, no entanto, com valores de densidade de correntes menores do que às obtidas para os eletrodos 1 e 2 vs. Ag/AgCl (**Figura 41 (b)**).

A caracterização eletroquímica do dispositivo constituído de Pt/NTC|| CP, LiClO_4 1 M ||NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga mostrado na Figura 1.8 (b), apresentou uma carga $1,14 \text{ mC}$ e $1,05 \text{ mC}$, respectivamente, e um comportamento predominantemente capacitivo.

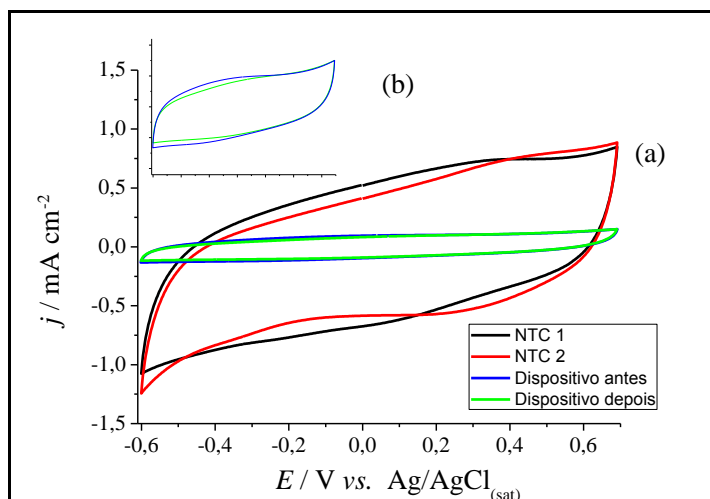


Figura 41 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo de NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC|| CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor

Na **Figura 42** observa-se que o eletrodo de NTC/Pt foi submetido a 50 ciclos voltamétricos, mantendo a carga anódica praticamente constante no valor de $6,56 \text{ mC}$ e um comportamento predominantemente capacitivo, apresentando uma boa estabilidade eletroquímica.

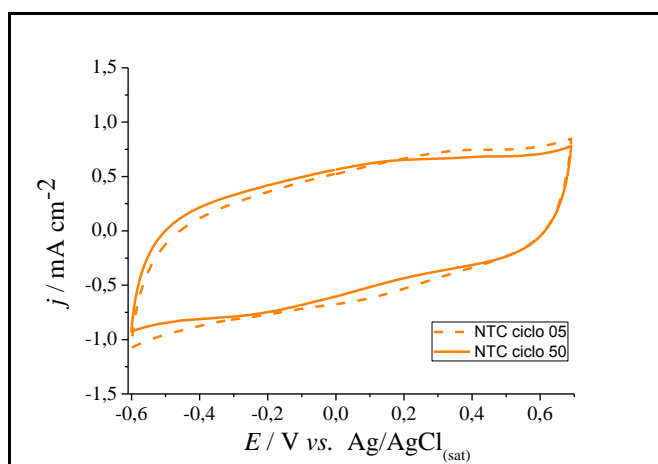


Figura 42 - Voltametrias Cíclicas do filme de NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.2 Dispositivo de Ppi sintetizado via química

A caracterização eletroquímica do dispositivo constituído de Pt/Ppi|| CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ M}$ ||Ppi/Pt, onde os filmes de Ppi foram sintetizados via química, apresentaram nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos 1 e 2, caracterizados vs. Ag/AgCl, a presença de picos

de oxidação e redução não tão bem definidos e um comportamento predominantemente capacitivo (**Figura 43 (a)**). Já nos voltamogramas do dispositivo observa-se a ausência de picos de oxidação e redução e a carga anódica sendo mantida praticamente constante antes e após os testes de carga e descarga em torno de 0,087 mC e 0,069 mC, respectivamente, como mostrado na **Figura 43 (b)**.

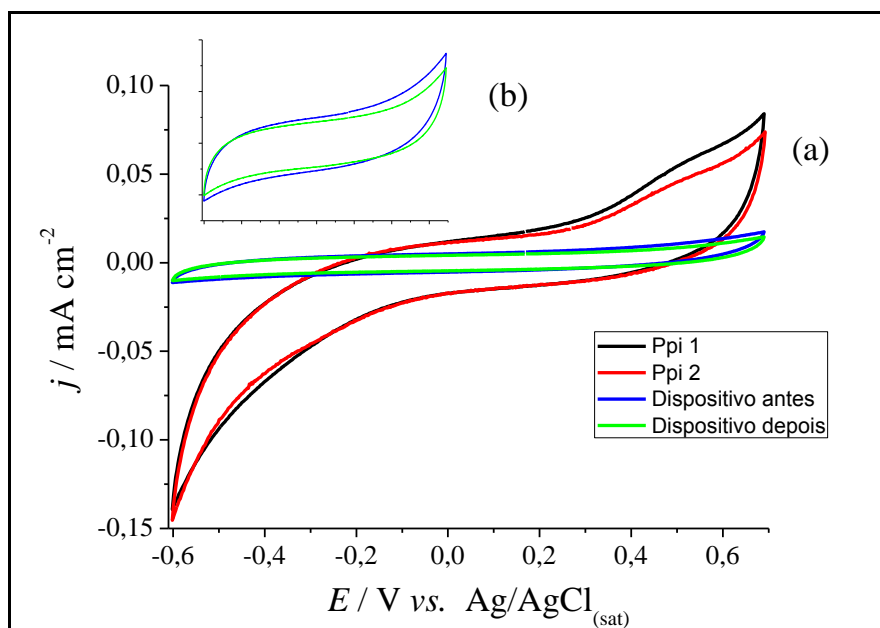


Figura 43 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, e do dispositivo Pt/Ppi|| CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||Ppi//Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.3 Dispositivo de Ppi sintetizado via eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos eletrodos do dispositivo constituído de Pt/Ppi|| CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ M}$ ||Ppi/Pt, sintetizados via eletroquímica vs. Ag/AgCl, apresentaram nos voltamogramas cíclicos a presença de picos de oxidação e redução não tão bem definidos e um comportamento predominantemente capacitivo. A ligeira diferença entre os perfis voltamétricos obtidos é atribuída à diferença da espessura do filme do polímero depositado sobre a superfície da platina (**Figura 44 (a)**).

A caracterização eletroquímica do dispositivo antes e após os testes de carga e descarga apresentou uma carga 3,00 mC e 2,88 mC, respectivamente, e um comportamento predominantemente capacitivo vide **Figura 44 (b)**.

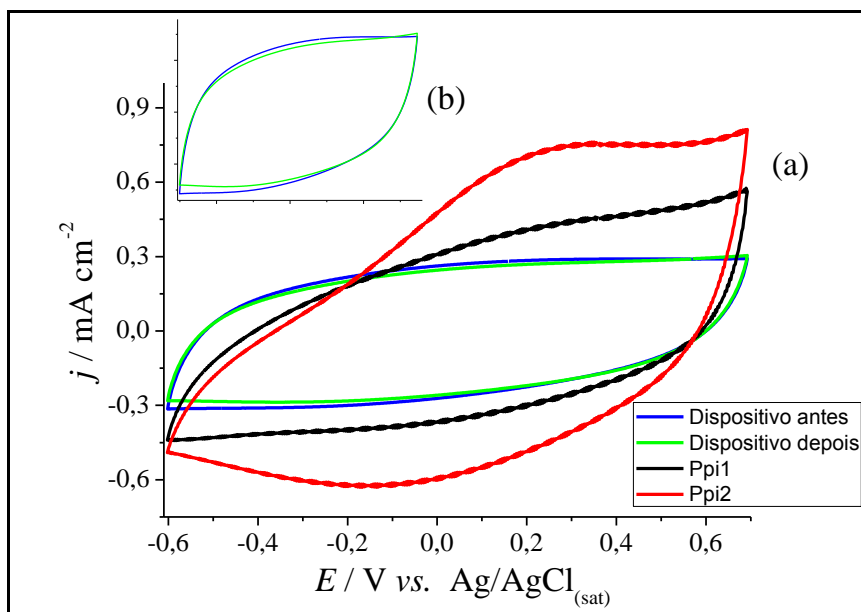


Figura 44 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$, e do dispositivo Pt/Ppi|| CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||Ppi//Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor

Na **Figura 45** observa-se que o eletrodo de Ppi/Pt foi submetido a 50 ciclos voltamétricos, mantendo a carga anódica praticamente constante, após a remoção do monômero residual.

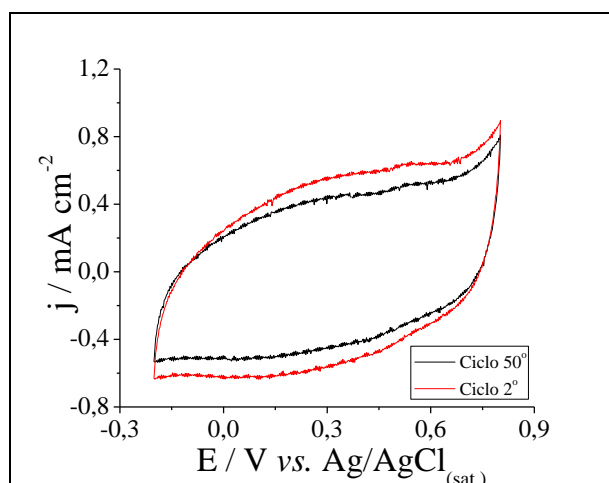


Figura 45 - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.4 Dispositivo de PDMcT

O dispositivo do capacitor de PDMcT não foi montado, pois o perfil voltamétrico do PDMcT é predominantemente faradaico, o que impossibilita tal aplicação. Além disso, observa-se o desaparecimento do pico de redução após 50 ciclos voltamétricos e uma diminuição da carga anódica, apresentando uma pobre estabilidade eletroquímica em solução de CP contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} como mostrado na **Figura 46**.

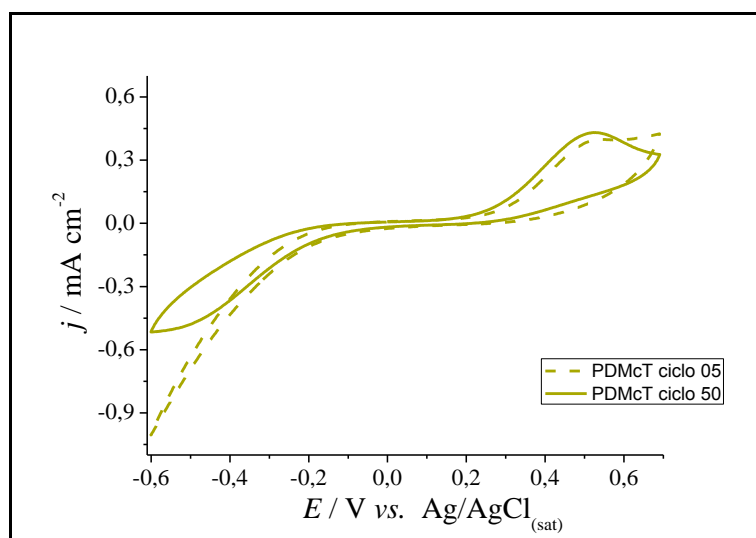


Figura 46 - Voltametrias Cíclicas do filme de PDMcT/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.5 Dispositivo binário de Ppi/PDMcT sintetizado via química

Após a deposição do compósito Ppi/PDMcT sobre platina, observou-se um filme homogêneo e sem rachaduras. Cada um dos eletrodos utilizados para montagem do dispositivo foi caracterizado por VC, em que é possível notar uma ligeira diferença entre os perfis voltamétricos obtidos atribuída à diferença da espessura do filme do compósito depositado sobre a superfície da platina. Além disso, os dois eletrodos apresentaram perfis predominantemente faradaicos característicos do PDMcT. Isso indica que provavelmente o filme de PDMcT não foi revestido homogêneamente pelo Ppi como mostrado na **Figura 47 (a)**. Pela análise dos perfis voltamétricos do dispositivo antes e depois dos testes de carga e descarga, nota-se uma considerável instabilidade do compósito durante os testes de carga e descarga comprovada pela diminuição da carga anódica de $0,045 \text{ mC}$ para $0,017 \text{ mC}$, nos permitindo concluir que houve a solubilização dos dímeros provenientes da redução do

PDMcT exposto ao eletrólito, ocorrendo , portanto, a perda de material eletroativo durante a ciclagem. (**Figura 47 (b)**).

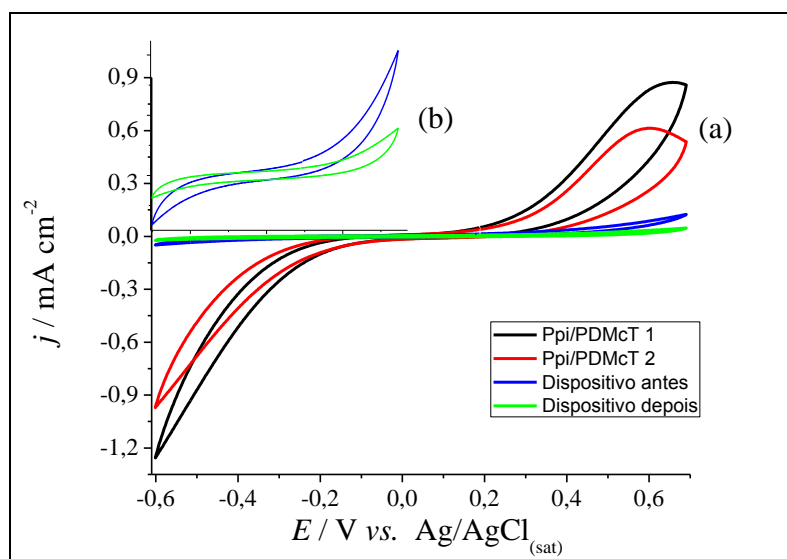


Figura 47 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/PDMcT/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/PDMcT/Ppi|| CP, LiClO_4 1 mol L^{-1} ||Ppi/PDMcT/Pt após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor

A maior definição do pico anódico do composto Ppi/PDMcT/Pt após 50 ciclos voltamétricos nos testes de estabilidade eletroquímica, é mais um forte indício de que regiões de PDMcT expostas ao eletrólito, originaram dímeros solúveis que ao sofrerem oxidação se polimerizaram novamente na superfície do eletrodo, aumentando a carga anódica para $2,2 \text{ mC}$ (**Figura 48**).

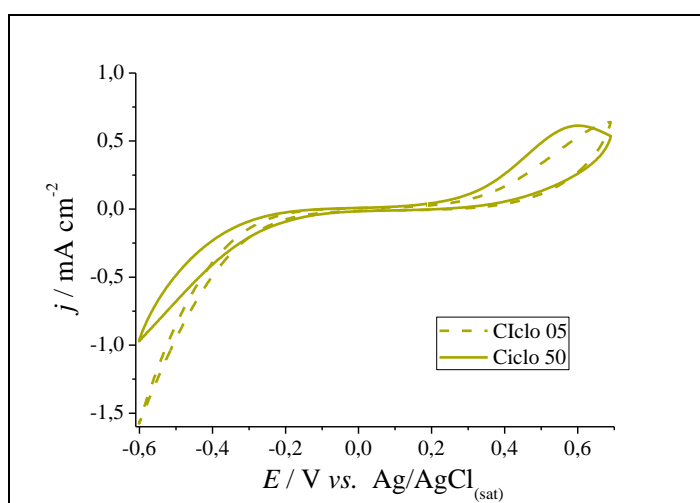


Figura 48 - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/PDMcT/Pt sintetizado via química referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos de carga e descarga.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.6 Dispositivo binário de Ppi/PDMcT sintetizado via eletroquímica

Inicialmente foi feita a caracterização eletroquímica de cada um dos eletrodos de Ppi/PDMcT utilizados para a montagem do dispositivo conforme mostrado na **Figura 49**. Observa-se que um dos eletrodos de compósito de Ppi/PDMcT apresentou uma maior carga anódica do que o outro. Provavelmente devido à diferença de espessura de PDMcT depositada sobre a Pt. O dispositivo de Ppi/PDMcT apresentou um perfil predominantemente capacitivo e com uma carga anódica semelhante ao do eletrodo 2.

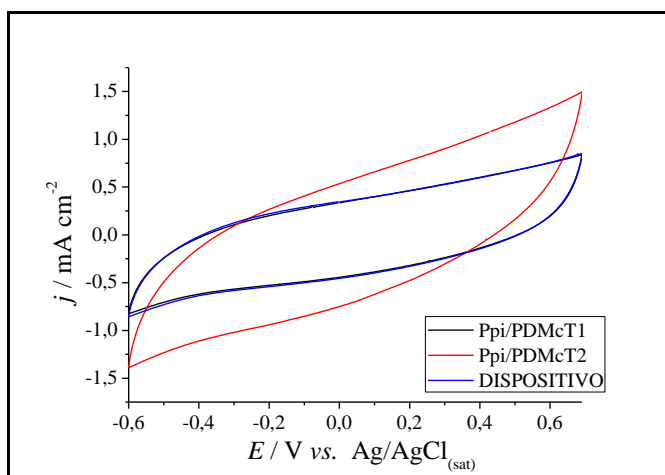


Figura 49 - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/PDMcT/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/PDMcT/Ppi|| CP, LiClO_4 1 mol L^{-1} ||Ppi/PDMcT/Pt após os testes de carga e descarga.

Fonte: Elaborado pelo autor

Na **Figura 50** observa-se que o eletrodo de compósito binário Ppi/PDMcT/Pt foi submetido a 50 ciclos voltamétricos, mantendo a carga anódica praticamente constante e apresentou uma boa estabilidade eletroquímica.

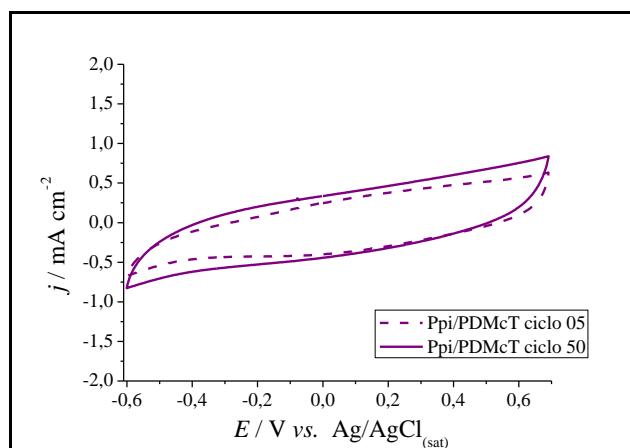


Figura 50 - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/PDMcT/Pt sintetizado via eletroquímica referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.7 Dispositivo binário de PDMcT/NTC sintetizado via química

O dois filmes de PDMcT/NTC depositados sobre a platina para comporem o dispositivo de PDMcT/NTC não apresentaram rachaduras ou trincas e tiveram um aspecto homogêneo. Na caracterização dos mesmos, mostrada na **Figura 51 (a)**, nota-se um pico de oxidação em torno de 0,5 V caracterizando um perfil predominantemente faradaico. O perfil dispositivo de PDMcT/NTC mostrado na **Figura 51 (b)** foi predominantemente capacitivo e instável onde houve variação de carga anódica de 0,38 mC para 0,11 mC, que pode ser atribuída a solubilização dos dímeros provenientes da redução do PDMcT exposto ao eletrólito.

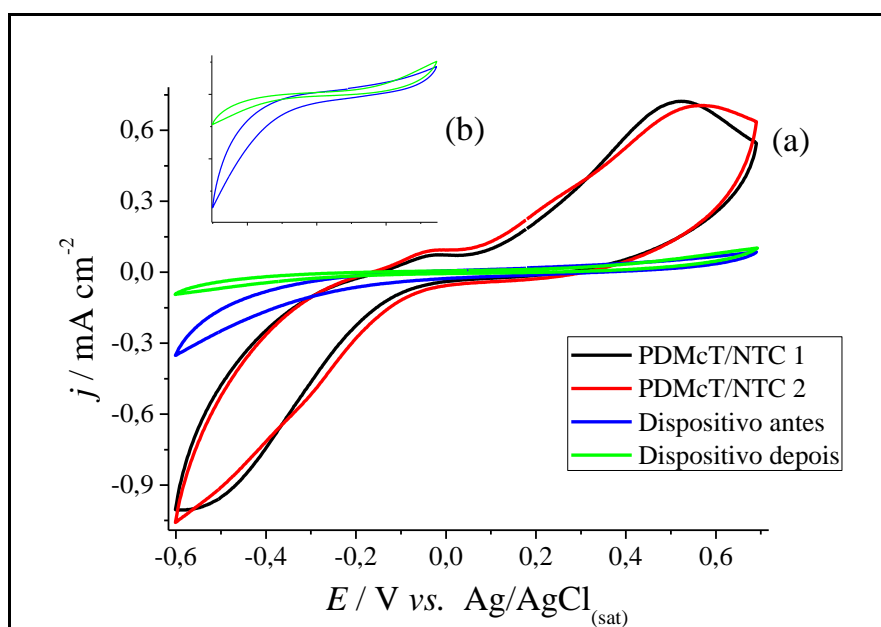


Figura 51 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário PDMcT/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT|| CP, LiClO_4 1 mol L^{-1} ||PDMcT/NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor

Nos testes de estabilidade dos eletrodos, onde cada um foi submetido a 50 ciclos voltamétricos observa-se as definições dos picos redox e um perfil predominante faradaico (**Figura 52**). Ademais, observa-se novamente a diminuição da carga que pode ser explicada pela perda de material ativo devido a evolução de H_2 ocasionando uma instabilidade ao filme. Esta evolução é decorrente da redução dos H^+ provenientes da oxidação dos monômeros residuais da síntese de PDMcT a dímeros de DMcT.

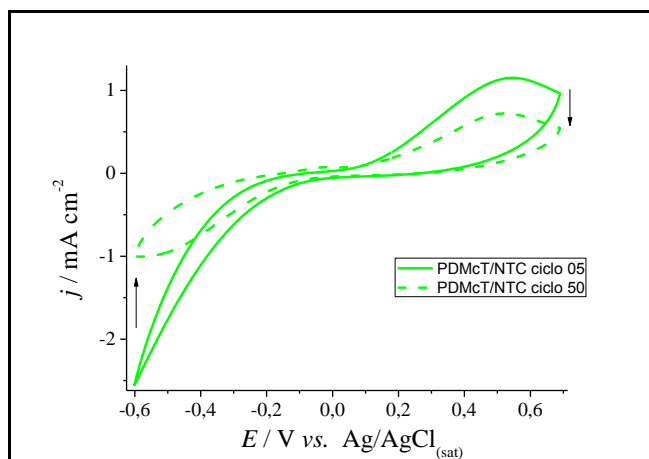


Figura 52 - Voltametrias Cíclicas do filme de PDMcT/NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos sintetizado via química. Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.8 Dispositivo binário de PDMcT/NTC sintetizado via eletroquímica

Analisando-se separadamente os eletrodos de PDMcT/NTC *vs.* Ag/AgCl observa-se ambos os processos capacitivo e faradaico. O processo capacitivo pode ser evidenciado pelo perfil caixa devido a presença de NTC e o processo faradaico pela presença de picos não tão bem definidos de oxidação e redução do PDMcT (**Figura 53 (a)**). Na **Figura 53 (b)** observa-se que os perfis voltamétricos do dispositivo antes e após os testes de carga e descarga mantiveram-se semelhantes com uma carga anódica de 2,23 mC.

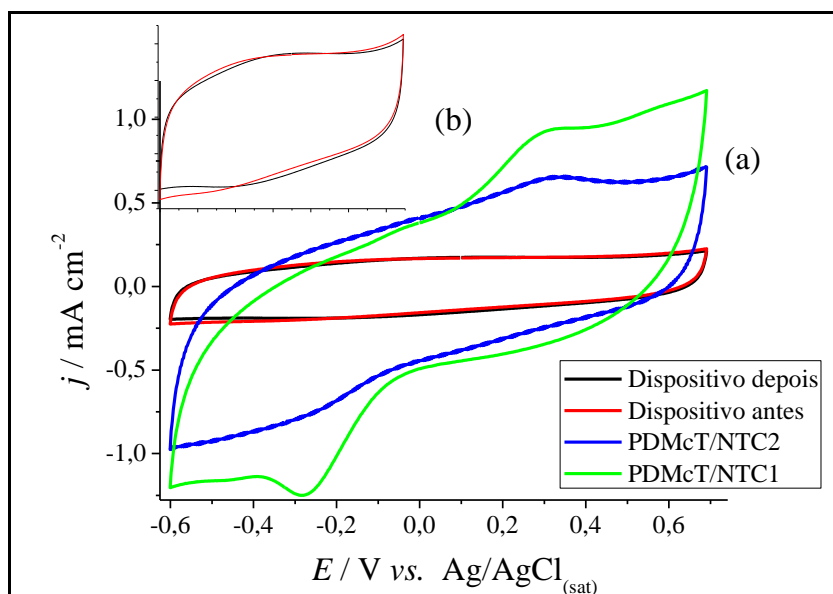


Figura 53 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário PDMcT/NTC/Pt *vs.* Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT|| CP, LiClO_4 1 mol L^{-1} ||PDMcT/NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga. (b) Ampliação da região do dispositivo. Fonte: Elaborado pelo autor

O eletrodo de compósito binário PDMcT/NTC foi submetido a 50 ciclos voltamétricos, mantendo a carga anódica praticamente constante no valor de 1,3 mC. Nota-se na **Figura 54** que após os 50 ciclos voltamétricos o perfil apresentou uma maior definição dos picos de oxidação a 0,3 V e redução a -0,29 V, tornando-se menos resistivo do que os 5 primeiros ciclos devido ao intumescimento do filme com o eletrólito ao longo da ciclagem.

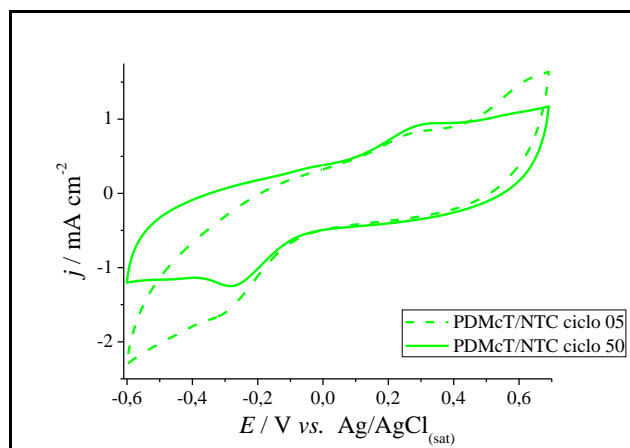


Figura 54 - Voltametrias Cíclicas do filme de PDMcT/NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo 1 mol L⁻¹ LiClO₄ a 100 mV s⁻¹ após 50 ciclos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.9 Dispositivo binário de Ppi/NTC sintetizado via química

Observa-se na **Figura 55 (a)** que o voltamograma cíclico dos eletrodos 1 e 2 vs. Ag/AgCl apresentou um comportamento característico do Ppi. Tanto nos voltamogramas dos eletrodos vs. Ag/AgCl quanto naqueles do dispositivo, **Figura 55 (b)**, observa-se a ausência de picos de oxidação e portanto, o comportamento capacitivo prevalece ao faradaico.

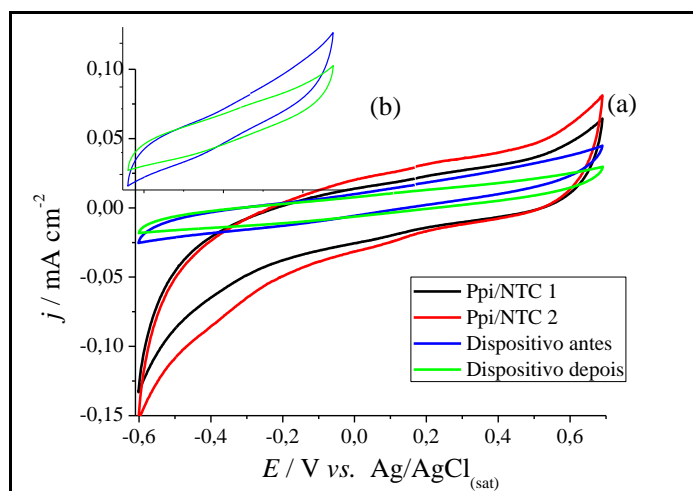


Figura 55 - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s⁻¹ após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L⁻¹ LiClO₄ e do dispositivo Pt/NTC/Ppi|| CP, LiClO₄ 1 mol L⁻¹||PDMcT/NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga (b) Ampliação da região do dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.10 Dispositivo binário de Ppi/NTC sintetizado via eletroquímica

A caracterização eletroquímica do dispositivo constituído de NTC/Ppi|| CP, LiClO_4 1 M||Ppi/NTC antes e após os testes de carga e descarga mostrados na **Figura 56 (b)** apresentou uma carga 36,37 mC e 32,22 mC, respectivamente, e um comportamento característico de Ppi, vide **Figura 56 (a)**.

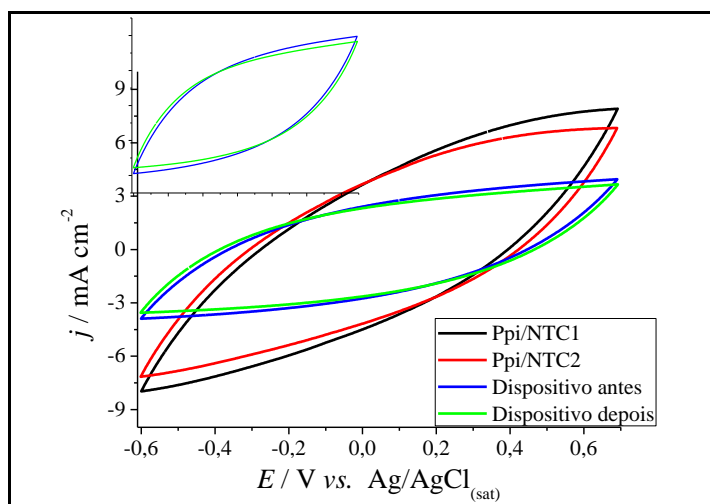


Figura 56 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/Ppi|| CP, LiClO_4 1 mol L^{-1} ||PDMcT/NTC/Pt antes e após os testes de carga e descarga sintetizado via eletroquímica. (b) Ampliação da região do dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor

O eletrodo do composto binário Ppi/NTC foi submetido a 50 ciclos voltamétricos, mantendo a carga anódica praticamente constante no valor de 14,92 mC, portanto, apresentou boa estabilidade eletroquímica nesta faixa de ciclagem, conforme verificado na **Figura 57**.

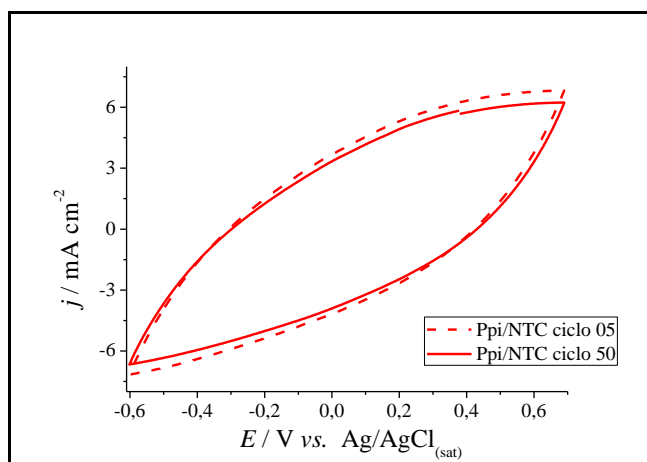


Figura 57 - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.11 Dispositivo Ternário Ppi/PDMcT/NTC sintetizado via química

Observa-se na **Figura 58 (a)** que o voltamograma cíclico dos eletrodos 1 e 2 apresentou um comportamento característico do Ppi, conforme já mostrado na **Figura 43 (a)**. Já nos voltamogramas cíclicos do dispositivo observa-se o comportamento capacitivo (**Figura 58 (b)**). O decréscimo da carga para o compósito ternário sintetizado via química também pode ser atribuído a instabilidade do filme causada pela redução dos íons H^+ e exposição do PDMcT ao eletrólito, em que ambos provavelmente provocam a perda de material ativo.

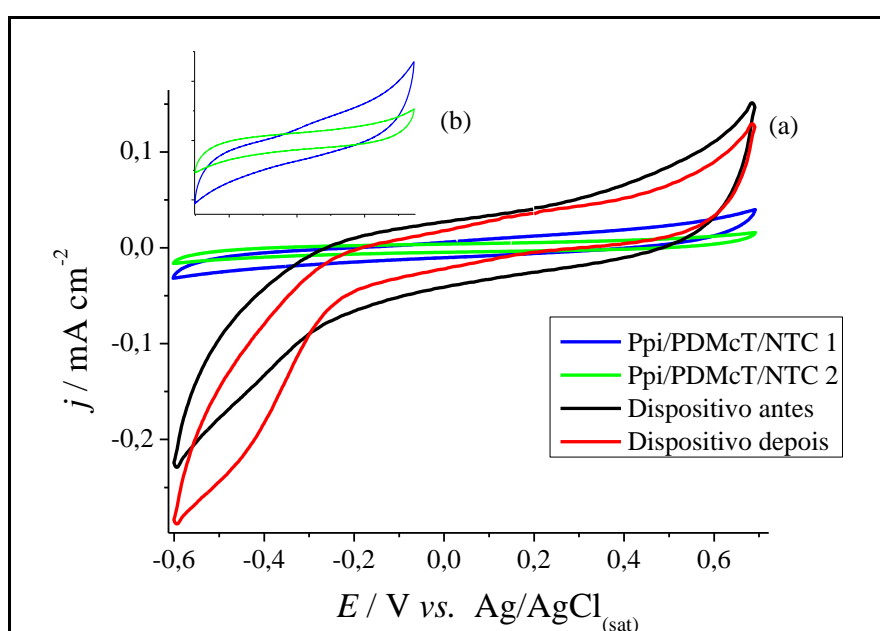


Figura 58 - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi//PDMcT/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT/Ppi|| CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||Ppi/PDMcT/NTC/Pt após os testes de carga e descarga.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.12 Dispositivo Ternário Ppi/PDMcT/NTC sintetizado via eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos do compósito ternário mostram um perfil característico de Ppi, ligeiramente resistivo, pois como a morfologia do Ppi é globular e compacta acaba dificultando a entrada e saída dos contra-íons do interior da matriz polimérica. Porém quando estes eletrodos foram conectados para a montagem do dispositivo mostrou um comportamento predominantemente capacitivo com uma alta carga anódica de $32,2 \text{ mC}$ como mostrado na **Figura 59**. Este compósito apresentou uma maior carga anódica quando comparada com aquela obtida para o compósito sintetizado via química, pois o Ppi

provavelmente cresceu no interior dos poros de PVDF e NTC, os quais atuaram como matrizes hospedeiras, restringindo o crescimento do Ppi e originando, provavelmente um filme mais ordenado e sem defeitos estruturais (MAIA *et al.*, 2000; BENEDETTI, 2006).

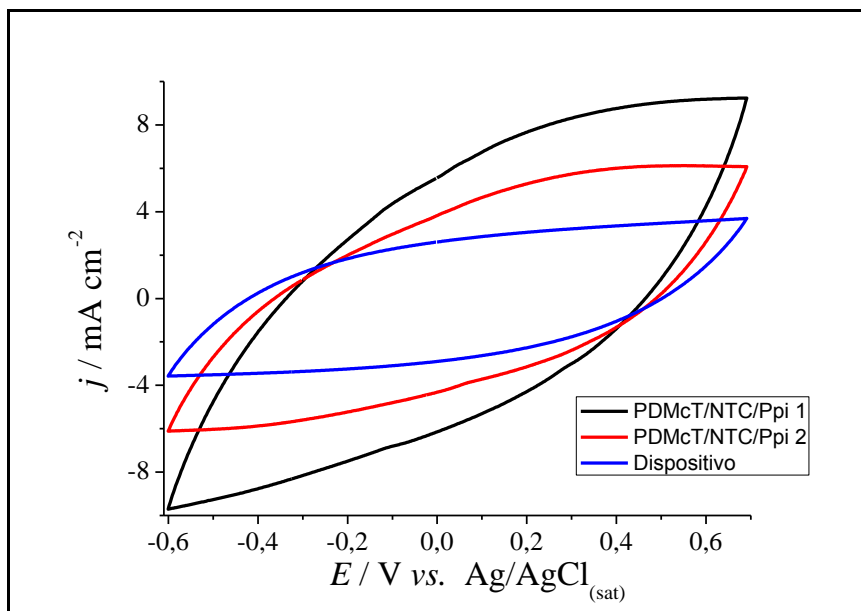


Figura 59 - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo ternário Ppi/PDMcT/NTC/Pt vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT/Ppi|| CP, $\text{LiClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ||Ppi/PDMcT/NTC/Pt após os testes de carga e descarga.

Fonte: Elaborado pelo autor

O eletrodo do composto ternário foi submetido a 50 ciclos voltamétricos, mantendo a carga anódica praticamente constante no valor de $75,38 \text{ mC}$, portanto, apresentou uma boa estabilidade eletroquímica, conforme verificado na **Figura 60**. O perfil voltamétrico obtido foi bastante semelhante ao do binário Ppi/NTC sintetizado via eletroquímica, **Figura 57**, indicando que houve um revestimento homogêneo do Ppi em torno do filme de PDMcT/NTC. Ademais, observa-se na **Figura 61 (a)** que os NTC apresentam-se na forma de feixes tubulares dispersos aleatoriamente. Já a morfologia dos compostos PDMcT/NTC é irregular, constituída de cristais (**Figura 61 (b)**). Na MEV do composto Ppi/PDMcT/NTC (**Figura 61 (c)**), observa-se que a Ppi revestiu de forma homogênea os NTC.

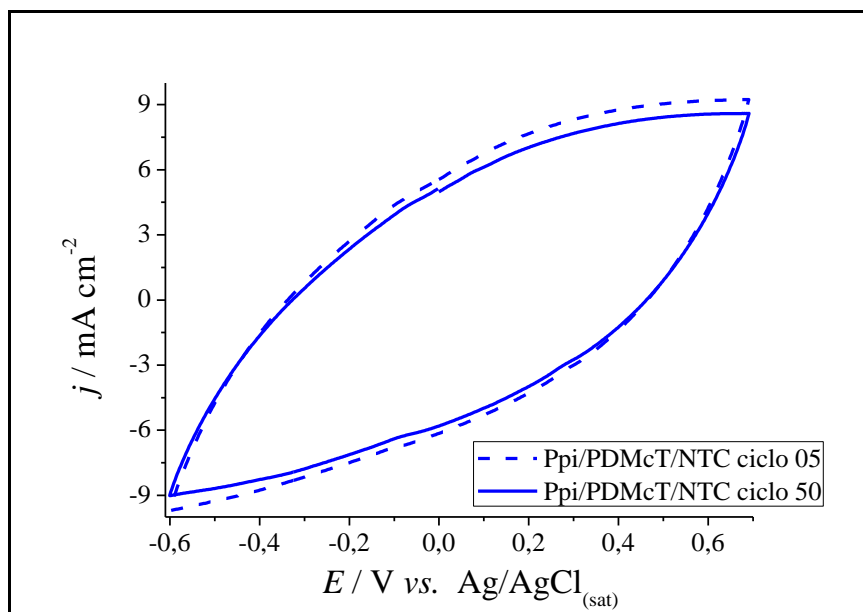


Figura 60 - Voltametrias Cíclicas do filme de Ppi/PDMcT/NTC/Pt referentes à estabilidade eletroquímica em CP contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a 100 mV s^{-1} após 50 ciclos voltamétricos.

Fonte: Elaborado pelo autor

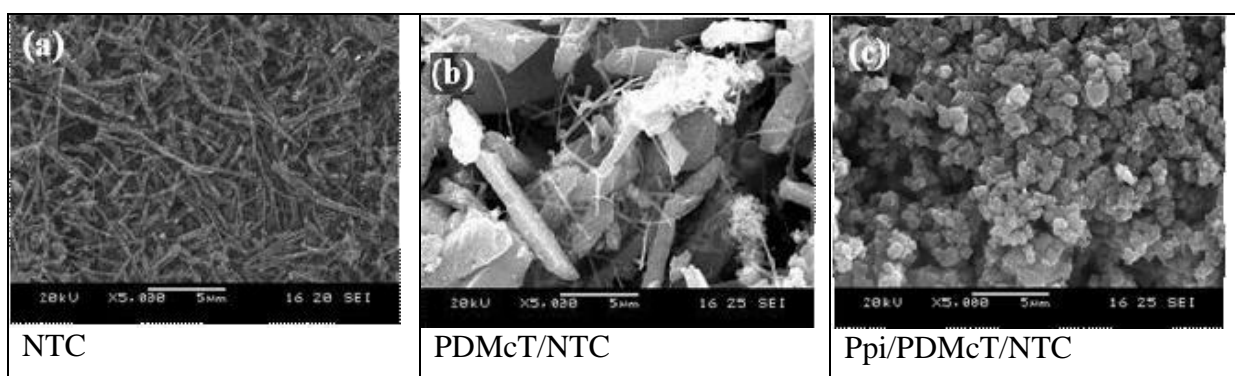


Figura 61 - Micrografias de MEV de (a) NTC; (b) PDMcT/NTC e (c) Ppi/PDMcT/NTC com uma ampliação de 5000 x.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.7 Comparação entre os dispositivos ternários e binários via eletroquímica

Observa-se nas **Figura 62 (a)** e **Figura 63 (a)** que os valores de densidade de corrente e consequentemente de carga anódica dos dispositivos de Ppi/PDMcT/NTC e Ppi/NTC foram superiores aquelas obtidas para os dispositivos binários de Ppi/PDMcT/Pt, PDMcT/NTC, e para os materiais constituintes Ppi e NTC. Esses valores de carga anódica dos respectivos dispositivos binários, ternário e seus materiais constituintes estão mostradas na **Tabela 3**. Os perfis voltamétricos para todos os dispositivos foram predominantemente capacitivos, comprovando assim a sua provável aplicação como eletrodos em supercapacitores **Figura 62 (b)** **Figura 63 (b)**. Cabe ressaltar que apesar do perfil capacitivo e do valor de carga anódica

do compósito ternário serem semelhantes ao do binário Ppi/NTC, o ternário apresentou um perfil menos resistivo e com um aspecto mais de caixa do que o do Ppi/NTC, conforme observado na **Figura 62 (a)**.

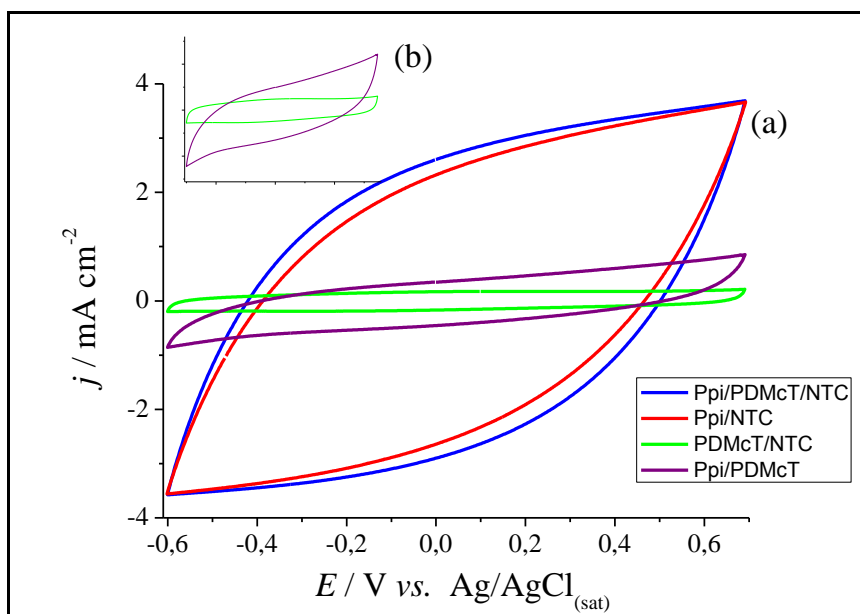


Figura 62 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização dos dispositivos binários e ternários a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} . (b) Ampliação da região dos dispositivos de PDMcT/NTC e Ppi/PDMcT.

Fonte: Elaborado pelo autor

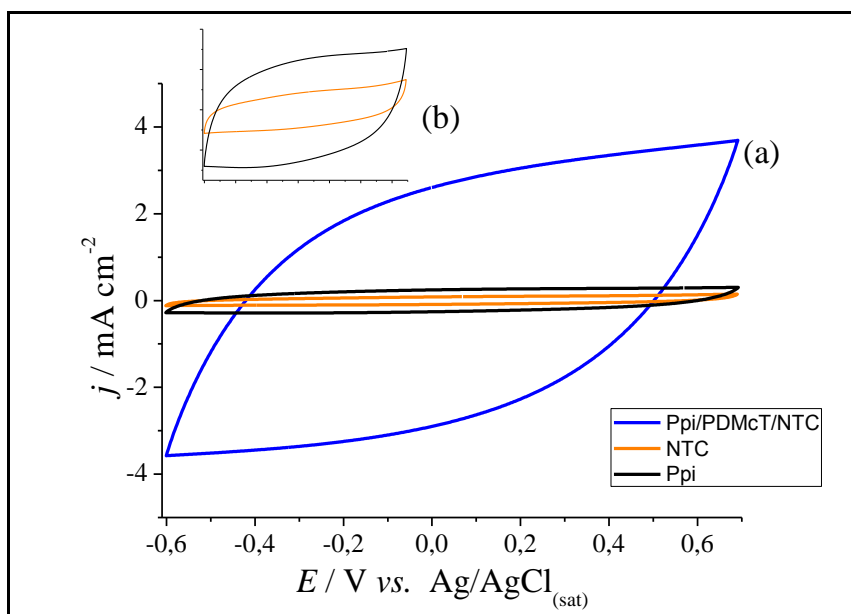


Figura 63 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização dos dispositivos ternários e seus materiais constituintes a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 M LiClO_4 . (b) Ampliação da região dos dispositivos de NTC e Ppi.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 2 - Valores de carga anódica dos dispositivos de compósitos binários, ternários e materiais constituintes.

Dispositivos	Valores de carga anódica/mC
Ppi/PDMcT/NTC	32,2
Ppi/PDMcT/Pt	5,2
PDMcT/NTC	2,3
Ppi/NTC	32,2
Ppi/Pt	3,0
NTC/Pt	1,1

Fonte: Elaborada pelo autor

4.8 Valores de capacitância dos dispositivos binários e ternários

Os testes de carga e descarga dos compósitos poliméricos ternários, binários e seus materiais constituintes foram realizados por cronopotenciometria, obtendo-se o gráfico mostrado na **Figura 64**.

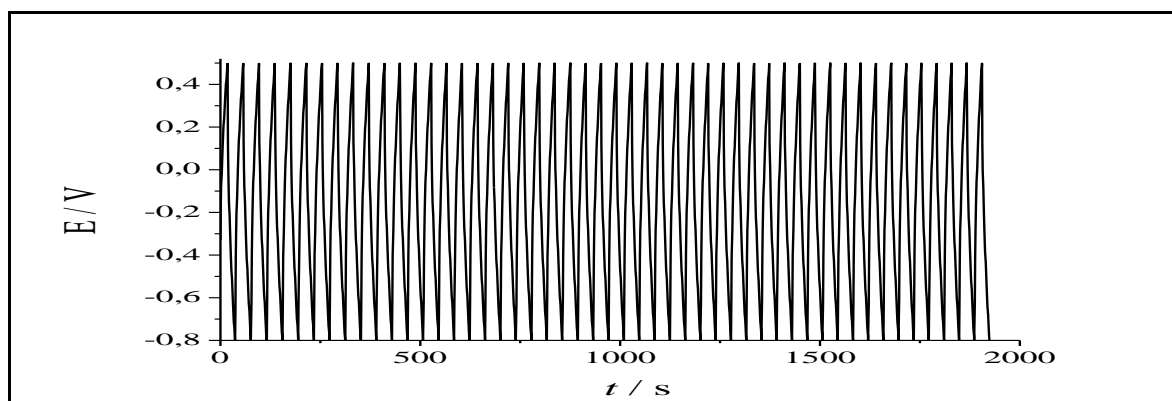


Figura 64 - Cronopotenciometrias dos dispositivos poliméricos e NTC em CP contendo LiClO_4 1 mol L^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

Os testes de carga e descarga foram realizados para o compósito ternário e para efeito de comparação também para os binários e seus materiais constituintes. Observa-se nas **Figura 65** e **Figura 66** que o compósito ternário apresentou os maiores valores de tempos de carga e descarga e consequentemente de capacitância específica ($353,1 \text{ F g}^{-1}$) quando comparados com os demais compósitos binários e seus materiais constituintes. Além disso, apresenta uma relação mais linear entre o intervalo de $-0,6 \text{ V}$ a $0,3 \text{ V}$ tanto no processo de carga quanto no de descarga em relação aos demais, sendo promissor como eletrodo em supercapacitores. Os compósitos binários de PDMcT/Ppi e PDMcT/NTC foram os que

apresentaram os menores tempos de carga e descarga e os menores valores de capacitância específica em torno de **90,9 e 94,1 F g⁻¹, respectivamente**, devido à dissolução dos dímeros do DMcT no eletrólito durante os processos de redução do polímero. Essa dissolução é evitada nos compósitos ternários com o revestimento do compósito PDMcT/NTC pelo Ppi. Assim, como resultado da participação ativa de todos os constituintes ao longo dos processos de carga e descarga há um aumento significativo nos valores de capacitância específica após 50 ciclos.

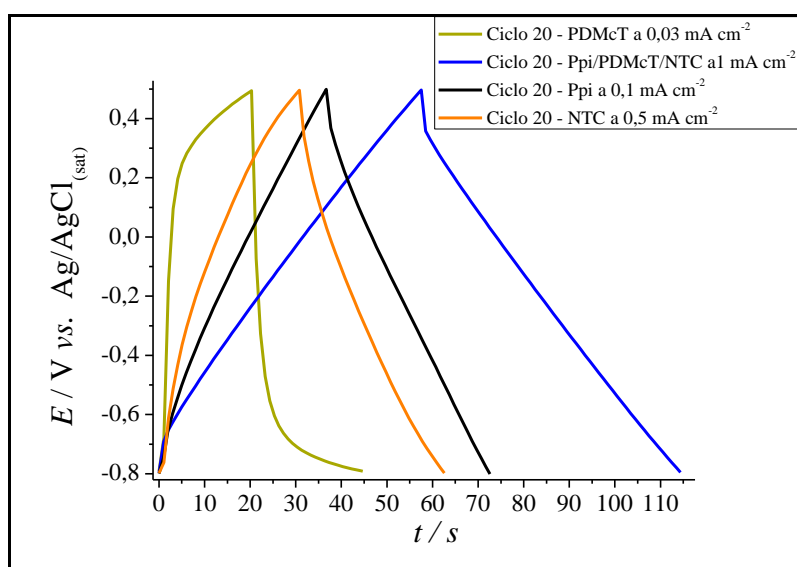


Figura 65 - Cronopotenciometrias do compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC e seus materiais constituintes Ppi, PDMcT e NTC **após 20 ciclos de carga e descarga em CP** contendo $LiClO_4$ 1 mol L^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

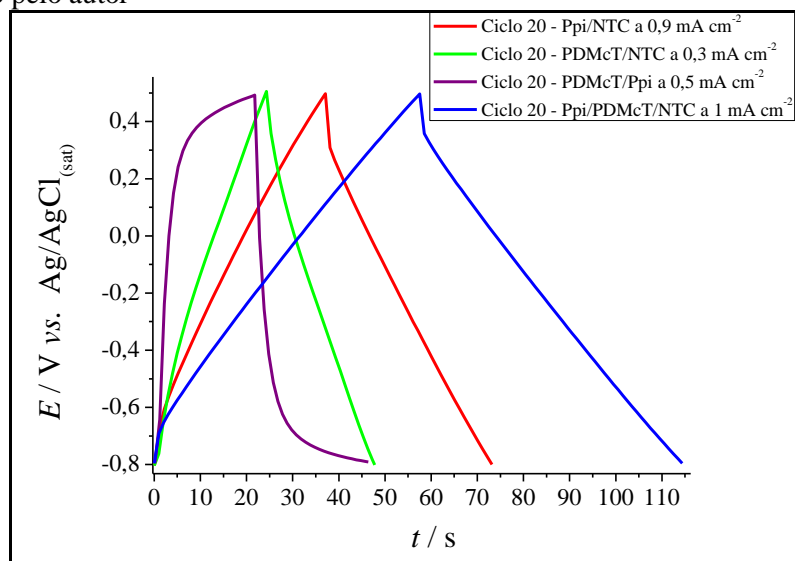


Figura 66 - Cronopotenciometrias do compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC e compósitos binários Ppi/NTC, PDMcT/NTC e PDMcT/Ppi **após 20 ciclos de carga e descarga em CP** contendo $LiClO_4$ 1 mol L^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados para os cálculos das capacitâncias específicas para cada ciclo foram obtidas por meio da cronopotenciometria dos dispositivos do Tipo I dos polímeros e compósitos em CP e LiClO_4 1 mol L^{-1} , a partir da região linear das curvas de carga e descarga, **Figura 64**, usando a **Equação 4**.

$$C = \frac{i \Delta t}{\Delta V m}$$

Equação 4 - Equação utilizada para cálculo das capacitâncias específicas dos diferentes dispositivos

Onde C é a capacitância em F g^{-1} , i é a corrente de carga ou descarga em A, Δt é o tempo de carga ou descarga em s, ΔV é o intervalo de potencial aplicado em V e m a massa em g. Observa-se na **Figura 67** o gráfico dos valores de capacitância dos diferentes compósitos e materiais constituintes. .

Os valores de capacitância específica dos dispositivos binários Ppi/PDMcT, Ppi/NTC e PDMcT/NTC e do ternário Ppi/PDMcT/NTC e seus materiais constituintes após 50 ciclos de carga e descarga são mostrados na **Tabela 3**. O dispositivo de capacitor Tipo I do compósito ternário obteve o valor de capacitância de carga e descarga de $353,1 \text{ F g}^{-1}$ e $348,8 \text{ F g}^{-1}$, respectivamente, dando uma eficiência coulômbica de 98,8% e uma potência de $10,240 \text{ KW kg}^{-1}$, indicando uma boa reversibilidade redox do compósito. Este resultado indicou que o PDMcT também foi ativo durante o processo de ciclagem devido ao Ppi atuar como eletrocatalisador redox das reações do PDMcT a temperatura ambiente (YE; BÉLANGER, 1996). Cabe ressaltar que esse resultado foi bastante satisfatório uma vez que compósitos de polímeros condutores e NTC atingem valores de capacitância que variam de 200 a 500 F g^{-1} (PARK *et al.*, 2002). Em comparação com os dispositivos constituídos pelos compósitos binários e os materiais constituintes, o ternário foi o que apresentou os maiores valores de capacitância e de eficiência coulômbica, conforme verificado na **Tabela 3** e na **Figura 67**. Cabe ressaltar que independente do material investigado, os valores de capacitância específica de carga e descarga mantiveram-se praticamente constantes ao longo dos 50 ciclos de carga e descarga. Além do compósito ternário, o compósito binário Ppi/NTC também apresentou altos valores de capacitância específica de carga e descarga, $318,6$ e $310,8 \text{ F g}^{-1}$ e uma eficiência coulômbica de 97,6% e uma potência de $14,222 \text{ KW kg}^{-1}$. Portanto, tanto o compósito binário Ppi/NTC quanto o ternário Ppi/PDMcT/NTC são materiais promissores como eletrodos em supercapacitores. Os dispositivos constituídos de compósitos binários com PDMcT apresentaram os menores valores de capacitância específica devido à provável dissolução do filme de PDMcT ao longo da ciclagem dos testes de carga e descarga.

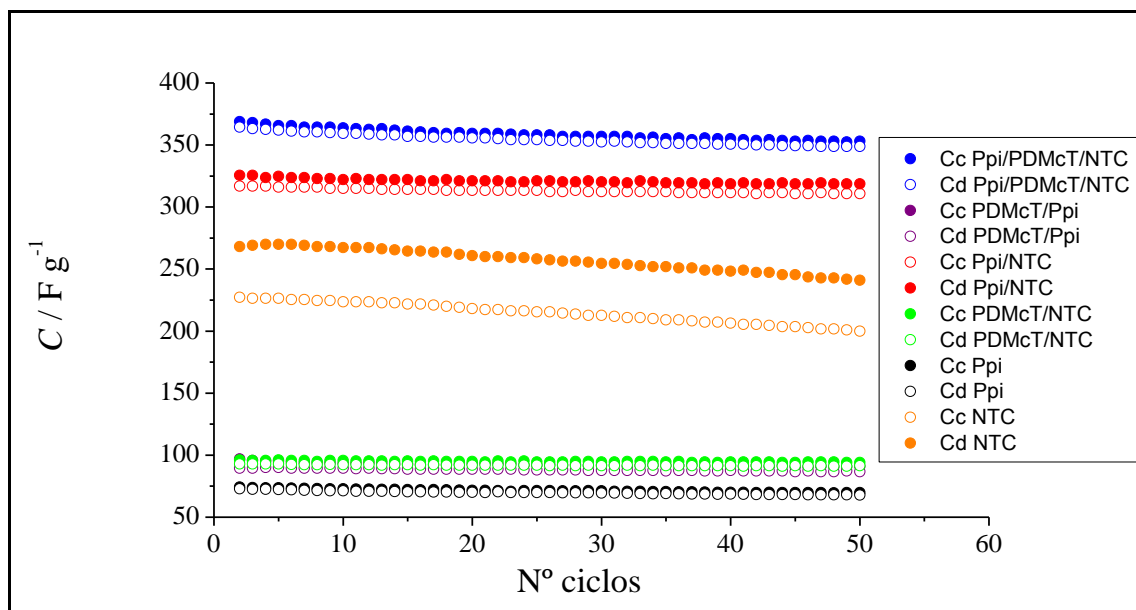


Figura 67 - Capacitância de carga e descarga em função do número de ciclos para capacitores do Tipo I de diferentes compostos e materiais constituintes em CP e LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3 - Valores de capacitâncias específicas, eficiências coulômbica e potências dos compostos e seus materiais constituintes obtidos neste trabalho arranjados como capacitores eletroquímicos do Tipo I.

Material Ativo	$C_c / \text{F g}^{-1}$	$C_d / \text{F g}^{-1}$	Ef. Coulômbica/ %	Potência/ KW kg^{-1}
Ppi/PDMcT/NTC	353,1	348,8	98,8	10,240
PDMcT/NTC	94,1	91,4	97,1	6,400
Ppi/PDMcT	90,9	86,7	95,4	7,680
Ppi/NTC	318,6	310,8	97,6	14,222
NTC	240,9	209,1	86,8	11,000
Ppi	69,7	67,8	97,2	3,200

Fonte: Elaborada pelo autor

4.9 Comparação entre os dispositivos ternários sintetizados via química e eletroquímica

Conforme mostrado na **Figura 68** o composto ternário constituído de Ppi/PDMcT/NTC sintetizado via eletroquímica apresentou melhores respostas eletroquímicas. Então, somente ele foi testado como eletrodo em supercapacitor do Tipo I sendo submetido a 50 ciclos de carga e descarga.

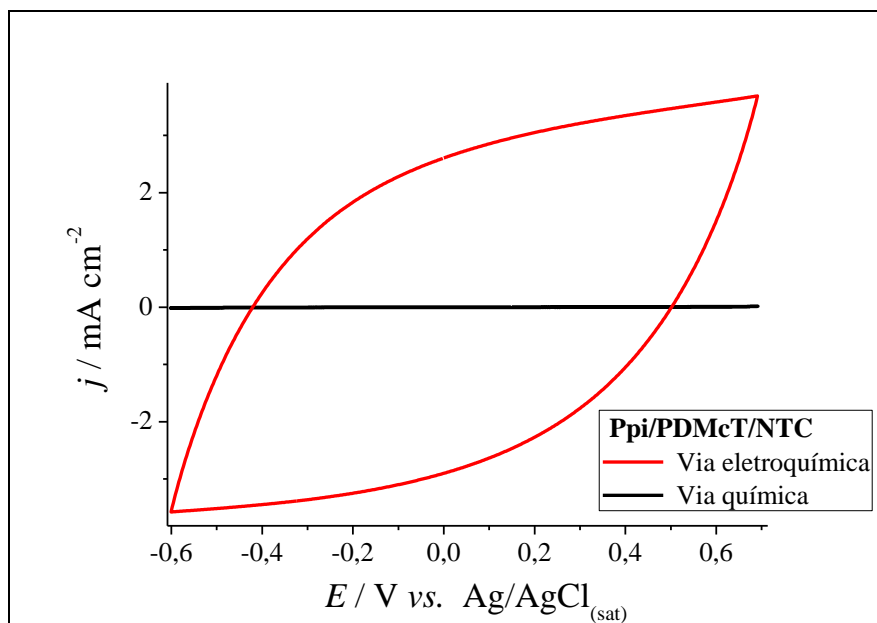


Figura 68 - Voltametrias Cíclicas dos dispositivos ternários Pt/NTC/PDMcT/Ppi|| CP, LiClO₄ 1 mol L⁻¹||Ppi/PDMcT/NTC/Pt sintetizados via química e eletroquímica.

Fonte: Elaborado pelo autor

4.10 Investigação da influência da espessura do filme de Ppi no ternário sintetizado via eletroquímica

Após a otimização da espessura de PDMcT, resolveu-se determinar a espessura do filme de Ppi mais apropriada para evitar a dissolução do PDMcT e melhorar as propriedades eletroquímicas finais do compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC. Para isso foram sintetizados novos compósitos ternários com cargas anódicas de Ppi de 150 mC, 250 mC e 1000 mC sobre filmes de PDMcT/NTC com carga anódica 4,9 mC (**Figura 69 (a)**).

Dentre as cargas de Ppi investigadas, a de 250 mC foi o que apresentou um perfil capacitivo e menos resistivo do aquele de 1000 mC. Este aumento da resistência do filme de Ppi sintetizado até 1000 mC é devido a sua morfologia compacta que dificulta a entrada e saída de contra-íons para a o interior da matriz polimérica. Considerando este comportamento, o compósito ternário escolhido para ser testado como eletrodo em supercapacitor foi aquele sintetizado contendo uma carga anódica de Ppi de 250 mC (**Figura 69 (a) e (b)**).

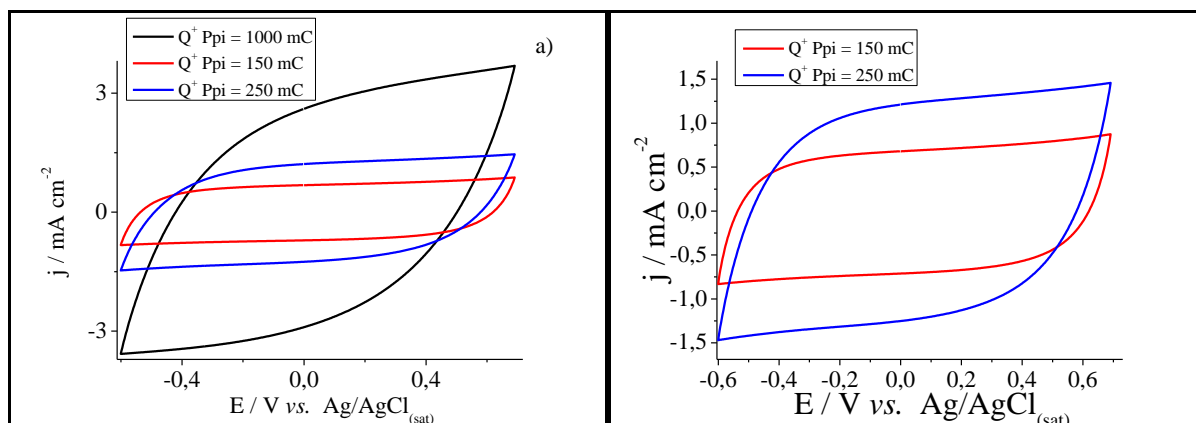


Figura 69 - (a) Voltametrias Cíclicas referentes a caracterização dos dispositivos ternários Pt/NTC/PDMcT/Ppi|| CP, LiClO_4 1 mol L^{-1} ||Ppi/PDMcT/NTC/Pt a 100 mV s^{-1} sintetizados via eletroquímica com diferentes cargas de Ppi. (b) Ampliação da região dos dispositivos com cargas de Ppi 150 mC e 250 mC.

Fonte: Elaborado pelo autor

Na figura **Figura 70**, observa-se nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos 1 e 2 de Ppi/PDMcT/NTC vs. Ag/AgCl que compoem o dispositivo ternário escolhido, um pico de oxidação referente à oxidação do Ppi presente nos compósitos ternários. Já nos voltamogramas cíclicos dos do dispositivo observa-se que o comportamento capacitivo prevaleceu ao faradaico, conforme mostrado na **Figura 71**.

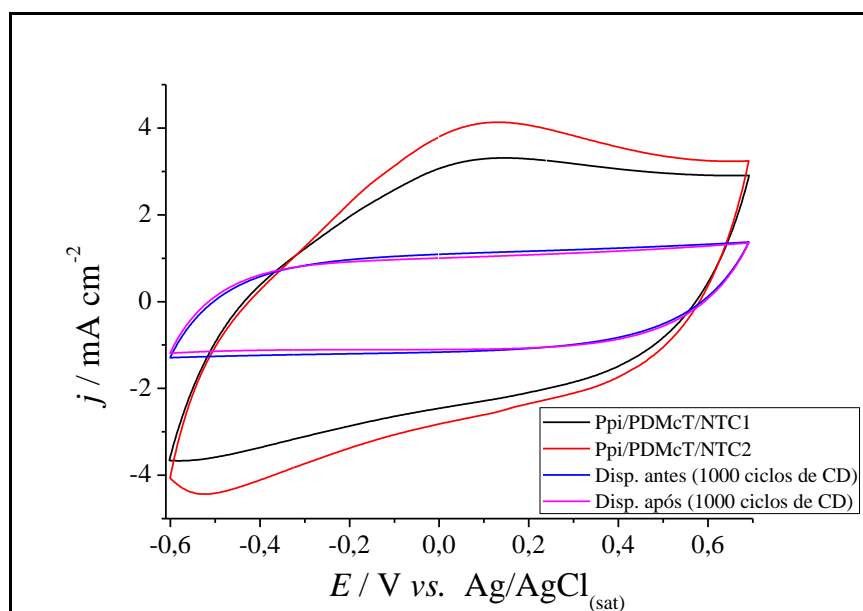


Figura 70 - Voltametrias Cíclicas referentes à caracterização de cada um dos eletrodos do dispositivo binário Ppi/PDMcT/NTC vs. Ag/AgCl a 100 mV s^{-1} após 5 ciclos voltamétricos em CP contendo 1 mol L^{-1} LiClO_4 e do dispositivo Pt/NTC/PDMcT/Ppi|| CP, LiClO_4 1 mol L^{-1} ||Ppi/PDMcT/NTC/Pt após os testes de carga e descarga.

Fonte: Elaborado pelo autor

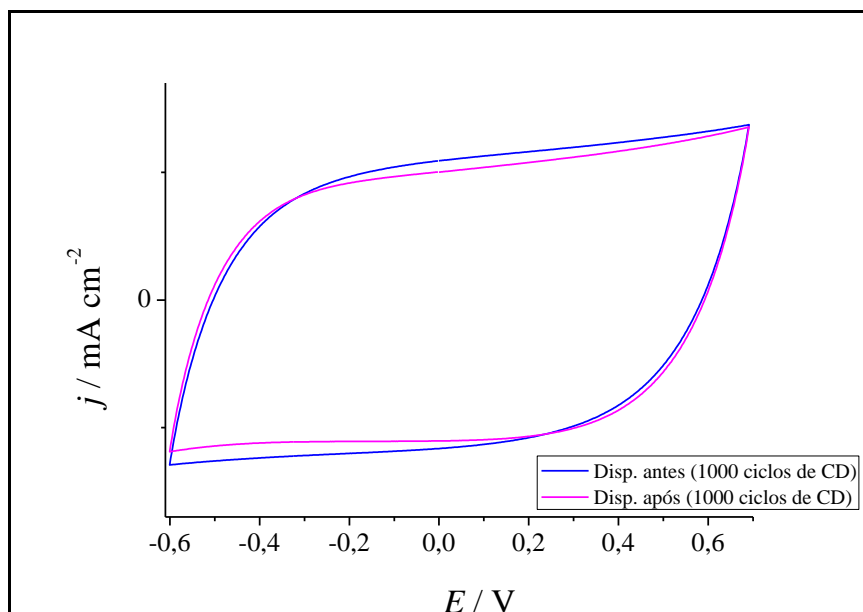


Figura 71 - Ampliação da região do dispositivo de Ppi/PDMcT/NTC.

Fonte: Elaborado pelo autor

Como mostra a **Figura 72**, o dispositivo de capacitor Tipo I do compósito ternário com a espessura do Ppi (250 mC) resultou no valor de capacitância de carga de 199 F g^{-1} no segundo ciclo, e de 193 F g^{-1} após 1000 ciclos de carga e descarga, dando uma eficiência coulômbica de 93,5% e uma potência de $22,86 \text{ KW kg}^{-1}$, indicando uma boa reversibilidade redox do compósito. Já o compósito ternário com a maior espessura do Ppi (1000 mC) obteve o valor de capacitância de carga de 371 F g^{-1} no segundo ciclo e de $353,1 \text{ F g}^{-1}$ após 50 ciclos de carga e descarga, dando uma eficiência coulômbica de 98,8% e uma potência de $10,240 \text{ KW kg}^{-1}$. Este resultado indicou que tanto a espessura do Ppi quanto a do PDMcT influenciam na maior eficácia do dispositivo como capacitor do Tipo I e que o compósito com menor espessura de Ppi resultou em menor variação de capacitância após a ciclagem, indicando uma maior estabilidade eletroquímica se comparado com o dispositivo de Ppi/PDMcT/NTC contendo uma maior espessura de Ppi.

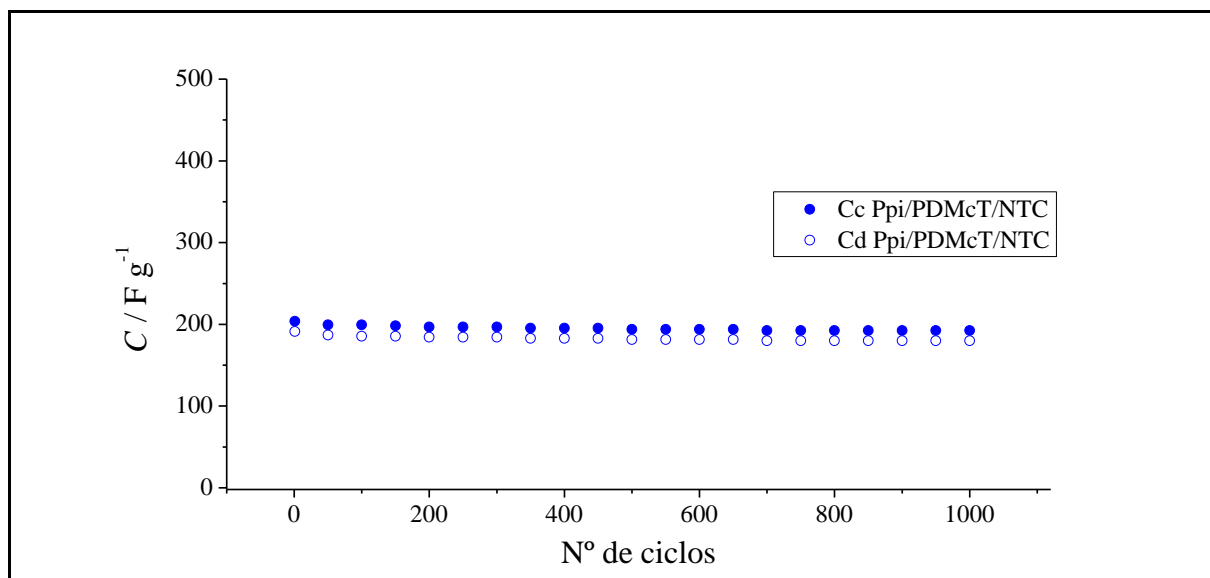


Figura 72 - Capacitância de carga e descarga em função do número de ciclos para capacitores do Tipo I do compósito ternário (com espessuras finas de PDMcT e Ppi) em CP e LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
Fonte: Elaborado pelo autor

5 CONCLUSÕES

Conclui-se a partir de IV, DRX, TGA, VC e testes de carga e descarga que o compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC foi sintetizado quimicamente e as caracterizações por VC comprovaram a síntese eletroquímica do mesmo compósito ternário.

Os altos valores de densidade de corrente e de carga anódica obtidos para o compósito ternário sintetizado via eletroquímica sugerem uma provável síntese *template* do Ppi no interior dos poros do PVDF e do NTC que intensificaram a sua condutividade eletrônica devido ao provável crescimento do Ppi sem defeitos estruturais. Já as propriedades eletroquímicas do compósito ternário sintetizado via química foram comprometidas devido ao uso de PDVF durante o preparo dos filmes para a sua caracterização eletroquímica.

O eletrólito mais adequado para o crescimento do filme de PDMcT sobre NTC via eletroquímica foi o ácido sulfúrico 0,5 M.

O espectro de IV do ternário Ppi/PDMcT/NTC apresentou uma maior definição da banda ao redor de 1130 cm^{-1} indicando um maior grau de oxidação do polipirrol presente no compósito. O difratograma de raio-X do ternário mostrou uma certa cristalinidade com coexistência de picos de difração de NTC e PDMcT, indicando que apesar da amorficidade do filme de Ppi, este não ocultou os picos de difração característicos de NTC e PDMcT.

Na caracterização morfológica por MEV, concluiu-se que o Ppi revestiu de maneira homogênea o filme de PDMcT/NTC, comprovando o comportamento característico de Ppi nos voltamogramas cíclicos do compósito ternário Ppi/PDMcT/NTC.

Na caracterização eletroquímica por VC concluiu-se que os compósitos ternário de Ppi/PDMcT/NTC e o binário de Ppi/NTC sintetizados eletroquimicamente apresentaram os maiores valores de densidade de corrente e consequentemente de carga anódica quando comparados com os valores obtidos para os outros compósitos binários de PDMcT/NTC e Ppi/PDMcT e os materiais constituintes. Além disso, esses resultados referentes à caracterização eletroquímica do compósito ternário por VC mostraram também que filmes espessos de PDMcT e Ppi apresentam um perfil mais resistivo decorrente do caráter isolante do PDMcT e da morfologia compacta do Ppi, comprometendo assim a condutividade eletrônica e a reversibilidade redox do compósito. Portanto, tanto a espessura do Ppi quanto a do PDMcT influenciam na maior eficácia do dispositivo como capacitor do Tipo I.

Na realização dos testes de carga e descarga dos dispositivos, caracterizando um capacitor do Tipo I, o dispositivo cujos eletrodos testados foram de NTC/PDMcT/Ppi|| CP,

LiClO_4 1 M||Ppi/PDMcT/NTC apresentou o perfil voltamétrico menos resistivo e com um aspecto mais de caixa do que o do Ppi/NTC. O dispositivo constituído pelo compósito ternário com carga de Ppi 1000 mC após 50 ciclos apresentou capacitância 353,1 F g^{-1} , eficiência 98,8% e potência 10,240 kW g^{-1} , já o compósito ternário contendo 250 mC de Ppi apresentou valor de capacitância de 193 F g^{-1} após 1000 ciclos de carga e descarga, dando uma eficiência coulômbica de 93,5% e uma potência de 22,86 KW kg^{-1} . Estes resultados indicaram que ambos os materiais (Ppi e PDMcT) foram ativos nos processos de carga e descarga.

Portanto, a partir dos resultados das diversas técnicas eletroquímicas realizadas, é possível afirmar que o compósito ternário é um material bastante promissor como eletrodos em capacitores do Tipo I.

6 REFERÊNCIAS

AL-MASHAT, L.; TRAN, H. D.; WLODARSKI, W.; KANER, R. B.; KALANTAR-ZADEH, K. "Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors". **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, p. 826-831, 2008.

ASAVAPIRIYANONT, S.; CHANDLER, G. K.; GUNAWARDENA, G. A.; PLETCHER, D. "The electrodeposition of poly-n-methylpyrrole films from aqueous solutions". **J. Electroanal. Chem.**, v. 177, p. 245, 1984.

BENEDETTI, J. E. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em supercapacitores**. 2006. Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais (Dissertação de Mestrado) - USf, Itatiba, 2006.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. "Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers". **Acc. Chem. Res.**, v.18 n. 10, p. 309, 1985.

BRETT, A.M. O; BRETT, C.M.A. "Eletroquímica: "Princípios, métodos e aplicações". **New York: Oxford University Press**, Cap. 11. 1996.

BROCENSCHI, R. F. Síntese e caracterização de Compósitos de Polipirrol/TiO₂. Monografia (Bacharelado em Química) - Itatiba - USF, 2007.

BURKE, A. "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology". **J. of Power Sources**. v. 91, p. 37-50, 2000.

CAMPOMANES, R.; BITTENCOURT;CAMPOS , J. S. C.; "Study of conductivity of polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composites obtained photochemically". **Synth. Met.** v. 102, p. 1230, 1999.

CANOBRE, C. S. **Preparação e Caracterização de Compósitos de Polianilina (DMcT-Cu (II)) / Fibra de Carbono como Catodo em Baterias Secundarias**. Programa de Pós-Graduação em Química (Tese de Doutorado) – UFSCar, São Carlos, 2004.

CANOBRE, S. C.; DAVOGLIO R. A.; BIAGGIO, S. R., ROCHA-FILHO, R. C., BOCCHI, N. "Performance of a polyaniline(DMcT)/carbon fiber composite as cathode for rechargeable lithium batteries". **J. of Power Sources**. v. 154, p. 281, 2006.

CHIANG, I.W.; BRINSON, B. E.; SMALLEY, R. E.; MARGRAVE, J. L.; HAUGE, R. H. "Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes". **J. of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 1157-1161, 2001.

DAI, L.; MAU, A. W. "Controlled Synthesis and Modification of Carbon Nanotubes and C60: Carbon Nanostructures for Advanced Polymeric Composite Materials" **Adv. Mater.** p. 899, 2001.

KANAZAWA, K. K.; DIAZ, A. F. GILL, W. D.; GRANT, P. M. STREET, G. B.; GARDINI, G. P., KWAK, J. F. "Polypyrrole: An electrochemically synthesized conducting organic polymer". **Shynt Met.** v. 1, p. 329-336, 1980.

DUCHET, J.; LEGRAS, R.; CHAMPAGNE, S. D. "Chemical synthesis of polypyrrole: structure-properties relationship". **Shynt. Met.** v. 98, p. 113, 1998.

MENEZES, W. G. **Síntese, caracterização e propriedades de materiais híbridos formados entre Polianilina e Óxido de Vanádio obtidos pelo processo Sol -Gel.** Programa de Pós-Graduação em Química (Dissertação de Mestrado) - UFPR, Curitiba, 2007.

FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M.-A. "Polímeros condutores", **Química Nova na Escola.** n. 11, p. 1-18, 2000.

FERLAUTO, A.S. Nanotubos de Carbono:Produção. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30. 2007, Águas de Lindóia. **Anais...** Aguas de Lindóia, 2007. (Minicurso).

HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. "Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar". **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

IJIMA, S. "Helical microtubules oh graphitic carbon". **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

INZELT, G.; PINERI, M.; SCHULTZE, J. W.; VOROTYNTSEV, M. A. "Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects". **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 2403-2421, 2000.

KHOMENKO, V.; FRANCKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. "Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations". **Electrochim. Acta**, v.50, p. 2499, 2005.

KONYUSHENKO, E.N.; KAZANTSEVA, N.E.; STEJSKA, J.; TRCHOVA, M.; KOVÁROVÁ, J.; SAPURINA, I.; TOMISHKO, M. M.; DEMICHEVA, O.V.; PROKES. "Ferromagnetic Behavior of Polyaniline-Coated Multi-wall Carbon Nanotubes Containing Nickel Nanoparticles. **J. Of Magnetism and Magnetic Materials**". **J. of Magnetism and Magnetic Materials**, v.320, p. 231-240, 2008.

LANGER, J. J.; GOLCZAK, S. "Highly Carbonized Polyaniline Micro-and Nanotubes" . **Polymer Degradation and Stability**, v.92, n. 2, p. 330-334, 2007.

LI, J.; ZHAN, H.; ZHOU, Y. "Synthesis and electrochemical properties of polypyrrole-coated poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole)". **Electrochemistry Communications**, v. 5, n 7, p. 555-560, 2003.

LIN, Y.; RAO, A.M.; SADANADAN, B.; KENIK, E.A.; SUN, Y.P. "Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes with Amino polymers". **The J. of Physical Chemistry B**, v.106, n.6, p. 1294-1298, 2002.

LIU, M.; VISCO, S. J.; DE JONGLE, L. C. "Novel solid redox polymerization electrodes". **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, p.1891,1991.

LUZ, J. A. P. Síntese, caracterização e aplicação de compósitos polipirrol/acetado de celulose em dispositivos eletroquímicos. Itatiba, Programa de Pós- Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais - USF, 2006. **Dissertação de Mestrado**.

MAIA, D. J.; De PAOLI, M-A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; DAS NEVES, S. "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras". **Quím. Nova**, vol. 23, p. 204-215, 2000.

MARQUES, E. C. **Síntese e caracterização de compósitos de polianilina/nanotubos de carbono**. Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia dos Materiais (Dissertação de Mestrado) - USF, Itatiba, 2008.

MATTOSO, L. H .C. "Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades". **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MELO, C.P. **Polímeros condutores**. Ciência Hoje v. 6, n. 36, p.39-47,. 1987
Multiple-Walled Carbon Nanotubes with Aminopolymers. **The J. of Physical Chemistry B**, v.106, n.6, p. 1294-1298, 2002

NAOI, K.; OURA, Y.; IWAMIZU, Y.; OYAMA, N.; "Electrochemistry of disulfide compounds". **J. Electrochem. Soc.**, v.142, p.354, 1995.

NEOH, K. G.; KANG, E.T. ; TAN, K.L; POLYM, J. "Protonation of leucoemeraldine in the solid state and in solution". **Sci. Part B. Polym. Phys.**, v. 31, n. 4, p. 395-401, 1993.

OTERO, T. F.; RODRIGUES, J. "Parallel kinetic studies of the electrogeneration of conducting polymers: mixed materials, composition and properties control" **Eletrochim. Acta**, v. 2, n. 39, p. 245, 1994.

OTERO, T. F.; RODRIGUEZ, J. "Polypirrole eletrogenation at different potentials in acetonitrile and acetonitrile / water solutions". **Synth. Met.**, v. 55-57, p. 1418, 1993.

OYAMA, N.; TATSUMA, T; SATO, T E SOTOMURA, T. "Dimercatan-polyaniline composite electrode for lithium batteries with high energy density". **Nature**, v.373, p.598, 1995.

PARK, J. H.; KO, J. M.; PARK, O. O.; KIM, D-W. "Capacitance Properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber" **J. of. Power Sources**, v. 105 , p. 20, 2002.

QUILLARD, S.; LOUARN, G.; LEFRANT, S.; MACDIARMID A.G. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigranilinebases. **Phys. Rev. B** , v. 50, n. 17, p. 12496–12508, 1994.

RAJAGOPALAN, R.; IROH, J. O. "A one-step electrochemical synthesis of polyaniline-polypyrrole composite coatings on carbon fibers". **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 1847, 2002.

ROMERO, J. G. V.; LUENG, C. A.; HUBER, G. J.; ROSOLEN, J. M. Síntese de Nanotubos de Carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de Hélio. **Química Nova**, v.25, n.1, p. 59-61, 2002.

RUDGE, A.; DAVEY, J.; RAISTRICK, I.; GOTTESFELD, S. "Conducting polymer as active materials in electrochemical capacitors". **J. of Power Sources**, v. 47, n 1-2, p. 89-107, 1994.

RYU, S.K.; MOON B.W.; JOO, J.; CHANG, S.H. Characterization of highly conducting lithium salt doped polyaniline films prepared from polymer solution. **Polymer**, v. 42, n. 23, p. 9355-9360, 2001.

SHARMA, R. K.; RASTOGI, A. C.; DESU, S. B. "Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor" **Electrochem. Commun.**, v.10, p. 268, 2008.

SHIRAKAWA, H. "The discovery of polyacetylene film. The dawning of conducting polymers". **Synth. Met.** v. 3, p. 125, 2002.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MAC DIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, J. A.; "Synthesis of electrically conducting organic polymers - halogen derivatives of polyacetylene, (CH)X". **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, v. 16, p. 578-580, 1977.

SHOUJI, E.; MATUSUI, H. & OYAMA, N. "Examination of reactivity of protonated and desprotonated 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and its derivatives by electrochemical experiment and semi-empirical MO calculation". **J. Electroanal. Chem.**, v. 417, p. 21, 1996.

SMELA, E.; GADEGAARD, N. Surprising Volume Change in Ppi(DBS): An Atomic Force Microscopy Study. **Advanced Materials**, v.11, p. 953–957, 1999.

SOTOMOURA, T.; TATSUMA, T.; OYAMA, N. "An organosulfur polymer cathode with a high current capability for rechargeable batteries". **J. Electrochem Soc.** v. 143, p. 3152, 1996.

SOTOMURA, T.; TATSUMA, T. & OYAMA, N. "An organosulfur polymer cathode with a high current capability for rechargeable batteries". **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, p. 3152, 1996.

SOUZA FILHO, A.G.; FAGAN, S.B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v.30, n.7, p. 1695-1703, 2007.

THOSTENSON, E. T.; REN. Z.; CHOU, T. "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a Review". **Composites Science and Technology**, n. 61, n. 13, p. 1899-1912, 2001

YANG, C.; LIU, P. "Water-dispersed polypyrrole nanoparticles via chemical oxidative polymerization in the presence of a functional polyanion". **Reactive e Functional Polymers**. v. 70, p. 726-731, 2010.

YE, S. & BÉLANGER, D. "Electrochemical and in situ spectroelectrochemical study on polypyrrole/disulfide composite electrode". **J. Electrochem. Soc.**, v. 141 n.4p. L 49, 1994.

ZARBIN, A. J. G.; MAIA, D. J. De PAOLI, M-A.; ALVES, O. L. "Intercalation in α -Sn (HPO₄)₂ · H₂O". **Synthetyc Metals**. v. 102, p. 1277-1278, 1999.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. "Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais". **Química Nova**, v. 16, n 6, p. 559-561, 1993.

